

SAé Extraction Liquide-Liquide

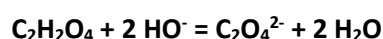
But : Dans ce TP, on cherche à extraire l'acide benzoïque en solution dans l'eau, par l'intermédiaire d'une phase organique de diéthyléther, en jouant sur la différence de solubilité de l'acide benzoïque vis-à-vis de ces deux phases. Pour se faire, nous suivons le protocole et le mode opératoire issu du manuel de **Jacques Drouin**. Ces manipulations nous permettent de mettre en évidence l'efficacité de trois méthodes d'extraction différentes :

- ❖ Extraction en deux fois de la solution mère (Manipulations 2&3)
- ❖ Extraction en une fois de la solution mère (Manipulation 4)
- ❖ Extraction en deux fois de la solution mère, avec lavage au NaCl (Manipulation 5&6)

Dosage de la soude

A la fin de chaque manipulation, on réalise un dosage de l'acide benzoïque en solution dans la phase organique, avec une solution titrante de soude. C'est pourquoi, il est primordial de déterminer exactement la concentration de la soude que nous utilisons, en réalisant le dosage de cette espèce par une solution d'acide oxalique.

On procède à deux dosages afin d'assurer la concordance de nos résultats. L'acide oxalique est un diacide, on s'intéresse ici au second saut de pH. On observe la réaction suivante :



Pour repérer l'équivalence, on utilise la phénolphthaléine comme indicateur coloré, dont la zone de virage se trouve autour d'un pH de 8,2 à 10. L'équivalence est repérée par le passage de l'incolore au rose.

A l'équivalence, on a :

$$\begin{aligned} 2 * n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) &= n(\text{NaOH}) \\ \frac{2 * m(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)} &= [\text{NaOH}] * V_{eq} \\ [\text{NaOH}] &= \frac{2 * m(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) * V_{eq}} \end{aligned}$$

Expérimentalement, on a :

	Masse Acide Oxalique pesée (en mg)	$V_{eq \text{ NaOH}}$ (en mL)	$[\text{NaOH}]$ (en mol.L ⁻¹)
1 ^{er} dosage	125,3	9,1	0,218
2 ^{ème} dosage	125,4	8,9	0,224

Avec : $M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 126,07 \text{ g.mol}^{-1}$

Suite à ces deux dosages, on détermine la concentration moyenne de la soude que nous utiliserons pour réaliser les autres dosages.

$$[NaOH] = \frac{[NaOH]_1 + [NaOH]_2}{2} = \frac{0,218 + 0,224}{2} = 0,221 \text{ mol.L}^{-1}$$

Manipulation 1

Cette manipulation a pour but de nous permettre de déterminer la concentration en acide benzoïque de la **solution A**, qui est la solution mère que nous étudions. Il faut savoir que l'acide benzoïque est très peu soluble dans l'eau, c'est pourquoi nous suivons un dosage de la solution mère par de la soude afin de connaître exactement sa concentration. Dans toutes les manipulations nous rajoutons du diéthyldéther afin de créer deux phases pour effectuer l'extraction liquide-liquide.

On pèse : $m(C_7H_6O_2) = 1,5177\text{g}$

On introduit cette masse d'acide benzoïque dans 450mL d'eau déminéralisée.

On dose un volume $V_a = 50\text{mL}$ de la **solution A**.

Après titrage, on trouve un volume équivalent $V_{eq} = 6,1\text{mL}$.

A l'équivalence, on a :

$$n(C_7H_6O_2) = n(NaOH)$$

$$[C_7H_6O_2] * V_a = [NaOH] * V_{eq}$$

$$[C_7H_6O_2] = \frac{[NaOH] * V_{eq}}{V_a}$$

Application numérique :

$$[C_7H_6O_2] = C_a = \frac{0,221 * 6,1 * 10^{-3}}{50 * 10^{-3}} = 2,6962 * 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration **C_a** en acide benzoïque de la **solution A** est donc de $2,70 * 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Manipulation 2

Les manipulations 2 et 3 permettent de mettre en évidence la technique d'extraction en deux fois de la solution mère. Après extraction avec une phase organique de 10mL de diéthyldéther, on collecte un volume de phase organique $V_{orga} = 1,20\text{mL}$.

Suite au titrage de la phase organique par la soude, on trouve un volume équivalent $V_{eq} = 3,40\text{mL}$.

A l'équivalence, on a :

$$\begin{aligned}n(C_7H_6O_2) &= n(NaOH) \\[C_7H_6O_2] * V_{orga} &= [NaOH] * V_{eq} \\[C_7H_6O_2] &= \frac{[NaOH] * V_{eq}}{V_{orga}}\end{aligned}$$

Applications numériques :

On détermine la concentration C_{orga} en acide benzoïque de la phase organique collectée.

$$[C_7H_6O_2] = C_{orga} = \frac{0,221 * 3,40.10^{-3}}{1,20.10^{-3}} = 6,26.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On détermine la quantité de matière n_{orga} d'acide benzoïque que représente cette concentration.

$$n(C_7H_6O_2) = n_{orga} = C_{orga} * V_{orga} = 6,26.10^{-1} * 1,20.10^{-3} = 7,512.10^{-4} \text{ mol}$$

La quantité de matière d'acide benzoïque dans la phase organique collectée est de 0,75 mmol.

On détermine le rendement de la manipulation :

$$rendement = \frac{n_{orga}}{n_{aqueux}} = \frac{n_{orga}}{C_a * V_{prélévée}} = \frac{0,75.10^{-3}}{2,70.10^{-2} * 100.10^{-3}} = 27,8\%$$

Le rendement de cette première extraction est de 27,8%.

On détermine le coefficient de partage de l'acide benzoïque :

$$coeff = \frac{C_{orga}}{C_a} = \frac{6,26.10^{-1}}{2,70.10^{-2}} = 23,19$$

Le coefficient de partage de l'acide benzoïque dans les conditions expérimentales est de 23,19. En d'autres termes, l'acide benzoïque est 23 fois plus miscible dans le diéthyléther que dans l'eau.

Manipulation 3

On réalise une seconde extraction de la phase aqueuse avec 10mL de diéthyléther. Après extraction, on collecte un volume de phase organique $V_{orga} = 6,20\text{mL}$.

La concentration d'acide dans la phase aqueuse que l'on utilise pour la seconde extraction a diminué par rapport à celle d'origine. En effet, lors de la manipulation 2, nous avons extrait une quantité de matière en acide benzoïque $n_{a2} = 0,75 \text{ mmol}$. Il convient donc de calculer la nouvelle concentration C_{a2} de la solution aqueuse que l'on traite.

$$C_{a2} = \frac{(n_{a0} - n_{a2})}{V_{prélévée}} = \frac{(C_a * V_{prélévée} - n_{a2})}{V_{prélévée}} = \frac{2,70.10^{-2} * 100.10^{-3} - 0,75.10^{-3}}{100.10^{-3}} = 1,95.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La concentration C_{a2} de la solution que l'on traite est de $1,95.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Suite au titrage de la phase organique par la soude, on trouve un volume équivalent $V_{eq} = 5,55\text{mL}$.

A l'équivalence, on a :

$$C_{orga} = \frac{[NaOH] * V_{eq}}{V_{orga}}$$

Application numérique :

On détermine la concentration C_{orga} en acide benzoïque de la phase organique collectée.

$$C_{orga} = \frac{0,221 * 5,55 \cdot 10^{-3}}{6,20 \cdot 10^{-3}} = 1,98 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On détermine la quantité de matière n_{orga} d'acide benzoïque que représente cette concentration.

$$n_{orga} = C_{orga} * V_{orga} = 1,98 \cdot 10^{-1} * 6,20 \cdot 10^{-3} = 1,22 \text{ mmol}.$$

On détermine le rendement de la manipulation :

$$\text{rendement} = \frac{n_{orga}}{n_{aqueux}} = \frac{n_{orga}}{C_{a2} * V_{prélévée}} = \frac{1,22 \cdot 10^{-3}}{1,95 \cdot 10^{-2} * 100 \cdot 10^{-3}} = 62,6\%$$

Le rendement de cette seconde extraction est de 62,6%.

On détermine le coefficient de partage de l'acide benzoïque :

$$\text{coeff} = \frac{C_{orga}}{C_{a2}} = \frac{1,98 \cdot 10^{-1}}{1,95 \cdot 10^{-2}} = 10,15$$

Le coefficient de partage de l'acide benzoïque dans les conditions expérimentales est de 10,15. En d'autres termes, l'acide benzoïque est 10 fois plus miscible dans le diéthyléther que dans l'eau.

Manipulation 4

La manipulation 4 permet de mettre en évidence la technique d'extraction en une seule fois de la solution mère. Après extraction avec une phase organique de 20mL de diéthyléther, on collecte un volume de phase organique $V_{orga} = 11,0\text{mL}$.

Suite au titrage de la phase organique par la soude, on trouve un volume équivalent $V_{eq} = 10,50\text{mL}$.

A l'équivalence, on a :

$$C_{orga} = \frac{[NaOH] * V_{eq}}{V_{orga}}$$

Application numérique :

On détermine la concentration C_{orga} en acide benzoïque de la phase organique collectée.

$$C_{orga} = \frac{0,221 * 10,50 \cdot 10^{-3}}{11,0 \cdot 10^{-3}} = 2,11 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On détermine la quantité de matière n_{orga} d'acide benzoïque que représente cette concentration.

$$n_{orga} = C_{orga} * V_{orga} = 2,11 \cdot 10^{-1} * 11,0 \cdot 10^{-3} = 2,32 \text{ mmol}.$$

On détermine le rendement de la manipulation :

$$\text{rendement} = \frac{n_{\text{orga}}}{n_{\text{aqueux}}} = \frac{n_{\text{orga}}}{C_a * V_{\text{prélèvement}}} = \frac{2,32.10^{-3}}{2,70.10^{-2} * 100.10^{-3}} = 85,9\%$$

Le rendement de cette extraction est de 85,9%.

On détermine le coefficient de partage de l'acide benzoïque :

$$\text{coeff} = \frac{C_{\text{orga}}}{C_a} = \frac{2,11.10^{-1}}{2,70.10^{-2}} = 7,81$$

Le coefficient de partage de l'acide benzoïque dans les conditions expérimentales est de 7,81. En d'autres termes, l'acide benzoïque est 8 fois plus miscible dans le diéthyléther que dans l'eau.

Manipulation 5

Les manipulations 5 et 6 permettent de mettre en évidence la technique d'extraction en deux fois de la solution mère, avec lavage au NaCl. Après extraction avec une phase organique de 10mL de diéthyléther et ajout de 20g de NaCl, on collecte un volume de phase organique $V_{\text{orga}} = 7,80\text{mL}$. L'ajout de NaCl sert à mieux séparer les différentes phases puisque la densité de l'eau salée est plus importante que celle de l'eau déminéralisé. De plus l'eau salée saturée diminue la solubilité des composés organiques dans la phase aqueuse. Enfin, le fait que la phase aqueuse soit chargée en ions permet d'attirer les molécules d'eau encore présentes dans la phase organique et ainsi d'assurer une meilleure séparation des phases.

Suite au titrage de la phase organique par la soude, on trouve un volume équivalent $V_{\text{eq}} = 11,40\text{mL}$.

A l'équivalence, on a :

$$C_{\text{orga}} = \frac{[\text{NaOH}] * V_{\text{eq}}}{V_{\text{orga}}}$$

Applications numériques :

On détermine la concentration C_{orga} en acide benzoïque de la phase organique collectée.

$$C_{\text{orga}} = \frac{0,221 * 11,40.10^{-3}}{7,80.10^{-3}} = 3,23.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On détermine la quantité de matière n_{orga} d'acide benzoïque que représente cette concentration.

$$n_{\text{orga}} = C_{\text{orga}} * V_{\text{orga}} = 3,23.10^{-1} * 7,80.10^{-3} = 2,52 \text{ mmol}.$$

La quantité de matière d'acide benzoïque dans la phase organique collectée est de 2,52 mmol.

On détermine le rendement de la manipulation :

$$\text{rendement} = \frac{n_{\text{orga}}}{n_{\text{aqueux}}} = \frac{n_{\text{orga}}}{C_a * V_{\text{prélèvement}}} = \frac{2,52.10^{-3}}{2,70.10^{-2} * 100.10^{-3}} = 93,3\%$$

Le rendement de cette première extraction est de 93,3%.

On détermine le coefficient de partage de l'acide benzoïque :

$$coeff = \frac{C_{orga}}{C_a} = \frac{3,23 \cdot 10^{-1}}{2,70 \cdot 10^{-2}} = 11,96$$

Le coefficient de partage de l'acide benzoïque dans les conditions expérimentales est de 11,96. En d'autres termes, l'acide benzoïque est 12 fois plus miscible dans le diéther que dans l'eau.

Manipulation 6

On réalise une seconde extraction de la phase aqueuse avec 10mL de diéther, cette fois-ci sans ajouter de NaCl. Après extraction, on collecte un volume de phase organique $V_{orga} = 9,50\text{mL}$.

La concentration d'acide dans la phase aqueuse que l'on utilise pour la seconde extraction a diminué par rapport à celle d'origine. En effet, lors de la manipulation 5, nous avons extrait une quantité de matière en acide benzoïque $n_{a5} = 2,52 \text{ mmol}$. Il convient donc de calculer la nouvelle concentration C_{a5} de la solution aqueuse que l'on traite.

$$C_{a5} = \frac{(n_{a0} - n_{a5})}{V_{prélèvé}} = \frac{(C_a \cdot V_{prélèvé} - n_{a5})}{V_{prélèvé}} = \frac{2,70 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 10^{-3} - 2,52 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration C_{a5} de la solution que l'on traite est de $1,80 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Suite au titrage de la phase organique par la soude, on trouve un volume équivalent $V_{eq} = 0,90\text{mL}$.

A l'équivalence, on a :

$$C_{orga} = \frac{[NaOH] \cdot V_{eq}}{V_{orga}}$$

Applications numériques :

On détermine la concentration C_{orga} en acide benzoïque de la phase organique collectée.

$$C_{orga} = \frac{0,221 \cdot 0,90 \cdot 10^{-3}}{9,50 \cdot 10^{-3}} = 2,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On détermine la quantité de matière n_{orga} d'acide benzoïque que représente cette concentration.

$$n_{orga} = C_{orga} \cdot V_{orga} = 2,09 \cdot 10^{-2} \cdot 9,50 \cdot 10^{-3} = 0,20 \text{ mmol}$$

On détermine le rendement de la manipulation :

$$rendement = \frac{n_{orga}}{n_{aqueux}} = \frac{n_{orga}}{C_{a5} \cdot V_{prélèvé}} = \frac{0,20 \cdot 10^{-3}}{1,80 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 10^{-3}} = 11,1\%$$

Le rendement de cette seconde extraction est de 62,6%.

On détermine le coefficient de partage de l'acide benzoïque :

$$coeff = \frac{C_{orga}}{C_{a5}} = \frac{2,09 \cdot 10^{-2}}{1,80 \cdot 10^{-2}} = 1,16$$

Le coefficient de partage de l'acide benzoïque dans les conditions expérimentales est de 1,16. En d'autres termes, l'acide benzoïque est 1 fois plus miscible dans le diéther que dans l'eau.

Conclusions

Suites à ces manipulations, nous pouvons maintenant comparer l'efficacité des différentes méthodes d'extraction que nous avons mis en place en s'intéressant à leur rendement final. Pour cela, il convient d'exprimer la quantité de matière n_0 d'acide benzoïque présente dans le volume de solution prélevé pour les manipulations comme étant :

$$n_0 = Ca * V_{preleve} = 2,70. 10^{-2} * 100. 10^{-3} = 2,70 \text{ mmol.}$$

❖ Extraction en deux fois de la solution mère (Manipulations 2&3)

Nous avons extrait n_A comme étant :

$$n_A = n_{orga2} + n_{orga3} = 0,75 + 1,22 = 1,97 \text{ mmol.}$$

On détermine le rendement de cette méthode d'extraction :

$$rendement = \frac{n_A}{n_0} = \frac{1,97}{2,70} = 73,0\%$$

Ces deux manipulations nous mènent à l'obtention d'un rendement de 73,0%. Un tel rendement pour une extraction en deux fois nous semble un peu faible. Bien que nous ayons pris soin de respecter scrupuleusement la procédure à suivre pour les titrages, nous remettons en question la valeur du volume équivalent déterminé lors de la manipulation 1. En effet, un V_{eq1} plus important nous aurait permis d'obtenir un meilleur rendement. Néanmoins, un rendement de 73,0% reste correct dans ces conditions expérimentales.

❖ Extraction en une fois de la solution mère (Manipulation 4)

Nous avons extrait n_B comme étant :

$$n_B = n_{orga4} = 2,32 \text{ mmol.}$$

On détermine le rendement de cette méthode d'extraction :

$$rendement = \frac{n_B}{n_0} = \frac{2,32}{2,70} = 85,9\%$$

Cette manipulation nous mène à l'obtention d'un rendement de 85,9%.

❖ Extraction en deux fois de la solution mère, avec lavage au NaCl (Manipulation 5&6)

Nous avons extrait n_C comme étant :

$$n_C = n_{orga5} + n_{orga6} = 2,52 + 0,20 = 2,72 \text{ mmol}$$

On détermine le rendement de cette méthode d'extraction :

$$rendement = \frac{n_C}{n_0} = \frac{2,72}{2,70} = 100,7\%$$

Ces deux manipulations nous mènent à l'obtention d'un rendement de 100,7%, cette valeur est absolument à remettre en question. Ce rendement très légèrement supérieur à 100% peut, en partie, être expliqué par les arrondis sur nos valeurs, que nous avons été contraints de faire pour tenir rigueur de l'incertitude sur nos mesures, ainsi que du nombre de chiffres significatifs que nous avons gardé. En effet, l'appréciation des volumes (volumes équivalents, volumes collectés en phase organique...) se fait à l'œil, ce qui induit des incertitudes non négligeables à prendre en compte.

Néanmoins, on retient que cette technique d'extraction après lavage au NaCl est de loin la plus efficace, avec un rendement proche de 100%.

Bilans et conclusions :

La méthode d'extraction en deux fois de la solution mère, bien que le processus d'extraction soit plus long à mettre en place, est sans appel la méthode la plus efficace. Elle met en jeu deux coefficients de partage, ce qui permet d'extraire près de 100% de la quantité de matière d'origine. En procédant à deux extractions consécutives, nous avons en quelque sorte déplacé l'équilibre chimique, c'est pourquoi on récupère une quantité de matière plus importante que pour les procédés classiques. De plus, on constate que le lavage au NaCl est extrêmement intéressant, puisqu'il permet de gagner près de 20% de rendement en comparaison à une extraction en deux fois faite sans lavage.

Par ailleurs, la méthode d'extraction en une seule fois reste efficace, ou du moins efficiente puisqu'elle permet une extraction rapide (plus rapide que pour deux extractions consécutives) et moins coûteuse (moins de solvants utilisés, pas de lavage supplémentaire...), tout en assurant un rendement de 86%, ce qui est tout à fait correct dans le monde industriel.

Ainsi, il est relativement difficile de trancher entre extraction en une seule fois et extraction en deux fois consécutives. Chacune présente des avantages et des inconvénients différents. Toutefois, il semblerait que la méthode d'extraction en deux fois soit judicieuse pour des extractions particulièrement minutieuses, principalement à l'échelle du laboratoire, tandis que la méthode d'extraction en une seule fois semble être parfaite pour des gros volumes qui ne demandent pas un rendement irréprochable, comme c'est le cas à l'échelle industrielle où l'on cherche à mettre en place des procédés efficaces.

Coûts des déchets chimiques engendrés par les manipulations

Afin de compléter notre projet de SAé, nous avons décidé de calculer le coût des déchets générés par les diverses manipulations à l'échelle du laboratoire, dans le but de le comparer, par la suite, au coût des déchets générés à l'échelle industrielle. Lors des 7 manipulations nous avons jeté 393 mL de phase organique ainsi que 743 mL de phase aqueuse. Pour éliminer ces déchets, il nous a fallu deux bidons de 5L, ainsi qu'un tonnelet pour les déchets solides comme les gants.

On détermine le coût total des manipulations :

2 bidons de 5 litres → 3,32 euros

1 tonnelet de 30 litres → 4,67 euros

Traitement de la phase aqueuse → 0,50 euros

Traitement de la phase organique → 1,26 euros

Transport (au prorata) → 0,60 euros

Coût total : 10,35 euros

On détermine le coût des déchets chimiques issu de la méthode d'extraction en une étape :

2 bidons de 5 litres → 3,32 euros

1 tonnelet de 30 litres → 4,67 euros

Traitement de la phase aqueuse (au prorata) → 0,054 euros

Traitement de la phase organique (au prorata) → 0,0015 euros

Transport (au prorata) → 0,033 euros

Coût total : 8,0785 euros

On détermine le coût des déchets chimiques issu de la méthode d'extraction en deux étapes avec lavage au NaCl :

2 bidons de 5 litres → 3,320 euros

1 tonnelet de 30 litres → 4,670 euros

Traitement de la phase aqueuse (au prorata) → 0,051 euros

Traitement de la phase organique (au prorata) → 0,075 euros

Transport (au prorata) → 0,049 euros

Coût total : 8,165 euros

La différence de coût entre les deux méthodes étudiées n'est pas très marquée à l'échelle du laboratoire, puisque le coût du traitement des solvants ne représente pas une grande partie du coût total. Néanmoins, on estime que cette différence de prix entre les deux méthodes d'extraction sera plus marquée quand nous étudierons ces procédés à échelle industrielle. Nous chercherons à confirmer ou à réfuter cette hypothèse dans la seconde partie de notre projet SAÉ.

Fiche de données physico-chimiques des espèces manipulées

Réactifs Solvants Produits	N°CAS	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Aspect	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	Masse vol (g.cm ⁻³)	Solubilité eau solvants	n°SGH signification	Principaux dangers	Prudences associées
Hydroxyde de Sodium	1310-73-2	NaOH	39,997	solide blanc	318	1390		très soluble dans l'eau	SGH05 corrosif	H290,H314, H315,H318,H319	P234,P260,P280, P303,P361,P353, P304,P340,P310, P305,P351,P338
Acide benzoïque	65-85-0	C ₇ H ₆ O ₂	122,121	solide blanc	122,3	249,2		peu soluble eau / soluble éthanol	SGH05 corrosif SGH08 CMR	H315,H318, H372	P260,P264,P280, P302,P352,P305, P351,P338,P314
Acide oxalique	144-62-7	C ₂ H ₂ O ₄	90,034	solide incolore	189,5			soluble dans l'eau / très peu soluble dans les solvants organiques	SGH05 corrosif SGH07 irritant	H302, H312, H318	P264, P270, P280, P301, P312, P302, P351, P352, P305, P338,
Diéthyléther	60-29-7	C ₄ H ₁₀ O	74,121	liquide incolore	-116	35	0,713	faiblement miscible dans l'eau	SGH02 inflammable SGH07 irritant	H224,H302, H336	P210,P240,P241, P301,P312,P403, P223
Ethanol	64-17-5	C ₂ H ₆ O	46,07	liquide incolore	-114	79	0,794	miscible dans l'eau	SGH02 inflammable SGH07 irritant	H225,H319	P210,P233,P240, P241,P242,P305, P351,P338
Chlorure de Sodium	7647-14-5	NaCl	58,44	solide incolore	801	1465		très soluble dans l'eau			
Eau	7732-18-5	H ₂ O	18,02	liquide incolore	0	100	1,000				