

## Devoir pour le vendredi 16 Avril 2010

### I Sur un exemple concret (à traiter par tous)

On verse dans une ampoule à décanter 100,0 mL de solution de diiode ( $I_2$ ) dans l'eau, de concentration  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , et 10,0 mL de tétrachlorométhane ( $CCl_4$ ). On agite pendant deux minutes et on laisse reposer. L'iode se répartit entre les deux phases. On recueille la phase aqueuse et on dose 20,0 mL de cette solution par du thiosulfate de sodium (en présence de thiodène comme indicateur coloré), de concentration  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il en faut  $V_E = 4,4 \text{ mL}$  pour atteindre l'équivalence.

1) Les couples en présence, dans ce dosage, sont  $I_2(\text{aq})/I^-(\text{aq})$  et  $S_4O_6^{2-}(\text{aq})/S_2O_3^{2-}(\text{aq})$ . Ecrire les équations des demi-réactions rédox qui se produisent, puis l'équation de la réaction entre ces deux couples sachant que  $I_2(\text{aq})$  est un réactif.

2) A partir du résultat du dosage, en déduire la concentration en diiode de la phase aqueuse.

3) En déduire la quantité de diiode passée de l'eau dans le tétrachlorométhane ainsi que celle restée dans l'eau.

- 4) a) Calculer la concentration du diiode dans le tétrachlorométhane à la fin de l'extraction.  
b) Quelle est, dans ces conditions, la constante d'équilibre  $K$  de la réaction  $I_{2(\text{H}_2\text{O})} = I_{2(\text{CCl}_4)}$  ?

5) On verse dans une ampoule à décanter 100,0 mL de solution de diiode dans l'eau (concentration  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 10,0 mL de tétrachlorométhane. On agite deux minutes et on laisse reposer ; on recueille la phase organique et on rajoute à la phase aqueuse à nouveau 10,0 mL de tétrachlorométhane. On procède à une deuxième extraction.

En utilisant la constante d'équilibre trouvée à la question précédente, trouver la quantité de matière de diiode passée dans le tétrachlorométhane au cours de cette deuxième opération.

6) Calculer  $n_{i(I_2)}$  quantité totale de diiode extraite au cours de ces deux opérations.

7) On reprend 100,0 mL de solution de diiode dans l'eau de concentration  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et on ajoute directement 20,0 mL de tétrachlorométhane. On agite et on laisse décanter.

En utilisant la constante d'équilibre  $K$ , calculer la quantité de matière  $n'_{i(I_2)}$  de diiode extraite par cette opération.

8) Comparer les deux méthodes : aspect théorique, aspect pratique, aspect économique.

### II Cas général (à traiter par les futurs préparationnaires scientifiques seulement)

On considère un soluté A présent initialement dans l'eau en quantité  $n_0$  qu'on veut extraire avec un solvant organique S. L'équation correspondant à l'extraction peut s'écrire  $A(\text{aq}) = A(\text{solv})$  de constante de réaction  $K$  ( $K$  est appelée « coefficient de partage »). On appelle  $V_E$  le volume de la phase aqueuse et  $V_S$  le volume total de solvant extracteur utilisé.  $V_S$  sera divisé en  $n$  fractions afin de réaliser  $n$  extractions successives avec des volumes égaux de solvant S. On pose  $R = \frac{(V_S/n)}{V_E}$ , rapport des

volumes des deux phases liquides à chaque extraction.

Après une agitation suffisante pour atteindre l'état d'équilibre du partage entre la phase aqueuse et la phase organique (avancement  $x_{f1}$ ), on recueille la phase organique de volume  $V_S/n$  et on recommence l'extraction de la phase aqueuse de volume  $V_E$  avec un autre volume  $V_S/n$  de solvant organique. On recommence ensuite le même procédé pour aboutir aux  $n$  extractions successives.

On note  $X_1$  la fraction du composé A en phase organique après la première extraction et  $Y_1$  la fraction en phase aqueuse. On note  $X_j$  la fraction de composé A en phase organique, toutes les phases organiques ayant été rassemblées après  $j$  extractions, et  $Y_j$  la fraction du composé A restant en phase aqueuse après les  $j$  extractions.  $1 \leq j \leq n$ .

1) Quelle relation simple existe-t-il entre  $X_j$  et  $Y_j$  ?

2) Montrer grâce à un tableau d'avancement que  $X_1 = \frac{KR}{1 + KR}$ . En déduire  $Y_1$ .

- 3) a) Quelle relation simple existe-t-il entre  $Y_j$  et  $Y_{j+1}$  ? Justifier soigneusement.  
b) En déduire  $Y_n$  en fonction de  $Y_1$  et  $n$  puis en fonction de  $n$ ,  $K$  et des volumes  $V_S$  et  $V_E$ .  
c) Donner alors l'expression de  $X_n$  en fonction de  $n$ ,  $K$  et des volumes  $V_S$  et  $V_E$ .

4) On s'intéresse à la question suivante : est-il plus intéressant d'extraire de nombreuses fois avec des petits volumes ou une fois avec un seul volume plus important ?

a) On s'intéresse à la suite  $X_n$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , fraction de A en phase organique après les n extractions. Montrer que  $X_n$  est une suite croissante de n. Pour cela, on introduira la suite  $w_n = \ln \left[ \left( \frac{1}{1+KR} \right)^n \right]$ ,  $n \in \mathbb{N}$  et la fonction associée

$$w(x) = \ln \left[ \left( \frac{1}{1+KR} \right)^x \right]$$

en remplaçant R par son expression en fonction de n (coup de pouce : on étudiera  $w(x)$  en calculant sa dérivée première, sa dérivée seconde, et on utilisera le théorème des valeurs intermédiaires). Conclure tout en commentant sur les aspects pratiques.

b) Montrer que  $X_n$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , converge.

c) Vers quelle valeur serait-il intéressant que  $X_n$  converge afin que l'extraction soit totale ?

d) Montrer (ou remonter) que  $\lim_{y \rightarrow 0} \frac{\ln(1+y)}{y} = 1$  et en déduire la limite de  $w_n$ .

e) Trouver alors la limite de  $X_n$ . Conclure pratiquement ( $V_S$  et  $V_E$  étant fixés).

f) En étudiant l'influence de  $V_S$ , peut-on se rapprocher du but désiré ? Aspect pratique ?

5) (facultatif) Avec un tableur, en fixant  $V_S/V_E$  à une certaine valeur (au choix), représenter  $X_j = f(j)$  et comparer en prenant des n différents...

Etudier l'influence, à n fixé (à choisir), du rapport  $V_S/V_E$  sur  $X_n$ . Pour un autre n, quel rapport  $V_S/V_E$  permet d'obtenir le même résultat (intersection de courbes...). Construction d'un abaque.

6) Ouverture : toute l'étude précédente a été menée avec des volumes de solvant extracteur tous égaux pour chaque extraction. On pourrait trouver une suite  $V_n$  (avec  $\sum_{j=1}^n V_j = V_S$ ) de solvant extracteur qui permette de se rapprocher du but cherché... Pour les amateurs de mathématiques, vous avez champ libre si cela vous interpelle.