

Devoir pour le samedi 12 Avril

Partie chimie : avantages de l'extraction multiple

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 $I_2(aq)/I^-(aq)$ et $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$. Ecrire les équations des demi-réactions rédox qui se produisent, puis l'équation de la réaction entre ces deux couples sachant que $I_2(aq)$ 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 $I_{2(H_2O)} = I_{2(CCl_4)}$?

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_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_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 préparateurs 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 $A(aq) = A(solv)$ 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 $x_{(1)}$), 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 R .
c) Donner alors l'expression de X_n en fonction de n , K et R .

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

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