

TD N°7 Méthodes Séparatives

Exercice N°1 :

On veut extraire une amine à partir d'une solution aqueuse acide initiale, par un solvant organique non miscible.

a) Sachant que le coefficient de partage de l'amine est de $k = 25$ et que son pK_a est de 8, dans Quelles conditions de pH doit-on se placer et quel rapport de volumes entre le solvant et la Phase aqueuse doit-on utiliser pour obtenir un rendement de 99% ?

b) Quel serait le rendement si l'on opérât à un pH de 5 dans les conditions de volumes déterminées en (a) ?

Exercice N°2 :

Calculer le nombre d'étages théoriques d'une colonne d'extraction à contre-courant sachant que le débit du solvant organique d'extraction est le tiers du débit de la solution aqueuse à extraire.

On donne : $k = 4.5$ et $\rho = 99.42\%$

Exercice N°3 :

1 g de substance A est dissout dans 100 ml d'eau. Après extraction simple de la phase aqueuse par 100 ml d'éther, on trouve après analyse 0.7 g de substance A dans la phase organique.

a) Quel est la valeur du coefficient de partage ?

b) Combien d'extractions supplémentaires doit-on pratiquer pour obtenir un rendement de 97% ?

c) Quelle est la fraction de A extraite si l'on pratique 4 extractions répétées à l'aide de 25 ml D'éther ?

Exercice N°4 :

Les barbituriques, médicaments somnifères sont des acides faibles.

Dans le cas de l'un d'entre eux symbolise par HX, le pK_a est de 7.4

Donner la valeur du taux de distribution de cet acide barbiturique a pH = 1, a pH = 7.4, et a pH = 13 entre le dichlorométhane et l'eau sachant que son coefficient de partage entre ces 2 solvants est égale à 10.

Commenter les résultats, étaient-ils prévisibles ?

Corrigé Type

Exercice N° 2

$$\left. \begin{array}{l} K_a = 8.5 \\ pK_a = 8 \\ p = 99\% \end{array} \right\}$$

a) On va d'abord déterminer α :

$$p = \frac{\alpha}{\alpha + 1} \Rightarrow \alpha = \frac{p}{1-p} \Rightarrow \alpha = 99$$

$$\alpha = K_a \frac{V_B}{V_A} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{\alpha}{K_a} = 3,96 \approx 4$$

$$V_B = 4 V_A$$

On doit se placer à un pH élevé > au moins de 2 unités au pKa (\approx pH = 10) pour que $\frac{[A_{tot}]}{K_a}$ devienne négligeable devant 1 et $D \approx K_a$, c'est à dire que l'influence du pH n'est alors plus perceptible, presque la quasi-totalité de la base est alors sous sa forme moléculaire B^- .

b) On doit respecter la condition $V_B = 4 V_A$ et pH = 5.

$$p = \frac{\alpha}{1+\alpha} \text{ et } \alpha = K_a \frac{V_B}{V_A} = D \frac{V_B}{V_A} \text{ c'est à qui nous intéresse.}$$

$$p = \frac{D \frac{V_B}{V_A}}{1 + D \frac{V_B}{V_A}}, \text{ on remplace } V_B \text{ par } 4 V_A$$

ⓐ

$$p = \frac{D \frac{40A}{V_A}}{1 + D \frac{40V_B}{V_A}} = \frac{40}{40+1}$$

Sachant que la teneur distribution peut être calculée :

$$D = \frac{k}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} = \frac{25}{1 + \frac{10^{-5}}{10^{-7}}} = 0,025$$

Donc le rendement est égale à :

$$p = \frac{40 \times 25}{1 + (40 \times 0,025)} = \frac{0,1}{1,1} = 0,0909 \approx 9,1\%$$

Exercice 2 :

$$k = 4,5, \quad p = 99,42\%, \quad V_B = \frac{1}{3} V_A$$

$$p = 1 - \frac{\alpha - 1}{\alpha^{m+1} - 1} \quad \text{et} \quad \alpha = k \frac{V_B}{V_A} = 4,5 \times \frac{1}{3} = 1,5$$

$$1 - p = \frac{\alpha - 1}{\alpha^{m+1} - 1} \Rightarrow (\alpha^{m+1} - 1) \times (1 - p) = \alpha - 1$$

$$\alpha^{m+1} - 1 - \alpha^{m+1} p + p = \alpha - 1$$

$$\alpha^{m+1} - \alpha^{m+1} p = p - 1 = \alpha - 1$$

$$\alpha^{m+1} (1 - p) = \alpha - 1 + p + 1$$

$$\alpha^{m+1} = \frac{\alpha - p}{1 - p} \quad \text{On prend le tout au logarithme.}$$

$$m+1 \log \alpha = \log(\alpha - p) - \log(1 - p)$$

$$m = \frac{\log(\alpha - p) - \log(1 - p)}{\log \alpha} - 1 = \frac{\log(\alpha - p) - \log(1 - p) - \log \alpha}{\log \alpha}$$

$$m = 10$$

②

Exercice N°3:

$$\left. \begin{aligned} V_A &= 100 \text{ ml} \\ V_B &= 100 \text{ ml} \\ Q_{A_0} &= 1 \text{ g} \\ Q_{B_1} &= 0,7 \text{ g} \end{aligned} \right\}$$

a) La valeur du coefficient de partage:

$$\alpha = k \frac{V_B}{V_A} \text{ et } \alpha = \frac{Q_{B_1}}{Q_{A_1}}$$

$$Q_{A_0} = Q_{B_1} + Q_{A_1} \Rightarrow Q_{A_1} = Q_{A_0} - Q_{B_1} = 1 - 0,7 = 0,3 \text{ g}$$

$$\text{Donc } \alpha = \frac{0,7}{0,3} \Rightarrow \alpha = 2,33$$

$$\text{Comme } \alpha = k \frac{V_B}{V_A} \text{ et comme } V_A = V_B \Rightarrow \alpha = k = 2,33$$

$$b) p = 1 - \frac{1}{(\alpha+1)^n} \Rightarrow 0,97 = 1 - \frac{1}{(3,33)^n}$$

$$1 - 0,97 = \frac{1}{(3,33)^n} \Rightarrow \frac{1}{0,03} = 3,33^n \Rightarrow \log 33,33 = n \log 3,33$$

$$n = 2,91 \approx 3$$

$$c) \alpha = k \frac{V_B}{V_A} = 2,33 \times \frac{25}{100} = 0,6$$

$$\Sigma Q_{B_0} = Q_{A_0} \left(1 - \frac{1}{(\alpha+1)^n} \right) = 1 \times \left(1 - \frac{1}{(1,6)^3} \right) = 0,84 \text{ g}$$

Exercice (4):



$$K_a = 7,4 \quad K_a = \frac{[X^-] \cdot [H_3O^+]}{[HX]} \Rightarrow [X^-] = K_a \frac{[HX]}{[H_3O^+]}$$

$$D_2 = \frac{[HX]_{aq}}{[HX]_{aq} + \frac{K_a [HX]_{aq}}{[H_3O^+]}} = \frac{k}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}}$$

(3)

* à $pH=1 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-1}$

$$D = \frac{10}{1 + \frac{10^{-7,4}}{10^{-1}}} \Rightarrow D = k$$

* à $pH=7,4 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-7,4}$

$$D = \frac{k}{1 + \frac{10^{-7,4}}{10^{-7,4}}} = \frac{k}{2} = 5$$

* à $pH=13 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-13}$

$$D = \frac{10}{1 + \frac{10^{-7,4}}{10^{-13}}} = \frac{10}{1 + 10^{-6}} \approx 2,5 \times 10^{-5}$$

plus $pH \rightarrow$ plus $D \downarrow$