

Techniques chimiques pour la biologie



SCIENCES DE LA
VIE



Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

1. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

OBJECTIFS

- Comprendre les principes d'une extraction liquide-liquide
- Connaître de manière quantitative les facteurs importants régissant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide
- Quantifier le rôle des différents équilibres chimiques dans l'extraction liquide-liquide
- Connaître des utilisations potentielles des extractions liquide-liquide

1.1 Introduction

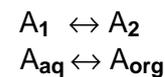
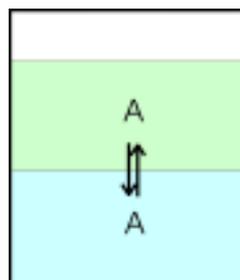
Les méthodes par extraction sont parmi les plus utilisées en analyse immédiate (ensemble des procédés mécaniques et physiques permettant de séparer les divers corps purs formant un mélange). Elles permettent de réaliser le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase liquide (ou solide), vers une phase non miscible au premier milieu. Le principe est fondé sur la distribution du soluté entre les deux phases, en fonction de son affinité pour chacune d'elles. Souvent, la technique d'extraction permet d'effectuer aussi une préconcentration (ou enrichissement) étape indispensable lorsque la méthode de détection du ou des composés séparés n'est pas suffisamment sensible.

Les techniques d'extraction ou d'enrichissement peuvent être classées en deux catégories :

- réduction du volume du **solvant** après extraction liquide d'un échantillon solide ou liquide (Extraction liquide-liquide, chapitre 1)
- extraction, sur support **solide**, des composés dissous dans un échantillon liquide suivie d'une élution dans un faible volume d'un solvant approprié. (Extraction liquide-solide, chapitre 2)

1.1.1 Définitions

- 2 liquides, peu miscibles (eau, solvant organique)
- équilibre entre les deux phases
- D'une façon générale, le deuxième principe de la thermodynamique nous dit qu'il faut fournir du travail pour effectuer une " purification ", c'est-à-dire une séparation de diverses espèces formant un mélange. Une séparation est donc une opération que l'on effectue contre nature.



1.1.2 K_D (constante de distribution)

La constante qui décrit la distribution entre deux phases, d'une espèce chimique bien définie du soluté (par exemple la forme moléculaire) s'appelle la constante de partage ou la constante de partition (ou même, la constante de distribution) :

$$K_D = K_p = \frac{[A]_2}{[A]_1}$$

$$K_D = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}}$$

- constante dans des conditions données de température et pression
- cas idéal
- pas d'interaction entre le soluté et les solvants
- K_D varie selon
 - les substances à séparer
 - le couple de solvants

- K_D est une constante thermodynamique.

Une précision :

Pour que la constante de distribution devienne une vraie constante thermodynamique, il faut l'exprimer par rapport aux activités :

$$K_D = \frac{(a_A)_2}{(a_A)_1} = \frac{[A_2](\gamma)_{A2}}{[A_1](\gamma)_{A1}}$$

γ étant le coefficient d'activité. Afin de simplifier l'écriture, nous supposons que $\gamma = 1$. On peut exprimer la constante de partage en fonction de la masse du soluté m :

$$K_D = \frac{[A]_2}{[A]_1} = \frac{(m_A)_2 \cdot V_1 \cdot M}{(V_2 \cdot M \cdot (m_A)_1)} = \frac{(m_A)_2 \cdot V_1}{(m_A)_1 \cdot V_2}$$

M étant la masse molaire, V_1 et V_2 les volumes des phases, $(m_A)_2/(m_A)_1$ est le rapport de la masse totale (m) de A , il est appelé facteur de capacité k' (représente aussi les fractions molaires) :

$$k_A = \frac{(m_A)_2}{(m_A)_1} = \frac{(\text{moles}_A)_2}{(\text{moles}_A)_1}$$

Le rapport des volumes des deux phases est appelé rapport de phase β :

$$\beta = \frac{V_1}{V_2}$$

donc $K_D = k' \cdot \beta$

1.1.3 D (rapport de distribution)

Lorsqu'une séparation, un moyen de deux phases, a atteint son équilibre, le rapport des concentrations (activités) de chaque constituant (soluté) dans les deux phases devient constant et peut être exprimé par une constante, D, appelée *le rapport de distribution* où C représente la concentration du soluté sous toutes ses formes.

$$D_A = \frac{(C_A)_2}{(C_A)_1} ; \quad D_B = \frac{(C_B)_2}{(C_B)_1}$$

- D est une constante apparente !

e.g. Pour l'Al en solution ;

$$K_D = \frac{[Al-L]_{org}}{[Al-L]_{aq}}$$

$$D = \frac{\Sigma[Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] + [Al-L](org)}{\Sigma[Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] + [Al-L](aq)}$$

1.2 Principes de base de l'extraction liquide-liquide

- Un solvant dissout bien un composé qui lui ressemble
 - « like dissolves like »
 - «qui se ressemble s'assemble »
- Les solvants polaires et dissociants tels que l'eau dissolvent les composés ioniques et/ou polaires hydrophiles (H₂O)
- Les molécules apolaires présentent souvent un $K_D > 10$ entre un solvant hydrophobe et l'eau
- Les solvants apolaires et peu dissociants dissolvent les molécules et les composés hydrophobes (solvants chlorés ou des hydrocarbures)

1.2.1 Les solvants

Les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires qui ne possèdent pas de moment électrique. Le caractère **hydrophile ou hydrophobe** se superpose assez bien avec la **polarité**. Les solvants les plus **polaires** sont aussi les plus hydrophiles : eau, ammoniac, alcools, acides, amines, ainsi que les cétones, les esters, et les esters-oxydes de polarité moyenne.

Parmi les composés **peu polaires** se trouvent les hydrocarbures halogénés ou nitrés. Selon la position et le nombre de substituants chlorés, la polarité peut être plus ou moins faible, ainsi le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone sont apolaires. Les hydrocarbures aromatiques sont encore très légèrement polaires ; quant aux hydrocarbures aliphatiques ou alicycliques, ils sont strictement apolaires.

Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut aussi classer les solvants en :

- solvants protiques (hydrogène mobile) : eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amides non substitués ;
- solvants aprotiques dipolaires (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires) : cétones, diméthylformamide, dérivés nitrés, nitriles ; sulfones
- solvants aprotiques apolaires essentiellement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

Ces classifications n'ont rien de rigoureux ! De nombreuses autres sont encore proposées. D'autre part, la nature du soluté intervient pour beaucoup aussi. Ainsi, un acide gras tel que l'acide stéarique présente un caractère polaire (groupement carboxylique) mais aussi un caractère apolaire (longue chaîne hydrocarbonée).

Remarque sur la polarisation moléculaire : lorsque dans une molécule le centre de gravité des charges (électrons-noyaux) ne sont pas confondus, celle-ci possède un moment électrique (ou moment dipolaire) (μ). Ce moment définit en quelque sorte l'énergie de liaison (de van der Waals). La constante diélectrique(ϵ), elle, définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire) ; elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux.

Constante diélectrique (ϵ) de quelques solvants	
H ₂ O	80.4
cyclohexane	2.0
dioxane	2.2
tétrachlorure de C	2.2
benzène	2.3
toluène	2.4
sulfure de C	2.6
diéthylether	4.3
chloroforme	4.8
acétate d'éthyl	6.0
acétone	20.7
éthanol	24.3
méthanol	33.6

Vocabulaire utile :

polaires	apolaires
dissociants	peu dissociants
hydrophiles	hydrophobes
ioniques	non-ioniques

1.2.2 Effets de la nature du solvant sur K_D

Il est bien évident que la distribution de molécules simples est régulière à chaque fois que les molécules neutres ne sont pas solvatées ni par l'un ni par l'autre des solvants et ne sont pas associées entre elles d'une manière différente dans l'un et l'autre solvant. Très fréquemment l'un des solvants est l'eau. Seule l'entropie intervient dans ce cas.

Cependant, un grand nombre de **molécules organiques** présentent une solubilité au moins dix fois plus forte dans les solvants organiques que dans l'eau. K_D est donc, dans ces cas, supérieur à 10.

Bien que plus rares, un certain nombre de **composés minéraux** qui présentent des liaisons covalentes ou semi-polaires, peuvent eux aussi être extraits à partir de solution aqueuse. Il en est ainsi des halogènes (Br_2 , Cl_2 ou des halogénures non ioniques, ($HgCl_2$) mais également de certains oxydes (OsO_4).

Pour une molécule organique, la **structure** joue un rôle sur son coefficient de distribution:

(i) influence de la longueur de la chaîne carbonée. Dans chaque série homologue, l'accroissement de la chaîne augmente le K_D d'environ 4 unités pour chaque groupement méthylénique (CH_2 -), incorporé dans la molécule. Un composé ramifié présente un K_D inférieur à celui de son isomère linéaire. Il en va de même pour un composé non saturé par rapport au composé saturé correspondant.

(ii) la présence d'hétéroatomes (O,N) diminue parfois considérablement le K_D . Par exemple, le remplacement d'un groupement méthylénique par un hydroxyde ou un oxygène (éther oxyde) ou un carbonyle, abaisse la valeur de K_D d'au moins 50 unités et plus. La présence d'une amine diminue K_D d'au moins 20 unités !

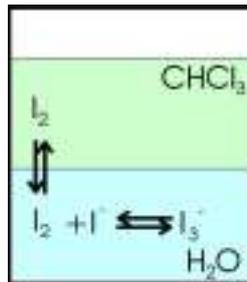
Raison : formation de liaisons hydrogènes avec l'eau. L'introduction d'un halogène au contraire, favorise le passage en phase organique (augmentation de K_D de 4 à 50 unités).

L'inclusion de la molécule simple dans un complexe chargé diminuera fortement le coefficient de partage. En effet, la forme ionique ainsi obtenue est, du fait de sa charge, beaucoup plus fortement retenue par l'eau, solvant polaire.

<ul style="list-style-type: none">• K_D augmente pour les solvants organiques:<ul style="list-style-type: none">• qui ont plus de CH_2• qui ont moins de O, N• qui sont plus linéaires (>ramifiés)• qui sont plus saturés (>insaturés)	<p>Une molécule de charge neutre aura une polarité si le centre de charge positive n'est pas équivalent au centre de charge négative</p> <ul style="list-style-type: none">• HCl (polaire)• CO_2 (non-polaire)• H_2O (polaire)
---	--

1.2.3 Exemple : I₂ moléculaire

Extraction de l'iode en présence d'iodure à partir d'une solution aqueuse par l'hexane, le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme :



L'iode moléculaire est plus soluble en phase organique que dans l'eau et K_D est très nettement supérieur à 1 :



- Mais si, en phase aqueuse, on introduit des ions iodures, on obtient un équilibre :

$$K_s = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

- Dans la phase organique, seule la forme moléculaire existe. Le coefficient de distribution de l'iode est donc :

$$D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2] + [I_3^-]}$$

- En combinant les 3 relations on obtient $D = f [I^-]$:

$$D = \frac{K_D}{1 + K_s [I^-]}$$

- Pour envisager l'influence sur la distribution de $[I^-]$ en solution aqueuse, il est plus aisé d'étudier la variation de $\log D$:

$$\log D = \log K_D - \log (1 + K_s [I^-])$$

Il devient alors évident que selon la valeur de la concentration en iodures, diverses approximations peuvent être faites.

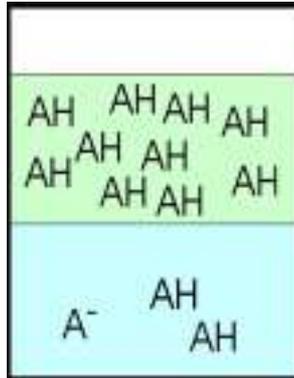
1.3 Extraction des acides et bases

1.3.1 Exemple: effet du pH

$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$$

$$K_D = \frac{10}{2} = 5$$

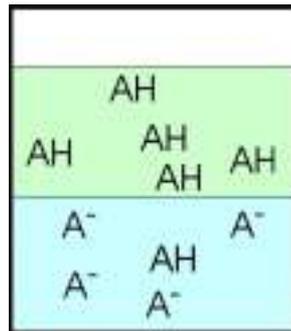
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$



Si l'on augmente le pH :

$$K_D = \frac{5}{1} = 5$$

$$K_a = \frac{[Bz^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

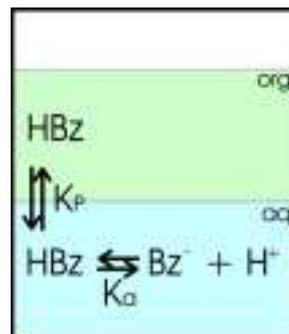
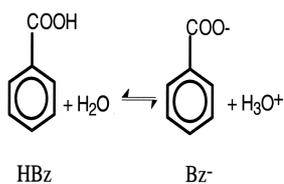


Notez que :

- l'efficacité de l'extraction est indépendante de $[AH]_T$ (C_{AH})
- l'efficacité de l'extraction dépend du pH et du K_D
- La valeur de K_D est indépendant des volumes

1.3.2 Exemple : l'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un acide faible, $pK_a = 6.3 \times 10^{-5}$



La distribution des espèces en fonction de la protonation de l'acide peut être dérivée en fonction des équilibres qui sont impliqués, *i.e.*

$$K_D = \frac{[\text{HBz}]_{\text{éther}}}{[\text{HBz}]_{\text{eau}}}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} [\text{Bz}^-]_{\text{eau}}}{[\text{HBz}]_{\text{eau}}}$$

$$D = \frac{[\text{HBz}]_{\text{éther}}}{[\text{HBz}]_{\text{eau}} + [\text{Bz}^-]_{\text{eau}}}$$

$$[\text{Bz}^-]_{\text{eau}} = \frac{K_a [\text{HBz}]_{\text{eau}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}}$$

$$[\text{HBz}]_{\text{éther}} = K_D [\text{HBz}]_{\text{eau}}$$

$$D = \frac{K_D [\text{HBz}]_{\text{eau}}}{[\text{HBz}]_{\text{eau}} + K_a \cdot \frac{[\text{HBz}]_{\text{eau}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}}}$$

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}}}$$

Pour $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$

$$D \approx K_D$$

et si $K_D \uparrow\uparrow$, l'acide sera dans l'éther
(D maximum dans ces conditions)

Pour $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_a$

$$D \approx \frac{K_D \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}}{K_a} \quad \text{i.e., l'acide reste dans l'eau}$$

i.e.

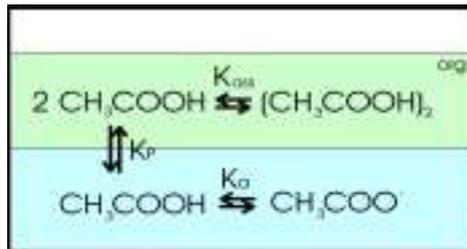
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Bz}^-]}{[\text{HBz}]}$$

$[\text{H}^+] \gg K_a$; $\text{pH} \ll \text{p}K_a$ HBz prédomine

$[\text{H}^+] \ll K_a$; $\text{pH} \gg \text{p}K_a$ Bz⁻ prédomine

1.3.3 Exemple : l'acide acétique

Contrairement aux molécules neutres, les ions ne sont pratiquement pas extractibles par les solvants hydrophobes. La méthode la plus simple pour permettre le transfert en phase organique est donc de supprimer le caractère ionique. C'est ainsi que les anions d'acides carboxyliques (tels que ceux des savons) ne sont pas extractibles à partir d'une solution aqueuse ; mais en jouant sur le pH (en l'abaissant dans le cas particulier), on obtient le recul de l'ionisation donc la formation de molécules d'acides solubles en milieu organique. D'autre part, l'association des molécules entre elles ou avec le solvant organique conduit à une élévation de D.



Dans le cas de l'acide acétique qui est extrait d'une solution aqueuse par un solvant hydrophobe, on obtient (en tenant compte de la formation d'un dimère dans le solvant organique) :

$$K_{\text{ass}} = \frac{[(\text{HA})_2]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{org}}^2} \quad (1)$$

D'autre part, on définit les autres équilibres de la manière suivante :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

$$K_D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]} \quad (3)$$

Le rapport de distribution sera donné par :

$$D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}} + 2[(\text{HA})_2]_{\text{org}}}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \quad (4)$$

Enfin, " l'acide total " (ou ajouté) permet d'écrire la relation :

$$[\text{HA}]_T = [\text{HA}]_{\text{org}} + 2[(\text{HA})_2]_{\text{org}} + [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (5)$$

En combinant les relations (4), (3), (2), (1), on obtient :

$$D = \frac{K_D(1 + 2K_{\text{ass}}K_D[\text{HA}])}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} \quad (6)$$

[HA] (aqueux) peut se calculer à partir de (5) connaissant $[HA]_T$ (total) :

$$2K_{ass}K_D^2[HA]^2 + \left(1 + K_D + \frac{K_a}{[H^+]}\right) [HA] - [HA]_T = 0$$

ce qui est une relation du deuxième degré permettant pour un pH donné, de déterminer [HA].

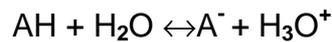
On remarque que le pH ainsi que la quantité total d'acide faible du système font varier la valeur ce qui est une relation du deuxième degré permettant pour un pH donné, de déterminer [HA]. Notons qu'en changeant le solvant, on fait varier aussi K_D , K_{ass} et [HA]. Toutes ces variables contribuent à trouver les meilleures conditions pour une bonne séparation.

1.3.4 Exemple : Détermination de $D = f(\text{pH})$ pour

(i) l'acide barbiturique (acide faible) avec un pKa de 7.4

(ii) la quinolénine (base faible) avec un pKa de 5.0

Rappelons que :



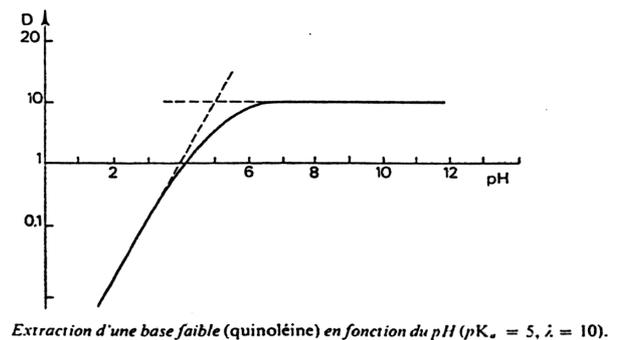
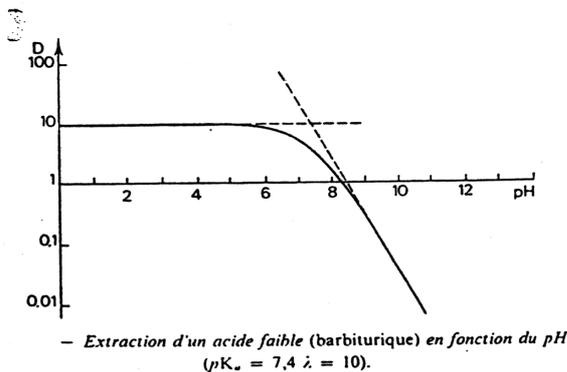
Pour une valeur de $K_D = 10$,

acide faible:

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}}$$

base faible:

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}$$



1.4 Extraction des métaux

1.4.1 Principes de base

- espèces ioniques sont solubles dans l'eau
- pour les extraire: complexe à caractère hydrophobe

e.g. formation de paires d'ions

- la paire d'ions est intacte dans les solvants non-dissociants, normalement elle n'existe pas dans les solvants dissociants comme l'eau
- l'agent de la paire d'ions doit:
 - avoir une partie hydrophobe
 - être volumineux
 - avoir une constante diélectrique très faible

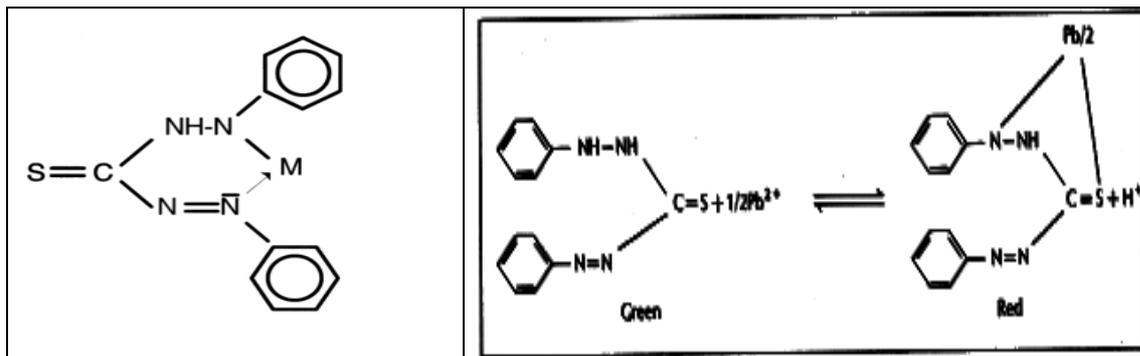
Exemples :

- tensioactifs anioniques (RSO_3^- : lauryl sulfate de sodium $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$)
- tensioactifs cationiques (R^+NR_4 : cétyltriméthylammonium $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$)

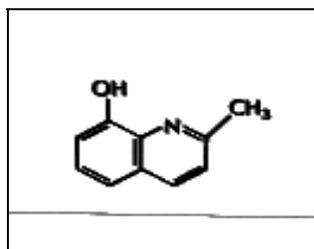
formation de chélates organo-minéraux neutres

- souvent colorés (possibilité de dosage par la spectrophotométrie UV-visible)
- *e.g.* dithiozone
oxine
dithiocarbamates

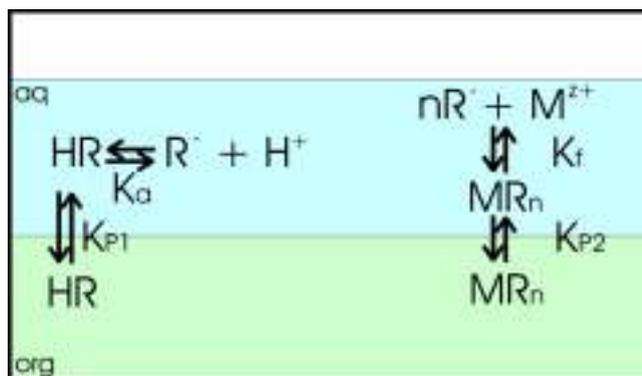
Dithiozone ou diphenylcarbazone



Oxine ou hydroxyquinoline



1.4.2 Exemple : extraction d'un ion métallique I



$$D \approx \frac{[MRn]_{org} + [M^{n+}]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} + [MRn]_{aq}}$$

$$D = \frac{K_D K_f K_a^n [HR]_{org}^n}{K_{DHR}^n [H^+]_{aq}^n}$$

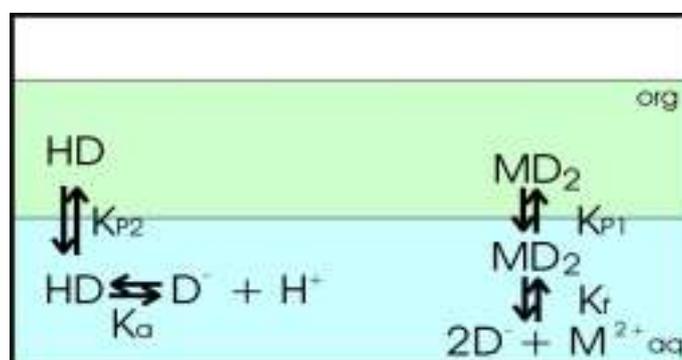
NB: D est indépendant de la concentration du métal (si la solution n'est pas saturée)

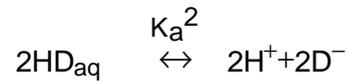
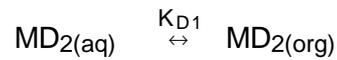
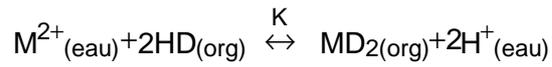
Donc, pour améliorer l'extraction, on peut augmenter la concentration des réactifs

- pH ($[H^+]$)
- K_f
- K_a (plus que l'acide est fort, plus il est soluble dans l'eau)

L'extraction est principalement fonction de la concentration du ligand et du pH
(Le développement de ces équations fait partie des exercices (et de l'examen ! ?))

1.4.3 Exemple: Extraction d'un ion métallique II : Extraction de M^{2+} par diphénylcarbazone (D)





$$K_{globale} = \frac{K_f K_{D1} K_a^2}{K_{D2}^2} = \frac{[H^{+}]^2 [MD_2]}{[M^{2+}] [HD]^2}$$

$$D \equiv \frac{[MD_2]_{org}}{[M^{2+}]} = \frac{K_f K_{D1} K_a^2}{K_{D2}^2} \cdot \frac{[HD]^2}{[H^{+}]^2}$$

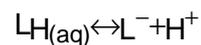
1.4.4 Exemple: extraction d'un ion métallique III

soit un acide faible LH, le plus souvent hydrophobe donc soluble en phase organique et dont l'anion L^{-} est le chélateur et M^{n+} , l'ion métallique (initialement associé à des molécules d'eau)

Equilibres concernant le chélateur :



$$K_{p(L)} = \frac{[LH]_{org}}{[LH]_{aq}}$$

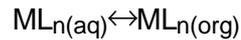


$$K_a = \frac{[L^{-}] [H^{+}]}{[LH]} \quad (2)$$

Equilibres concernant le chélate :



$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}][L^-]^n}$$



$$K_{p(M)} = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_{aq}} \quad (4)$$

Ce qui intéresse l'analyste c'est le rendement de l'extraction du métal qui dépend donc du rapport de distribution :

$$D = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n] + [M^{n+}]} \quad (5)$$

D'autre part, on connaît la concentration " totale " (ajoutée) du réactif (chélateur) :

$$[LH]_T = [LH]_{org} + [LH]_{aq} + [L^-] + n[ML_n]_{org} + n[ML_n]_{aq} \quad (6)$$

Avec ces **6 équations** il est donc possible déterminer:

$$D = f([H^+], [LH]_T)$$

Si nous admettons :

- qu'il ne se forme pas d'hydroxocomplexes (MOH) en phase aqueuse ;
- qu'il n'existe qu'une espèce de chélate en phase aqueuse (ML) ;
- qu'il y a absence de tout autre agent complexant (tel que NH₃) ;
- que le chélate et le chélateur ne polymérisent pas en phase organique ;
- que l'on se trouve en présence d'un excès de réactif sous forme acide faible ;

Nous aurons, de l'équation (6) :

$$[LH]_T \cong [LH]_{org}$$

et :

$$D = \frac{K_{D(m)} K_f K_a^n [LH]_T^n}{(K_f K_a^n [LH]_T^n) + ((K'_{D(L)})^n [H^+]^n)} \quad (7)$$

De cette expression il est possible de faire ressortir l'influence de divers facteurs en passant par une représentation logarithmique :

$$\log D = \log K_{D(M)} - \log \left(1 + \frac{K_D(L)^n}{K_a^n [LH]_T^n} \cdot \frac{1}{K_s} \cdot [H^+]^n \right)$$

Dans le produit qui intervient dans le log du deuxième membre, le premier rapport correspond au réactif, le second au chélate (donc la nature du cation métallique) et le troisième fait intervenir le pH. Ainsi, on peut étudier séparément l'influence de ces trois facteurs sur l'extraction de l'ion métallique:

1.4.5 Facteurs qui influencent l'extraction des métaux

- **Influence de la nature du chélateur**

$K_D(L)$ et K_a dépendent par définition, de la nature du chélateur et du couple de solvants choisis. Il convient donc de choisir un réactif dont $K_D(L)$ ne soit pas trop élevé (relativement soluble dans l'eau) et donc K_a soit relativement petit.

*Constante de stabilité importante afin d'extraire le mieux possible le métal
Le ligand doit être suffisamment acide (grand K_a) afin d'être sous sa forme anionique*

- **Influence de la concentration du chélateur**

A pH fixe, pour un couple de solvants donnés et pour un ion et un chélateur donnés, la seule variable devient sa concentration. En regroupant les constantes on obtient:

$$\log D = \log K_{D(M)} - \log \left(1 + \frac{k_L}{[HL]_T^n} \right)$$

Il devient alors facile à tirer les effets de $[HL]_T$ sur D.

Plus que la concentration du ligand est importante, plus l'extraction sera efficace

- **Influence du pH**

Cette influence mérite une attention toute particulière. Pour une concentration en réactif donnée et pour un ensemble chélateur (ion métallique et solvants fixés), la seule variable devient le pH, le reste étant constant (k''):

$$\log(D) = \log K_{D(M)} - \log(1 + k'' [H^+]^n)$$

Il est alors très simple de déterminer les effets du pH sur K_D . On remarquera qu'en jouant sur les valeurs de celui-ci, il est possible d'effectuer des extractions sélectives.

Par exemple, lorsque le pH est **relativement bas**, le produit $k'' [H^+]^n$ devient très grand devant 1 et la relation devient :

$$\log D = \log K_{D(M)} - \log k'' + n\text{pH}$$

L'effet du changement de pH de 1 unité sur la variation de D sera d'un facteur 10 lorsque $n = 1$ (ML). D'un facteur 100 lorsque $n = 2$ (ML₂), et d'un facteur 1000 lorsque $n = 3$ (ML₃).

Quand la concentration du métal dans la phase organique est la même que la concentration du métal dans la phase aqueuse (lorsque $D = 1$ ou que le 50% du métal est extrait) D (de l'équation précédente) est appelé " *pH de demi-extraction* " ($pH_{1/2}$) et devient une constante pour un système donné :

$$pH_{1/2} = \frac{\log k'' - \log K_{D(M)}}{n}$$

Pour un agent chélatant donné, chaque métal aura (dans le même solvant) un $pH_{1/2}$ différent. On peut tracer les courbes % extrait (% E) en fonction du pH. Pour % E = 50, on aura $pH_{1/2}$.

*Le pH doit être suffisamment élevé pour que le complexe puisse se former
Si le complexe n'est pas très stable, le pH a une grande influence et il doit être supérieur au pK_a du ligand*

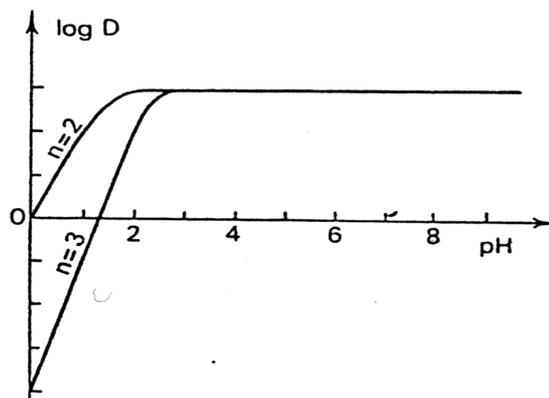


FIG. 12. — Influence du pH sur le taux de répartition. Concentration en agent chélateur 0,1 M. Les autres valeurs sont identiques au cas de la figure précédente.

• Influence de la nature du métal

- Principalement utile pour les métaux de transition et les alcalino-terreux
- En général, l'ordre de stabilité des complexes est le suivant:



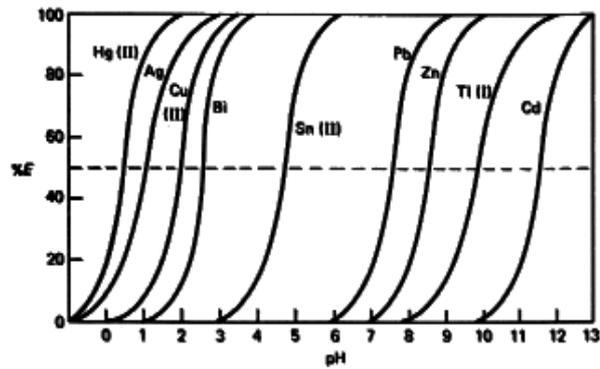


FIGURE 17.3
Qualitative extraction curves for metal dithizonates in carbon tetrachloride. From G. H. Morrison and H. Freiser in *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IA, C. L. Wilson and D. Wilson, Eds. New York: Elsevier Publishing Company, 1959. (Reproduced by permission of Elsevier Publishing Company.)

- **Influence du solvant**

- surtout pour modifier la densité relative des solvants
- les distributions de HR et de MR_n sont modifiées mais pas de la même façon

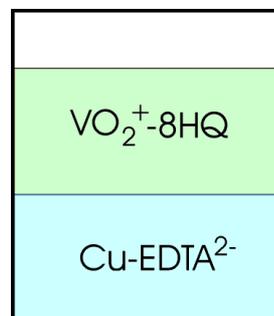
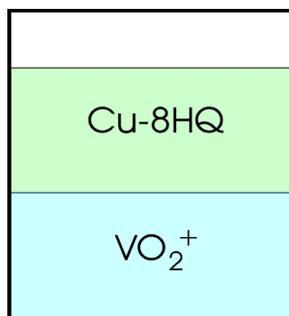
i.e.

$$D \approx \frac{[MR_n]_{org} + [M^{n+}]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} + [MR_n]_{aq}}$$

$$D = \frac{K_D K_f K_a^n [HR]_{org}^n}{K_{DHR}^n [H^+]_{aq}^n}$$

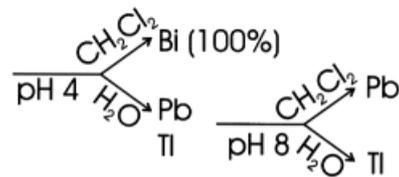
1.4.6 Sélectivité des extractions

- Il est possible de modifier la sélectivité des extractions en ajoutant un ligand hydrophile et complexant
- e.g. $K_f(\text{Cu-8HQ}) > K_f(\text{VO}_2^+-8\text{HQ})$



1.4.7 Exemple: Détermination du Pb dans le sang

- On doit d'abord détruire la matière organique
- Il y a des interférences possibles de Hg, Ag, Cu, Bi, Sn(II), Zn (normalement, il n'y a pas de Hg, Ag, ni Sn(II) dans le sang)
- Première extraction de l'échantillon dans CH₂Cl₂ à pH 4 en présence de citrate (surtout pour éviter une précipitation de Fe(OH)₃) et des cyanures (pour complexé Zn, Cd, Hg, Cu)
- Le Bi est extrait par la phase organique
- Deuxième extraction de l'échantillon dans CH₂Cl₂ à pH 8-10 pour séparer le Pb et le Tl



1.5 Efficacité de l'extraction

1.5.1 Définitions, équations

$$P = \frac{[A]_{\text{org}} V_{\text{org}}}{[A]_{\text{org}} V_{\text{org}} + [A]_{\text{aq}} V_{\text{aq}}}$$

$$D = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}}$$

$$P = \frac{D \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}} \right)}{D \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}} \right) + 1}$$

$$P = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}}$$

$$\%E = \frac{100D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}}$$

1.5.2 Pour obtenir une extraction quantitative

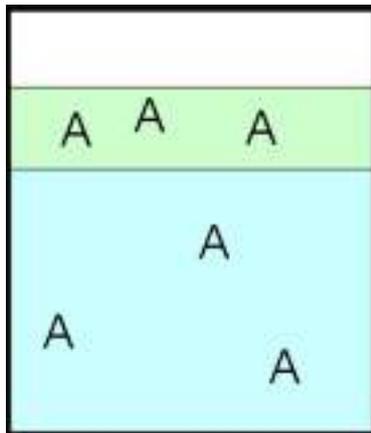
$$\%E = \frac{[A]_{\text{org}} V_{\text{org}}}{[A]_{\text{org}} V_{\text{org}} + [A]_{\text{aq}} V_{\text{aq}}} \cdot 100, \quad \text{i.e.} \quad \frac{[A]_{\text{extrait}}}{C_A} \cdot 100$$

$$\%E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \quad \%E = \frac{100 \cdot D}{D + 1} \quad (\text{pour } V_{\text{aq}} = V_{\text{org}})$$

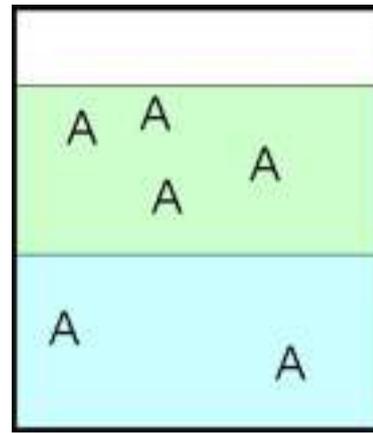
Pour $D = 100$, $\%E = 99.9\%$ (quantitative)

1.5.3 Rôle du volume

- un changement de volume ne modifie pas la constante thermodynamique K_D !



1 L de phase organique
2 L de phase aqueuse
 $K_D = \frac{(3/1)}{(3/2)} = 2$



2 L de phase organique
2 L de phase aqueuse
 $K_D = \frac{(4/2)}{(2/2)} = 2$

1.5.4 Comment augmenter %E

$$\%E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}}$$

- $\uparrow D$ (i.e. $\downarrow \text{pH}$ etc.)

- $\uparrow V_{\text{org}}$ (on ajoute plus de solvant)

- $\downarrow \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}$ (i.e.) $\uparrow \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}} \Rightarrow$ extractions multiples

Exemple :

1) $D = 10$

$$\frac{V_{aq_{=1}}}{V_{org}}$$

$$\%E = 91 \%$$

2) $D = 10$ (2 x volume)

$$\frac{V_{aq_{=1}}}{V_{org}}$$

$$\%E = 95 \%$$

3) $D = 10$ (même volume que #2 mais 2 extractions)

$$\frac{V_{aq_{=1}}}{V_{org}}$$

$$\% E = 99 \%$$

1.5.5 Extractions multiples

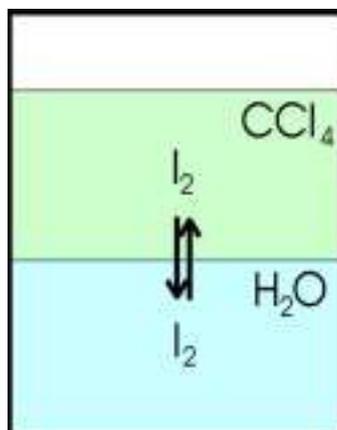
Pour W_a = quantité initiale (moles ou masse)

W = quantité restante

$$W = W_a \left(\frac{V_{aq}}{D \cdot V_{org} + V_{aq}} \right) [1 \text{ extraction}]$$

$$W = W_a \left(\frac{V_{aq}}{D \cdot V_{org} + V_{aq}} \right)^n \quad [\text{après } n \text{ extractions}]$$

1.5.6 Exemple : extraction de I_2



Rapport de distribution (D) = 65.7

Quelle quantité est extraite de 50 mL d'eau après 3 extractions de 10 mL ?

On suppose que 100 g I₂

$$W = W_a \cdot \left(\frac{V_{aq}}{D \cdot V_{org} + V_{aq}} \right)^n$$

$$= 100 \cdot \left(\frac{50}{65.7 + 50} \right)^3$$

$$= 0.03542 \text{ g}$$

$$\% E = 100 - 0.0354 \text{ g} = 99.96 \text{ g} \rightarrow 99.96 \% \text{ extrait}$$

1.5.7 Exemple

20 mL 0.1 M CH₃CH₂CH₂COOH (acide butanoïque)

10 mL d'éther

Après extraction, on détermine 0.5 mmol HA par titrage de la phase aqueuse

Déterminer D et % E

$$n_{\text{HA}} \text{ init.} = 20 \text{ mL} \times 0.1 \text{ M} = 2.0 \text{ mmol}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{eth}} = \frac{2.0 - 0.5 \text{ mmol}}{10 \text{ mL}} = 0.15 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{aq}} = \frac{0.5 \text{ mmol}}{20 \text{ mL}} = 0.025 \text{ M}$$

$$D = \frac{0.15}{0.025} = 6.0$$

$$\% E = \frac{1.5}{2.0} \times 100\% = 75\%$$

$$\% E = \frac{100D}{D + V_{aq}/V_{org}} = \frac{100 \cdot 6}{6.0 + \frac{20}{10}} = 75\%$$

1.6 Problèmes avec les extractions liquide-liquide

1.6.1 Comportement non-idéal

- dissolution d'une phase dans l'autre
- saturation d'un soluté dans une phase
- réaction d'un soluté avec une phase
- modification des conditions physico-chimiques (e.g. pH)
- de plus, nous avons supposé que $[X] = a_x$

Donc,

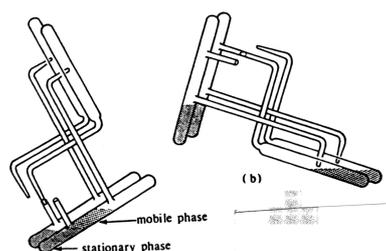
- on doit utiliser de faibles concentrations
- on doit maintenir des conditions idéales de pH, etc.

1.6.2 Désavantages des extractions liquides-liquides

- nécessité de grands volumes de solvants
- le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau
- difficile à automatiser

1.7 Séparations liquide-liquide de plusieurs composants (Exemple : Extraction à contre-courant)

- moins une extraction qu'une séparation de deux (ou plusieurs) composants
- fondé sur les différences, même faibles, des coefficients de partage
- e.g. Séparation de « Craig »
- les composés avec un rapport de distribution (D) élevé vont se déplacer les plus rapidement
- la distance entre les maxima est proportionnelle au nombre de tubes (la résolution augmente avec n)
- la largeur des pics augmente avec $n^{1/2}$
- notons que cette procédure est laborieuse et tend maintenant à être remplacée par les techniques chromatographiques.



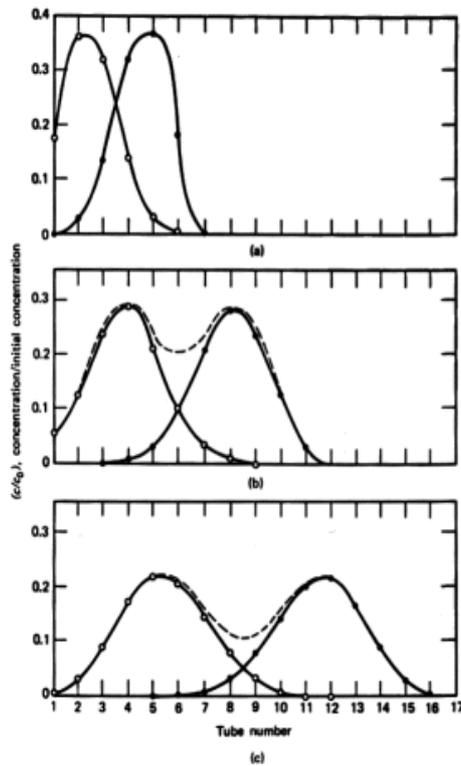


FIGURE 17.7
 Distribution of two solutes in the tubes after different numbers of transfers. Distribution ratio for left peak is 7/3 and that for right peak is 3/7. (a) After 5 transfers ($n = 5$). (b) After 10 transfers ($n = 10$). (c) After 15 transfers ($n = 15$). From H. Purnell, *Gas Chromatography*. New York: Wiley, 1962, p. 95.

1.7.1 Séparation de deux composants

Souvent on veut séparer deux ou plusieurs composants à partir d'extractions sélectives. Le coefficient de séparation (ou facteur de sélectivité) est donné par :

$$\alpha = \frac{(K_D)_A \cdot k_A}{(K_D)_B \cdot k_B}$$

Ce facteur de sélectivité mesure donc la différence de distribution thermodynamique des deux composés A et B :

cas I (extraction quantitative de A; B pas extrait):

$$(K_D)_A \geq 10^2$$

$$(K_D)_B \leq 10^{-2}$$

$$\text{et } \alpha \geq 10^4$$

cas II (extraction non quantitative de A; B pas extrait)

$$(K_D)_A \leq 10^2$$

$$(K_D)_B \ll 10^{-2}$$

$$\alpha \geq 10^4$$

cas III (extraction non spécifique de A)

$$(K_D)_A \approx (K_D)_B$$

$$\alpha \leq 10^4$$

- Les cas I et II peuvent être résolus par des méthodes simples d'extraction. Par contre, pour le cas III, des techniques spéciales ainsi que les méthodes chromatographiques sont à appliquer.
- Deux liquides, très peu miscibles (généralement l'eau et un solvant organique) sont utilisés et constituent les deux phases dont l'une d'elles contient les substances à séparer. Dans le cas idéal l'une reste dans la première phase tandis que l'autre passe dans la seconde; une fois l'équilibre atteint, on sépare les deux phases.
- Cette technique est valable lorsque le coefficient de partage de l'une des espèces du substrat est relativement grand, tandis que celui de l'autre est relativement petit (cas I).
- On remarque donc, que de telles différences de K_D ($\alpha > 10^4$) sont nécessaires pour s'assurer une bonne séparation au moyen d'extractions simples (une seule étape). Souvent, ou le rendement d'extraction est faible, ou la séparation des espèces en présence est mauvaise. On effectue, alors, des séparations successives ou continues.

1.7.2 Séparation à contre-courant (α petit, K_D petit)

Cette technique est utilisée lorsque les K_D des espèces à séparer sont voisins et que les rendements des extractions sont faibles. Le principe de cette méthode de séparation a été proposé par CRAIG (1950).

Bien que cette technique fasse appel au partage entre deux solvants non miscibles comme les méthodes d'extraction étudiées précédemment, elle est, dans son principe, assez différente. Il ne s'agit pas, en effet, d'extraire aussi quantitativement que possible un composé, mais de séparer plusieurs substances initialement présentes dans une solution : cette séparation est fondée sur des différences, mêmes faibles, des coefficients de partage.

La séparation à contre-courant est une méthode qui met en oeuvre de multiples partages réalisant un grand nombre d'étages et qui est de nature entièrement discontinue. Elle nécessite un équipement comportant fréquemment de 100 à 200 et même 1000 « chambres » (étages) de séparation dans lesquelles l'équilibre et le transfert des phases peuvent être réalisés automatiquement.

Le fait que l'une des phases est stationnaire et l'autre mobile a conduit à appeler la méthode séparation à contre-courant. Elle s'apparente de ce fait à la chromatographie.

La masse de soluté est, dans cette méthode, répartie non seulement entre les différents étages, mais également dans chaque colonne verticale entre les deux solvants. C'est la quantité totale existant dans chaque colonne verticale donc, dans les deux solvants, qui est importante. Un exemple du principe est donné pour:

$$K_D(A) = 3 \text{ et } V_1 = V_2$$

(nombre de transferts : 6; nombre de tubes ou de "chambres" : 7)

Dans le cas particulier choisi, le soluté est transporté d'un tube à un autre par la phase supérieure (mobile). La vitesse de migration de celui-ci dépendra de son coefficient de partage. Le soluté qui présente un coefficient de partage favorisant sa présence dans la phase stationnaire se déplacera plus lentement que celui ayant une grande affinité pour la phase mobile. En effet, en appliquant les relations adéquates au cas :

$$n = 6 \text{ pour } K_D(A) = 3 \text{ et } K_D(B) = \frac{1}{3} \text{ pour } Vol_{aq} = Vol_{org} \text{ on obtient}$$

tube No	0	1	2	3	4	5	6
fraction total	$(q)^6$	$6p(q)^5$	$15p^2(q)^4$	$20p^3(q)^3$	$15p^4(q)^2$	$6p^5(q)$	p^6
fraction pour $K_p(A)$	$\frac{1}{4096}$	$\frac{18}{4096}$	$\frac{135}{4096}$	$\frac{540}{4096}$	$\frac{1215}{4096}$	$\frac{1548}{4096}$	$\frac{729}{4096}$
fraction pour $K_p(B)$	$\frac{729}{4096}$	$\frac{1548}{4096}$	$\frac{1215}{4096}$	$\frac{540}{4096}$	$\frac{135}{4096}$	$\frac{18}{4096}$	$\frac{1}{4096}$

A se déplacera donc plus rapidement que B puisque $K_D(A) > K_D(B)$

On constate que la distance entre les deux maximums est directement proportionnelle à la valeur de n (la résolution augmenterait avec n).

Toutefois, on remarque aussi, que *la largeur des pics augmente avec $n^{1/2}$*

Donc, une augmentation de la valeur de n diminue le recouvrement des pics car la largeur augmente plus lentement que l'écartement.

L'étude théorique du principe de l'extraction selon Craig a été faite. Elle permet de prévoir le nombre de transferts nécessaires pour assurer une bonne séparation des espèces à séparer (ce problème n'étant pas considéré ici, se référer aux articles et ouvrages spécialisés). D'une manière générale, on peut admettre que pour un coefficient de séparation de 2, on atteint une séparation satisfaisante après 200 transferts. Pour un coefficient de 1.1, environ 104 transferts sont nécessaires. On préfère alors effectuer une chromatographie pour autant que la stabilité des solutés le permette.

En conclusion, l'extraction par un solvant présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en oeuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement de quantités importantes de substances que pour celui de traces infimes.

La séparation désirée peut, de plus, être rendue plus sélective en ajustant un certain nombre de paramètres chimiques tels que le solvant d'extraction, le pH ou en favorisant la formation de chélates, de paires d'ions, *etc.*

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

