Concours Commun Marocain		Session : 1992
Option : MM'	Epreuve de Chimie	Durée : 2 h

EXTRACTIONS LIQUIDE / LIQUIDE

L'extraction liquide/liquide est une opération au cours de laquelle une solution du soluté moléculaire A dans un solvant 1 est mise en équilibre avec un solvant 2 pur. Le soluté se répartit alors entre les deux phases. Dans tout ce qui suit, la température T est fixée, et l'on suppose que les solvants 1 et 2 sont totalement non miscibles et forment deux phases distinctes.

Au laboratoire, cette opération est couramment réalisée dans une "ampoule a décanter", qui est un récipient que l'on peut fermer afin de l'agiter (pour réaliser l'équilibre entre phases), et muni d'un robinet dans sa partie inférieure (pour soutirer la phase liquide la plus dense sans la mélanger avec l'autre phase). On y verse la solution dans le solvant 1, ajoute le solvant 2, agite, décante puis sépare les deux phases liquides.

A) ETUDE DE L'EXTRACTION SIMPLE

A-I. Equation générale

a) Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_i d'un gaz parfait i sous la pression partielle P_i. Préciser en particulier la signification physique du terme constant à T donnée.

b) De même, le potentiel chimique d'un soluté i est de la forme : $\mu_k(i)=\mu^o_k(i)+RT\ln[i]_k$; où ln désigne le logarithme népérien et $[i]_k$ la concentration molaire volumique de i dans la phase k étudiée. Quelle est ici la signification physique de $\mu^o_k(i)$?

c) Lorsque le soluté A est en équilibre entre deux phases liquides 1 et 2, quelle équation peut-on écrire entre $\mu_1(A)$ et $\mu_2(A)$? Calculer alors : $D_{1/2} = \dfrac{[A]_1}{[A]_2}$ appelé coefficient de distribution de A entre les deux solvants 1 et 2. De quelle paramètre physique ce rapport dépend-il ?

d) Montrer qu'une solution saturée de A dans le solvant 1 serait en équilibre, vis à vis du transfert de phase de A, avec une solution saturée de A dans le solvant 2. En déduire le rapport des solubilités de A : s_1/s_2.

A partir de maintenant on se limite au cas où le solvant 1 est un solvant organique noté S, et le solvant 2 est l'eau. La concentration molaire volumique d'une espèce i dans l'eau sera notée simplement [i], et dans le solvant organique elle sera notée $[i]_S$.

A-II. Exemple

Le di-iode I_2 (que l'on appellera simplement iode par la suite) est un composé moléculaire soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques. On réalise l'équilibre entre une solution aqueuse d'iode et une solution d'iode dans le tétrachlorométhane. On désire mesurer D_{CCl_4/H_2O} de I_2.

Pour cela, on effectue un prélèvement dans chacune des deux phases et on y dose l'iode en versant une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$) de titre connu jusqu'à décoloration du mélange (point équivalent).

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

a) Ecrire les demi-équations rédox des couples $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et I_2/I^-. En déduire la réaction de dosage.

b) Un prélèvement de 10,0 ml de la phase organique est dosé par $S_2O_3^{2-}$ à 0,100 $mol.l^{-1}$: le volume équivalent est de 15,0 ml. Un prélèvement de 50,0 ml de la phase aqueuse est dosé par $S_2O_3^{2-}$ à 0,010 $mol.l^{-1}$ (dix fois plus dilué) : le volume équivalent est de 6,5 ml.
Calculer D_{CCl_4/H_2O} pour l'iode, dans ces conditions.

c) En déduire une comparaison entre $\mu°_{CCl_4}(I_2)$ et $\mu°_{H_2O}(I_2)$.

d) I_2 est-il mieux solvaté dans le solvant H_2O ou dans CCl_4 ?

A-III. Rendement de l'extraction

Lorsqu'on désire extraire le soluté A de sa solution aqueuse, de volume V, par un solvant organique S de volume V_S, la grandeur utile est le rendement ρ de l'extraction, défini comme le quotient de la quantité de A extraite par S (en mole) par la quantité totale de A présente dans le système.

a) Le coefficient de distribution est noté D pour simplifier, et le rapport des volumes des phases est : $\nu=V_S/V$. Montrer que : $\rho = \dfrac{\nu D}{1+\nu D}$.

b) Pour un système soluté/solvant donné, pour lequel D=10, calculer le rendement de l'extraction pour $\nu=0,1$; $\nu=1$ puis $\nu=10$. Conclusion ?
Quelles sont les inconvénients pratiques à prendre des valeurs élevées de ν ?

A-IV. Extractions successives

Pour éviter ces inconvénients, on peut réaliser n extractions successives de la phase aqueuse, de volume V, avec un volume total égal de solvant réparti en n parts égales. Pour cela, on agite la phase aqueuse avec un volume V/n de solvant S. Une fois l'équilibre atteint, on décante, enlève la phase organique, et ajoute à nouveau V/n de solvant S pur à la phase aqueuse précédemment obtenue. Quand ce second équilibre est atteint, on décante, enlève la seconde phase organique, et ajoute encore V/n de solvant pur ..., cela étant répété n fois au total. Les n phases organiques sont enfin réunies pour donner un volume total $V_S=V$.

a) Justifier que chacune des extractions, faites dans ces conditions, a le même rendement ρ.

b) La solution aqueuse contient initialement une quantité de matière N de A. Quelles sont les quantités de matière de A restant dans la phase aqueuse, et extrait par la phase organique utilisée dans la première extraction (en fonction de N et de ρ) ?
Même question pour la 2ème extraction ..., et pour la n-ième extraction.

c) La grandeur utile est maintenant le rendement total de l'extraction, noté ρ_n (si l'on réalise n extractions), défini comme le rapport de la quantité totale de A extrait par les n parties de solvant organique sur la quantité initiale de A. Exprimer ρ_n en fonction de ρ et de n.

d) Pour un système soluté/solvant donné (donc à D fixé), on veut savoir s'il vaut mieux, en disposant d'un volume V de solvant organique égal à celui de la phase aqueuse, faire une seule extraction (donc avec $\nu=1$), ou n extractions successives (chacune ayant la même valeur

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5575 - Wadifa Info - page 2/6

ν=1/n). Exprimer ρ dans les deux cas, puis comparer les rendements totaux (notés respectivement ρ_1 et ρ_n) et conclure.

e) Quelle est la valeur limite de ρ_n quand $n \to \infty$?

f) Application (On rassemblera les résultats en deux tableaux).

α) Calculer ρ_1 et ρ_∞ pour D=2,3 ; D=4,6 ; D=6,9.

β) Si D=5, calculer ρ_n pour n=1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 10 ; ∞.

B) INFLUENCE DE LA COMPLEXATION SUR L'EXTRACTION

Dans tout ce qui suit, on revient à une extraction unique utilisant un volume V_S de solvant organique et une solution aqueuse de volume V.

On considère ici le soluté moléculaire I_2 dans un système de solvants CCl_4/H_2O, en présence d'ions iodure I^-. Dans la phase aqueuse il se produit alors l'équilibre suivant, de constante d'équilibre K :

$$I_2 + I^- \leftrightarrows I_3^-$$

B-I. Influence des ions iodures

a) D'après ce que vous savez des phénomènes de solvatation des ions, justifier que seule I_2 puisse exister dans la phase organique, à l'exclusion de I^- et I_3^-.
On donne :

	ε_r	μ (debye)
H_2O	78	1,85
CCl_4	2,2	0,00

b) Justifier, en utilisant A-I-c, que la valeur de la constante de l'équilibre : $(I_2)_{CCl_4} \leftrightarrows (I_2)_{H_2O}$ n'est pas modifiée par la présence des ions iodure.

B-II. Rendement de l'extraction

a) Le rendement ρ de l'extraction de I_2 par CCl_4 est toujours défini comme le quotient de la quantité d'iode passé en phase organique sur la quantité d'iode au degré d'oxydation 0. On rappelle que dans I_3^- il y a deux atomes d'iode au degré 0 et un atome au degré −1.
Exprimer ρ en fonction des concentrations à l'équilibre $[I_2]_S$, $[I_2]$ et $[I_3^-]$, ainsi que des volumes V_S et V.

b) On se limite maintenant au cas ν=1 (V_S=V). Exprimer alors ρ en fonction de $[I^-]$ et de constantes thermodynamiques. L'extraction de I_2 par CCl_4 est-elle favorisée ou défavorisée par la présence d'ions iodure ?

B-III. Mesure de la constante K

On désire ici obtenir expérimentalement K, c'est-à-dire mesurer les trois concentrations qui interviennent dans son expression.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5575 - Wadifa Info - page 3/6

Pour cela, on mélange une solution d'iode dans le CCl_4 et une solution aqueuse d'iodure de potassium à 0,100 $mol.l^{-1}$, et on agite jusqu'à l'équilibre. On sépare les phases, puis on réalise un dosage de chacune d'elles par une solution titrée de thiosulfate de sodium à 0,100 $mol.l^{-1}$:

	prélèvement (ml)	volume équivalent (ml)
Phase organique	25,0	12,8
Phase aqueuse	25,0	7,6

a) Ecrire la réaction de réduction de I_3^- en I^- par $S_2O_3^{2-}$.
D'après cette réaction et compte tenu de ce qui a été établi au A-II-a, quelle grandeur pourra être déterminée par le dosage de la phase aqueuse ?

b) $[I_2]$ ne pouvant être obtenu directement, calculer sa valeur à partir de $[I_2]_S$ et de la valeur de D_{CCl_4/H_2O} obtenue au A-II-b.

c) Etablir l'équation qui permet de calculer la troisième concentration nécessaire au calcul de K.

d) Calculer la valeur de K à la température de l'expérience.

C) INFLUENCE DE L'ACIDO-BASICITE

On conserve le choix d'une extraction unique utilisant un volume V_S de solvant organique pur et une solution aqueuse de volume V.
On considère dans cette partie l'extraction d'un soluté moléculaire HA présentant, en solution aqueuse, des propriétés acides, représentées par l'équilibre suivant de constante K_a : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ en négligeant l'écriture de l'eau de solvatation des ions (H^+ : notation simplifiée). On désire extraire cet acide par un solvant organique S, où seule la forme moléculaire HA peut exister, à l'exclusion des ions H^+ et A^-.

C-I. Coefficient de distribution apparent

La valeur du coefficient de distribution D de l'espèce HA entre S et l'eau est supposée connue. On définit en outre le coefficient de distribution apparent de l'acide, que l'on notera d, comme le rapport de la concentration totale en phase organique sur la concentration totale en phase aqueuse.

a) Exprimer d en fonction des concentrations à l'équilibre $[HA]_S$, [HA] et $[A^-]$, puis en fonction de $[H^+]$ et de constantes thermodynamiques.

b) Représenter graphiquement l'allure de log d, log représentant le logarithme décimal, en fonction du pH, en faisant apparaître notamment les points d'abscisse pK_a ou d'ordonnée nulle.
On pourra pour cela étudier séparément les cas où $pH<pK_a-2$, puis $pH>pK_a+2$, et enfin "imaginer" ce qui se passe dans la zone intermédiaire.

C-II. Rendement de l'extraction

Puisqu'en pratique il importe peu d'avoir le radical A sous sa forme acide ou basique lorsqu'on veut le séparer d'un mélange, le rendement ρ de l'extraction est ici défini par le quotient de la quantité de HA extrait par S sur la quantité initiale totale de $HA+A^-$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5575 - Wadifa Info - page 4/6

a) Par analogie avec l'expression de ρ en fonction de D et ν établie au A-3-a, donner ici l'expression de ρ en fonction de d et ν.
Remplacer d pour obtenir ρ en fonction de ν, de $[H^+]$ et de constantes thermodynamiques.
L'extraction est-elle favorisée en milieu acide ou en milieu basique ?

b) On s'intéresse en particulier au cas où $pH>pK_a+2$. Exprimer alors ρ sous la forme :

$$\rho = \frac{1}{1+f(H^+)}$$

où $f(H^+)$ est une fonction qui dépend de constantes thermodynamiques et des paramètres du système (ν et $[H^+]$), que l'on explicitera.

c) Le pH de demi extraction, noté pH_0, est défini comme étant le pH pour lequel ρ=0,5. Exprimer pH_0 en fonction de D, ν et pK_a.

d) Représenter graphiquement l'allure des variations de ρ en fonction du pH (variant de 0 à 14) dans les deux cas suivants : $D=10^2$; $pK_a=5$; $\nu=1$ puis $\nu=10$.

C-III. Extraction sélective

On dispose d'une solution aqueuse contenant de l'acide hexanoïque n-C_5H_{11}-COOH (noté HA_1) et de l'acide dodécanoïque n-$C_{11}H_{23}$-COOH (noté HA_2), en concentrations égales, que l'on désire séparer.

On dispose pour cela de trichlorométhane comme solvant organique, et on impose de travailler avec $\nu=1$; on note ρ_1 et ρ_2 les rendements de leur extraction. Le but de l'opération est ici non seulement d'extraire une quantité maximale de l'un des acides, mais aussi d'en réaliser une séparation aussi complète que possible. Son efficacité sera caractérisée par $\sigma=\rho_2/\rho_1$. On donne :

$$D_{CHCl_3/H_2O}(HA_1)=D_1=10^2 \quad pK_a(HA_1/A_1^-)=pK_1=5$$
$$D_{CHCl_3/H_2O}(HA_2)=D_2=10^5 \quad pK_a(HA_2/A_2^-)=pK_2=5$$

a) Commentaire des constantes thermodynamiques

α) Ecrire la réaction d'un acide carboxylique R-COOH sur l'eau.
En se basant uniquement sur les effets électroniques inductifs du substituant R, comment évolue la constante d'acidité K_a lorsqu'on compare :

H-COOH, CH_3-COOH, C_2H_5-COOH, ... n-C_xH_{2x+1}-COOH ?

Comment peut-on justifier que HA_1 et HA_2 aient le même pK_a ?

β) Comment peut-on justifier que HA_1 et HA_2 aient des valeurs aussi différentes de D, pour le même système de solvants ?

b) Tracer sur un même graphe les courbes ρ_1 et ρ_2 en fonction du pH.

c) Vers quel pH doit-on se placer pour que la séparation de HA_1 et HA_2 soit la plus satisfaisante possible, en pratique ? Justifier (on pourra examiner ce qui se passe à $pH<<[pH_0]_1$ et pour $pH>>[pH_0]_2$).
Calculer l'efficacité de la séparation, lorsqu'elle est faite à un pH ainsi déterminé.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو
Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5575 - Wadifa Info - page 5/6

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me