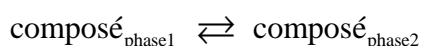


Coefficient de partage

En chimie organique, la synthèse d'un composé se fait en plusieurs étapes : la réaction proprement dite (utilisant par exemple un montage à reflux quand la réaction doit être activée thermiquement), les extractions et lavages (permettant d'extraire plus ou moins efficacement le produit voulu du milieu réactionnel) et enfin l'isolement et la purification du produit obtenu. Les différentes analyses réalisées ensuite sur ce produit pourront attester de sa pureté (CCM, IR pour une analyse plus rapide, mais plutôt qualitative et CPG, CLHP et spectrométrie de masse pour une analyse quantitative).

Nous allons nous intéresser ici aux phases d'extraction et de lavage : en effet, dans tous les protocoles de synthèse (que ce soient des protocoles issus de publications de recherches ou plus modestement des protocoles à but pédagogique), il est toujours précisé de procéder à plusieurs extractions avec des petits volumes de solvant plutôt qu'à une seule extraction avec un gros volume (par exemple : extraction d'un composé organique par 3×10 mL de dichlorométhane plutôt que par une fois 30 mL). Ceci se justifie par la notion de **coefficient de partage** d'un composé entre deux phases.

Lorsque l'on ajoute un composé dans un milieu comprenant deux phases liquides non miscibles en contact, celui-ci va se répartir dans ces deux phases dans des proportions bien définies dépendantes de son coefficient de partage **K** entre ces deux phases. Ce coefficient est une constante thermodynamique d'équilibre définie à une température T et à un pH donné, relative à l'équilibre suivant :



$$\text{On a alors : } K = K_{(T)}^0 = \frac{[\text{concentration dans la phase 2}]}{[\text{concentration dans la phase 1}]}$$

Bien entendu, la valeur de K dépend des deux phases en présence, et plus particulièrement des différentes **interactions** que peut créer le composé étudié avec chacune des deux phases (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène...).

Nous allons illustrer comment justifier l'efficacité des extractions multiples en utilisant le coefficient de partage sur un exemple simple : l'extraction de l'ion benzoate par une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium.

Dans un premier temps, nous dissolvons 2 g d'acide benzoïque dans 50 mL d'acétate d'éthyle, et nous nous proposons de récupérer l'acide benzoïque sous forme d'ion benzoate à l'aide d'une solution basique. Nous allons calculer le rendement d'extraction dans le cas d'une extraction simple avec 30 mL d'hydrogénocarbonate et le comparer à celui obtenu dans le cas d'une extraction multiple utilisant 3x10 mL de cette même solution, soit pour un volume total équivalent.

Données utiles : $M(\text{acide benzoïque}) = 122,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les valeurs de coefficients de partage sont assez difficiles à trouver¹ car il paraît délicat de tabuler pour un composé le coefficient de partage entre deux solvants, vu la multitude de possibilités. Certaines expériences permettent néanmoins de le déterminer à l'aide de dosages utilisant des méthodes chimiques ou physiques (détermination du coefficient de partage du diiode entre l'eau et l'heptane par spectrophotométrie d'absorption moléculaire par exemple). Pour le calcul, l'ion benzoate étant beaucoup plus soluble dans la phase aqueuse que dans la phase organique, nous prendrons comme valeur *fictive* (pour une température de 25°C et un pH = 8 pour la phase aqueuse):

$$K = \frac{[\text{ion benzoate}]_{\text{acétate d'éthyle}}}{[\text{ion benzoate}]_{\text{solution aqueuse d'hydrogénocarbonate}}} = 0,02 = \frac{1}{50}$$

¹ C'est le logP relatif au partage entre l'octanol et l'eau ($P = \frac{C_{\text{octanol}}}{C_{\text{eau}}}$) que l'on retrouve tabulé dans les

Handbook. Il est également possible de calculer le logP de molécules organiques par simulation, de façon assez fiable, avec le module ACD/LogP Freeware du logiciel CHEMSKETCH de chez ACDLABS (<http://www.acdlabs.com/>).

La quantité de matière d'acide benzoïque initialement introduite est :

$$n_i = \frac{m_{\text{ac.benz.}}}{M_{\text{ac.benz.}}} = \frac{2}{122,12} = 16,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Nous allons considérer que tout l'acide benzoïque est transformé en ions benzoate dès la première extraction, donc que la quantité de matière d'ions benzoate est égale à celle d'acide benzoïque initialement introduite. De plus, à tout moment de l'extraction, on a : $n_{\text{aq}} + n_{\text{org}} = n_i$ avec n_{aq} la quantité de matière d'ions benzoate dans la phase aqueuse et n_{org} la quantité de matière d'ions benzoate dans la phase organique.

Extraction en une fois avec 30 mL :

On a :

$$[\text{ion benzoate}]_{\text{solution aqueuse d'hydrogénocarbonate}} = \frac{1}{K} \cdot [\text{ion benzoate}]_{\text{acétate d'éthyle}}$$

$$[\text{ion benzoate}]_{\text{solution aqueuse d'hydrogénocarbonate}} = 50 \cdot [\text{ion benzoate}]_{\text{acétate d'éthyle}}$$

$$\frac{n_{\text{aq}}}{V_{\text{aq}}} = 50 \cdot \frac{n_{\text{org}}}{V_{\text{org}}} = 50 \cdot \frac{(n_i - n_{\text{aq}})}{V_{\text{org}}}$$

$$n_{\text{aq}} \cdot \left(\frac{1}{V_{\text{aq}}} + \frac{50}{V_{\text{org}}} \right) = 50 \cdot \frac{n_i}{V_{\text{org}}}$$

$$n_{\text{aq}} = 50 \cdot \frac{n_i}{V_{\text{org}}} \cdot \left(\frac{1}{V_{\text{aq}}} + \frac{50}{V_{\text{org}}} \right)^{-1} = 50 \cdot \frac{16,38 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{30 \cdot 10^{-3}} + \frac{50}{50 \cdot 10^{-3}} \right)^{-1} = 15,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On récupère donc, lors d'une extraction avec 30 mL de solvant, 15,85 mmol sur les 16,38 mmol initiales, soit un rendement d'extraction de 96,76%.

Extraction en trois fois 10 mL :

Pour la première extraction, on utilise la relation trouvée ci-dessus :

$$n_{\text{aq.}} = 50 \cdot \frac{n_i}{V_{\text{org}}} \cdot \left(\frac{1}{V_{\text{aq}}} + \frac{50}{V_{\text{org}}} \right)^{-1} = 50 \cdot \frac{16,38 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{10 \cdot 10^{-3}} + \frac{50}{50 \cdot 10^{-3}} \right)^{-1} = 14,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On récupère donc 14,89 mmol avec 10 mL, contre 15,85 avec 30 mL. Il est intéressant de remarquer que l'extraction avec trois fois moins de solvant ne donne pas un rendement d'extraction trois fois plus faible.

Pour la seconde extraction, il faut maintenant calculer la quantité de matière d'ions benzoate restant dans la phase organique :

$$n_i' = n_i - n_{\text{extrait1}} = 16,38 \cdot 10^{-3} - 14,89 \cdot 10^{-3} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le calcul devient alors, pour la seconde extraction :

$$n_{\text{aq.}} = 50 \cdot \frac{n_i'}{V_{\text{org}}} \cdot \left(\frac{1}{V_{\text{aq}}} + \frac{50}{V_{\text{org}}} \right)^{-1} = 50 \cdot \frac{1,49 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{10 \cdot 10^{-3}} + \frac{50}{50 \cdot 10^{-3}} \right)^{-1} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On récupère cette fois 1,35 mmol sur les 1,49 mmol restantes. En deux extractions de 10 mL, on a récupéré $14,89 + 1,35 = 16,24$ mmol d'ions benzoate, soit plus qu'en une extraction utilisant 30 mL!

On procède de la même manière pour la dernière extraction :

$$\text{Il reste } n_i'' = n_i' - n_{\text{extrait2}} = 1,49 \cdot 10^{-3} - 1,35 \cdot 10^{-3} = 0,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le calcul devient alors, pour la troisième extraction :

$$n_{\text{aq.}} = 50 \cdot \frac{n_i}{V_{\text{org}}} \cdot \left(\frac{1}{V_{\text{aq}}} + \frac{50}{V_{\text{org}}} \right)^{-1} = 50 \cdot \frac{0,14 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{10 \cdot 10^{-3}} + \frac{50}{50 \cdot 10^{-3}} \right)^{-1} = 0,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On récupère cette fois 0,13 mmol sur les 0,14 restantes.

Bilan : Après trois extractions avec 10 mL de solvant, on a récupéré au total $14,89 + 1,35 + 0,13 = 16,37$ mmol d'ions benzoate, sur un total de 16,38 mmol, soit un rendement global d'extraction de **99,94 %**, contre **96,76%** avec la première méthode. Pour une quantité de solvant d'extraction donnée, il apparaît donc plus intéressant de procéder à des extractions multiples.

Ceci est d'autant plus vrai que la valeur du coefficient de partage est proche de 1, comme le montre le tableau suivant :

K	$\frac{1}{50} = 0,02$		$\frac{1}{20} = 0,05$		$\frac{1}{10} = 0,01$		1	
	1x30	3x10	1x30	3x10	1x30	3x10	1x30	3x10
Nombre d'extractions								
Nombre de mmol récupérées par extraction	15,85	14,89 1,35 0,13	6,34	5,96 3,79 2,41	3,17	2,98 2,44 1,99	0,32	0,30 0,29 0,29
Rendement total (%)	96,76	99,94	38,71	74,24	19,35	45,24	1,95	5,37

Cette notion de coefficient de partage, assez simple à concevoir, peut donc permettre aux étudiants de mieux comprendre la nécessité des extractions multiples utilisées tout au long du parcours scolaire ou lors des différents stages effectués en laboratoire.