



UNIVERSITÉ DE  
SHERBROOKE

## TECHNIQUE: Extraction liquide-liquide

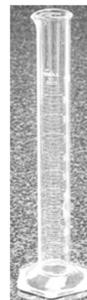
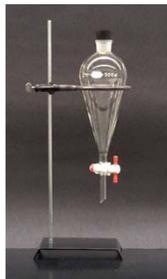
### Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une méthode de purification basée sur la **différence de solubilité** d'un soluté dans **deux phases non miscibles**.

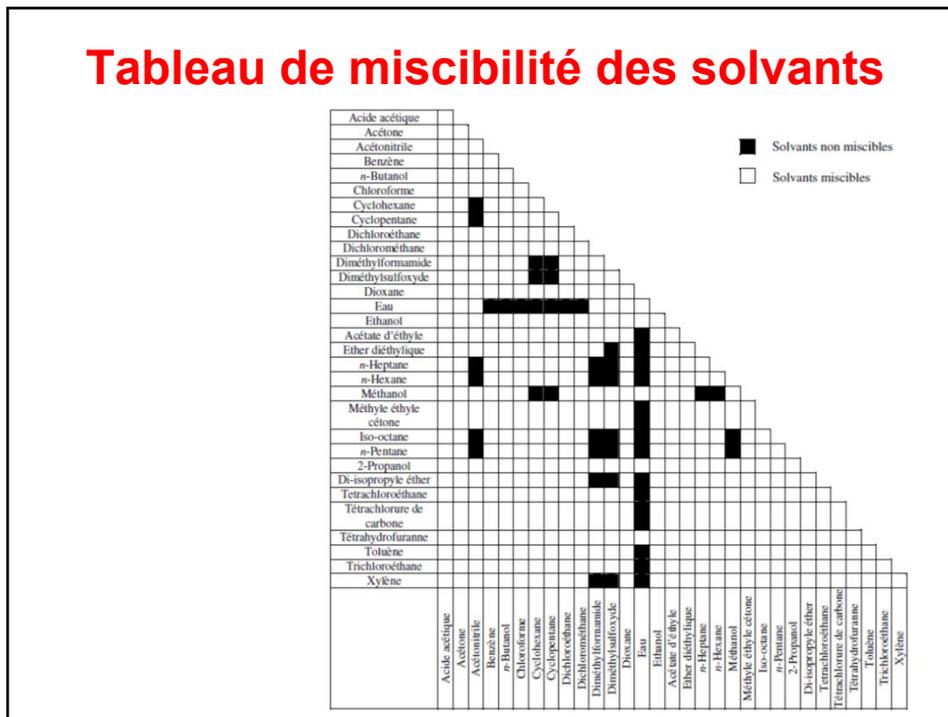
En chimie organique, on utilise habituellement une **phase aqueuse** et une **phase organique**.

#### Matériel utilisé:

- Ampoule à décanter
- Bouchon
- Support à ampoule
- Entonnoir
- Cylindre gradué
- Erlenmeyers



## Tableau de miscibilité des solvants



## Solvants organiques de choix

Solvants	T <sub>éb.</sub> en °C	densité	Avantages	Inconvénients
→ Acétate d'éthyle	77	0.90	Bon pouvoir de solubilisation	Inflammable, modérément difficile à éliminer
Cyclohexane	81	0.78	Peu toxique	Facilement inflammable
Dichloro-1,2-éthane	83	1.26	Peu inflammable	Modérément toxique, vapeurs irritantes
→ Dichlorométhane	40	1.34	Facile à éliminer	Forme des émulsions, nocif
→ Éther éthylique	35	0.71	Facile à éliminer	Très inflammable
Hexane	69	0.66	Facile à éliminer	Très inflammable
Pentane	36	0.63	Facile à éliminer	Très inflammable
Toluène	111	0.87	Peu toxique	Inflammable
Trichloroéthylène	87	1.46	Ininflammable	Modérément toxique

Tableau en page 49 de votre plan de cours

Notez bien la **densité** des différents solvants. Cela vous permettra de savoir si la phase organique se retrouve **au-dessus** ou **en-dessous** de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter.

## Solvants organiques

Voici deux **trucs** si l'on ne sait pas si la phase organique se trouve en-haut ou en-bas dans l'ampoule à décanter:

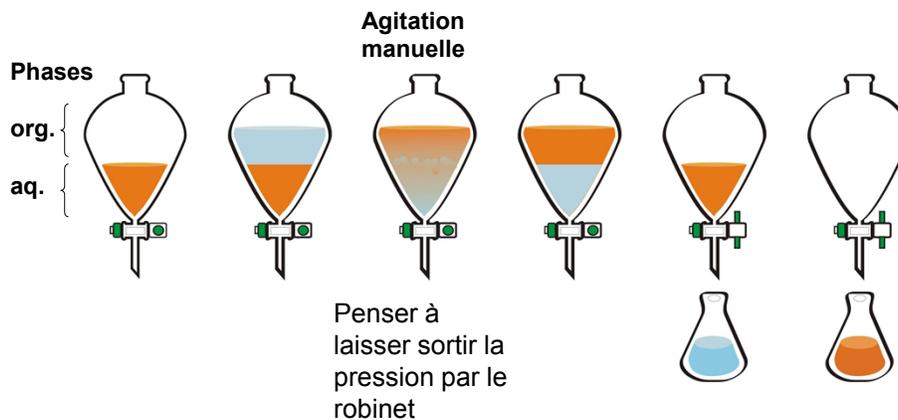
- Ajouter quelques gouttes d'eau et regarder dans quelle phase elles se mélangent.
- Prélever un peu de liquide de la phase supérieure avec un capillaire et la déposer sur une plaque CCM. S'il s'agit d'un solvant organique, la goutte va sécher rapidement.



5

## Principe de l'extraction

L'extraction consiste à faire passer un produit d'un solvant dont il est difficile à séparer (eau) à un autre solvant dont il sera facilement isolable (solvant organique).



6

## Problèmes rencontrés

### 1) Formation d'une émulsion →

#### Solutions:

- Patienter
- Ajouter du sel (NaCl)
- Filtrer
- Centrifuger
- Ajouter quelques gouttes de solvant polaire (MeOH, EtOH, acétone)



### 2) Produits d'interface

#### Solutions:

- Les prélever dans la phase organique (extraction)
- Les éliminer dans la phase aqueuse (lavage)

7

## Extraction d'un produit organique

L'extraction est d'autant plus efficace que la substance à extraire est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans son solvant original.

→ Les **produits organiques neutres** sont beaucoup plus solubles dans les solvants organiques que dans l'eau. Mais ils peuvent être un peu ou beaucoup solubles dans l'eau.

→ Les **sels inorganiques et les composés organiques chargés** sont plus solubles dans l'eau que dans les solvants organiques, d'où l'intérêt de connaître le pKa des produits et le pH des solutions.

8

## Coefficient de partage

La solubilité d'un corps pur dans un solvant est fonction de sa **polarité**.

Deux composés de polarité proche sont solubles entre eux, alors qu'un composé non polaire est insoluble dans un solvant polaire (et vice versa). Lors de la mise en présence d'un composé et de deux liquides non miscibles, il s'établit un équilibre caractérisé par le rapport des concentrations du soluté dans chacune des deux phases. Cet équilibre est fixe pour des conditions thermodynamiques fixes.

Soit un produit A qu'on veut extraire d'une phase aqueuse:

Coefficient de partage

$$K = \frac{C_{org}^A}{C_{H_2O}^A}$$

9

## Coefficient de partage

Soit:  $m_0$  la masse initiale du composé A dans l'eau  
 $m_1$  la masse restante du composé A dans l'eau après une extraction  
 $m$  la masse du composé extraite par le solvant

$$K = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{m}{V_{org}} \times \frac{V_{aq}}{m_1}$$

Puisque  $m_1 = m_0 - m$ :

$$K = \frac{(m_0 - m)V_{aq}}{m_1 V_{org}} \quad m_1 = \frac{m_0 V_{aq}}{K V_{org} + V_{aq}}$$

Si l'on effectue une deuxième extraction avec le même volume de solvant:

$$m_2 = \frac{m_1 V_{aq}}{K V_{org} + V_{aq}} = m_0 \left( \frac{V_{aq}}{K V_{org} + V_{aq}} \right)^2$$

10

## Coefficient de partage

On obtient la formule suivante avec  $n$  extractions:

$$m_n = m_0 \left( \frac{V_{aq}}{K V_{org} + V_{aq}} \right)^n$$

Soit 100 g d'un composé dans l'eau (50 mL), avec un coefficient de partage de 1. Comparons:

- 4 extractions de 50 mL:  $m_4 = 100 \times (50 / 100)^4 = \mathbf{6.25 \text{ g}}$
- 2 extractions de 100 mL:  $m_2 = 100 \times (50 / 150)^2 = \mathbf{11.11 \text{ g}}$

Il reste plus de produit dans la phase aqueuse après deux extractions avec 100 mL de solvant, qu'après quatre extractions avec 50 mL.

**Il vaut mieux faire 4 extractions avec 50 mL que deux extractions avec 100 mL!**

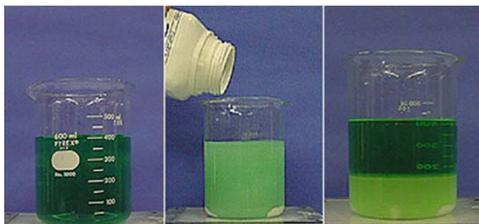
11

## Pour améliorer l'extraction

On ne connaît habituellement pas le coefficient de partage de notre produit.

On utilise souvent le même volume de solvant que celui de la phase aqueuse. On effectue normalement 2-3 extractions de la phase aqueuse. On peut vérifier par CCM qu'il ne reste plus de produit dans la phase aqueuse.

On peut modifier le coefficient de partage du produit en ajoutant un peu de saumure (solution aqueuse saturée en NaCl) dans la phase aqueuse. On appelle ce phénomène le **relargage** (« *salting-out* »).



12

## Lavage et séchage

Il peut être nécessaire de **laver les phases organiques combinées** pour ajuster le pH ou enlever un solvant polaire de haut point d'ébullition (DMF ou DMSO avec de l'eau) ou enlever les traces d'eau (avec une solution aqueuse saturée en NaCl = saumure). Attention, ce n'est pas du relargage !!!!

On finit toujours par **sécher ces phases organiques** pour enlever toute trace d'eau. On utilise pour cela un sel possédant une forte affinité pour l'eau. On en met assez pour que le solide reste sous forme de légère suspension à l'agitation.

C'est le moment parfait pour prendre une **CCM** de notre produit brut.

13

## Sels asséchants

Nom	Formule de l'hydrate prépondérant	Efficacité	Vitesse	Capacité	Domaine d'utilisation
Sulfate de Magnésium	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	++	+++	+++	Général (sauf amines)
Sulfate de Sodium	$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$	+	++	+++	Général
Chlorure de Calcium	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	+++	+++	+	Hydrocarbures, Halogénures
Sulfate de Calcium	$CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$	+++	+++	+	Général
Carbonate de Sodium	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	++	++	++	Amines, Esters, Amides, Cétones, Alcools
Carbonate de Potassium	$K_2CO_3 \cdot 1/2 H_2O$	++	++	++	Amines, Esters, Amides, Cétones, Alcools

Tableau en page 49 de votre plan de cours

14

## Filtration et évaporation

Pour enlever le sel desséchant, la solution est filtrée à travers un **entonnoir + papier filtre**, directement dans un **ballon taré**. Le ballon ne doit pas être rempli plus que les 2/3.

Pour récupérer notre produit brut, il ne reste plus qu'à évaporer le solvant.

Cela se fait à l'**évaporateur rotatif**, aussi appelé **rotavap**.



15

## Cahier de laboratoire

Indiquez dans votre cahier:

- les solvants d'extraction utilisés, avec les volumes
- les solutions de lavage utilisées, avec les volumes
- le sel asséchant utilisé
- tout changement de couleur que vous avez pu observer
- la CCM de votre produit brut.

16