

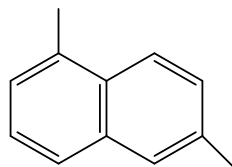
**Solution de l'examen : Techniques de purification, année 2017/2018**
**Epreuve Écrite**

Durée : 1h 30

Date : 17/01/2018

**Extraction des ampholytes**

Soit une solution aqueuse de l'acide 5-amino-2-naphthoïque, on procède à une extraction liquide-liquide de cet acide en utilisant le n-octanol comme solvant extractif. Sachant que l'acide 5-amino-2-naphthoïque se comporte en solution aqueuse comme un ampholyte qu'en symbolisé par AH.



1. Calculer, selon la méthode de Rekker, le coefficient de partage K à partir de constante fragmentale de benzène.
2. Déterminer l'intervalle de pH qui correspond à un rendement d'extraction maximal.
3. Donner la relation de taux de partage  $K_D$  en fonction de pH,  $pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$ ,  $K_z$  et K.
4. Calculer le taux de partage à pH = 6.4, que représente la valeur obtenue.
5. Représenter la variation de taux de partage en fonction de pH.

Données :

 Constantes fragmentales :  $f_{C_6H_5} = 1.902$ ,  $f_N = -0.979$ ,  $f_O = -0.450$ 

 Facteur de correction :  $C_M = 0.219$ 

 Constantes d'acidités :  $pKa(AH_2^+ / AH) = 4.3$ ,  $pKa(AH / A^-) = 8.5$ 

 Constante de formation du zwitterion :  $K_z = 0$ 

Bon courage

Pr. Touhami Lanez

**1. Calcul de coefficient de partage K à partir de constante fragmentale de benzène.**

 La valeur de  $\log K$  peut être exprimée, selon Rekker, par la relation suivante :

$$\log K = \sum_{i=1}^n a_i \times f_i + \sum_{i=1}^m k_i \times C_M$$

où  $f_i$  est la constante fragmentale, et  $a_i$  son nombre,  $C_M$  est le facteur de correction, et  $k_i$  la fréquence des  $C_M$

Si on fait le calcul à partir de constante fragmentale de benzène, on ajoute 1CM par sommet commun de deux cycles.

$$\log K = 2 \times f_{C_6H_5} + f_N + 2 \times f_O + C_M \quad 4$$

$$\log K = 2(1.902) + (-0.979) + 2(-0.450) + 0.219 = 2.144$$

$$K = 139.31 \quad 2$$

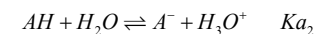
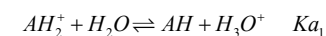
**2. L'intervalle de pH qui correspond à un rendement d'extraction maximal.**

Le rendement d'extraction est maximal dans l'intervalle suivant :

$$pH \in [pKa_1 - pKa_2] \text{ soit } pH \in [4.3 - 8.5] \quad 4$$

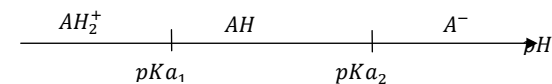
**3. Relation de taux de partage  $K_D$  en fonction de pH,  $pKa_1$ ,  $pKa_2$ ,  $K_z$  et K.**

Les équilibres possibles pour l'ampholyte AH sont :


 $Ka_1$ ,  $Ka_2$  et  $K_z$  sont données par les deux relations suivantes,

$$Ka_1 = \frac{[AH][H_3O^+]}{[AH_2^+]} \quad Ka_2 = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad K_z = \frac{[AH_2^+]}{[AH]}$$

Le diagramme de répartition d'espèces prédominantes est



Dans la phase aqueuse l'ampholyte existe sous les formes suivantes :

$$\sum [AH]_e = [AH]_e + [AH^+]_e + [AH_2^+]_e + [A^-]_e$$

Introduisant les constantes  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  et  $K_z$  on obtient,

$$\sum [AH]_e = [AH]_e \left( 1 + K_z + \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} \right)$$

Le taux de partage s'écrit

$$K_D = \frac{[AH]_s}{\sum [AH]_e} = \frac{[AH]_s}{[AH]_e \left( 1 + K_z + \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} \right)}$$

Introduisant le coefficient de partage, on obtient :

$$K_D = \frac{K}{1 + K_z + \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]}}$$

Ou encore,

$$K_D = \frac{K}{1 + K_z + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{pH - pK_{a2}}}$$

#### 4. Calcul de taux de partage à pH = 6.4

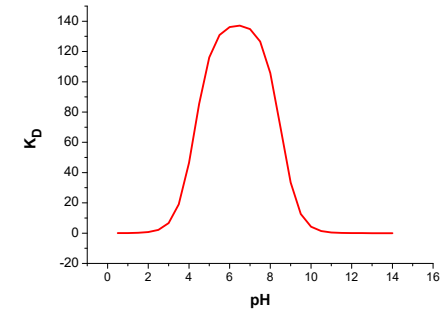
Replaçant les constantes  $pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$ ,  $K_z$  et  $K$  par leurs valeurs dans la relation de  $K_D$ , on obtient :

$$K_D = \frac{139.31}{1 + 10^{4.3 - 6.4} + 10^{6.4 - 8.5}} = 137.13$$

Cette valeur représente une valeur maximale de taux de partage.

#### 5. Variation de taux de partage en fonction de pH

pH	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6
$K_D$	0.022	0.070	0.22	0.69	2.17	6.65	19.05	46.51	85.42	116.11	130.92	136.16
pH	6.5	7	7.5	8	8.5	9	9.5	10	10.5	11	11.5	12
$K_D$	137.07	134.78	126.57	105.82	69.65	33.47	12.66	4.27	1.38	0.44	0.14	0.04



4