

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'étude de l'effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par une variation de la force ionique de 1 à 0.1 en différents milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate. Les coefficients d'activité et la constante d'interaction ont été calculés, ce qui a permis d'interpréter les résultats issus pour le milieu sulfate précisément.

III-1-PARTIE EXPERIMENTALE

III-1-1-Produits et solutions

- La première solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique et cette solution a été préparée cinq fois selon les quantités de (Na_2SO_4) ajouté qui sont calculées suivant les forces ioniques 1, 1/2, 1/4, 1/8 et 1/10.
 - La deuxième solution de cuivre a été préparée à partir de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et nitrate de sodium (NaNO_3) (Fluka) utilisé comme milieu ionique et cette solution a été préparée cinq fois selon les quantités de (NaNO_3) ajouté qui sont calculées suivant les forces ioniques 1, 1/2, 1/4, 1/8 et 1/10.
 - La troisième solution de cuivre a été préparée à partir de perchlorate de cuivre ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et perchlorate de sodium (NaClO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique et cette solution a été préparée cinq fois selon les quantités de (NaClO_4) ajouté qui sont calculée suivant les forces ioniques 1, 1/2, 1/4, 1/8 et 1/10.
- Les mêmes produits que ceux cités dans le chapitre II ont été utilisés.

III-1-2-Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type model PHS -3E.

III-1-3-Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25° C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration 1.57×10^{-3} M avec une concentration de (Na_2SO_4) calculé suivant les forces ioniques cités ci-dessus, à chaque fois a agité avec 30 ml de solvant organique contenant 0.02M de D2EHPA. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse

constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1 M de même milieu dans le système.

Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre(II) au pH considéré.

La concentration de cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le cuivre absorbe à une $\lambda_{\max}=810\text{nm}$.

- la même procédure a été réalisée pour les deux autres milieux aqueux nitrate et perchlorate.

III-2-DISCUSSION DES RESULTATS

III-2-1-Effet de la force ionique sur l'extraction du cuivre(II)

Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique (I) du milieu aqueux par la relation ci-dessous, une étude de l'effet de cette dernière s'impose afin d'évaluer son influence et donc celle de la concentration de l'anion sur l'extraction du métal [5].

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (35)$$

I : étant la force ionique du milieu aqueux.

Afin de déterminer l'effet de cette force ionique, nous avons effectués des extractions en faisant varier la concentration des ions sulfate, nitrate et perchlorate de la phase aqueuse.

Les figures 17, 18, 19 représentent les variations $\log D = f(\text{pH})$ obtenues lors de l'extraction du cuivre(II) à 25° C, contenus dans des milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate de force ionique 1, 1/2, 1/4, 1/8 et 1/10.

L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du cuivre (II) dépend de la force ionique des milieux aqueux dans le cas du sulfate (figure 17). Lorsque le milieu est nitrate, on constate que l'effet de la force ionique est nul (figure 18). Par contre si le milieu aqueux est perchlorate, on remarque que l'effet observé de la force ionique sur l'extraction du cuivre (II) est contraire que celui du milieu sulfate, c'est-à-dire quand la force ionique augmente l'extraction du cuivre (II) augmente (figure 19).

Figure 17: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans le milieu sulfate aux différentes forces ioniques ; [D2EHPA] = 0.02M

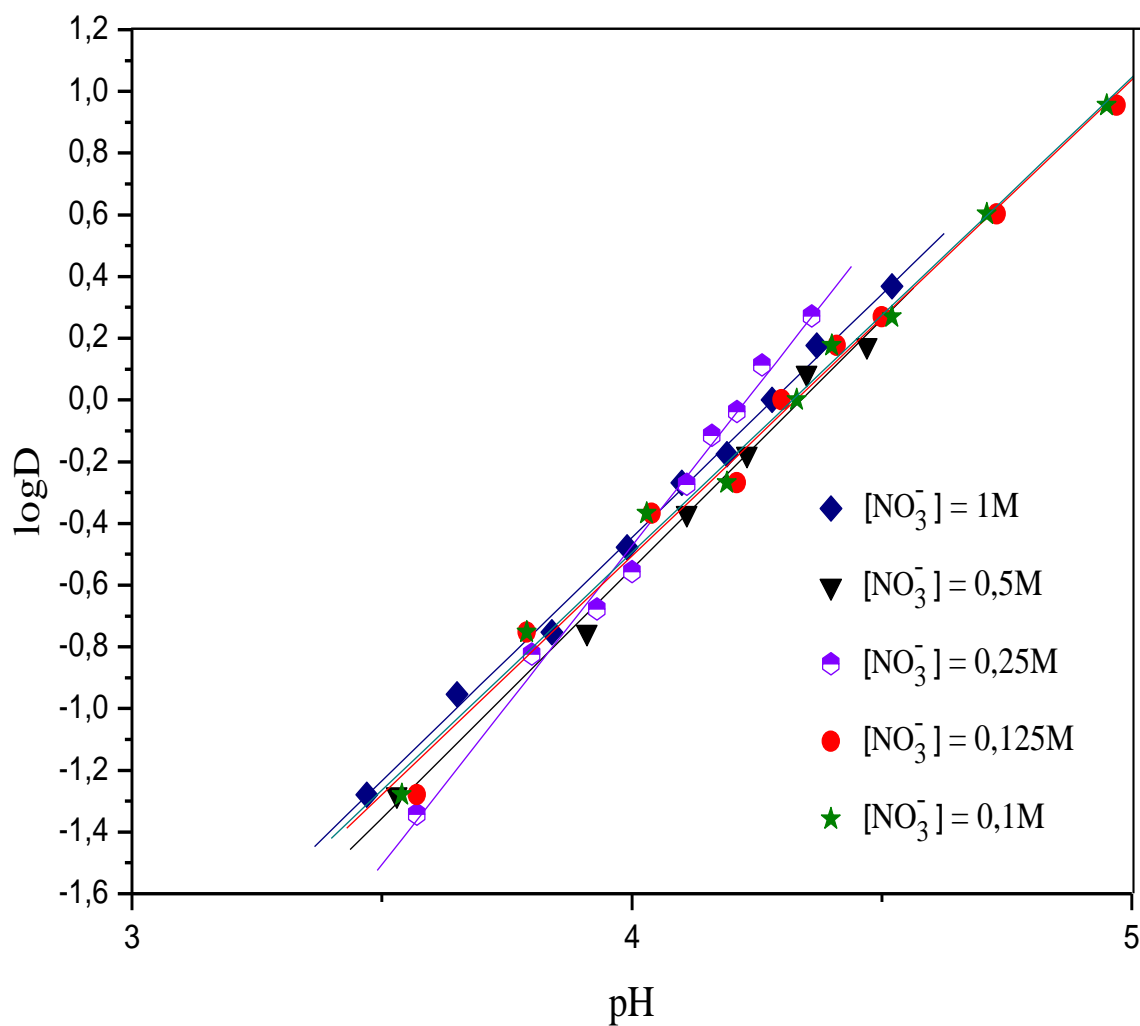


Figure 18: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans le milieu nitrate aux différentes forces ioniques ; $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$

Figure 19: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans le milieu perchlorate pour les différentes forces ioniques ; [D2EHPA] = 0.02M

Deux hypothèses peuvent être proposées pour interpréter ces résultats. La première tient compte des coefficients d'activité des espèces présentes, dans le calcul de K_{ex} et la seconde de la constante d'interaction de Cu^{2+} et les anions.

a- Calcul des coefficients d'activité

Soit l'équilibre d'extraction suivant :

La constante d'équilibre s'écrit:

On suppose qu'en phase organique, I_{org} ne varie pas, par conséquent le rapport $\frac{\gamma_{CuL_2.org}}{\gamma_{(HL)_2.org}^2}$ est indépendant de I de la phase aqueuse.

D'où l'on tire :

$$\log D = \log \frac{C_{u.org}}{C_{Cu}} = \log K + 2 \log [HL]_{org} + 2pH + \log \frac{\gamma_{(HL)_2.org}^2}{\gamma_{CuL_2.org}} + \log \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2} \quad (38)$$

À pH constant si $\log \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$ augmente, $\log D$ augmente.

- Le calcul des coefficients d'activités $\gamma_{Cu^{2+}}$ et $\gamma_{H^+}^2$ se fait par utilisation de la théorie de Debye et Hückel [103] :

$$-\log \gamma_A = \frac{0.5 Z_A^2 \sqrt{I}}{1 + 3.3 \alpha_A \sqrt{I}} \quad (39)$$

Avec :

Z_A : charge de A.

α_A : rayon de l'ion hydraté en nm.

I : force ionique.

Dans les tableaux 8, on résume les valeurs des coefficients d'activités γ_{H^+} , $\gamma_{Cu^{2+}}$ pour le milieu sulfate.

Tableau8 : valeurs des coefficients d'activités γ_{H^+} et $\gamma_{Cu^{2+}}$ dans le milieu sulfate.

I	γ_{H^+}	$\gamma_{Cu^{2+}}$	$\text{Log} \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$
1	0.7439	0.2067	-0.4277
1/2	0.7650	0.2506	-0.3683
1/4	0.7896	0.3072	-0.3074
1/8	0.8167	0.3765	-0.2484
1/10	0.83	0.4010	-0.2350

On remarque lorsque I passe de 1 à 0.1, $\log (\gamma_{Cu^{2+}} / \gamma_{H^+}^2)$ augmente, par conséquent log D augmente c'est-à-dire la diminution de la force ionique augmente l'extraction du cuivre (II).

b- Calcul de la constante d'interaction

La constante d'interaction est déterminée par la différence des constantes d'extraction du métal dans deux milieux aqueux différents dont l'un est non complexant. Pour calculer la constante d'interaction du cuivre(II) dans le milieu aqueux sulfate, on utilise les valeurs des constantes d'extraction du cuivre(II) dans les milieux aqueux sulfate et nitrate sont résumées dans le tableau 9 suivant :

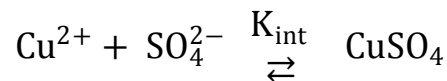
Tableau 9: log K Milieu sulfate 0.33M et Nitrate 1M.

Milieu	log K
SO ₄	-5.10
NO ₃	-3.36

La constante d'interaction du cuivre (II) dans le milieu sulfate est calculée par utilisation de l'équation suivante :

$$\log K_{\text{int}} = \log K (\text{SO}_4) - \log K (\text{NO}_3) = -5.10 - (-3.36) = -1.74$$

Donc l'équilibre:



$$\text{A pour constant } K_{\text{int}} = \frac{[\text{CuSO}_4]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 0.018$$

Si on passe de I = 1 à 0.1, la concentration en ions SO₄²⁻ diminue et par conséquent la concentration en ions Cu²⁺ libre augmente. Ceci est expliqué par la formation d'un complexe non extractible CuSO₄ dans la phase aqueuse en faible quantité.

Les hypothèses utilisées précédemment dans le calcul des coefficients d'activités et de la constante d'interaction ne peuvent pas être développés dans le milieu nitrate et perchlorate, ceci est à cause de non complexité de ces milieux.

Dans le cas où le milieu aqueux est perchlorate on a constaté que l'effet de la force ionique est contraire à celui du milieu sulfate, c'est à dire que l'extraction augmente avec la concentration de ClO_4^- , ce phénomène en plus de l'hypothèse de non complexité de ce milieu est probablement dû à la présence d'un équilibre d'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA en milieu perchlorate. L'équilibre supposé est celui d'une extraction par solvation c'est-à-dire la participation des anions perchlorate à la coordination de complexe extrait, ce résultat a été déjà signalé par M.A. Bayyari et coll qui trouvent que l'extraction du Thorium (VI) augmente avec l'augmentation de la force ionique c'est à dire les ions ClO_4^- participent à l'équilibre d'extraction du Th(VI).

Ces auteurs ont étudiés l'effet de la force ionique sur l'extraction du Th (VI) en milieu perchlorate par la didodecylphosphorique acide dans le toluène. Le complexe organométallique formé est $[\text{Th}(\text{X})_4(\text{HR}_2)_y]_{\text{org}}$ où $\text{X} = \text{ClO}_4$ et $Y = 1$ ou 2 pour les différentes forces ioniques ($I=1, I=2$ et $I=5$)[104].

III-2-2-Comparaisons entre les trois milieux aqueux :

La figure 20, représente les courbes d'extraction du cuivre (II) dans les trois milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate pour différentes forces ioniques.

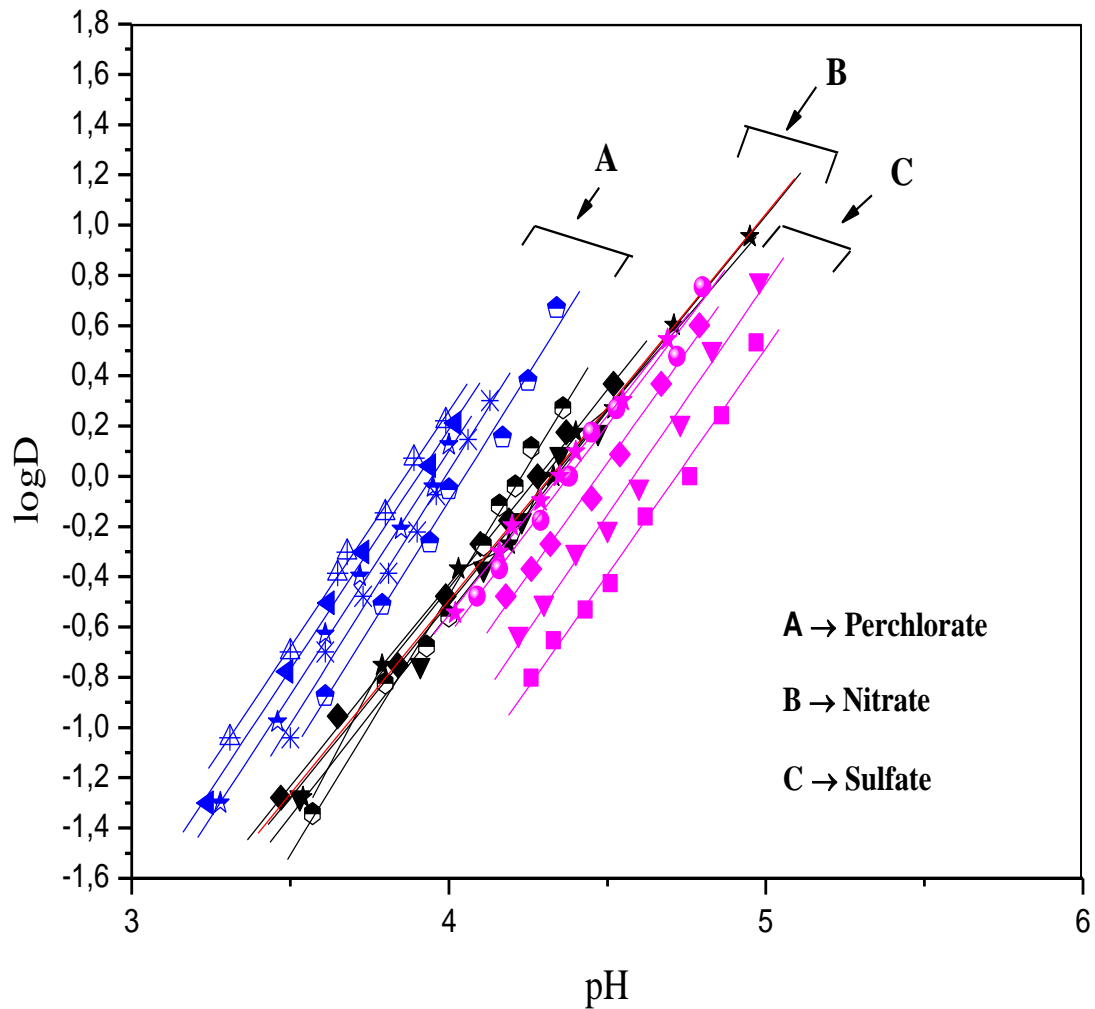


Figure 20: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans les trois milieux pour les différentes forces ioniques ; [D2EHPA] = 0.02M

Selon la nature du milieu aqueux, on remarque que l'extraction du cuivre(II) suit l'ordre croissant suivant :

Milieu perchlorate > milieu nitrate > milieu sulfate