

Après l'étude du comportement de la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline et la N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline dans les deux systèmes homogène et hétérogène, et à la lumière des résultats obtenus dans ce chapitre, nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du cuivre (II) par les mêmes extractants en milieu sulfate.

L'étude de l'extraction du Cu (II) par nos bases de Schiff à été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant.

Le but de cette étude vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction, ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction.

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisés la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant. Les pentes des droites obtenues, nous permettrons de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.

IV.1 PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1.1 Produits et solutions

- La solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) (Fluka)
- Le diluant organique : chloroforme, est pré-équilibré avec une solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium ($\text{Na}_2 \text{ SO}_4$) fournit par Fluka, utilisé comme milieu ionique.
- N-(2-hydroxybenzylidène) aniline (N2HBA) ($\text{C}_{13} \text{ H}_{11} \text{ O N}$) : $M_r = 197 \text{ g/mol}$.
- N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline (N2HBNA) ($\text{C}_{13} \text{ H}_{10} \text{ O}_3 \text{ N}_2$) : $M_r = 242 \text{ g/mol}$.
- Une solution aqueuse de soude.

IV.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 NAHITA 903.

IV.1.3 Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C , 25ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre (II) de concentration 100 ppm, sont agités avec 25ml de solvant organique de chloroforme contenant 0.01, 0.02 et 0.04 M de

L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1M de même force ionique unitaire 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 du cuivre dans la phase aqueuse avant et après l'extraction.

Le cuivre absorbe à une $\lambda_{\text{max}} = 810\text{nm}$.

IV.2 DISCUSSION DES RESULTATS

IV.2.1 Extraction du cuivre (II) par N-(2-hydroxybenzylidène) aniline

IV.2.1.1 Effet de pH :

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de cuivre (II), par la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline dans le chloroforme en milieu sulfate de force ionique égale à 1, a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$ à 25° C, pour divers concentrations en base de Schiff (figure 25).

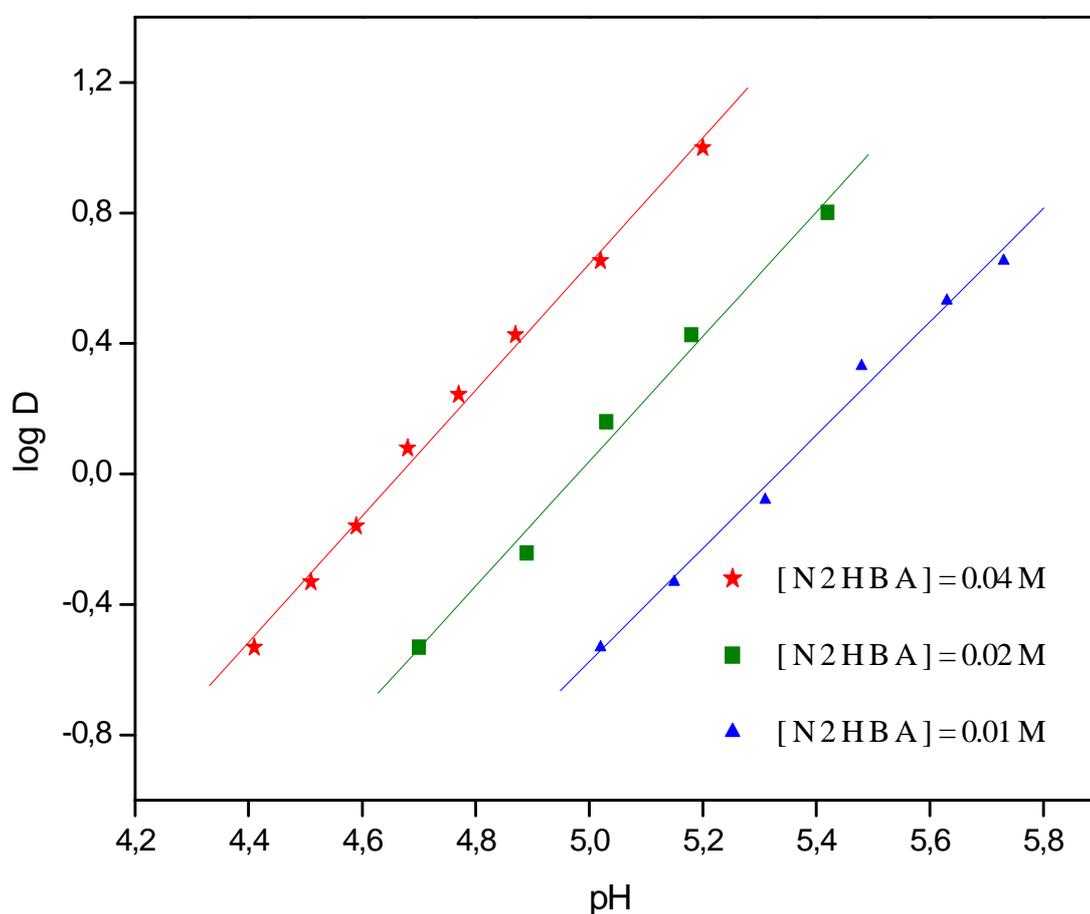


Figure 25 : Extraction du Cu^{+2} , milieu sulfate 0.33 M
par la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline dans le chloroforme.
Influence du pH

Les trois courbes obtenues sont des droites de pente 2, indiquant l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique, ceci confirme l'intervention de deux molécules d'extractants par le biais de leurs groupements phénolates dans la coordination du cuivre central.

IV.2.1.2 Effet de la concentration de l'extractant :

Pour étudier l'influence de la concentration en base de Schiff, nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $[\text{HL}]_{\text{org}}$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme.

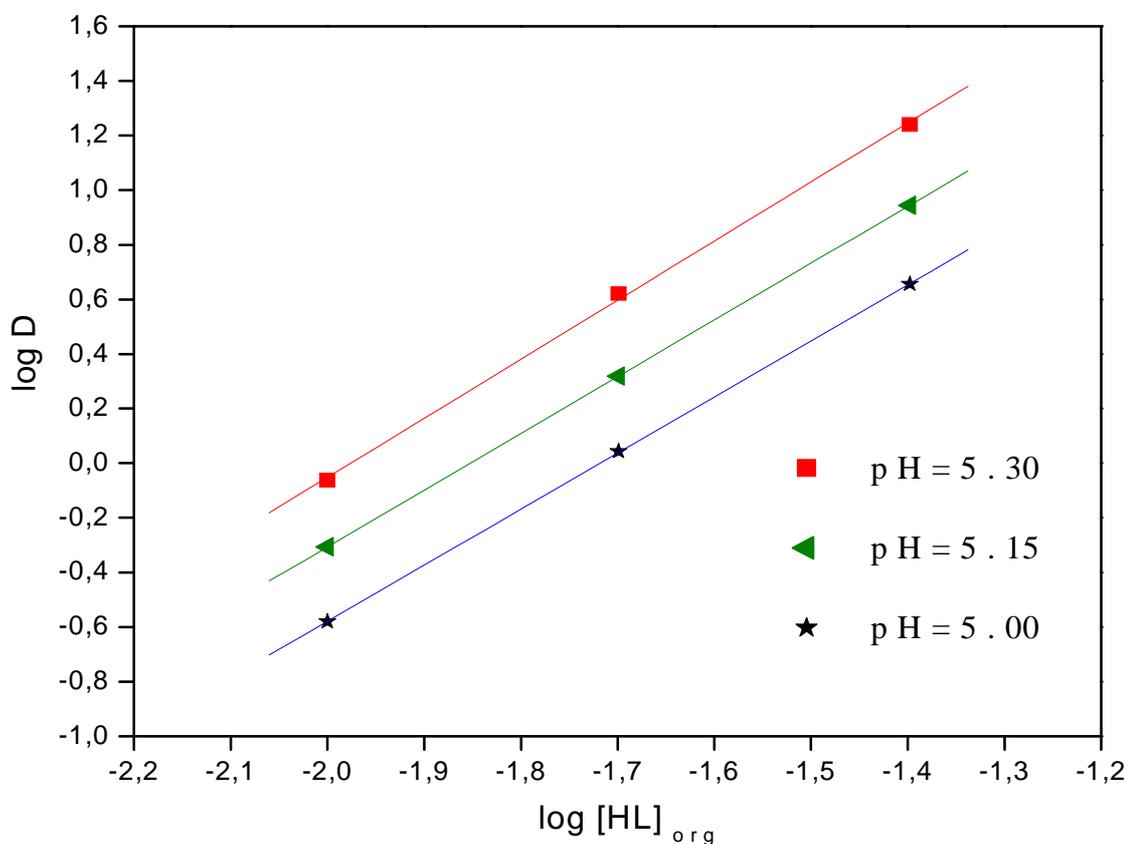


Figure 26 : Extraction du Cu^{2+} , milieu sulfate 0.33 M par la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline dans le chloroforme. Influence de la concentration en N2HBA

Sur la figure 26, nous représentons la variation de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à $pH = 5.00$, $pH = 5.15$ et à $pH = 5.3$ du cuivre (II), en milieu sulfate par la N-(2-hydroxybenzylidène)aniline dans le chloroforme. Les courbes obtenues s'avèrent des droites de pente 2,3 ce qui confirme la participation de deux molécules ou trois de l'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite conformément à l'équilibre majoritaire :



La constante d'extraction est établie en utilisant la relation suivante :

$$\log k = \log D - 2 pH - 2 \log [HL] \quad (30)$$

$$\log K_{ex} = -6.57$$

L'écriture d'un tel équilibre jointe aux résultats acquis de l'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cuivre (II), indiquent qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce organométallique constituée par un ion Cu(II) central entouré par deux molécules d'extractant ; qui présente d'une façon majoritaire par rapport à l'ion central de Cu(II) entouré par trois molécules. Ceci confirme pour le premier cas la participation de deux molécules d'extractants par le biais de leurs groupements phénolates dans la coordination du cuivre central et pour le deuxième cas la troisième molécule participe par le doublet libre de l'azote du groupement imine.

IV.2.2 L'extraction par N-(2-hydroxybenzylidène)-nitroaniline

Afin d'étudier l'effet de la position du substituant nitro en ortho, méta et para sur l'extraction du cuivre (II) par la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline. Pour chacune d'elles nous avons suivi l'évolution de $\log D$ en fonction du pH et en fonction de concentration de l'extractant en milieu sulfate dans le chloroforme.

IV.2.2.1 L'extraction par N-(2-hydroxybenzylidène)-2-nitroaniline

IV.2.2.1.1 Effet de pH

Nous avons représenté sur la figure 27, les courbes d'extraction $\log D = f(pH)$ à $25^\circ C$ du cuivre(II) à partir du milieu sulfate de force ionique = 1, pour diverses concentrations de N2HB2NA dans le chloroforme.

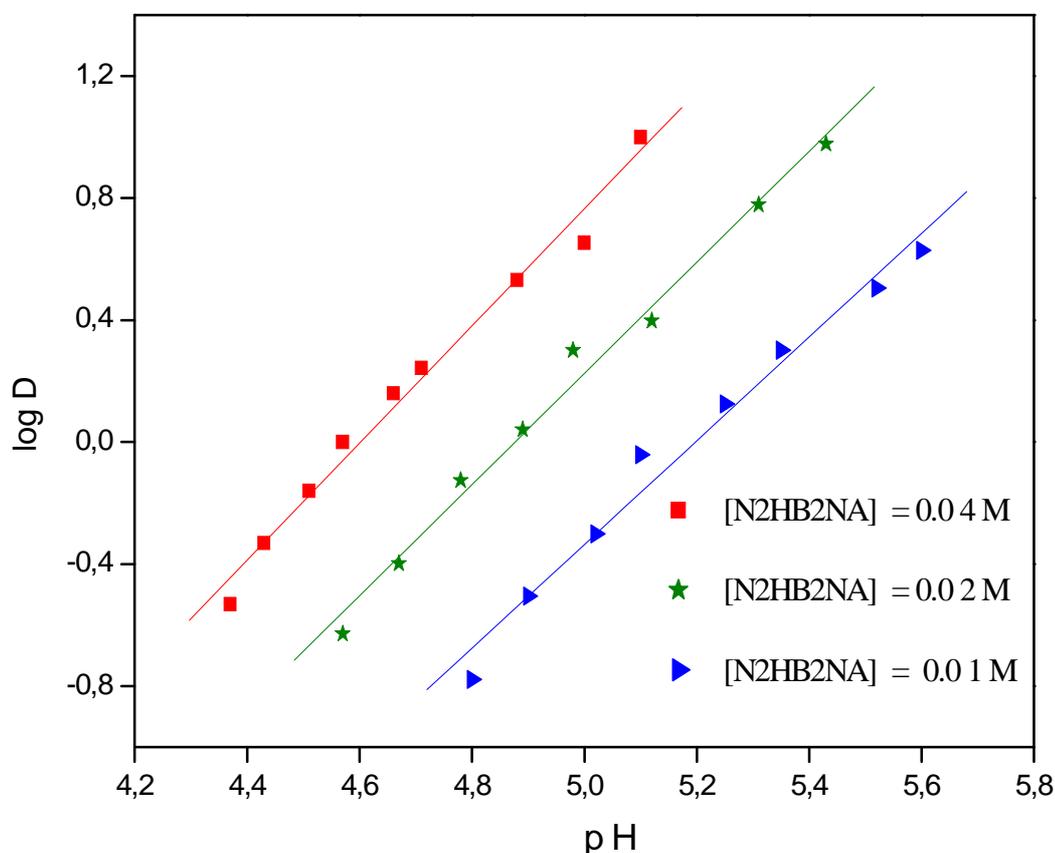


Figure 27: Extraction du Cu^{+2} , milieu sulfate 0.33 M
 par N2HB2NA dans le chloroforme.
 Influence de pH.

Les trois courbes obtenues sont des droites de pente 2, indiquant l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique, ceci confirme l'intervention de deux molécules d'extractants par le biais de leurs groupements phénolates dans la coordination du cuivre central.

IV.2.2.1.1 Effet de la concentration de l'extractant :

Pour étudier l'influence de la concentration en base de Schiff, nous avons suivi les variations de log D en fonction de $[\text{HL}]_{\text{org}}$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme.

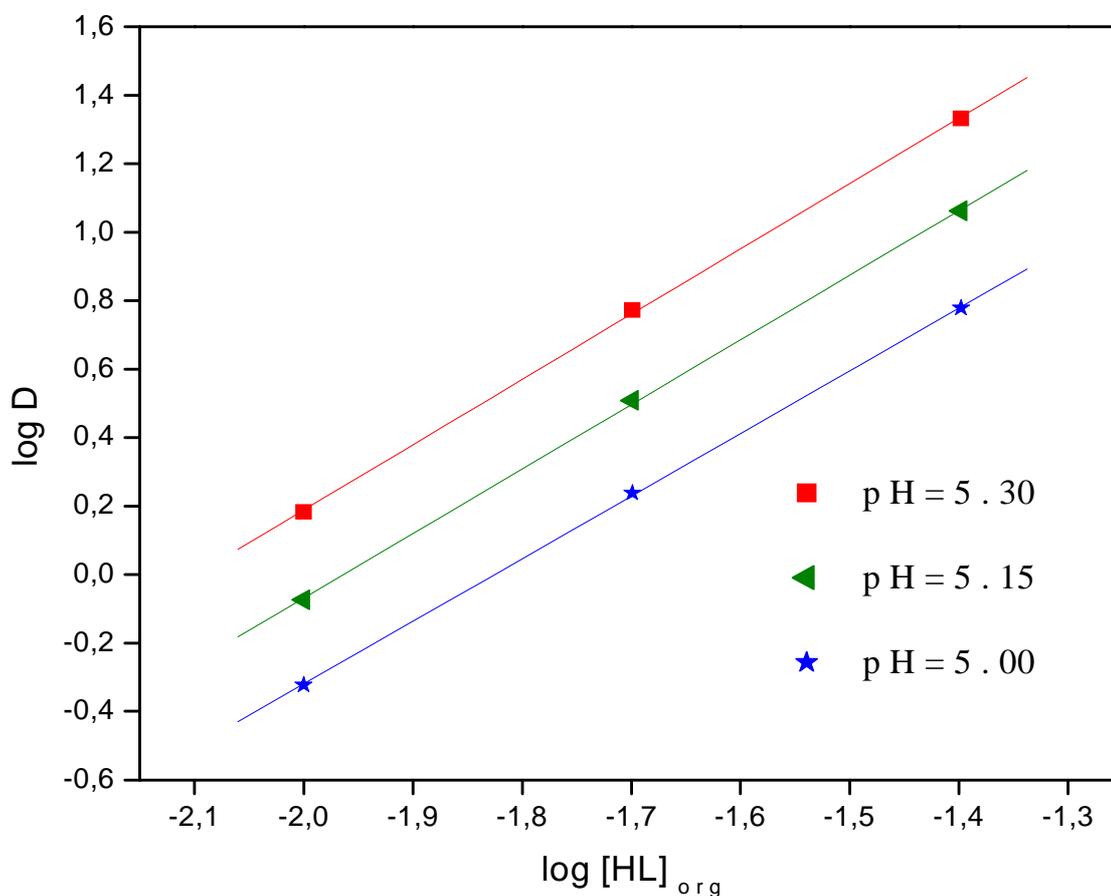


Figure 28 : Extraction du Cu^{2+} , milieu sulfate 0.33 M
par N2HB2NA dans le chloroforme.
Influence de la concentration en N2HB2NA.

Sur la figure 28, nous représentons la variation de $\log D = f(\log [\text{HL}]_{\text{org}})$ à $\text{pH} = 5.00$, $\text{pH} = 5.15$ et à $\text{pH} = 5.3$ du cuivre (II), les trois courbes obtenus sont des droites de pente voisines de 2. Ceci confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



La constante d'extraction est établie en utilisant la relation suivante :

$$\text{Log } k = \text{log } D - 2 \text{ pH} - 2 \text{ log } [\text{HL}]$$

$$\text{Log } K_{\text{ex}} = - 6.36$$

IV.2.2.2 L'extraction par N-(2-hydroxybenzylidène)-3-nitroaniline

IV.2.2.2.1 Effet de pH :

De même manière, on a réalisé $\text{log } D = f(\text{pH})$ à 25° C, pour divers concentration de N2HB3NA. Les résultats sont représentés dans la figure suivante :

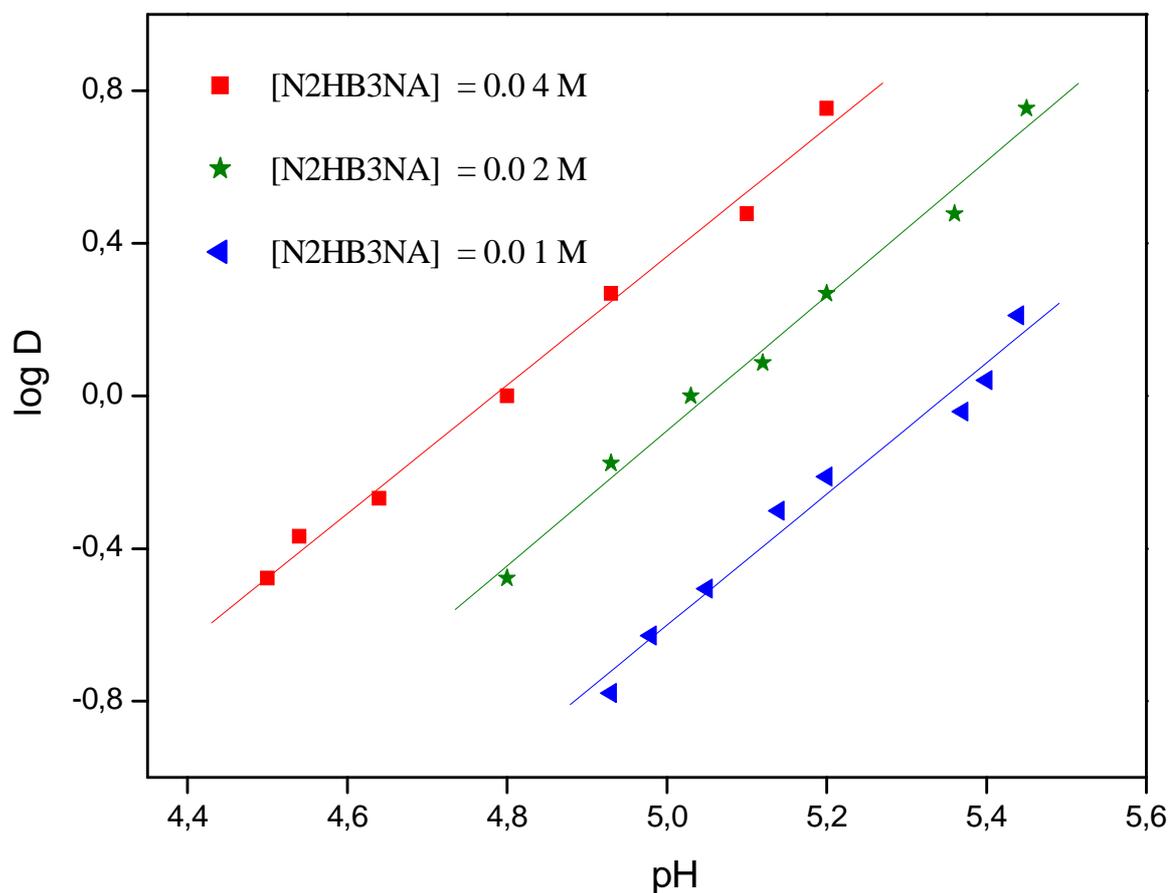


Figure 29: Extraction du Cu^{+2} , milieu sulfate 0.33 M
par N2HB3NA dans le chloroforme.
Influence de pH.

Les trois courbes obtenues sont des droites de pente 2, indiquant l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique, ceci confirme l'intervention de deux molécules d'extractants par le biais de leurs groupements phénolates dans la coordination du cuivre central

IV.2.2.2.2 Effet de la concentration de l'extractant :

On a réalisé les courbes $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à pH = 5,00, pH = 5,15, pH = 5,30 les résultats sont représentés dans la figure suivante :

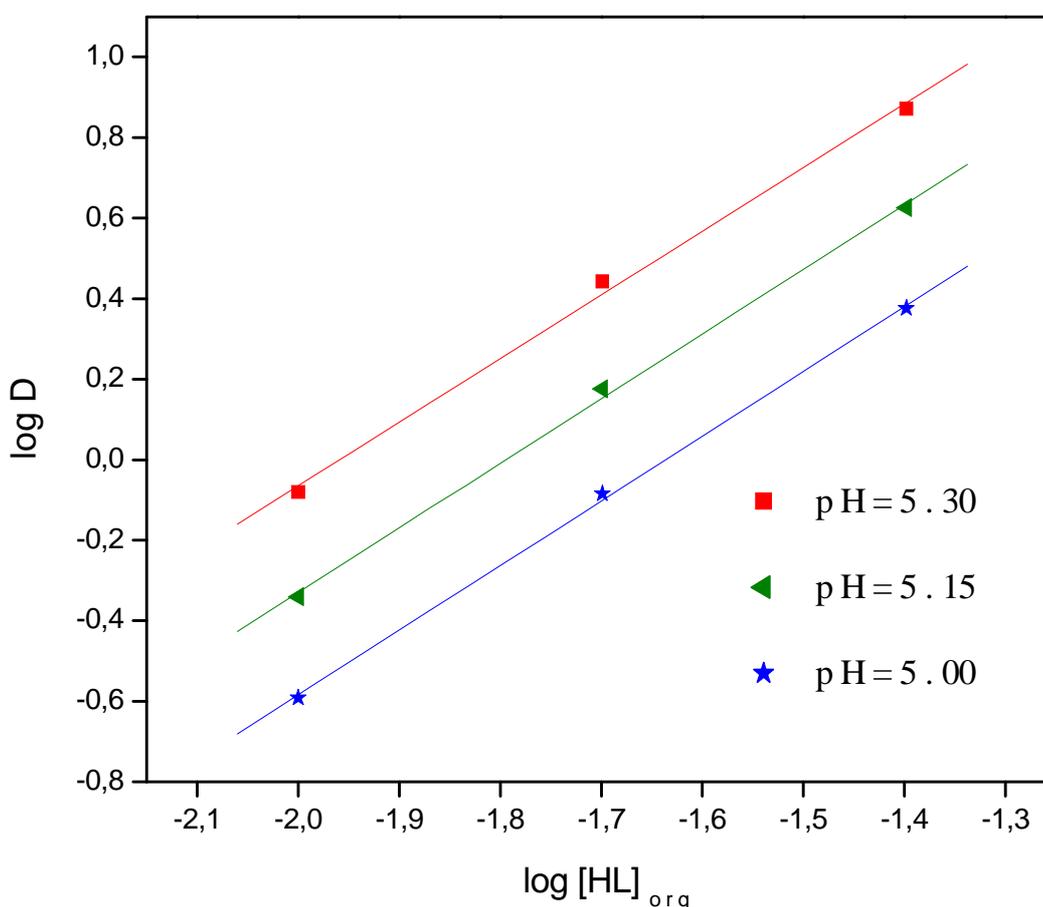


Figure 30: Extraction du Cu^{+2} , milieu sulfate 0.33 M par N2HB3NA dans le chloroforme. Influence de la concentration en par N2HB3NA.

Sur la figure 30, nous représentons la variation de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à $pH = 5.00$, $pH = 5.15$ et à $pH = 5.3$ du cuivre (II), les trois courbes obtenus sont des droites de pente voisines de 2. Ceci confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



La constante d'extraction est établie en utilisant la relation suivante :

$$\log k = \log D - 2 pH - 2 \log [HL]$$

$$\log K_{ex} = - 6.68$$

IV.2.2.3 L'extraction par N-(2-hydroxybenzylidène)-4-nitroaniline

IV.2.2.3.1 Effet de pH :

Nous avons représenté sur la figure 27, les courbes d'extraction $\log D = f(pH)$ à $25^\circ C$ du cuivre(II) à partir du milieu sulfate de force ionique = 1, pour diverses concentrations de N2HB4NA dans le chloroforme.

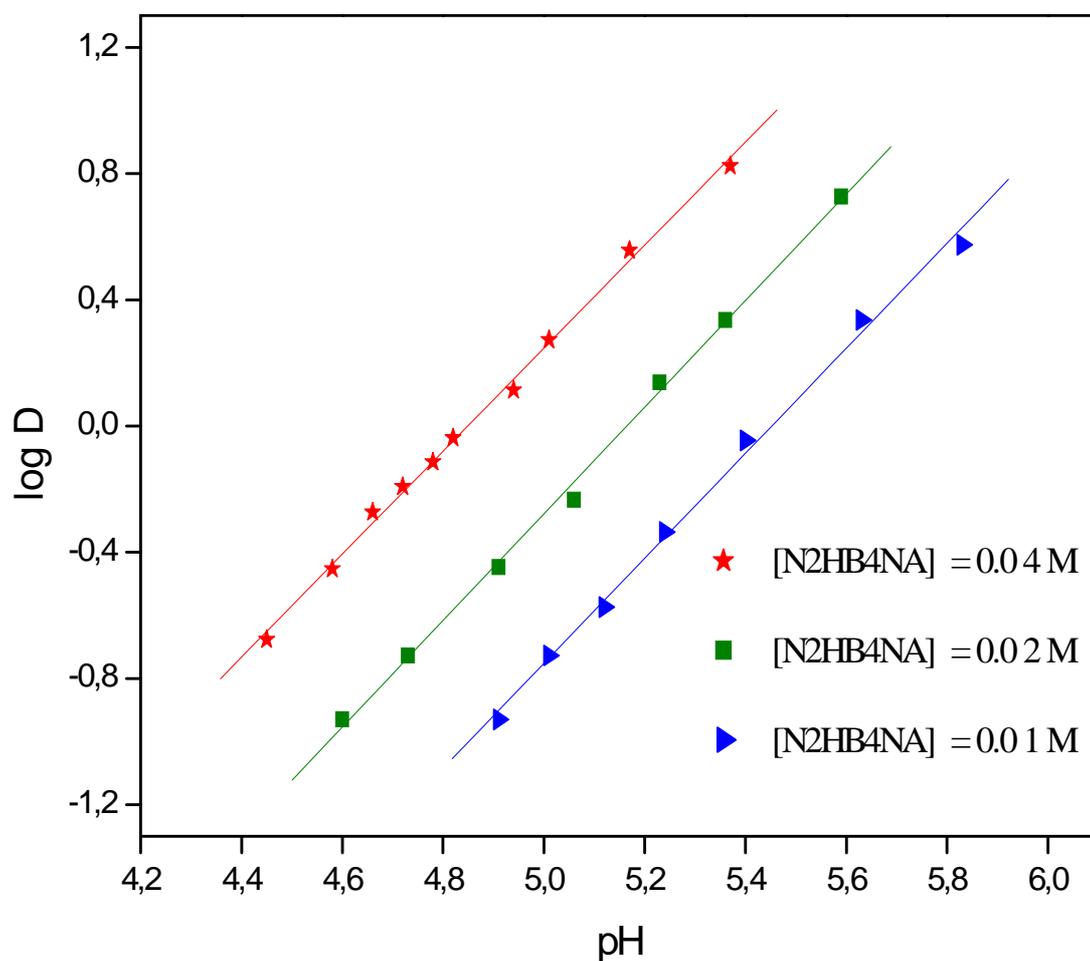


Figure 31: Extraction du Cu²⁺, milieu sulfate 0.33 M par N2HB4NA dans le chloroforme. Influence de pH.

Les trois courbes obtenues sont des droites de pente 2, indiquant l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique, ceci confirme l'intervention de deux molécules d'extractants par le biais de leurs groupements phénolates dans la coordination du cuivre central.

IV.2.2.3.2 Effet de la concentration de l'extractant :

Pour étudier l'influence de la concentration en N-(2-hydroxybenzylidène)-4-nitroaniline, nous avons suivi les variations de log D en fonction de $[HL]_{org}$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme.

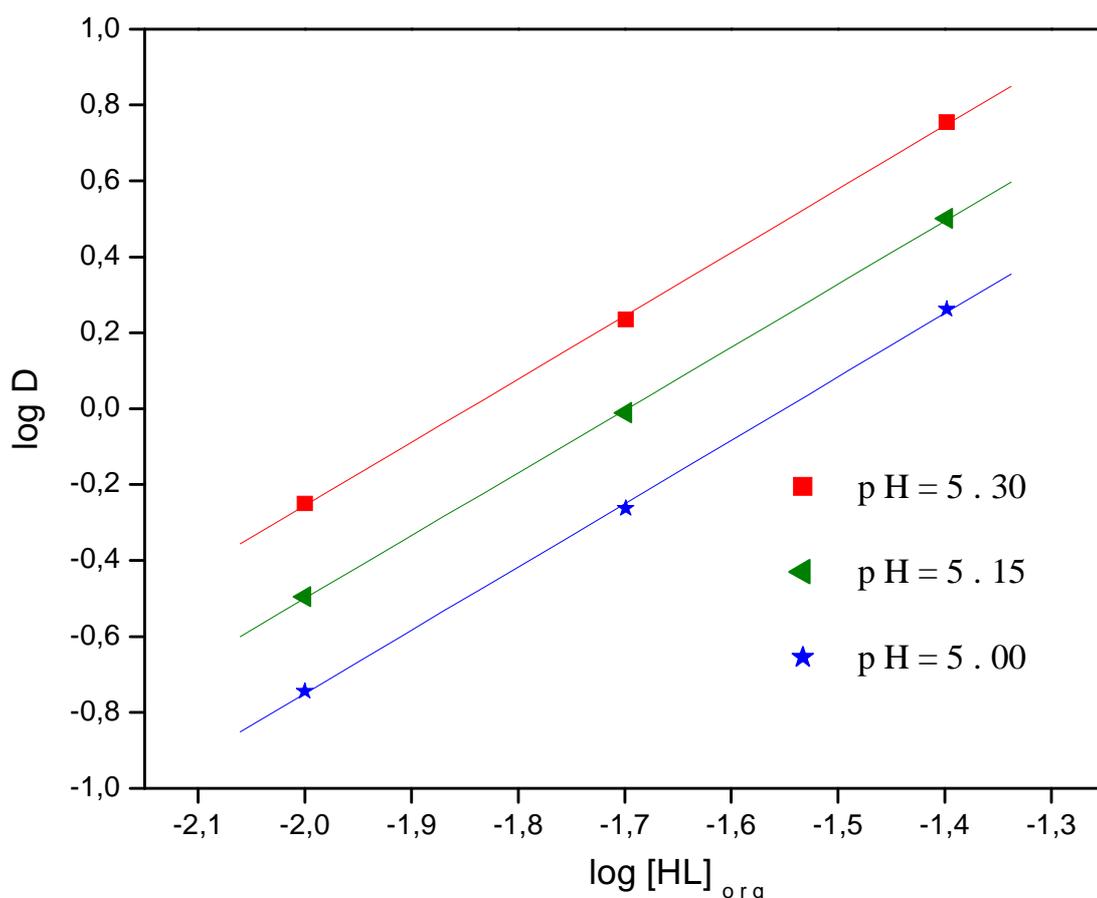


Figure 32 : Extraction du Cu^{+2} , milieu sulfate 0.33 M par N2HB4NA dans le chloroforme. Influence de la concentration en N2HB4NA.

Sur la figure 32, nous représentons la variation de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à pH = 5.00, pH = 5.15 et à pH = 5.3 du cuivre (II), les trois courbes obtenus sont des droites de pente voisines de 2. Ceci confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



La constante d'extraction est établie en utilisant la relation suivante :

$$\text{Log } k = \text{log } D - 2 \text{ pH} - 2 \text{ log } [\text{HL}]$$

$$\text{Log } K_{\text{ex}} = - 6.86$$

IV.2.1 Comparaison entre les extractants:

Afin de pouvoir comparer entre les extractants, et de préciser lequel est le plus efficace pour extraire le cuivre (II), on a réalisé les courbes $\text{log } D = f(\text{pH})$ pour tous les extractants avec la concentration 0.02 M. les courbes obtenus sont représentés dans la figure 33.

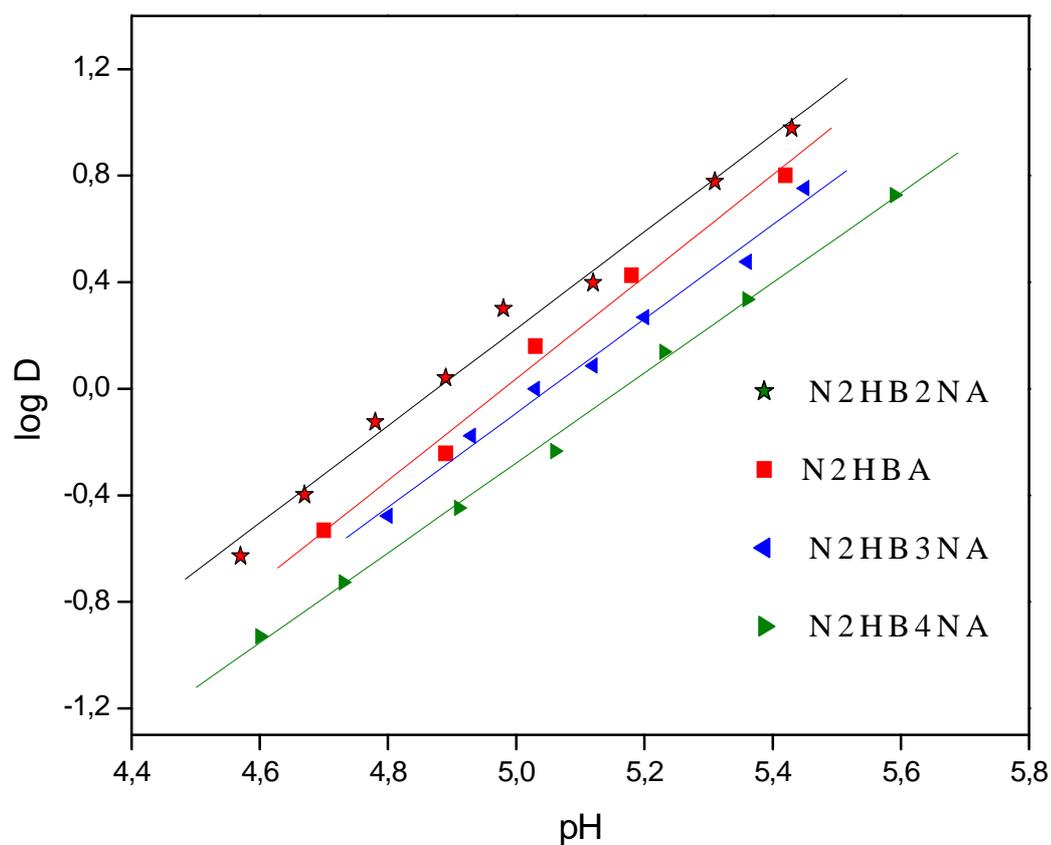


Figure 33 : Comparaison entre les extractants à $2 \cdot 10^{-2}$ M.

L'allure des courbes obtenues permet d'établir pour nos bases de Schiff l'ordre d'extraction croissant suivant :



Cette même séquence a été confirmée après l'établissement des constantes d'extraction des quatre extractants en utilisant la relation 30. Ces valeurs sont représentées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Valeurs des constantes d'extraction du cuivre(II)

Extractant	N2HBA	N2HB2NA	N2HB3NA	N2HB4NA
Log K _{ex}	- 6.57	- 6.36	- 6.68	- 6.86

La meilleure extraction du cuivre (II) a donc été obtenue avec N-(2-hydroxybenzylidène)-2-nitroaniline, viennent ensuite la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline non substituée et la N-(2-hydroxybenzylidène)-3-nitroaniline et N-(2-hydroxybenzylidène)-4-nitroaniline. Cet ordre est probablement dû à la différence de l'acidité de nos composés dans le système à deux phases chloroforme – eau (Na₂SO₄) évoqué dans le chapitre précédemment.