

PARTIE B

AVERTISSEMENT : *Aucune connaissance spécifique sur les propriétés chimiques du cuivre et du zinc n'est nécessaire pour traiter ce problème. Les différentes parties du texte sont largement indépendantes. Le cas échéant, on pourra admettre sans démonstration les équations données dans le texte. Enfin, dans tout le problème, les concentrations seront notées [] et exprimées en mol.m^{-3} . On prendra alors comme concentration standard intervenant dans les constantes d'équilibre la valeur suivante : $c^\circ = 1 \text{ mol.m}^{-3}$.*

On s'intéresse dans ce problème à la valorisation des minerais sulfurés qui sont une source importante de métaux non ferreux tels que le cuivre et le zinc. Ces minerais peuvent être attaqués en milieu chlorure, ce qui conduit à des solutions aqueuses de cuivre(II) ou de zinc(II) très chargées en ions chlorure et contenant diverses impuretés. Ces ions métalliques doivent être isolés de façon sélective avant d'être électrolysés. Une telle séparation peut se faire par **extraction liquide-liquide**. On se propose ici d'étudier quelques aspects thermodynamiques et cinétiques d'une telle opération.

I - Préliminaire : l'atome de cuivre et ses complexes

I-1 Justifier la configuration électronique du cuivre dans son état fondamental : $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$.

A quelle famille d'éléments de la classification périodique appartient le cuivre ?

I-2 Les ions $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont paramagnétiques et colorés. Expliquer *brièvement* l'origine de ces deux propriétés.

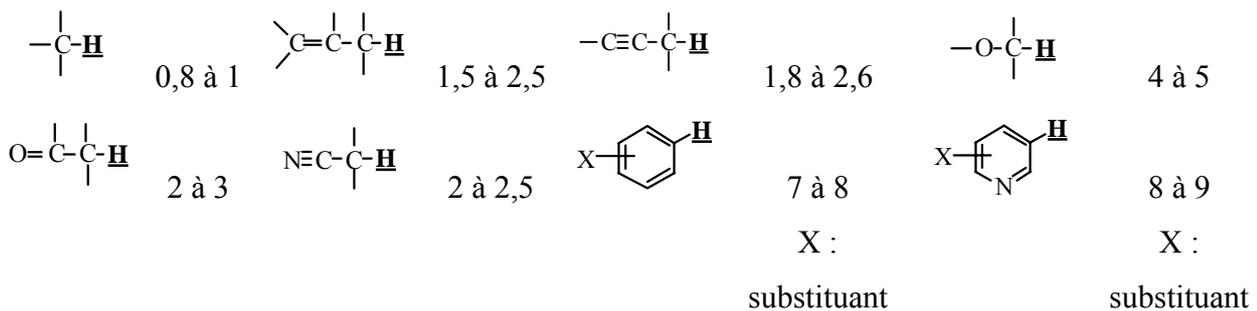
I-3 L'extraction du cuivre(II) est réalisée par complexation avec des dérivés symétriquement disubstitués de la pyridine, notés dans la suite du problème L (pyridine : composé aromatique, de formule brute $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, dont les protons résonnent sous forme de multiplets distincts au-delà de 8 ppm). Un des composés de type L a pour formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ et présente les

caractéristiques spectrales suivantes : bande intense IR à 1720 cm^{-1} ; spectre RMN du proton représenté ci-après (page 5).

- I-3a** Quelle est la liaison responsable de l'absorption IR indiquée ?
- I-3b** Donner la formule semi-développée du composé $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ en interprétant son spectre RMN (on justifiera en particulier la position des substituants sur le noyau de la pyridine).
- I-4** Expliquer pourquoi la pyridine et ses dérivés du type L peuvent se coordonner au cuivre(II).

Spectre RMN du proton
du composé ayant pour
formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$

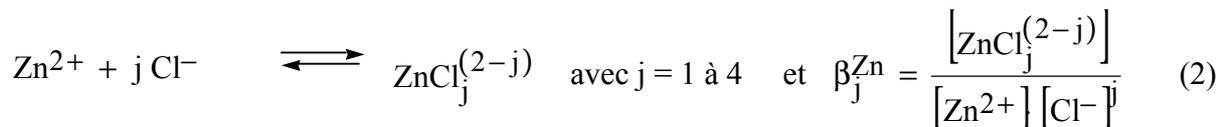
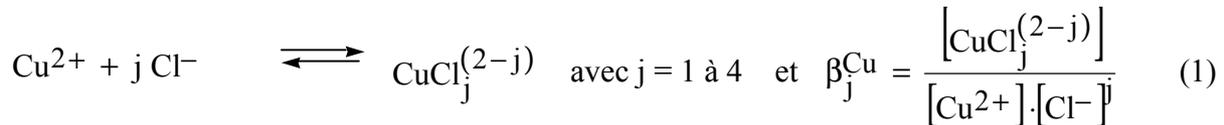
Déplacements chimiques de quelques protons caractéristiques (en ppm) :



II - Chimie de base de l'extraction du cuivre(II) et du zinc(II) en milieu chlorure

II-1 Les espèces du cuivre(II) et du zinc(II)

En milieu chlorure, le cuivre(II) et le zinc(II) peuvent exister à la fois sous forme d'ions libres hydratés, notés Cu^{2+} et Zn^{2+} et sous forme de chlorocomplexes (*Figures 1a et 1b*) :



où β_j^{Cu} et β_j^{Zn} sont les constantes de formation globales dont les valeurs pour le cuivre sont les suivantes : $\beta_1^{\text{Cu}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$, $\beta_2^{\text{Cu}} = 6,3 \cdot 10^{-6}$, $\beta_3^{\text{Cu}} = 2,0 \cdot 10^{-12}$ et $\beta_4^{\text{Cu}} = 1,0 \cdot 10^{-16}$.

II-1a Calculer à l'aide des constantes données ci-dessus les concentrations des espèces du cuivre(II), pour une concentration totale en ions chlorure de $6 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et une concentration totale en cuivre(II) de $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Identifier à quelles espèces du cuivre(II) se rapporte chacune des trois courbes représentées sur la figure 1a (*page 6*).

II-1b Sous quelles formes majoritaires trouve-t-on le cuivre(II) et le zinc(II) en milieu chlorure de concentration supérieure à $2,5 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$?

II-2 Les réactions d'extraction

Pour extraire sélectivement le cuivre(II) et le zinc(II), on utilise respectivement des réactifs organiques L et Q, insolubles dans l'eau, mais facilement solubles dans un solvant non miscible à l'eau, l'extraction s'effectuant par formation de chlorocomplexes organiques, CuCl_2L_2 et ZnCl_2Q_2 .

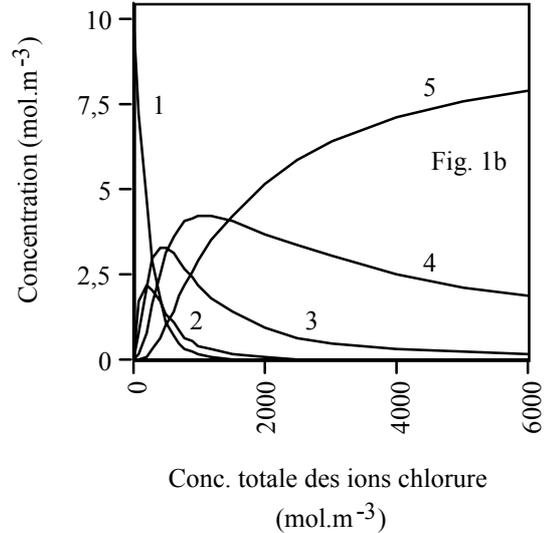
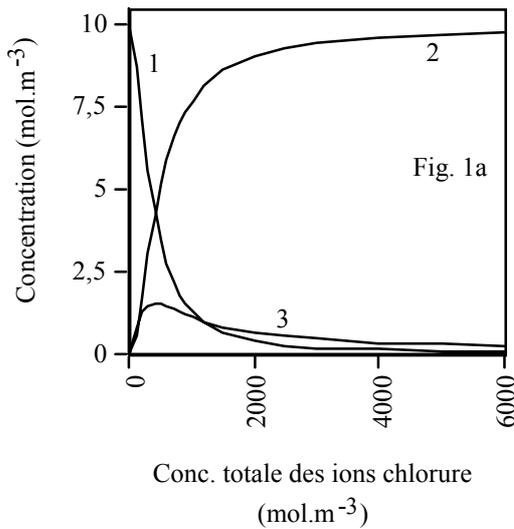


Figure 1a : Distribution du cuivre(II) (10 mol.m^{-3}) entre sa forme Cu^{2+} et ses divers chlorocomplexes, en fonction de la concentration totale des ions chlorure Cl^- (les courbes correspondant à certains chlorocomplexes sont confondues avec l'axe des abscisses)

Figure 1b : Distribution du zinc(II) (10 mol.m^{-3}) entre sa forme Zn^{2+} et ses divers chlorocomplexes, en fonction de la concentration totale des ions chlorure Cl^- :

(1) Zn^{2+} ; (2) ZnCl^+ ; (3) ZnCl_2 ; (4) ZnCl_3^- et (5) ZnCl_4^{2-}

II-2a Sachant que les réactifs L et Q existent sous forme de monomères en solution organique, écrire les réactions d'extraction en milieu chlorure de concentration supérieure à $2,5 \cdot 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$, en ne prenant en compte que des formes majoritaires du cuivre(II) et du zinc(II). On notera K_{ex} la constante d'équilibre de ces réactions.

Par convention, on utilisera un surlignage pour désigner les espèces en phase organique, et l'absence de surlignage pour les espèces en phase aqueuse. Un exemple de notation est donné ci-dessous, où M désigne un métal.



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{MCl}_2\text{L}_2}][\text{Cl}^-]^{(j-2)}}{[\text{MCl}_j^{(2-j)}][\bar{\text{L}}]^2} \quad j \geq 2 \quad (4)$$

II-2b Dans les conditions de l'étude, l'allure des courbes représentant le rendement d'extraction en fonction de la concentration des ions chlorure est donnée sur la figure 2.

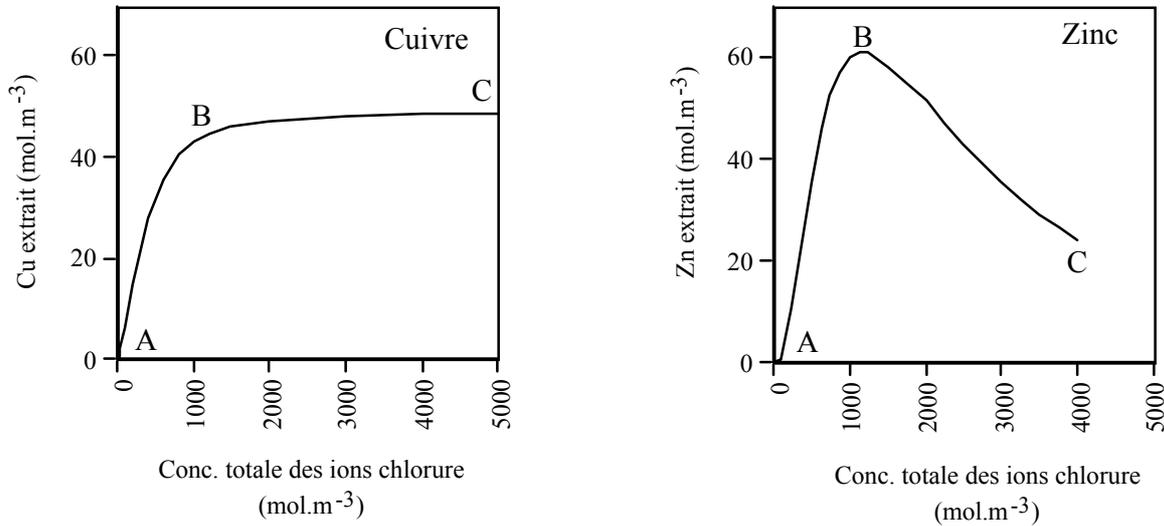


Figure 2 : Influence de la concentration des ions chlorure sur l'extraction du cuivre(II) et du zinc(II) respectivement par les réactifs L et Q, à la même concentration

Justifier, *sans faire de calculs détaillés*, pourquoi l'allure des deux courbes est sensiblement différente, notamment pour ce qui est de leurs parties BC.

II-2c En milieu chlorure suffisamment concentré, on admettra que l'extraction du cuivre(II) peut être représentée uniquement par l'équation (5) :



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{CuCl}_2\text{L}_2}]}{[\text{CuCl}_2][\bar{\text{L}}]^2} \quad (6)$$

Dans ces conditions, on observe expérimentalement que la constante K_{ex} varie avec la température selon l'équation (7) :

$$1 / K_{\text{ex}} = m (1 - 272 / T) \quad \text{pour } T \in [273, 293] \text{ en K} \quad (7)$$

où m est un coefficient indépendant de T , mais dont la valeur diminue avec la salinité du milieu (c'est-à-dire la concentration totale en ions).

Un tel phénomène est connu sous le nom de *d'effet de relargage*.

Quel est le sens de déplacement de l'équilibre (5) lorsque la température varie ? En déduire le signe de l'enthalpie de réaction de (5).

III- Etude cinétique.

Cette partie étudie l'effet de la température sur la cinétique de l'extraction du cuivre(II) par le ligand organique L en milieu chlorure, dans une cellule à aire d'interface constante (Figure 3, page 8).

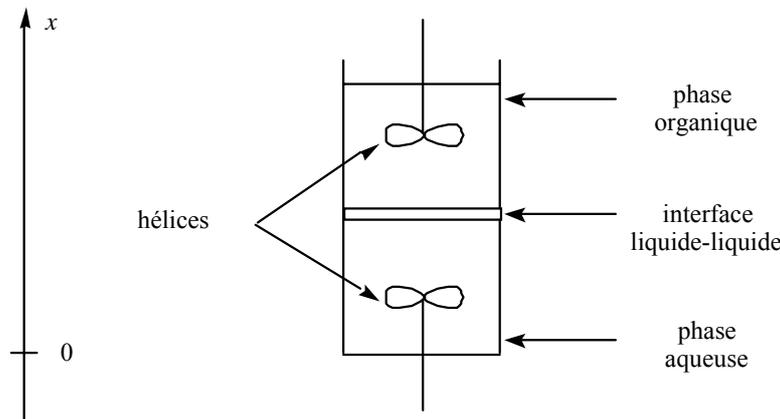


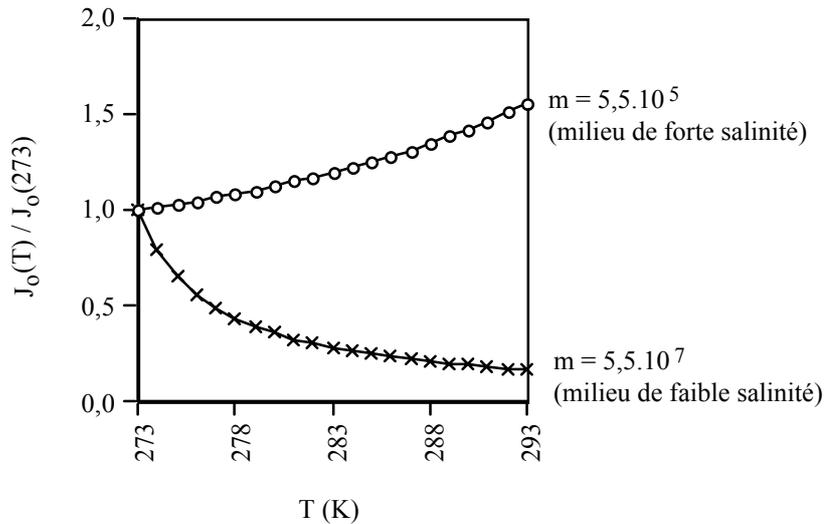
Figure 3 : Cellule à aire d'interface constante

La cellule à aire d'interface constante permet de maintenir plane l'interface liquide-liquide, tandis que la rotation des hélices assure une homogénéisation convenable de chacune des deux phases. En pratique, on mesure la quantité de cuivre(II) qui passe en phase organique en fonction du temps et on exprime le résultat en terme de flux J ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) [J = quantité de cuivre transféré par unité d'aire d'interface et par unité de temps].

En réalité, on s'intéresse dans toute la suite au flux initial (noté J_0), mesuré en tout début d'extraction, juste après l'établissement du régime stationnaire. Les courbes expérimentales représentant l'évolution du rapport $J_0(T) / J_0(273 \text{ K})$ en fonction de T sont représentées sur la figure 4.

Figure 4 :

Influence de la température sur le rapport $J_0(T) / J_0(273\text{ K})$, pour $\bar{L}]_0 = 5,0 \cdot 10^2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et deux valeurs différentes de m correspondant à deux milieux de salinités différentes.



III-1 Quelle est l'influence de la température dans les deux cas considérés sur la figure 4 ? Les variations relatives de J_0 rapportées sur la figure 4 correspondent-elles à des effets habituels de la température sur la cinétique des processus chimiques (*on effectuera un parallèle entre J_0 et une vitesse surfacique de réaction*) ?

L'influence de la température rapportée sur la figure 4 s'explique par l'existence de processus faisant intervenir des étapes sur lesquelles la température a des effets antagonistes, comme cela va être montré dans la suite du problème.

III-2 Modélisation

Hypothèses valables pour toute cette partie : On admettra que l'on se place dans des conditions telles que le cuivre(II) est présent en phase aqueuse uniquement sous la forme de CuCl_2 et que l'extraction s'effectue selon la réaction (5). Il sera également admis que l'obtention des équilibres chimiques est très rapide par rapport aux phénomènes de diffusion.

Pour caractériser le transfert des solutés d'une phase à l'autre, le modèle de la théorie des deux films est utilisé. Il suppose l'existence de deux films de diffusion, d'épaisseur δ , situés de part et d'autre de l'interface. On considère que chacune des phases est suffisamment agitée pour qu'il n'existe aucun gradient de concentration en dehors des deux films de diffusion. Par ailleurs le

profil de concentration à l'intérieur des couches limites est supposé stationnaire. La figure 5 illustre ce modèle.

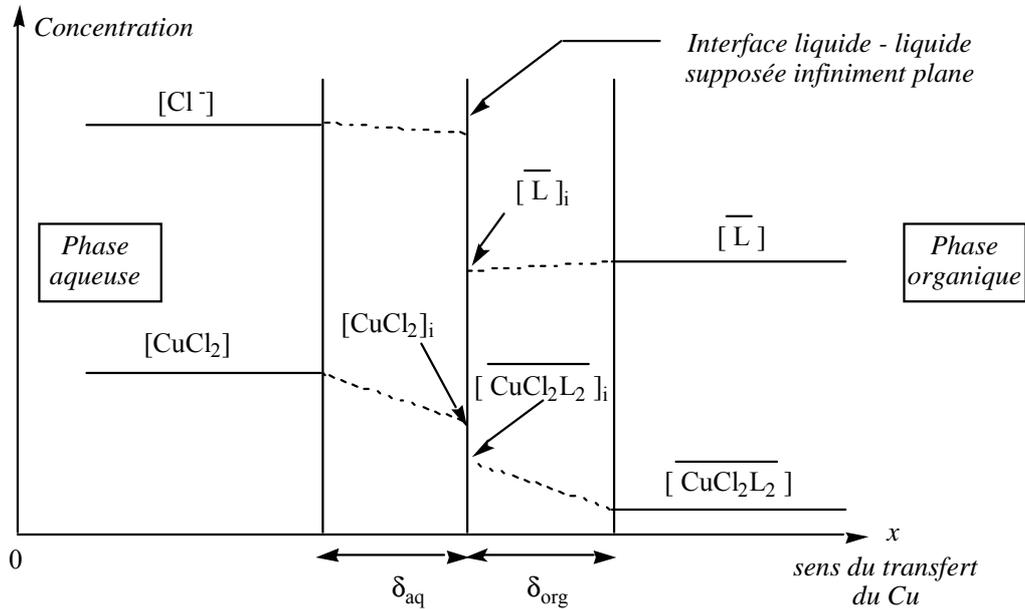


Figure 5 : Modèle de la théorie des deux films

La concentration des solutés à l'interface est notée $[]_i$

Le transfert des solutés, notés A, a lieu selon une diffusion unidirectionnelle de direction x , normale à l'interface liquide-liquide, et vérifie la première loi de diffusion de Fick, avec D_A coefficient de diffusion du soluté A : $J_A = -D_A \frac{\partial[A]}{\partial x}$.

On admettra que $\delta_{aq} = \delta_{org} = \delta$ et que les coefficients de diffusion des différents solutés sont égaux et notés D. Par ailleurs, on posera : $\Delta = \delta / D$.

Lorsque le régime stationnaire est établi, on a : $J_{CuCl_2} = -\frac{1}{2} J_{\bar{L}} = J_{\overline{CuCl_2L_2}} = J$.

En appliquant la loi de Fick, exprimer les concentrations $[CuCl_2]_i$, $[\bar{L}]_i$ et $[\overline{CuCl_2L_2}]_i$ des solutés à proximité immédiate de l'interface en fonction de J, Δ et des concentrations $[CuCl_2]$, $[\bar{L}]$ et $[\overline{CuCl_2L_2}]$ au sein des solutions. On admettra que δ est suffisamment faible, ce qui permettra d'effectuer une approximation linéaire sur J.

III-3 La réaction chimique d'extraction étant extrêmement rapide par rapport au processus de diffusion, les concentrations $[\text{CuCl}_2]$, $[\bar{L}]_i$ et $[\overline{\text{CuCl}_2\bar{L}_2}]_i$ au voisinage immédiat de l'interface vérifient l'équation (6).

III-3a En supposant que l'on se trouve dans des conditions telles qu'à tout instant on puisse admettre l'approximation $[\bar{L}]_i = [\bar{L}]$, établir l'expression suivante de J_0 :

$$J_0 = [\text{CuCl}_2]_0 / \Delta \left(1 + \frac{1}{K_{\text{ex}}[\bar{L}]_0^2} \right) \quad (8)$$

où K_{ex} varie selon l'équation (7) et Δ est donné par la relation empirique (9) :

$$\Delta = \Delta_r (6,7 - 2,1 \cdot 10^{-2} T) \quad (9)$$

où Δ_r est une constante positive et T la température absolue

III-3b Peut-on prévoir *qualitativement* l'effet d'une variation de T sur J_0 ?

III-3c La dérivée dJ_0/dT est donnée par l'expression :

$$\frac{dJ_0}{dT} = \left[1 - \frac{m}{[\bar{L}]_0^2} \left(\frac{8,68 \cdot 10^4}{T^2} - 1 \right) \right] f(m, [\bar{L}], T)$$

où $f(m, [\bar{L}], T)$ est une fonction strictement positive.

Exprimer m_0 , valeur de m pour laquelle dJ_0/dT s'annule, en fonction de T et de $[\bar{L}]_0$.

Prévoir la variation de J_0 en fonction de T , selon la valeur de m .

III-3d Calculer les valeurs de m_0 respectivement pour $T = 273 \text{ K}$ et 293 K , en prenant $[\bar{L}]_0 = 5,0 \cdot 10^2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Ce résultat numérique est-il cohérent avec l'évolution observée figure 4 ?

III-3e Indiquer du processus diffusionnel (à travers le terme Δ) et du phénomène thermodynamique (à travers le terme K_{ex}), lequel gouverne le sens de variation de $J_0(T) / J_0(273 \text{ K})$ dans chacun des deux cas considérés sur la figure 4.

Fin de l'énoncé

Correction : PROBLEME B

I- Préliminaire : l'atome de cuivre et ses complexes.

I-1 Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ (soit en notation condensée $[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$) suivant les règles dite de l'"Aufbau" :

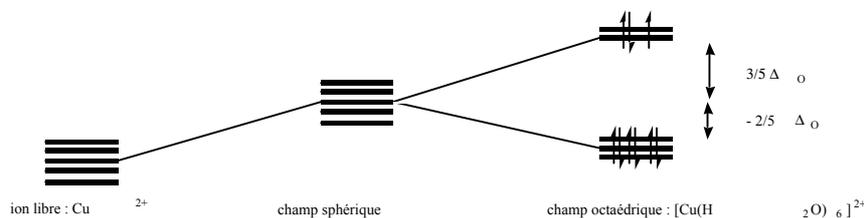
- *la règle de Kchlekowski* (remplissage par énergie croissante des OA à $(n+1)$ croissant et pour une même valeur de $n+1$, à n le plus faible)
- *la règle d'exclusion de Pauli* (2 électrons sont décrits par 4 nombres quantiques dont au moins 2 différent par leur valeur, soit dans une même OA 2 électrons avec des spins antiparallèles)
- *la règle de Hund* (spin maximal). Ici, sous-couche d remplie.

Ces règles prévoient une configuration : $[\text{Ar}]4s^2 3d^9$ mais le fait que la sous-couche 3d est à moitié remplie ou complètement remplie confère à la structure une stabilité supplémentaire (terme d'échange)

Le cuivre appartient à *la famille des éléments de transition*.

La configuration électronique de Cu^+ et Cu^{2+} est respectivement : $[\text{Ar}]4s^0 3d^{10}$ et $[\text{Ar}] 4s^0 3d^9$

I-2 La structure du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est octaédrique. D'après la *théorie du champ cristallin*, l'interaction des six ligands H_2O avec l'ion Cu^{2+} provoque une levée partielle de dégénérescence des orbitales 3d de l'ion libre, avec un éclatement énergétique du champ cristallin, égal à $\Delta_0 = 10 D_q$. Les transitions électroniques entre ces deux niveaux confère à l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sa couleur.



La théorie du champ cristallin permet d'établir le diagramme énergétique des orbitales 3d de l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Le remplissage de ces orbitales par les 9 électrons de valence montre qu'il existe un électron célibataire. Le spin du complexe vaut alors $1/2$, la molécule est donc *paramagnétique*;

I-3 I-3a Il y a 6 insaturations : 3 doubles liaisons C=C, 2 doubles liaisons C=O et un cycle.

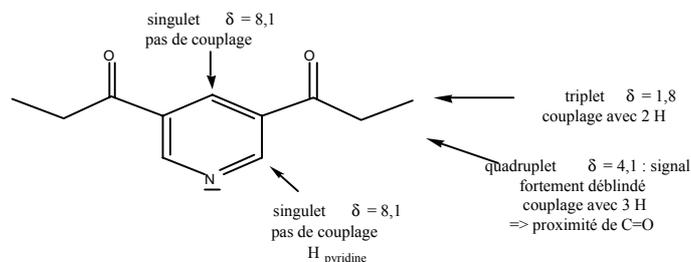
I-3b La bande intense IR à 1720 cm^{-1} est due à la liaison carbonyle C=O.

I-3c Analyse de la structure par spectroscopie ^1H RMN :

- le spectre RMN ne présente que 2 types de protons aromatiques : la structure possède donc une symétrie.

- l'absence de couplage entre les protons aromatiques indique alors que les substituants sont en position *mé*ta par rapport à l'azote.

On en déduit la structure suivante pour le dérivé de la pyridine de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$:



I-4 Le doublet non liant de l'azote n'entre pas dans la conjugaison aromatique : la pyridine et ses dérivés tels que L sont donc des bases de Lewis. Ils peuvent donc interagir avec des cations métalliques (acide de Lewis) pour former des complexes ou des adduits de Lewis.

II- Chimie de base de l'extraction du cuivre (II) et du zinc(II) en milieu chlorure.

II-1 Le cuivre (II) et le zinc (II) en milieu chlorure.

II-1a L'ion chlorure Cl^- est introduit en très gros excès par rapport à Cu(II) . On peut donc supposer que $[\text{Cl}^-] \approx 6.10^3\text{ mol.m}^{-3}$. La conservation de la matière (en élément cuivre) se traduit par la relation suivante :

$$C_1 = 10\text{ mol.m}^{-3} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCl}^+] + [\text{CuCl}_2] + [\text{CuCl}_3^-] + [\text{CuCl}_4^{2-}] =$$

$$[\text{Cu}^{2+}] \left(1 + \frac{[\text{CuCl}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} + \frac{[\text{CuCl}_2]}{[\text{Cu}^{2+}]} + \frac{[\text{CuCl}_3^-]}{[\text{Cu}^{2+}]} + \frac{[\text{CuCl}_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

$$\text{or } \beta_1^{Cu} = \frac{[CuCl^+]}{[Cu^{2+}][Cl^-]} \text{ donc } \frac{[CuCl^+]}{[Cu^{2+}]} = \beta_1^{Cu} \cdot [Cl^-] \text{ de même } \frac{[CuCl_2]}{[Cu^{2+}]} = \beta_2^{Cu} \cdot [Cl^-]^2,$$

$$\frac{[CuCl_3^-]}{[Cu^{2+}]} = \beta_3^{Cu} \cdot [Cl^-]^3 \text{ et } \frac{[CuCl_4^{2-}]}{[Cu^{2+}]} = \beta_4^{Cu} \cdot [Cl^-]^4$$

$$\text{donc } [Cu^{2+}] = \frac{C_1}{1 + \beta_1^{Cu} [Cl^-] + \beta_2^{Cu} [Cl^-]^2 + \beta_3^{Cu} [Cl^-]^3 + \beta_4^{Cu} [Cl^-]^4}$$

Application numérique :

$$[Cu^{2+}] = \frac{10}{1 + 8,9 \cdot 10^{-4} \times 6 \cdot 10^3 + 6,3 \cdot 10^{-6} \times (6 \cdot 10^3)^2 + 2,0 \cdot 10^{-12} \times (6 \cdot 10^3)^3 + 1,0 \cdot 10^{-16} \times (6 \cdot 10^3)^4}$$

$$= 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{de même : } [CuCl^+] = \beta_1^{Cu} [Cl^-] \cdot [Cu^{2+}] = 0,23 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} [8,9 \cdot 10^{-4} \times 4,3 \cdot 10^{-2} \times 6 \cdot 10^3],$$

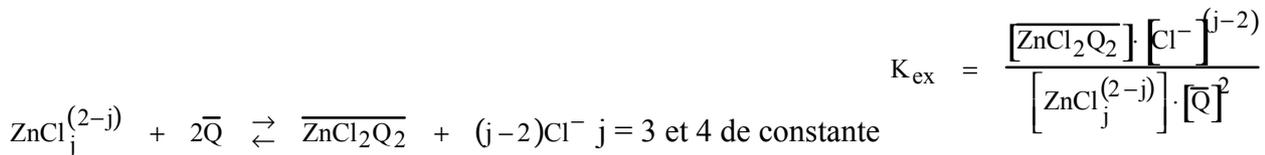
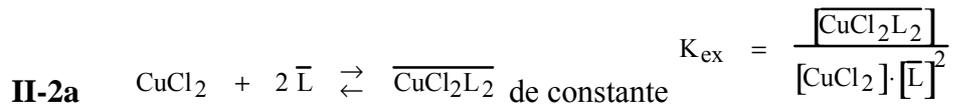
$$[CuCl_2] = \beta_2^{Cu} [Cl^-]^2 \cdot [Cu^{2+}] = 9,75 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} [6,3 \cdot 10^{-6} \times 4,3 \cdot 10^{-2} \times (6 \cdot 10^3)^2],$$

$$[CuCl_3^-] = \beta_3^{Cu} [Cl^-]^3 \cdot [Cu^{2+}] = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} [2,0 \cdot 10^{-12} \times 4,3 \cdot 10^{-2} \times (6 \cdot 10^3)^3],$$

$$[CuCl_4^{2-}] = \beta_4^{Cu} [Cl^-]^4 \cdot [Cu^{2+}] = 0,006 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} [1,0 \cdot 10^{-16} \times 4,3 \cdot 10^{-2} \times (6 \cdot 10^3)^4].$$

D'après ces valeurs numériques, il est donc possible d'identifier les espèces se rapportant aux courbes 1, 2 et 3 : la courbe 1 représente donc $[Cu^{2+}]$, la courbe 2 $[CuCl_2]$ et la courbe 3 $[CuCl^+]$.

II-1b En milieu chlorure de concentration supérieure à $2,5 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, le cuivre(II) se trouve majoritairement sous forme de complexe $CuCl_2$; le zinc(II) dans le même type de milieu se trouve d'après la figure 1b sous forme de $ZnCl_3^-$ et $ZnCl_4^{2-}$ (courbes 4 et 5).

II-2 Les réactions d'extraction.


II-2b On observe que les courbes de la figure 2 présentent une analogie (partie AB). Les chlorocomplexes sont mieux extraits que les ions "nus". Le rendement d'extraction augmente lorsque la concentration en ions chlorure augmente (déplacement des équilibres précédents).

En ce qui concerne les parties BC, on observe un pallier pour le rendement d'extraction du cuivre alors que celui du zinc diminue. Le cuivre est en effet pratiquement sous forme de l'espèce majoritaire CuCl_2 pour une concentration en ions chlorure supérieure à $2,5 \cdot 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$. Le cuivre reste donc peu soluble en phase aqueuse, les complexes ioniques CuCl_3^- et CuCl_4^{2-} étant peu stables. Il est donc normal d'observer un pallier (pas d'influence de la concentration en ions chlorure). Au contraire pour le zinc, l'excès d'ions chlorure provoque un déplacement des équilibres d'extraction vers la formation des chlorocomplexes ZnCl_3^- et ZnCl_4^{2-} , ce qui entraîne une diminution du rendement d'extraction pour ce composé. Le zinc est donc soluble en phase aqueuse *via* la formation des complexes ioniques ZnCl_3^- et ZnCl_4^{2-} .

On peut donc en déduire qu'il existe une différence de stabilité des complexes ioniques MCl_3^- et MCl_4^{2-} du zinc et du cuivre.

$$\Delta_r H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = \frac{-272 R}{\left(1 - \frac{272}{T}\right)}$$

II-2c D'après la loi de Van't Hoff : $\Delta_r H^\circ$ est négative sur le domaine de température considéré [273 - 293 K] ($-61,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 273 K) et $-31,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 293 K)). La réaction est exothermique. Donc quand la température augmente, l'équilibre devient plus en faveur de l'espèce CuCl_2 (il y a déplacement de l'équilibre dans le sens exothermique de la droite vers la gauche) et l'extraction est donc moins efficace.

III- Etude cinétique.

III-1a J_0 est une vitesse surfacique de réaction initiale puisque J_0 est homogène à un nombre de mole/s.

Lorsque la salinité est forte (pour $m = 5,5 \cdot 10^5$) J_0 augmente avec la température. C'est l'effet habituel de la température sur les vitesses de réaction. En effet d'après la loi d'Arrhénius donnant la constante de vitesse k d'une réaction en fonction de la température T et de l'énergie d'activation E_a ,

$k = A \exp \frac{-E_a}{RT}$ on en déduit que de manière générale la vitesse augmente avec T puisque E_a est généralement positive). Au contraire, lorsque la salinité est faible (pour $m = 5,5 \cdot 10^7$), $J_0(T)$ diminue avec la température, ce qui est un résultat non accord avec l'effet habituel de la température T sur les processus chimiques.

III-2 Appliquons la loi de Fick en supposant que dans les couches de diffusion, la variation des concentrations soit une fonction affine de x (approximation linéaire). On a donc comme expression du flux :

$$J_{\text{CuCl}_2} = - \frac{D}{\delta} \cdot ([\text{CuCl}_2]_i - [\text{CuCl}_2]_f) = J \text{ soit } J \cdot \Delta = ([\text{CuCl}_2]_i - [\text{CuCl}_2]_f)$$

$$\text{de même } J_{\text{L}} = - \frac{D}{\delta} \cdot ([\text{L}]_i - [\text{L}]_f) = -J \text{ soit } 2J \cdot \Delta = [\text{L}]_i - [\text{L}]_f$$

$$\text{enfin } J_{\text{CuCl}_2\text{L}_2} = - \frac{D}{\delta} \cdot ([\text{CuCl}_2\text{L}_2]_i - [\text{CuCl}_2\text{L}_2]_f) \text{ soit } -J \cdot \Delta = [\text{CuCl}_2\text{L}_2]_i - [\text{CuCl}_2\text{L}_2]_f$$

$$\text{il vient finalement : } [\text{CuCl}_2]_i = -J \Delta + [\text{CuCl}_2]$$

$$[\text{L}]_i = -2J \Delta + [\text{L}]$$

$$[\text{CuCl}_2\text{L}_2]_i = J \Delta + [\text{CuCl}_2\text{L}_2]$$

III-3a Puisque la réaction chimique d'extraction est rapide par rapport à la diffusion on a :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{CuCl}_2\text{L}_2]_i}{[\text{CuCl}_2]_i \cdot [\text{L}]_i^2} = \frac{[\text{CuCl}_2\text{L}_2] + J \Delta}{([\text{CuCl}_2] - J \Delta) \cdot [\text{L}]^2} \text{ car } [\text{L}]_i = [\text{L}]$$

$$K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]^2 \cdot ([\text{CuCl}_2] - J \Delta) = [\text{CuCl}_2\text{L}_2] + J \Delta$$

$$K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]^2 \cdot [\text{CuCl}_2] - J \Delta \cdot K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]^2 = [\text{CuCl}_2\text{L}_2] + J \Delta$$

$$K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]^2 \cdot [\text{CuCl}_2] - [\text{CuCl}_2\text{L}_2] = J\Delta \cdot \left(1 + K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]^2\right)$$

$$J = \frac{K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]^2 \cdot [\text{CuCl}_2] - [\text{CuCl}_2\text{L}_2]}{\Delta \cdot \left(1 + K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]^2\right)}$$

$$J_0 = \frac{K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]_0^2 \cdot [\text{CuCl}_2]_0}{\Delta \cdot \left(1 + K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]_0^2\right)} = \frac{[\text{CuCl}_2]_0}{\Delta \cdot \left(1 + \frac{1}{K_{\text{ex}} \cdot [\text{L}]_0^2}\right)}$$

d'où $[\text{CuCl}_2\text{L}_2]_0 = 0$ car

III-3b On ne peut pas prévoir qualitativement la variation de J_0 . En effet, on observe deux effets

antagonistes de la température. D'après la formule (7), $\frac{1}{K_{\text{ex}}} = m \left(1 - \frac{272}{T}\right)$, on constate que si T augmente alors $\frac{1}{K_{\text{ex}}}$ augmente. Au contraire d'après (9), l'expression de $\Delta = \Delta_r \left(6,7 - 2,1 \cdot 10^{-2} T\right)$ montre que Δ diminue lorsque T augmente. On ne sait donc pas *a priori* lequel de ces deux termes l'emporte.

III-3c D'après l'expression de $\frac{dJ_0}{dT}$, l'expression de m_0 est donnée par :

$$m_0 = \frac{[\text{L}]_0^2}{\left(\frac{8,68 \cdot 10^4}{T^2} - 1\right)}$$

On en déduit les variations de J_0 avec T selon la valeur de m_0 :

- lorsque $m > m_0$ alors $\frac{dJ_0}{dT} < 0$ et donc J_0 diminue lorsque T augmente;

- lorsque $m < m_0$ alors $\frac{dJ_0}{dT} > 0$ et donc J_0 augmente lorsque T augmente;

- lorsque $m = m_0$ alors $\frac{dJ_0}{dT} = 0$ et donc J_0 présente un extrémum.

III-3d pour $[\text{L}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ soit 500 mol.m^{-3} et $T = 273 \text{ K}$ $m_0 = 1,52 \cdot 10^6$.

$$T = 293 \text{ K} \quad m_0 = 2,30 \cdot 10^7.$$

On constate donc que dans le domaine de température [273-293], $m = 5,5 \cdot 10^7$ est supérieur à $m_0 = 2,30 \cdot 10^7$ à $T = 273 \text{ K}$ (ou à $m_0 = 1,52 \cdot 10^6$ à $T = 273 \text{ K}$). Donc $\frac{dJ_0}{dT} < 0$ et J_0 diminue lorsque T augmente.

III-3e

