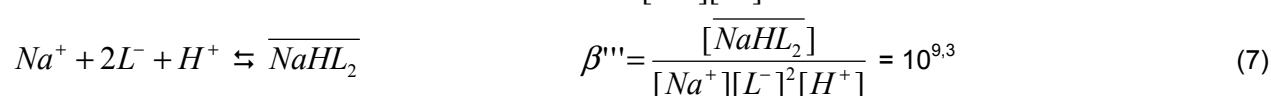
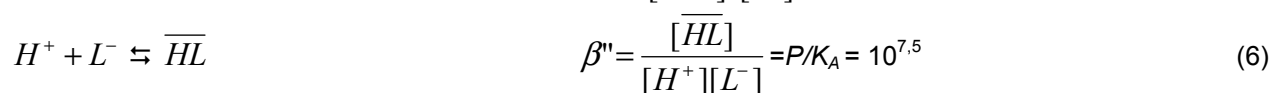
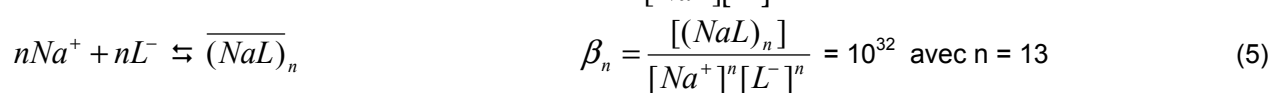
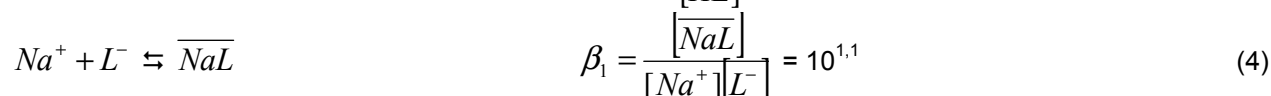
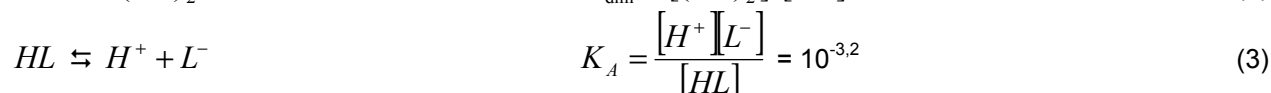
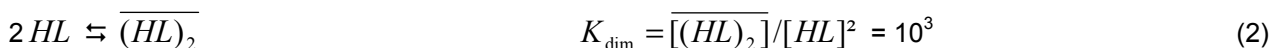
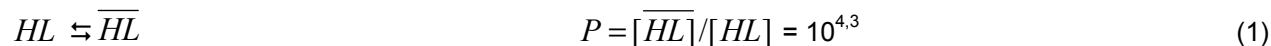


Complément à l'article « Séparation du cobalt et du nickel à l'aide du Cyanex® 272 par extraction liquide-liquide », Alexandre Chagnes et Gérard Cote (*L'Act. Chim.*, 2010, 346, p. 29)

Annexe 1 - Calculs de spéciation

Sella *et coll.* [a] ont décrit l'extraction de Na^+ par le Cyanex® 272 par les équilibres (1) à (7). Ils ont déterminé expérimentalement les valeurs des constantes d'équilibre correspondantes pour 0,097 mol/L de Cyanex® 272 dilué dans du *n*-heptane en contact avec une phase aqueuse contenant 1 mol/L d'ions Na^+ :



À partir de ces équilibres, il est alors possible de déduire le système à deux équations suivant :

$$[HL]_0 = [\overline{HL}] \left[1 + \frac{1}{P} + 2k_{\text{dim}}[\overline{HL}] + \frac{\beta_1[\text{Na}^+]}{\beta''[H^+]} + \frac{1}{\beta'''[H^+]} + \frac{n\beta_n[\text{Na}^+][\overline{HL}]^{n-1}}{(\beta''[H^+])^n} + \frac{2\beta'''[\text{Na}^+][\overline{HL}]}{[H^+](\beta''[H^+])^2} \right] \quad (8)$$

$$[\text{Na}^+]_0 = [\text{Na}^+] \left[1 + \frac{\beta_1[\overline{HL}]}{\beta''[H^+]} + \frac{\beta'''[\overline{HL}]^2}{(\beta''[H^+])^2} + \frac{n\beta_n[\overline{HL}]^n}{(\beta''[H^+])^n} \right] \quad (9)$$

Ce système d'équations a été résolu en utilisant le code de calcul écrit sous Scilab® reporté dans l'annexe 2 [b]. Ce programme a permis de calculer le diagramme de spéciation du système constitué de 0,097 mol/L de Cyanex® 272 dans du *n*-heptane en contact avec une solution aqueuse contenant 1 mol/L de Na^+ (figure 5 dans l'article). Il est à noter que le jeu de constantes déterminé par Sella *et coll.* [a] n'est plus valable pour des conditions expérimentales (concentration en Cyanex® 272 et concentration en Na^+) éloignées des conditions fixées par Sella *et coll.* [a] car les constantes déterminées sont des constantes apparentes et non pas des constantes thermodynamiques.

[a] Sella C., Bauer D., Diphasic acido-basic properties of organophosphorus acids, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1988**, 6(5), p. 819.

[b] SciLab, Copyright® 1989-2005, INRIA ENPC, www.scilab.org.

Annexe 2 - Lignes de code Scilab (voir [b], annexe 1) pour les calculs de spéciation dans la phase organique constituée de Cyanex® 272 dans le *n*-heptane

```

clear
//*****
//Entrée des données d'entrées
cst=x_mdialog('Donner les valeurs de [HL]0, [Na]0, pKa, P, Bprim, Bsec, Btierce, B1, Bn, n :',[ 'HL0'; 'Na0';
'pKa'; 'P'; 'Bprim'; 'Btierce';'B1'; 'Bsec'; 'Bn'; 'n'],['0.5'; '0.1';
'3.2';'10^4.3';'1e18';'10^9.3';'10^1.1';'10^7.5';'1e32';'13'])
HL0=evstr(cst(1));
Na0=evstr(cst(2));
pKa=evstr(cst(3));
P=evstr(cst(4));
Bprim=evstr(cst(5));
Btierce=evstr(cst(6));
B1=evstr(cst(7));
Bsec=evstr(cst(8));
Bn=evstr(cst(9));
n=evstr(cst(10));
ka=10^(-pKa)
K2=Bprim/Bsec^2
ka_etoile=Btierce/Bprim
//*****
//Resolution
pH=0.1;
a=HL0;
b=Na0;
for i=1:139
    pH=pH+0.1;
    h=10^(-pH);
    z(i,1)=pH;
    deff('y=f1(x)',y=[x(1)*(1+1/P+2*K2*x(1)+B1*x(2))/(Bsec*h)+1/(Bsec*h)+n*Bn*x(2)*x(1)^(n-
    1)/(Bsec^n*h^n)+2*Btierce*x(1)*x(2)/(h*Bsec^2))-HL0,
    x(2)*(1+B1/Bsec*x(1)/h+Btierce*x(1)^2/(Bsec^2*h)+n*Bn/Bsec^n*x(1)^n/h^n)-Na0]);
    x=fsolve([a,b],f1);
    a=x(1);
    b=x(2);
    z(i,2)=x(1); // HLorg
    z(i,3)=x(2); // Na+
    HL=z(i,2)/P; // HL aqueux
    HL2=K2*z(i,2)^2; //(HL)2
    L=ka*HL/h; // L-
    NaHL2=Btierce*z(i,3)*h*L^2; // NaHL2
    NaL=B1*z(i,3)*L; // NaL
    NaLn=Bn*z(i,3)*L^n; // NaLn

    z(i,4)=HL;
    z(i,5)=HL2;
    z(i,6)=L;
    z(i,7)=NaHL2;
    z(i,8)=NaL;
    z(i,9)=NaLn;
end
plot2d(z(:,1),[z(:,2)/HL0, z(:,4)/HL0, 2*z(:,5)/HL0, z(:,6)/HL0, 2*z(:,7)/HL0, z(:,8)/HL0, n*z(:,9)/HL0],[15 10 16,
5 2 6 4 2 3 1])
xtitle('Spéciation Cyanex 272 - Na', 'pH', 'x(i)')
legends(['HLorg';'HLaq'; '(HL)2';'L';'NaHL2';'NaL';'NaLn'], [15 10 16, 5 2 6 4 2 3 1])

```