

## Chapitre 2 Etude de la spéciation des ions Ti(IV) et Sn(IV) en milieu aqueux

Le but de notre étude est de prévoir la composition d'une solution solide à partir de la composition d'une solution aqueuse qui subit une thermohydrolyse. Cette prédiction, qu'elle repose sur une approche purement thermodynamique à l'équilibre ou sur une approche cinétique faisant intervenir les sursaturations, n'est possible que si les constantes permettant de calculer la spéciation sont connues ou peuvent être estimées aux températures d'hydrolyse considérées. A notre connaissance, la plupart des études sur les constantes d'équilibre de Ti(IV) et Sn(IV) en solution aqueuse ont été réalisées à température ambiante, en tout cas jamais à la température de notre réaction. Dans ce chapitre, nous exposons la méthode que nous avons employée pour les évaluer dans nos conditions de synthèse. De plus, les précurseurs commerciaux utilisés pour les synthèses des oxydes mixtes apportent des ions  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$ , il apparaît alors nécessaire de réaliser une démarche similaire pour étudier la complexation du titane par ces ions.

### 2.1 Données concernant la spéciation du titane

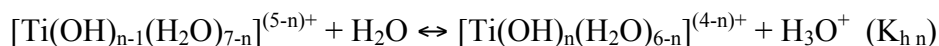
#### 2.1.1 Solubilité de $\text{TiO}_2$ et étude du système Ti(IV)- $\text{H}_2\text{O}$

##### 2.1.1.1 Etat de l'art

Afin de décrire la précipitation de l'oxyde de titane du point de vue thermodynamique, il apparaît nécessaire de connaître la nature des espèces formées en solutions afin de déterminer la nature du précurseur et calculer ensuite la sursaturation de la solution par rapport à l'oxyde formé. Ce calcul fait appel à des constantes de complexation et de solubilité qui seront présentées dans ce paragraphe. Certaines de ces constantes n'ayant pas été évaluées à la température de l'étude, les données thermodynamiques permettant l'extrapolation en température seront également présentées.

Du fait de sa charge importante, l'élément  $\text{Ti}^{4+}$  s'hydrolyse très facilement pour former des complexes plus stables [38]. Comme cet élément est de coordinence 6, sa mise en solution aqueuse se traduit théoriquement par la présence de l'ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  qui va ainsi former

spontanément des complexes de type  $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{4-n}$  notés par la suite  $[\text{Ti}(\text{OH})_n]^{4-n}$ . La formation des ces complexes hydroxylés se fait suivant la réaction suivante ( $1 \leq n \leq 6$ ):



Des constantes successives sont ainsi définies.

Selon Jolivet [2],  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$  et  $\text{TiO}^{2+}$  sont en équilibre, et nous utiliserons l'écriture  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$  dans la suite de ce travail.

Il apparaît donc que la formation de ces complexes est conditionnée par le pH de la solution : plus celui-ci est élevé plus l'espèce dominante est hydroxylée. Le pH est ainsi le paramètre déterminant de la spéciation du titane, en l'absence d'ion ou de molécules complexantes dans la solution.

Les travaux de Liberti et al. [39] ont consisté à préparer des solutions de Ti(IV) dans l'acide perchlorique à force ionique fixée. Cette étude est menée à 25°C et pour une concentration en titane de  $10^{-4}$  mol/l. Les auteurs écartent en outre, la présence de l'espèce  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  et calculent des constantes d'hydrolyse globales. L'ion  $[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$  prédominerait à  $\text{pH} \leq 1,5$  et l'ion  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$  ne prédominerait qu'à  $\text{pH} \sim 2$ . Ces constantes successives sont rassemblées dans le tableau 2-02.

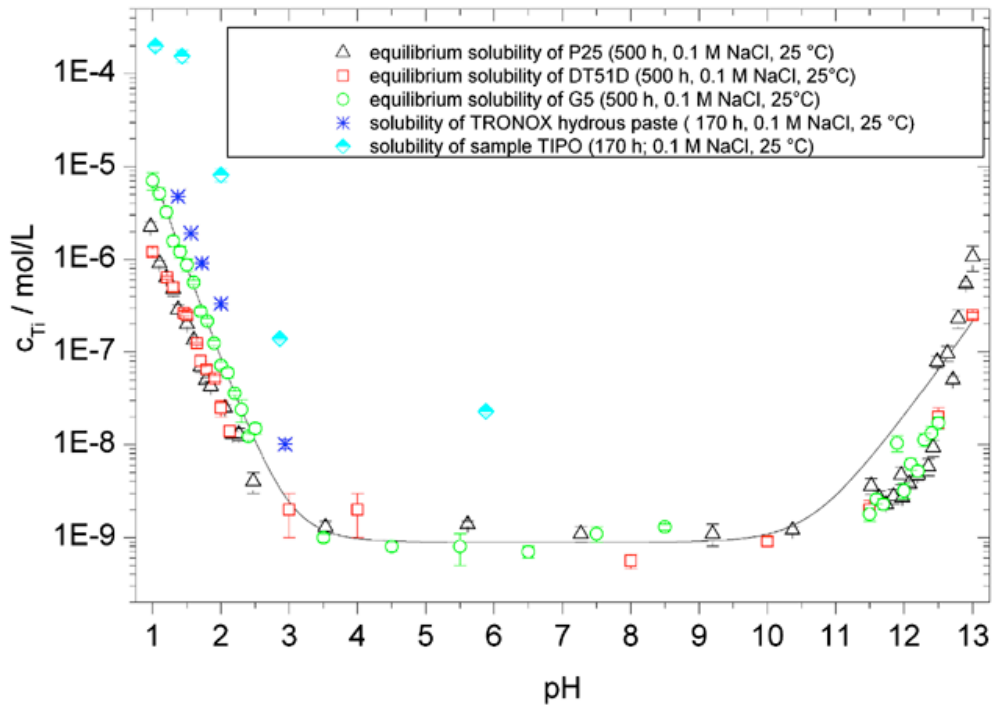
Par ailleurs, les travaux de Nabivanets et al. [40] fournissent également des constantes d'hydrolyse du titane (cf. tableau 3-02). Les auteurs ont déterminé leurs constantes et la répartition des différentes espèces hydroxylées par une méthode d'échange de cations et aboutissent à la conclusion que les espèces  $\text{Ti}^{4+}$  et  $[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$  sont minoritaires par rapport à  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$  et peuvent être négligées pour un pH supérieur à 1,4 mais que cette approximation devient erronée à  $\text{pH} \leq 1$ .

Cependant, Baes et Mesmer [38] en citant les travaux de Nabivanets [40] et de Liberti [39] indiquent que l'équilibre entre une résine échangeuse de cations et une solution de Ti(IV) dans l'acide perchlorique aboutit à la libération en solution de 2 moles d'ions  $\text{H}^+$  pour une mole de Ti(IV) captée par la résine, ce qui suggère selon eux la prédominance de l'ion  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$  à pH compris entre 0 et 2. Ce résultat est confirmé par des mesures de solubilité de  $\text{TiO}_2$  à différents pH.

L'étude de Lobanov et al. [41] aboutit à une spéciation du titane grâce à une extraction liquide-liquide sur des solutions de titane à 0,6 g/l dans l'acide perchlorique à 6 mol/l. Tandis que l'étude de Nazarenko [42] consiste, à étudier la répartition des espèces hydroxylées par

l'étude spectroscopique de ligands colorés dans des solutions de force ioniques différentes (0,1 à 1 mol/l). Les résultats de ces deux études sont présentés dans le tableau 2-02 et impliquent qu'à pH acide (compris entre 0 et 2) il y aurait des mélanges d'espèces hydroxylées sans prédominance nette de l'une d'entre elles.

Une étude plus récente menée par Schmidt et al. [43] a également consisté à étudier l'hydrolyse de l'ion Ti(IV) : ces auteurs ont procédé à une étude de la solubilité en milieu aqueux de différents échantillons commerciaux d'anatase sur une large gamme de pH. Ces expériences ont été menées dans des solutions aqueuses à 25°C en système fermé, et les auteurs de l'étude se placent dans des conditions expérimentales permettant, selon eux, de négliger les éventuelles espèces polynucléaires. Le titane en solution est dosé par voltampérométrie inverse d'adsorption à l'aide d'une électrode à goutte de mercure, et les auteurs considèrent l'équilibre thermodynamique atteint au bout de 500 heures. Les résultats de leurs travaux sont montrés dans la figure 2-01 : pour chaque échantillon d'anatase commercial utilisé, la concentration apparente du titane en phase aqueuse est tracée en fonction du pH. L'échantillon TIPO présente la plus forte solubilité du fait de son caractère amorphe tandis que l'échantillon noté TRONOX, constitué d'amorphe et d'anatase, est plus soluble que les échantillons entièrement cristallisés. Il apparaît enfin que les échantillons totalement cristallisés, quelles que soient les caractéristiques des particules, sont constituées d'anatase exclusivement (DT51D, G5) ou majoritairement (P25) et présentent des solubilités très proches.



**Figure 2-01.**

Evolution de la solubilité du  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH ( $I = 0,1 \text{ mol/l}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) d'après Schmidt et al. [43]

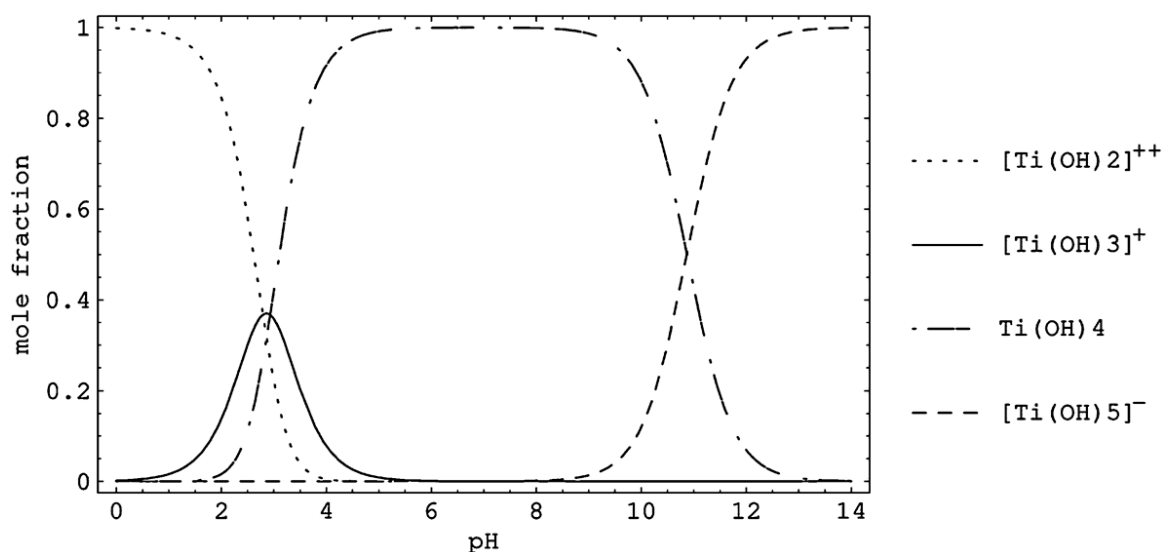
Sur cette figure, la ligne continue représente la solubilité de la phase anatase en fonction du pH, celle-ci est obtenue par un calcul de spéciation issue d'une modélisation thermodynamique en faisant l'approximation qu'il y a seulement deux espèces différentes qui prédominent. Dans cette démarche, les auteurs prennent en compte les espèces  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ , et estiment que les espèces  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$  n'apparaissent pas dans leurs conditions expérimentales sur la base du fait que la prise en compte de ces deux espèces n'a qu'un effet marginal sur les résultats de leur modélisation. Cette approximation est, par ailleurs, étayée par Sugimoto et al. [44] qui concluent à la seule présence de  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  pour un pH compris entre 0 et 1 sur la base de mesures pH-métriques.

Les constantes d'équilibre déterminées dans cette étude sont rassemblées dans le tableau 2-01.

<i>Equilibre</i>	<i>logK (err)</i>	<i><math>\Delta rG</math> (kJ/mol) (err)</i>
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	12,15 (0,43)	-69,3 (2,5)
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4$	11,05 (0,20)	-63,0 (1,1)
$\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_5^-$	2,91 (0,19)	-16,6 (1,1)
$\text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	-3,33 (0,39)	19,0 (2,2)
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	-6,12 (0,17)	34,9 (1,0)

**Tableau 2-01.**

Ces constantes aboutissent au diagramme de spéciation suivant, dans lequel il apparait que l'espèce  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$  est majoritaire en milieu acide (pour un pH compris entre 0 et 2) et détermine ainsi la solubilité du  $\text{TiO}_2$  dans ces conditions.



**Figure 2-02.**

Diagramme de spéciation du Ti(IV) en fonction du pH à 25°C (I = 0 mol/l) d'après Schmidt et al. [43]

D'autres études ont également consisté à étudier la solubilité du titane et sa réactivité en milieu aqueux. Ziemniak et al. [45] ont étudié la solubilité de particules de  $\text{TiO}_2$  rutile mais leur démarche expérimentale, menée en autoclave, est conduite seulement à des pH alcalins. Ces auteurs fournissent néanmoins des données thermodynamiques concernant le système Ti(IV)- $\text{H}_2\text{O}$  (cf. Tableau 2-02).

Les constantes d'équilibre disponibles dans la littérature sont rassemblées dans le tableau 2-02 ci-dessous.

<i>Réaction</i>	<i>Log K</i>		
	<i>Liberti</i> [39]	<i>Nabivanets</i> [40]	<i>Lobanov</i> [41]
$\text{Ti}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+$	/	2,79	-0,16
$[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}^+$	-1,80	2,35	-0,59
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_3]^+ + \text{H}^+$	-2,40	-2,10	-0,92
$[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4] + \text{H}^+$	-2,10	-3,37	-1,05

<i>Réaction</i>	<i>Log K</i>		
	<i>Nazarenko</i> [42]	<i>Ziemniak</i> [45]	<i>Schmidt</i> [43]
$Ti^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)]^{3+} + H^+$	0,097	/	/
$[Ti(OH)]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+} + H^+$	-0,31	/	/
$[Ti(OH)_2]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_3]^+ + H^+$	-0,64	-2,28	-1,85
$[Ti(OH)_3]^+ + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4] + H^+$	-0,96	-1,90	-2,95

<i>Réaction</i>	<i>log Ks</i>	
	<i>Ziemniak</i> [45]	<i>Schmidt</i> [43]
$TiO_2 \text{ (anatase)} + 2 H^+ \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+}$	/	-3,33
$TiO_2 \text{ (rutile)} + 2 H^+ \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+}$	-4,83	/

**Tableau 2-02.**

Logarithmes décimaux des constantes d'hydrolyse et de solubilité du titane (IV) à 25°C

On peut remarquer qu'il n'y a pas de consensus sur la valeur des différentes constantes.

Il est également possible de recalculer ces constantes à partir de données thermodynamiques.

Testino et al. [46] fournissent les données thermodynamiques concernant les espèces présentes dans le système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O et celles-ci sont rassemblées dans le tableau 2-03 suivant.

<i>Espèces</i>	$\Delta H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	$C_p^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
H <sup>+</sup>	0	0	0
H <sub>2</sub> O	-286	70	75,3
TiO <sub>2</sub> (anatase)	-939	49,9	55,3
Ti <sup>4+</sup>	-422	-456	987
TiOH <sup>3+</sup>	-671	-190	-322
Ti(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-952	-40,8	-1050
Ti(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1220	56,9	-1530
Ti(OH) <sub>4</sub>	-1510	54,8	50,2

**Tableau 2-03.**

Données thermodynamiques (à 25°C) des espèces impliquées dans le système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O. D'après

Testino et al. [46]

Ces données sont utilisées pour calculer les constantes des équilibres impliqués dans le système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O. Les constantes obtenues sont présentées dans le tableau 2-04.

<i>Equilibre</i>	<i>log K</i>
$Ti^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)]^{3+} + H^+$	3,75
$[Ti(OH)]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+} + H^+$	3,26
$[Ti(OH)_2]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_3]^+ + H^+$	-1,71
$[Ti(OH)_3]^+ + H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4] + H^+$	-3,07
$TiO_2 \text{ (anatase)} + 2 H^+ \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+}$	-2,46

**Tableau 2-04.**

Constantes d'équilibre à 25°C du système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O déduites des données thermodynamiques fournies par Testino et al. [46]

Les constantes d'hydrolyse ainsi calculées apparaissent en cohérence avec les résultats de Schmidt [43] : les valeurs élevées pour les deux premières hydrolyses sont en accord avec une prédominance de l'ion  $[Ti(OH)_2]^{2+}$  aux faibles pH, et les valeurs des 3ème et 4ème hydrolyses sont proche des valeurs déterminées par Schmidt et al. [43].

Par ailleurs, parmi les études citées précédemment, celles de Ziemniak [45] et de Schmidt [43] sont les seules à proposer des constantes de solubilité du dioxyde de titane anatase ou rutile. Dans la première étude, les mesures de solubilité sont réalisées sur des particules de phase rutile tandis que dans la seconde étude, ce sont des particules contenant essentiellement voire uniquement de l'anatase qui sont utilisées. Les valeurs, rassemblées dans le tableau 2-05, indiquent notamment qu'en milieu acide, la solubilité de l'anatase apparaît plus importante que celle de la phase rutile ce qui paraît cohérent avec le fait que la phase rutile est la phase thermodynamiquement la plus stable.

<i>Réaction</i>	<i>log Ks</i>	
	<i>Ziemniak*</i> [45]	<i>Schmidt</i> [43]
$TiO_2 \text{ (anatase)} + 2 H^+ \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+}$	/	-3,33
$TiO_2 \text{ (rutile)} + 2 H^+ \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+}$	-4,83	/

**Tableau 2-05.**

Logarithmes décimaux des constantes solubilité du titane (IV) à 25°C,\* Ziemniak dans sa publication exprime la solubilité de TiO<sub>2</sub> rutile par rapport à Ti(OH)<sub>4</sub>. Nous présentons dans le paragraphe 2.1.1.2.2.3 comment a été calculé la valeur présentée dans ce tableau, et correspondant à la solubilité par rapport à  $[Ti(OH)_2]^{2+}$

Les données fournies par Testino et al. [46] permettent également de calculer la constante de solubilité de l'anatase. On obtient  $\log K_s = -2,46$ . Cette valeur est très différente de celle de Schmidt [43].

En raison de la trop forte variabilité de cette donnée critique, nous avons décidé de mesurer la solubilité de particules synthétisées au cours de la thèse par thermohydrolyse (cf. paragraphe 2.1.1.2).

Enfin, une seule étude s'est intéressée à la solubilité du dioxyde de titane ainsi qu'à l'hydrolyse du titane en milieu aqueux mais à des températures différentes de la température ambiante : Knauss et al. [47] ont réalisé des mesures de solubilité de particules de  $TiO_2$  rutile à des pH compris entre 1 et 13 et pour des températures comprises entre 100 et 300°C. Les auteurs déduisent les constantes d'hydrolyse à partir de leur détermination des constantes de solubilité. Ils négligent la présence de l'ion  $[Ti(OH)_2]^{2+}$  alors que celui-ci est manifestement prépondérant aux valeurs de pH acides (cf. figure 2-02) et pour lesquels il y a augmentation de la solubilité de l'oxyde de titane. Du fait de cette contradiction, les valeurs de constantes issues de cette étude ne sont pas utilisées dans la suite de ce travail.

Il ressort de cette étude bibliographique qu'il n'y a pas de consensus sur les valeurs de constantes d'équilibre et de solubilité. Le paragraphe suivant décrira donc comment les constantes utilisées dans la suite de l'étude ont été choisies, ainsi que leur évolution avec la température.

### ***2.1.1.2 Choix des constantes thermodynamiques pour représenter le système $Ti(IV)-H_2O$ et leur évolution avec la température***

La plupart des constantes thermodynamiques présentées jusqu'à présent ont toutes été déterminées à 25°C. Or dans notre étude, les nanoparticules sont synthétisées par thermohydrolyse de solutions acides et donc par une élévation de la température de la solution. L'étude thermodynamique de la précipitation nécessite donc la détermination de la dépendance en température des constantes d'équilibre d'hydrolyse et de précipitation.

L'objectif de ce paragraphe est donc d'abord de présenter la démarche aboutissant au calcul des constantes de solubilité et d'hydrolyse du titane à notre température d'étude (120°C) : deux méthodes trouvées dans la littérature et permettant de calculer les constantes d'équilibre à des températures différentes de l'ambiante sont d'abord présentées, dont les différences principales portent sur la dépendance ou la constance en température des capacités



calorifiques. Ces modèles nécessitent des données telles que les enthalpies et entropies de réaction et qui sont, pour le système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O, présentées dans le tableau 2-03.

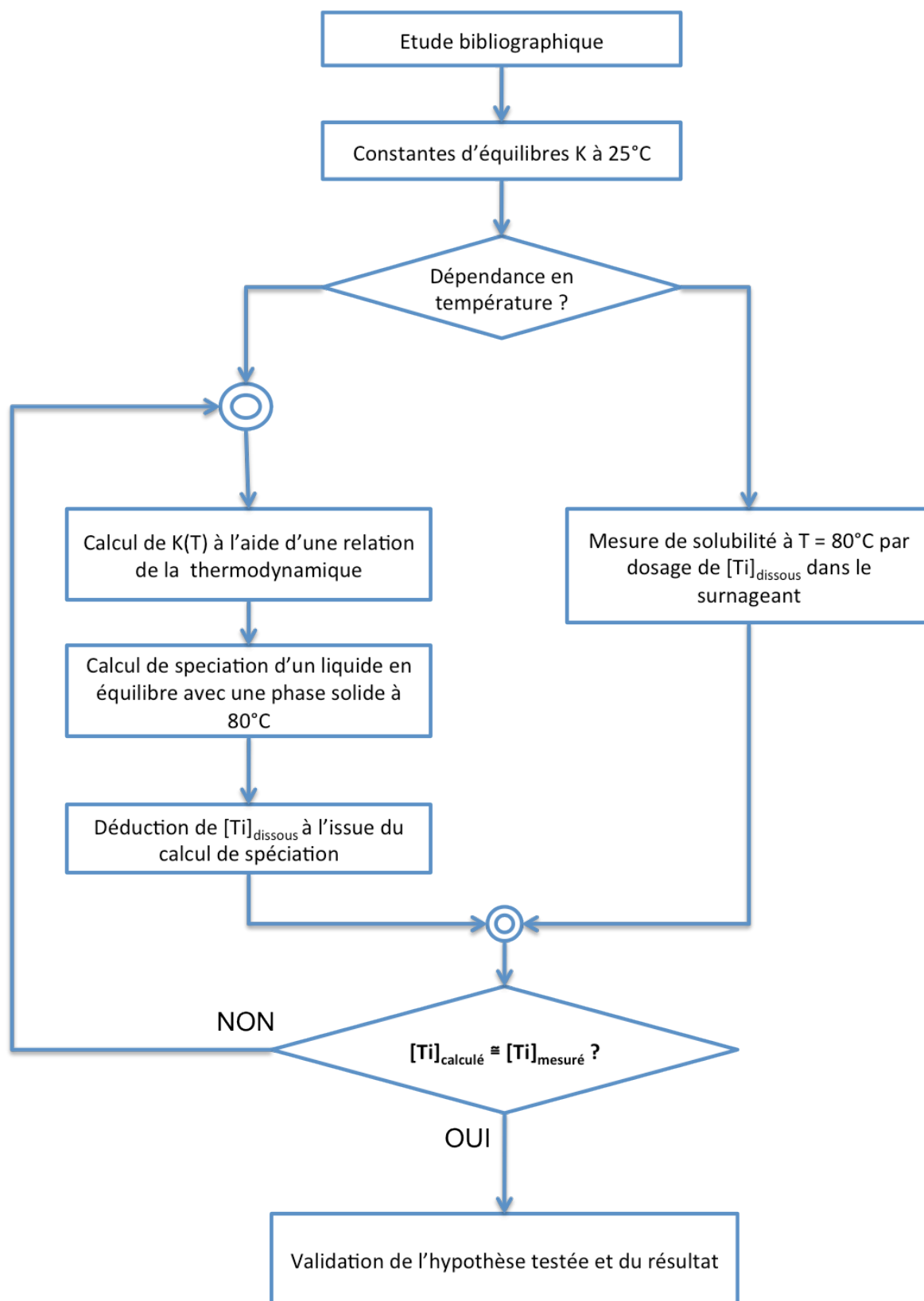
Des expériences de solubilité du dioxyde de titane ont été menées afin de valider les constantes ainsi calculées.

Ainsi, l'étude de la solubilité de particules de TiO<sub>2</sub> en milieu acide non complexant et à une température différente de l'ambiante doit permettre de valider non seulement les données thermodynamiques choisies mais aussi les hypothèses de la représentation thermodynamique utilisée pour ce calcul.

De même, l'étude de la solubilité de particules de TiO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl doit permettre le calcul des constantes de complexation des ions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup>, qui sera présenté dans le paragraphe 1.2.

#### 2.1.1.2.1 Description de la démarche

La dépendance en température des constantes d'équilibre est déterminée par application des relations usuelles de la thermodynamique. Une fois les dépendances de chaque constante d'équilibre évaluées, un calcul de spéciation est effectué et confronté à des mesures de solubilité à une température supérieure à la température ambiante. Cette comparaison doit permettre de tester 2 hypothèses : d'une part, l'approximation selon laquelle les capacités calorifiques molaires des réactions ( $\Delta C_p$ ) seraient constantes, ou d'autre part, une variation de celles-ci avec la température. La figure 2-03 suivante schématise la démarche adoptée dans le choix de la meilleure hypothèse.



**Figure 2-03.**

Schéma de la démarche réalisée pour déterminer la dépendance en température des équilibres de solubilité et d'hydrolyse

L'hypothèse « simple » consistant à considérer  $\Delta C_p$  constants avec la température est décrite par Ziemniak [48] qui rappelle les relations de base de la thermodynamique :

$$\Delta rG = -RTL \ln K \quad (2.1)$$

$$\Delta rG = \Delta rH - T\Delta rS \quad (2.2)$$

En intégrant les relations suivantes entre  $T_0$  (298 K) et une température  $T_1$  :

$$\Delta rH(T) = \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p dT \quad (2.3)$$

$$\Delta rS(T) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.4)$$

La relation (2.5) est alors obtenue :

$$\Delta rG(T) = A - B \times T - \Delta C_p T \ln T \quad (2.5)$$

Avec :

$$A = \Delta rH_{(298K)} - 298\Delta C_p$$

$$B = \Delta rS_{(298K)} - (1 + \ln 298)\Delta C_p$$

La connaissance de  $\Delta rH(298)$ ,  $\Delta rS(298)$ , et  $\Delta C_p$  permet donc de calculer  $\Delta rG(T)$  à chaque température et d'en déduire la constante de réaction associée.

Helgeson [49] propose une approche plus élaborée de la thermodynamique pour déterminer la dépendance des constantes d'équilibre avec la température. Dans l'expression du logarithme décimal de la constante d'équilibre, cet auteur tient compte de la contribution électrostatique de l'entropie de réaction. Celle-ci est définie par les interactions électrostatiques entre les molécules du solvant et les espèces impliquées dans la réaction considérée. Dans l'expression du  $\log K$  définie ci-dessous, la contribution électrostatique de l'entropie est représentée par le terme placé entre crochets et fait intervenir les paramètres  $\Theta$ ,  $\Omega$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  qui sont spécifiques au solvant utilisé, en l'occurrence l'eau. La température de référence choisie, notée  $T_r$ , est la température ambiante (298 K).

$$\text{Log}K_T = \frac{\Delta rS_{Tr}^\circ}{2,303RT} \left[ Tr - \frac{\Theta}{\Omega} (1 - \exp \left[ \exp(b + aT) - c + \frac{T - Tr}{\Theta} \right]) \right] - \frac{\Delta rH_{Tr}^\circ}{2,303RT} \quad (2.6)$$

Avec  $\Delta rS_{Tr}^\circ$  et  $\Delta rH_{Tr}^\circ$  étant les entropies et enthalpies de réaction à la température de référence  $Tr$ . Les valeurs des paramètres  $\Theta$ ,  $\Omega$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  pour une réaction en phase aqueuse sont données dans le tableau ci-dessous :

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
$\Theta$	219
$\Omega$	1,00322
$a$	0,01875
$b$	-12,741
$c$	$7,84 \cdot 10^{-4}$

**Tableau 2-06.**

Paramètres utilisés pour rendre compte des interactions électrostatiques avec l'eau [49]

#### 2.1.1.2.2 Mesures de solubilité et détermination de la dépendance en température

Le but de ce paragraphe est double : il doit non seulement permettre de choisir les constantes d'équilibre du système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O mais aussi de déterminer la meilleure hypothèse pour prédire la dépendance en température des constantes.

L'état de l'art ayant mis en évidence une incohérence entre la valeur de la solubilité de la phase anatase à température ambiante donnée par Schmidt [43] et celle calculée d'après les données de Testino [46], la première étape est donc la détermination expérimentale de cette solubilité à 25°C.

Ensuite, des mesures de solubilité effectuées à une température différente de l'ambiante et comparées à un calcul de spéciation doivent permettre de choisir la meilleure méthode permettant d'évaluer la dépendance en température des équilibres en solution et de la solubilité des phases anatase et rutile. En d'autres termes, ces mesures doivent déterminer la nécessité ou non d'utiliser la méthode élaborée par Helgeson. [49]

##### 2.1.1.2.2.1 Détermination de la solubilité de la phase anatase à 25°C

Des particules de TiO<sub>2</sub> anatase (1g) synthétisées par thermohydrolyse sont mises en suspension dans 100 ml d'une solution d'acide perchlorique (1 mol.l<sup>-1</sup>), qui n'apporte aucun

anion complexant. Le récipient est un pot en plastique fermé pendant toute la durée de la mesure, et la suspension est laissée sous agitation plusieurs jours.

Un prélèvement effectué au bout de 14 jours est centrifugé puis filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre (0,2 µm). Le filtrat est ensuite dilué avec un excès d'eau oxygéné et une solution d'acide sulfurique dilué et le titane est ainsi dosé par spectroscopie UV-Visible, suivant la méthode décrite dans l'annexe A.

<i>Durée de l'agitation</i>	<i>[Ti] (mol.l<sup>-1</sup>)</i>
14 jours	5,04.10 <sup>-3</sup> (± 0,07)

**Tableau 2-07.**

Résultats des dosages du titane dans les surnageants

Les résultats des dosages indiquent que maintenir l'agitation pendant 2 semaines est suffisant pour obtenir l'équilibre thermodynamique.

L'état de l'art ayant montré que dans ces conditions d'acidité, il y a prédominance de l'espèce [Ti(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, le calcul de la constante de solubilité est effectué suivant l'équilibre



L'expression de la constante d'équilibre de solubilité s'écrit donc :

$$K_s = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.7)$$

Les concentrations en titane mesurées dans les surnageants sont très faibles par rapport à la concentration initiale en H<sup>+</sup>. Il en résulte donc que la consommation des ions H<sup>+</sup> est très faible par rapport à leur concentration de départ (1 mol.l<sup>-1</sup>), celle-ci est donc considérée comme constante au cours de la mesure.

La valeur du Ks peut alors être directement déduite de la concentration en titane du surnageant : log Ks = -2,30 valeur proche de celle (-2,46) calculée à l'aide des données thermodynamiques présentées dans le tableau 2-04 ci-dessus.

On considérera par conséquent que ces données peuvent être et seront utilisées afin de calculer les grandeurs thermodynamiques de chacune des réactions étudiées.

2.1.1.2.2.2 *Dépendance en température des constantes de solubilité et d'hydrolyse : validation de la méthode à utiliser*

Afin de faire un choix parmi les deux hypothèses thermodynamiques présentées précédemment, une expérience de solubilité de l'oxyde de titane est réalisée dans les conditions suivantes : 0,5 g de particules d'oxydes sont mises en suspension dans une solution d'acide perchlorique à  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ . Le mélange est ainsi agité plusieurs jours à  $80^\circ\text{C}$  dans un réacteur double enveloppe chauffé par de l'huile et surmonté d'un réfrigérant de sorte à maintenir le volume total constant, et l'agitation est maintenue plusieurs jours.

Bien que les synthèses de particules soient réalisées à  $120^\circ\text{C}$ , il n'a pas été possible au laboratoire de réaliser de mesure de solubilité à cette température. En effet, aucun équipement à notre disposition ne permettait de faire des prélèvements dans une solution chauffée à  $120^\circ\text{C}$  et sous pression. Le choix de faire ces mesures à  $80^\circ\text{C}$  permet donc de s'affranchir de cet obstacle en considérant que les extrapolations présentées ici resteront valables à  $120^\circ\text{C}$ .

Pour réaliser le dosage du titane, un prélèvement de la suspension est centrifugé puis filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre ( $0,2 \mu\text{m}$ ). De l'eau oxygénée est ajoutée au filtrat et le titane dans la solution jaune est alors dosée par spectroscopie UV-Visible. Les résultats des dosages indiquent que maintenir l'agitation pendant 3 semaines suffit à atteindre l'équilibre.

<i>Durée de l'agitation</i>	<i>[Ti] (mol.l<sup>-1</sup>)</i>
20 jours	$3,02 \cdot 10^{-4}$
21 jours	$3,35 \cdot 10^{-4}$
22 jours	$3,16 \cdot 10^{-4}$
28 jours	$3,14 \cdot 10^{-4}$

**Tableau 2-08.**

Concentration en titane mesurée dans chaque prélèvement effectué

Le résultat de la mesure de solubilité consiste donc en une concentration apparente du titane dissous dans le surnageant, celle-ci est ici évaluée à  $3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  ( $\pm 0,3 \cdot 10^{-4}$ ). Cette concentration est alors comparée à celle obtenue par des simulations de la spéciation du titane à l'aide des données et des modèles présentés précédemment. Les simulations sont réalisées à l'aide d'un programme, élaboré au laboratoire, calculant la spéciation d'une solution en faisant l'hypothèse d'une solution idéale. Les conditions décrites dans le fichier d'entrée sont les conditions de départ des mesures de solubilité :

- Concentrations initiales :  $[\text{Ti}] = 0 \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $[\text{ClO}_4^-] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ .
- Présence d'un solide :  $\text{TiO}_2$  (anatase)

Le but de ces simulation est d'évaluer la spéciation de la suspension à l'équilibre thermodynamique : la somme des concentrations des différentes espèces du titane est alors comparée à la valeur expérimentale. Les équilibres et constantes utilisées ainsi que les résultats sont rassemblés dans les tableaux 2-09 et 2-10 ci-dessous.

<i>Equilibre</i>	<i>logK (80°C)</i>	
	<i>Approche Ziemniak</i> [48]	<i>Approche Helgeson</i> [49]
$[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}^+$	2,83	3,49
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_3]^+ + \text{H}^+$	-1,61	-1,19
$[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+ \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4] + \text{H}^+$	-2,11	-3,26
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$	-3,6	-2,92
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-12,66	-12,60

**Tableau 2-09.**

Logarithmes décimaux des constantes d'équilibres calculés à 80°C suivant les deux méthodes présentées précédemment et à partir des données thermodynamiques du tableau 2-03.

<i>Espèces</i>	<i>Approche Ziemniak</i> [48]	<i>Approche Helgeson</i> [49]	<i>Mesure de solubilité</i>
$[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$	4,64E-08	4,84E-08	
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$	6,28E-05	3,00E-04	
$[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$	3,08E-06	3,88E-05	
$[\text{Ti}(\text{OH})_4]$	4,79E-08	4,27E-08	
<b>[Ti] totale</b>	<b>6,59E-05</b>	<b>3,39E-04</b>	<b>3,25E-04 (<math>\pm 0,3\text{E-04}</math>)</b>

**Tableau 2-10.**

Spéciation d'une solution d'acide perchlorique 0,5 mol.l<sup>-1</sup> en équilibre avec TiO<sub>2</sub> à 80°C. Les concentrations des différentes espèces sont données en mol.l<sup>-1</sup>.

Le tableau 2-10 permet de comparer le résultat des simulations numériques avec celui des mesures de solubilité. Les constantes d'équilibre d'hydrolyse et de solubilité du titane calculées d'après les données thermodynamiques des différentes espèces par la méthode énoncée par Helgeson [49] donnent un résultat en concentration totale de titane proche de la valeur expérimentale. La méthode de Ziemniak [48] avec les mêmes données thermodynamiques fournit, en revanche, un résultat très différent du résultat expérimental : il y a presque un ordre de grandeur de différence.

La méthode d'Helgeson [49] est donc la méthode choisie pour évaluer la dépendance en température des équilibres mis en jeu afin de déterminer la sursaturation par rapport au TiO<sub>2</sub>

dans les conditions de synthèse. Pour chaque réaction considérée, les grandeurs de réaction calculées et leur dépendance avec la température sont indiquées dans les tableaux 2-11 et 2-12 ci-dessous.

Réaction	$\Delta rH^\circ_{(298\text{ K})}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta rS^\circ_{(298\text{ K})}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Ti <sup>4+</sup> + H <sub>2</sub> O ↔ [Ti(OH)] <sup>3+</sup> + H <sup>+</sup> (Kh1)	37,0	196,0
[Ti(OH)] <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O ↔ [Ti(OH) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup> (Kh2)	5,0	79,2
[Ti(OH) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O ↔ [Ti(OH) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (Kh3)	18,0	27,7
[Ti(OH) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O ↔ [Ti(OH) <sub>4</sub> ] + H <sup>+</sup> (Kh4)	-4,0	-72,1
TiO <sub>2</sub> (anatase) + 2 H <sup>+</sup> ↔ [Ti(OH) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (Ks2)	-13,0	-90,7
TiO <sub>2</sub> (anatase) + 2 H <sub>2</sub> O ↔ [Ti(OH) <sub>4</sub> ] <sub>(aq)</sub> (Ks4)	1,0	-135,1
H <sub>2</sub> O ↔ H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> (Kw)	56,0	-80,7

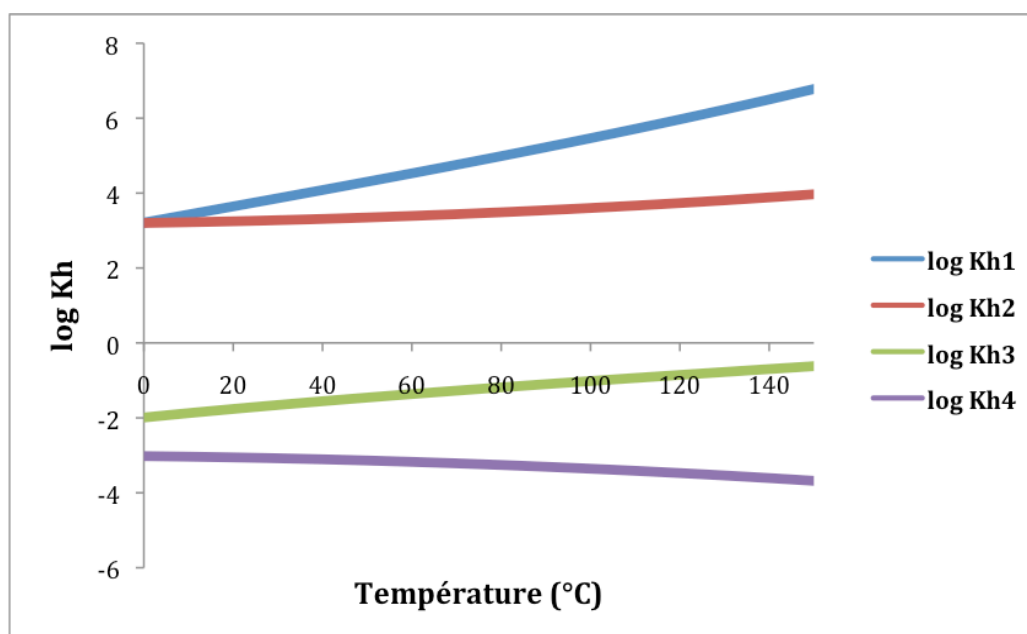
**Tableau 2-11.**

Grandeurs de réaction à température ambiante

Température (°C)	Log <sub>10</sub> Kh1	Log <sub>10</sub> Kh2	Log <sub>10</sub> Kh3	Log <sub>10</sub> Kh4	Log <sub>10</sub> Kw
25	3,75	3,26	-1,71	-3,07	-14,03
80	4,99	3,49	-1,19	-3,26	-12,60
120	5,97	3,73	-0,85	-3,47	-11,93

**Tableau 2-12.**

Dépendance en température des réactions en solution pour le système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O



**Figure 2-04.**

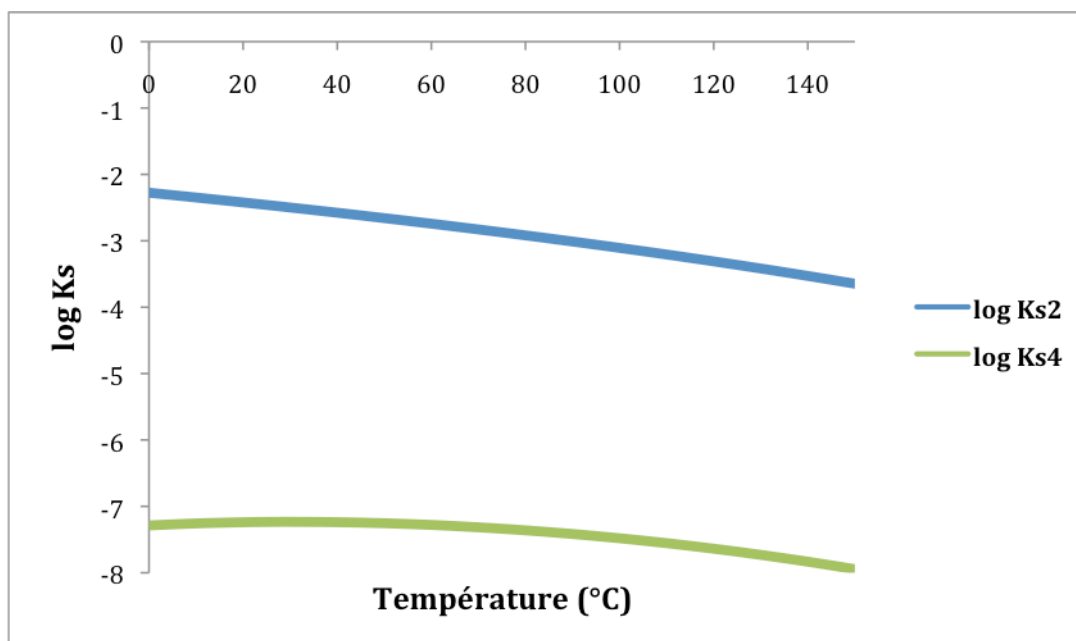
Evolution des constantes d'hydrolyse de Ti<sup>4+</sup> avec la température



Température (°C)	$Log_{10} Ks2$	$Log_{10} Ks4$
25	-2,46	-7,23
80	-2,92	-7,36
120	-3,31	-7,64

**Tableau 2-13.**

Dépendance en température des équilibres de solubilité du  $TiO_2$  anatase



**Figure 2-05.**

Evolution de la solubilité de la phase anatase avec la température.

Le calcul de la dépendance en température montre une diminution de la solubilité de l'anatase avec l'augmentation de la température. Les constantes d'hydrolyse, hormis la première, varient peu avec la température ce qui ne remet pas en cause la prédominance à pH acide de l'espèce  $Ti(OH)_2^{2+}$ .

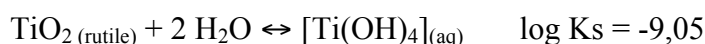
#### 2.1.1.2.2.3 Solubilité de la phase rutile

La phase rutile fait partie, avec l'anatase, des phases obtenues dans les synthèses décrites dans le chapitre 3. Elle est observée lors de la coprécipitation avec l'étain et la connaissance de sa solubilité est donc nécessaire pour comprendre et modéliser cette coprécipitation.

Du fait de la plus faible solubilité du rutile, aucune de nos mesures de solubilité n'a fourni de données car la concentration en titane dissous était inférieure à la limite de détection du spectromètre UV-Visible. Certains travaux issus de la littérature fournissent toutefois des

données permettant de connaître la solubilité de la phase rutile ainsi que des données thermodynamiques permettant d'évaluer sa dépendance avec la température.

L'étude de Ziemniak et al. [45] consiste en la réalisation de mesures de solubilité dont le principe est semblable à celles décrites précédemment. Les essais sont néanmoins réalisés en milieu neutre et alcalin et non en milieu acide, mais ces auteurs déterminent la solubilité du rutile par rapport à l'espèce aqueuse  $Ti(OH)_4$  :



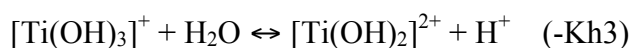
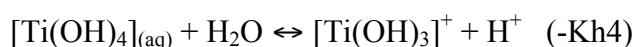
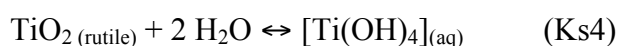
Par ailleurs, des données thermodynamiques proches de celles présentées précédemment ont été publiées et aboutissent aux grandeurs de réaction suivantes concernant l'équilibre de solubilité :

$TiO_2 \text{ (rutile)} + 2 H_2O \leftrightarrow [Ti(OH)_4]_{(aq)}$	
$\Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	1,42
$\Delta_r S^\circ_{(298\text{ K})} \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	-168,73

**Tableau 2-14.**

Grandeurs de réaction pour la solubilité de la phase rutile à 298 K et à pH neutre, d'après tables JANAF [50]

A l'aide des ces grandeurs thermodynamiques, la dépendance de cet équilibre avec la température de cet équilibre peut être déterminée suivant la même démarche que dans le paragraphe précédent. Le but de ce paragraphe est de déterminer la solubilité du rutile en milieu acide et pour différentes températures. Il s'agit ainsi de déterminer la constante d'équilibre  $K_{s2}$  de la réaction  $TiO_2 \text{ (rutile)} + 2 H^+ \leftrightarrow [Ti(OH)_2]^{2+}_{(aq)}$  à l'aide du schéma réactionnel suivant :



Il en résulte que pour chaque température donnée, l'équilibre de solubilité de la phase rutile en milieu acide se calcul suivant la relation :

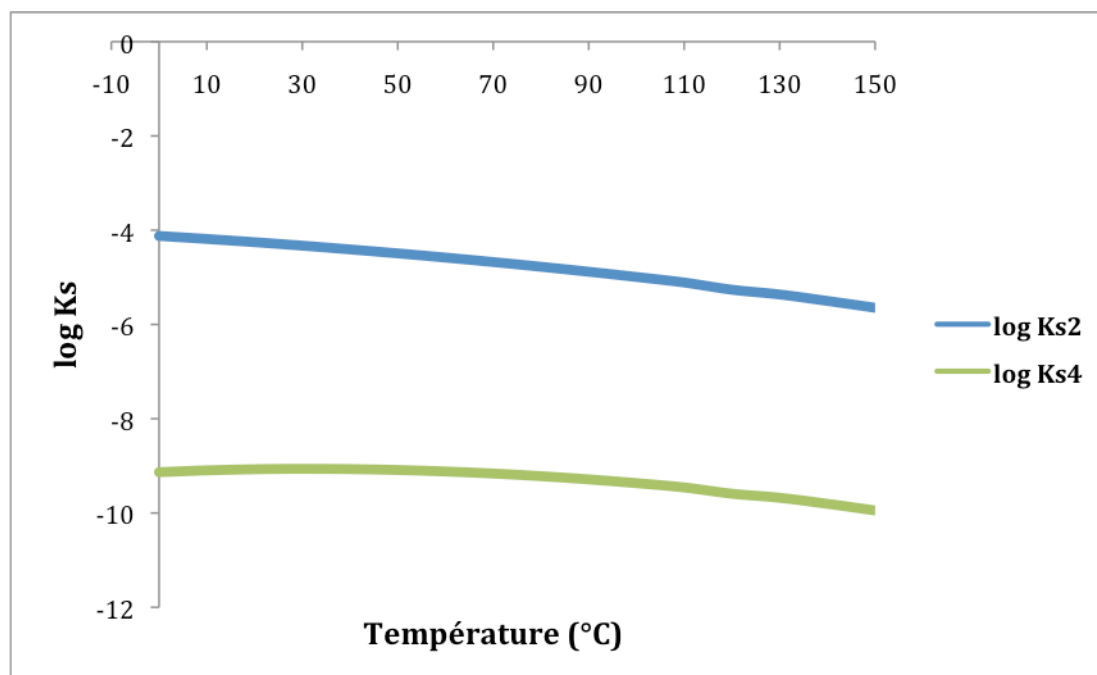
$$\log_{10} K_{s2} = \log_{10} K_{s4} - \log_{10} K_{h4} - \log_{10} K_{h3}$$

Les résultats calculés sont rassemblés dans le tableau 2-15 suivant, et la dépendance avec la température est montrée sur la figure 2-06 :

Température (°C)	$Log_{10} Ks4$	$Log_{10} Ks2$
25	-9,06	-4,29
80	-9,22	-4,77
120	-9,60	-5,26

**Tableau 2-15.**

Dépendance en température des équilibres de solubilité de la phase rutile



**Figure 2-06.**

Evolution de la solubilité de la phase rutile avec la température

L'analyse bibliographique permet donc non seulement de connaître la solubilité de la phase rutile mais également son évolution avec la température. Bien que cette phase soit moins soluble que l'anatase, il apparaît sur la figure 2-06 que son évolution en température est similaire.

La validation de l'extrapolation envisagée aboutit ainsi à l'évaluation de constantes d'équilibres d'hydrolyse et de solubilité qui vont être utilisées par la suite pour connaître la spéciation des solutions lors de la synthèse des particules.

Par ailleurs, cette méthode et le jeu de constantes qui en résulte sont aussi utilisés dans le paragraphe suivant pour déterminer l'évolution avec la température des constantes de complexation des ions  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , et  $Cl^-$ .

### 2.1.2 Complexation du titane

Le paragraphe précédent a permis d'établir l'ensemble des données thermodynamiques ainsi que des équilibres chimiques caractérisant le système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O. Il a permis également de déterminer la dépendance en température de tous ces équilibres et de mettre en évidence qu'en milieu acide, il y a prédominance de l'espèce [Ti(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

Dans les expériences de précipitation, la poudre commerciale utilisée pour la préparation de solutions acides de titane contient des ions sulfates, tandis que la poudre utilisée pour les solutions d'étain contient des ions chlorures. Il apparaît donc nécessaire, afin de connaître la spéciation de ces solutions, d'étudier la complexation du titane par ces ligands. La démarche utilisée est similaire à celle du paragraphe précédent : après un état de l'art rassemblant des données déterminées à température ambiante, des mesures de solubilité à une température plus élevée du même type que celles déjà décrites sont réalisées et comparées aux valeurs issues du calcul de spéciation.

#### 2.1.2.1 Complexation par les ions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

##### 2.1.2.1.1 Etat de l'art

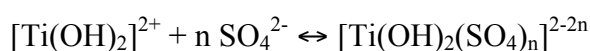
La complexation par les ions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a d'abord été étudiée par Nabivanets [51] et Babko [52]. Leurs constantes ont été déterminées par chromatographie échangeuse d'ions puis extraction par échange d'ions et leurs travaux sont notamment cités par Sole et al. [53], ces derniers citent également les travaux de Beukenkamp et al. [54] dont la démarche consiste aussi à étudier la spéciation du Ti(IV) en milieu sulfurique par chromatographie échangeuse d'ions. Sole et al. [53] estiment que les résultats de Beukenkamp représentent mieux le système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que celle de Nabivanets[51], mais sans fournir les valeurs de leurs constantes et sans évoquer la fiabilité des travaux de Babko et al. [52]

L'étude menée par Baillon [55] a consisté, quant à elle, à déterminer la spéciation de Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par spectroscopie Raman. Cette étude a été réalisée à 25°C pour des teneurs en Ti(IV) comprises entre 0 et 4,01 mol/l et des titres en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> compris entre 1,98 et 6,17 mol/l. L'ion [Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> est considéré ici comme étant l'espèce dominante en solution. Lorsque le Ti(IV) est mis en solution d'acide sulfurique, l'observation de spectres Raman montre l'apparition d'un pic à 1010 cm<sup>-1</sup> situé entre un pic de l'ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (980 cm<sup>-1</sup>) et un pic de l'ion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (1050 cm<sup>-1</sup>). Par variation de [Ti(IV)] et observation des spectres, ce pic est attribué au complexe de Ti(IV) avec SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et/ou HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Les concentrations de chaque espèce

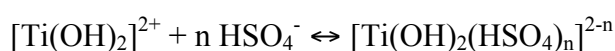
sont déterminées par bilan matière, permettant l'évaluation des constantes de complexation de chaque espèce présentée dans le tableau 2-16.

Szilágyi [56] a également étudié la spéciation de Ti(IV) en milieu sulfate par spectroscopie Raman. Deux pics attribués au titane complexé ont ainsi été relevés (995 et 1009 cm<sup>-1</sup>) : selon cette étude, le pic obtenu à 995 cm<sup>-1</sup> correspond au complexe TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, et celui à 1009 cm<sup>-1</sup> correspond au complexe TiOSO<sub>4</sub>. Ces derniers réfutent la possibilité de complexer l'ion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> par [Ti(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

Le tableau 2-16 ci-dessous rassemble les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre de complexation trouvées dans la littérature, ils correspondent aux schémas réactionnels suivant :



$$\beta_n^{\text{SO}_4} = \frac{\left[ \text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_n \right]^{2-2n}}{\left[ \text{Ti}(\text{OH})_2 \right]^{2+} \times \left[ \text{SO}_4^{2-} \right]^n} \quad (2.8)$$



$$\beta_n^{\text{HSO}_4} = \frac{\left[ \text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_n \right]^{2-n}}{\left[ \text{Ti}(\text{OH})_2 \right]^{2+} \times \left[ \text{HSO}_4^- \right]^n} \quad (2.9)$$

<b>Réactions</b>		<b>Nabivanets</b> [51]	<b>Babko</b> [52]	<b>Baillon</b> [55]	<b>Szilágyi</b> [56]	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	log β <sub>1</sub> <sup>SO<sub>4</sub></sup>	2,40	2,23	0,53	0,85 (a)	0,99 (b)
	log β <sub>2</sub> <sup>SO<sub>4</sub></sup>	3,60	4,12	1,08	0,68 (a)	0,97 (b)
	log β <sub>3</sub> <sup>SO<sub>4</sub></sup>	/	4,25	/	/	/
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	log β <sub>1</sub> <sup>HSO<sub>4</sub></sup>	2,15	/	0,04	/	/
	log β <sub>2</sub> <sup>HSO<sub>4</sub></sup>	/	/	-0,04	/	/

**Tableau 2-16.**

Logarithmes décimaux des constants de complexation des ions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 25°C. Szilágyi et al. [56] propose deux groupes de constantes par ajout de (a) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Il apparaît d'après l'analyse de la littérature qu'il n'y a aucun consensus sur ces réactions de complexation. Non seulement il y a des disparités entre les valeurs présentées mais en plus, la complexation de l'ion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> est même écartée dans certaines études. Afin de déterminer le groupe de constantes représentant au mieux le système Ti(IV)-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, chaque dépendance en température est calculée puis le calcul de spéciation correspondant est confronté à une mesure de solubilité. Cette démarche est présentée dans le paragraphe suivant.

2.1.2.1.2 Dépendance en température de la complexation des ligands  $HSO_4^-$  et  $SO_4^{2-}$  par l'ion  $[Ti(OH)_2]^{2+}$

2.1.2.1.2.1 Présentation de la démarche

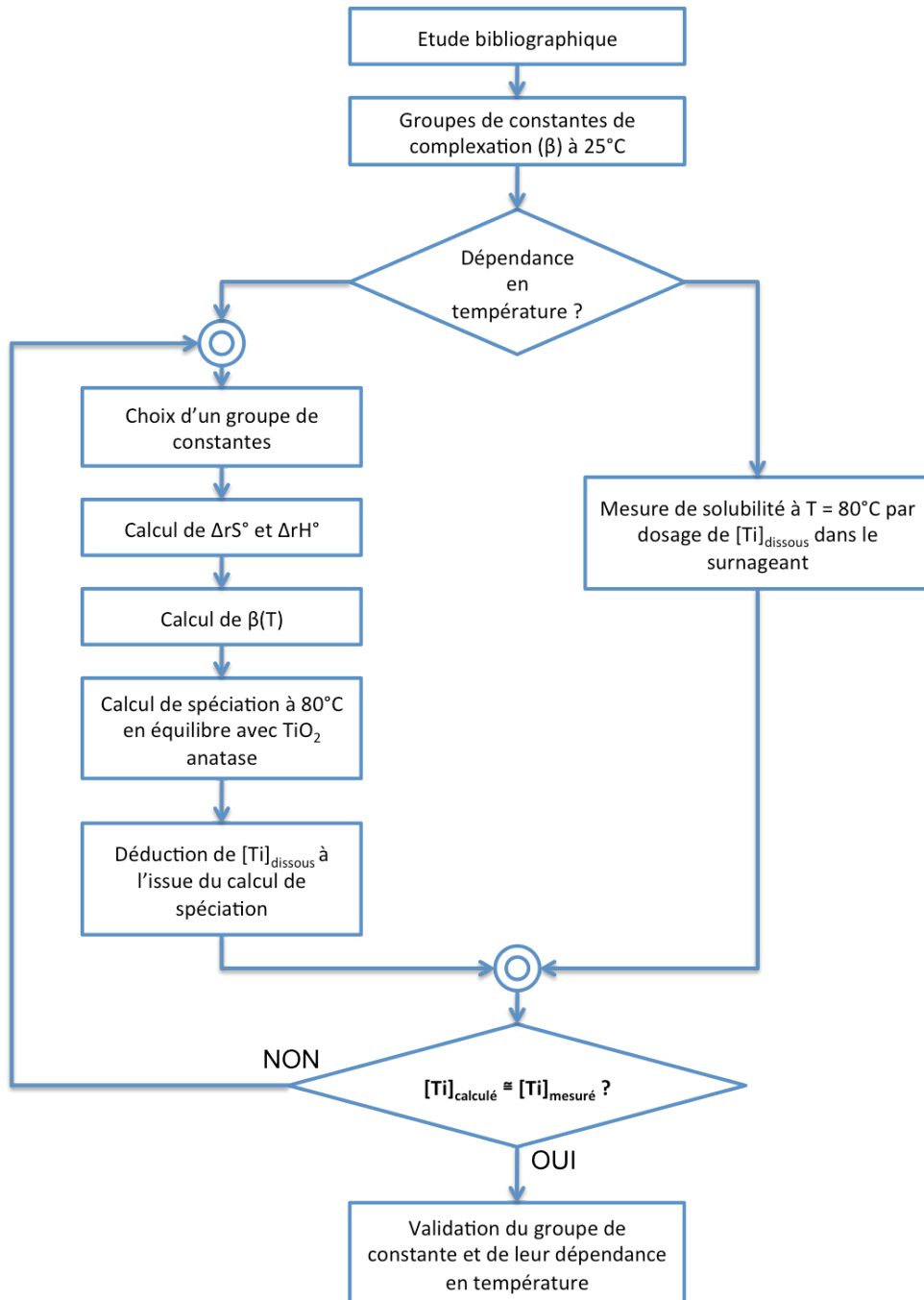


Figure 2-07.

Schéma de la démarche effectuée pour déterminer la dépendance en température des constantes de complexation du titane par les ions  $HSO_4^-$  et  $SO_4^{2-}$

La dépendance en température sera évaluée en utilisant la méthode de Helgeson [49], comme précédemment. La connaissance de  $\Delta_rH^\circ$  et  $\Delta_rS^\circ$  à 298K est donc nécessaire. Aucune donnée thermodynamique concernant les complexes formés par ces espèces n'a été trouvée dans la littérature. Jackson et al. [57] proposent néanmoins une méthode permettant d'estimer l'entropie standard de formation de ces complexes. A partir de données expérimentales issues de la littérature, ils estiment l'entropie de formation d'un complexe  $MX_n^{(m-n)+}$  à partir de celle du métal non complexé  $M^{m+}$  par la relation suivante :

$$S^\circ_{MX_n^{(m-n)+}} = nb_{X^-} + S^\circ_{M^{m+}} \quad (2.10)$$

$$b_{X^-} = 44,2 - \frac{40,2}{r_{X^-}} \quad (2.11)$$

$r_{X^-}$  étant le rayon cristallographique du ligand (Å)

Les valeurs d'entropie obtenues par ces relations sont en  $\text{cal.mol}^{-1}$  et sont donc être converties en  $\text{J.mol}^{-1}$ .

Le tableau 2-17 ci-dessous présente les valeurs d'entropie standard de formation calculées pour les différents complexes envisagés à partir de celle de l'espèce  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ , le rayon ionique utilisé pour les deux anions est pris à 1,49 Å.

Complexe	$S^\circ (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$	-40,8
$\text{H}_2\text{O}$	70
$\text{HSO}_4^-$	131,8
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+$	31,2
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_2]$	103,2
$\text{SO}_4^{2-}$	20,1
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	31,2
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	103,2
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$	175,1

**Tableau 2-17.**

Entropies de formation des complexes à 298 K calculées à partir des entropies des espèces non complexées par les relations (2.10) et (2.11)

A partir de ces valeurs d'entropie de formation, les entropies standard de complexation sont calculées à 298 K et sont rassemblées dans le tableau 2-18 ci-dessous :

Réaction	$\Delta_r S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+ + \text{H}_2\text{O}$	10,18
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$	20,36
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)] + \text{H}_2\text{O}$	121,88
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	243,76
$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 3 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3]^{4-} + 3 \text{H}_2\text{O}$	365,64

**Tableau 2-18.**

Entropies de complexation à 298 K calculées d'après les valeurs du tableau 2-17.

Aucune méthode ne permettant de calculer directement  $\Delta_r H^\circ$  à 298K, cette dernière est donc déduite de  $\Delta_r G^\circ$  (et donc de K) et de  $\Delta_r S^\circ$  précédemment calculé, à partir de la relation suivante avec T = 298 K:

$$\Delta_r H^\circ = T\Delta_r S^\circ - 2,303RT \log K \quad (2.12)$$

Il est donc nécessaire de disposer de la valeur des constantes de réactions. Nous avons vu précédemment que plusieurs jeux de constantes étaient disponibles dans la littérature. Plusieurs valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  peuvent donc être estimées.

Comme les données thermodynamiques ainsi calculées correspondent à un état de référence où la température est de 298K, la dernière étape du calcul de constantes consiste à injecter ces données dans le modèle de Helgeson testé au paragraphe précédent permettant d'obtenir un jeu de constantes à 80°C.

Le tableau 2-19 présente les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  obtenue, ainsi que les valeurs des constantes de complexations à 80°C évaluées par la méthode de Helgeson. [49]



<i>Auteur</i>	<i>Réaction</i>	$\Delta rH^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\text{Log } \beta_n$ (25°C)	$\text{Log } \beta_n$ (80°C)
Nabivanet [51]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+$	-9,23	2,15	1,91
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	22,6	2,40	3,16
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	52,1	3,60	5,30
Babko [52]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	23,6	2,23	3,01
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	49,1	4,12	5,74
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 3 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$	84,7	4,25	6,98
Baillon [55]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+$	28,1	0,04	0,13
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_2]$	63,0	-0,04	0,16
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	33,3	0,53	1,58
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	66,5	1,08	3,17
Szilágyi (A) [56]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	31,5	0,85	1,85
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	68,8	0,68	2,84
Szilágyi (B) [56]	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$	30,7	0,99	1,97
	$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	67,1	0,97	3,08
	$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$		-1,98	-2,71

**Tableau 2-19.**

Tableau récapitulatif des enthalpies de complexation à 25°C calculées d'après la relation (2.12). Les logarithmes décimaux des constantes à 80°C ont été calculés par la relation (2.6)

Les constantes de complexation ainsi calculées vont être testées de la même manière que pour la validation du modèle thermodynamique au paragraphe précédent : La spéciation d'une solution acide en équilibre avec une phase solide TiO<sub>2</sub> va être calculée par simulation numérique.

Les paramètres fournis dans le fichier d'entrée sont les suivants :

- Constantes d'hydrolyse et de solubilité du titane à 80°C obtenues par la méthode de Helgeson. (cf. tableau 2-09)
- Constantes de complexation des ions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> calculées à 80°C (tableau 2-19) à partir de chaque groupe de constantes présenté dans le tableau 2-16.
- Concentrations initiales : [Ti] = 0 mol.l<sup>-1</sup> ; [H<sup>+</sup>] = 0,5 mol.l<sup>-1</sup> ; [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,5 mol.l<sup>-1</sup>
- Présence d'un solide : TiO<sub>2</sub> (anatase)

Les résultats des simulations sont ensuite comparés aux résultats de mesures de solubilité décrits ci-après et permettront de choisir les jeux de constantes de complexation à utiliser par la suite.

2.1.2.1.2.2 Détermination expérimentale de la dépendance en température

Le mode opératoire est similaire à celui décrit en présence d'acide perchlorique, en remplaçant cet acide par de l'acide sulfurique : 0,5 g de particules d'oxydes sont mises en suspension dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol/l. Le mélange est ainsi agité plusieurs jours à 80°C dans un réacteur double enveloppe chauffé par de l'huile et surmonté d'un réfrigérant. L'agitation est maintenue pendant 3 semaines. Pour réaliser le dosage du titane, un prélèvement de la suspension est centrifugé puis filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre (0,2 µm). De l'eau oxygénée est ajoutée au filtrat et le titane dans la solution jaune est alors dosée par spectroscopie UV-Visible.

Les résultats des mesures de solubilité sont rassemblés dans le tableau 2-20 :

<i>Durée de l'agitation</i>	<i>[Ti] (mol.l<sup>-1</sup>)</i>
17 jours	6,08.10 <sup>-4</sup>
20 jours	7,29.10 <sup>-4</sup>
21 jours	6,86.10 <sup>-4</sup>

**Tableau 2-20.**

Concentration en titane mesurée dans chaque prélèvement effectué

Les mesures de solubilité effectuées indiquent une concentration en titane dissous d'environ 7,1.10<sup>-4</sup> (±0,3.10<sup>-4</sup>) mol.l<sup>-1</sup>. Cette valeur est alors comparée aux calculs de spéciation effectués avec les constantes proposées par les différents auteurs et ces résultats sont présentés dans le tableau 2-21.

<i>Espèces</i>	<i>Nabivanet</i> [51]	<i>Babko</i> [52]	<i>Baillon</i> [55]	<i>Szilagy</i> [56] A	<i>Szilagy</i> [56] B	<i>Mesures de solubilité</i>
[Ti(OH)] <sup>3+</sup>	4,84E-08	4,88E-08	4,88E-08	4,90E-08	4,90E-08	
[Ti(OH) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	3,00E-04	3,01E-04	3,01E-04	3,02E-04	3,02E-04	
[Ti(OH) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	3,88E-05	3,89E-05	3,89E-05	3,89E-05	3,89E-05	
[Ti(OH) <sub>4</sub> ]	4,27E-08	4,27E-08	4,27E-08	4,27E-08	4,27E-08	
[Ti(OH) <sub>2</sub> (HSO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>	1,01E-03	/	2,01E-04	/	/	
[Ti(OH) <sub>2</sub> (HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	/	/	1,07E-04	/	/	
[Ti(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )]	1,38E-05	6,05E-04	2,23E-05	4,16E-05	5,45E-05	
[Ti(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	2,29E-07	6,26E-04	1,71E-06	7,87E-07	1,38E-06	
[Ti(OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>4-</sup>	/	5,77E-06	/	/	/	
<b>[Ti] totale</b>	<b>1,36E-03</b>	<b>1,58E-03</b>	<b>6,72E-04</b>	<b>3,83E-04</b>	<b>3,97E-04</b>	<b>7,1E-04</b> <b>(± 0,3E-04)</b>

**Tableau 2-21.**

Spéciation d'une solution d'acide sulfurique 0,5 mol.l<sup>-1</sup> en équilibre avec TiO<sub>2</sub> à 80°C. Les concentrations des différentes espèces sont données en mol.l<sup>-1</sup>.

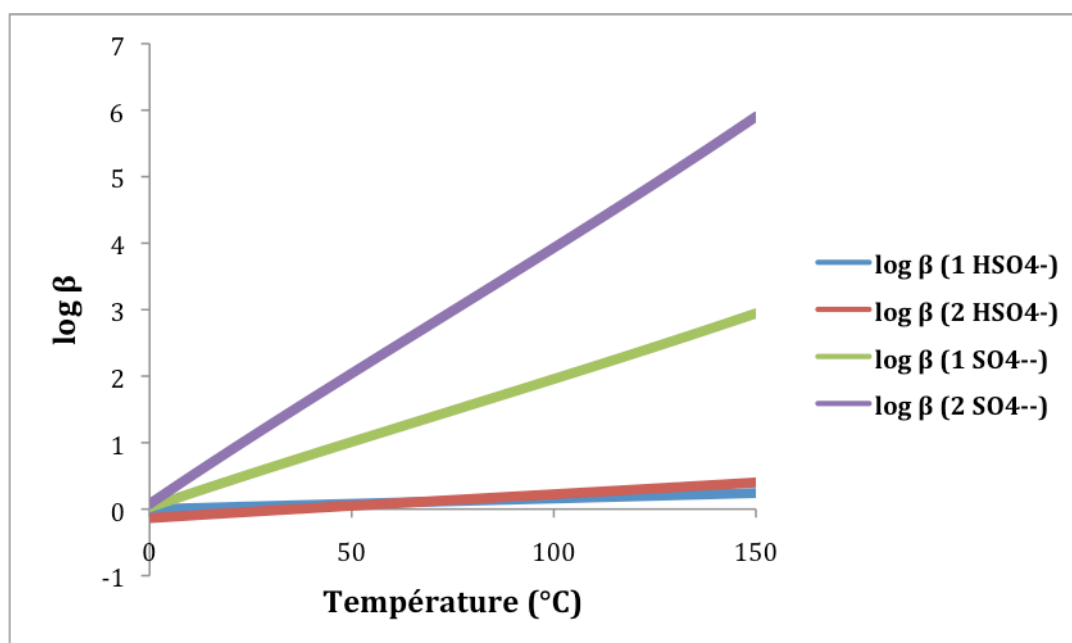
Les résultats présentés dans le tableau 2-21 permettent d'exclure les jeux de constantes de complexation proposés par Nabivanet et Babko puisque la concentration totale calculée en titane dissous est très différente de celle mesurée expérimentalement (deux fois plus élevée environ). En outre, la barre d'erreur de la mesure ne permet pas d'inclure les deux groupes de constantes proposés par Szilágyi. Seules les constantes de Baillon recalculées à 80°C fournissent un résultat en accord avec les mesures de solubilité effectuées, il apparaît donc nécessaire de prendre en compte la complexation de l'ion  $\text{HSO}_4^-$ . Les conclusions et résultats issus de l'étude de Baillon seront utilisés par la suite.

A l'aide des enthalpies et entropies de réaction de complexation étudiées, leur dépendance en température peut ainsi être déterminée et présentée dans le tableau 2-22 et dans la figure 2-08 :

Température (°C)	$\text{HSO}_4^-$		$\text{SO}_4^{2-}$	
	$\text{Log}_{10} \beta_1$	$\text{Log}_{10} \beta_2$	$\text{Log}_{10} \beta_1$	$\text{Log}_{10} \beta_2$
25	0,04	-0,04	0,53	1,08
80	0,13	0,15	1,58	3,17
120	0,19	0,29	2,34	4,70

**Tableau 2-22.**

Constantes de complexation des ligands  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  par  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$  et leur dépendance avec la température



**Figure 2-08.**

Evolution des constantes de complexation de l'espèce  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  par les ions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

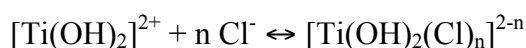
L'évolution en température ainsi déterminée apparaît modérée pour la complexation par les ions  $\text{HSO}_4^-$  tandis qu'elle est beaucoup plus prononcée lorsqu'elle implique les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 2.1.2.2 Complexation de l'ion $\text{Cl}^-$

#### 2.1.2.2.1 Etat de l'art

Kelsall et Robbins [58] donnent des constantes de complexation de l'ion  $\text{TiO}^{2+}$  par les ions  $\text{Cl}^-$  en citant les travaux de Nabivanets et al. [59]. Selon eux, les espèces chlorées prédominent par rapport aux espèces hydroxyles à  $\text{pH} < 0$  et pour des concentrations en  $\text{Cl}^-$  comprises entre 1 et 5 mol/l. Ces études montrent la faible stabilité des complexes à 1 et 2  $\text{Cl}^-$ , tandis que les complexes à 3 et 4  $\text{Cl}^-$  n'apparaissent que pour des concentrations en chlorures supérieures à 7 mol/l. Szilágyi et al. [60] ont cherché à étudier la spéciation de Ti(IV) en milieu acide en présence d'ions  $\text{Cl}^-$  : les auteurs partent d'une solution de nitrate de titane dans l'acide nitrique et ajoutent du chlorure de sodium de façon à avoir plusieurs rapports  $[\text{Cl}^-]/[\text{Ti}]$  différents. Chaque solution est alors caractérisée par spectroscopie UV-Visible : l'évolution d'un pic à 342 nm est observée en fonction de la quantité de chlorures introduite et les auteurs en déduisent qu'il s'agit du complexe à 2 chlorures dont la constante de complexation est  $\log \beta_2 = 1,11 \pm 0,03$ .

Le tableau 2-23 rassemble les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre de complexation de l'ion  $\text{Cl}^-$  trouvées dans la littérature, ils correspondent au schéma réactionnel suivant :



$$\beta_n = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Cl})_n]^{2-n}}{[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} \times [\text{Cl}^-]^n} \quad (2.13)$$

<i>Equilibre</i>	<i>Nabivanets [59]</i>	<i>Szilágyi [60]</i>
$\log \beta_1$	0,55	/
$\log \beta_2$	0,15	1,11
$\log \beta_3$	1,18	/
$\log \beta_4$	2,26	/

**Tableau 2-23.**

Logarithmes décimaux des constantes de complexation de l'ion  $\text{Cl}^-$  à 25°C

L'étude de Szilágyi [60] réactualise l'état de l'art concernant la complexation par les chlorures, leur travaux ont été réalisés dans des conditions proches des nôtres car ils ont étudié cette complexation avec  $Ti(OH)_2^{2+}$  comme espèce prédominante et en présence d'ions sulfate. C'est donc sur la base de leurs travaux à température ambiante que va être déterminée la dépendance en température.

#### 2.1.2.2.2 Détermination expérimentale de la dépendance en température

L'étude de Szilágyi et al. [60] ayant mis en évidence la formation du seul complexe  $[Ti(OH)_2Cl_2]$ , la dépendance en température est ainsi directement déduite de la mesure expérimentale de la solubilité à 80°C. De façon analogue aux précédents cas de figure, la mesure de solubilité est effectuée ici en mettant en suspension 0,5 g de particules d'anatase dans 60 ml d'acide chlorhydrique à 0,5 mol.l<sup>-1</sup>. Les prélèvements sont réalisés de la même manière, et le titane est dosé par spectroscopie UV-Visible :

<i>Durée de l'agitation</i>	<i>[Ti] (mol.l<sup>-1</sup>)</i>
7 jours	2,31.10 <sup>-3</sup>
14 jours	2,30.10 <sup>-3</sup>

**Tableau 2-24.**

Concentration en titane mesurée dans chaque prélèvement effectué

La concentration en titane à l'équilibre est donc d'environ 2,30.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>. Comme cette valeur est très faible par rapport à la concentration en HCl introduite, les concentrations en H<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> sont considérées constantes au cours de la mesure et égales à 0,5 mol.l<sup>-1</sup>.

Il en résulte donc que

$$\beta_2' = \frac{[Ti]_{dissous}}{[H^+] \cdot [Cl^-]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-3}}{(0,5)^2}$$

d'où  $\log \beta_2' = -1,42$

Comme  $\log \beta_2 = \log \beta_2' - \log K_{s2}$  et  $\log K_{s2} = -2,92$  alors  $\log \beta_2 = 1,50$  à 80°C.

La dépendance en température de la complexation de l'ion Cl<sup>-</sup> par  $[Ti(OH)_2]^{2+}$  est ainsi déduite par l'application de la méthode d'Helgeson :

$[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+} + 2 \text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$	
$\Delta_r H^\circ_{(298 \text{ K})} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	12,0
$\Delta_r S^\circ_{(298 \text{ K})} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	61,4
<b>Température (°C)</b>	<b>Log<sub>10</sub> β<sub>2</sub></b>
25	1,11
80	1,50
120	1,82

**Tableau 2-25.**

Données thermodynamiques et dépendance avec la température de l'équilibre de complexation de 2 Cl<sup>-</sup> par [Ti(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

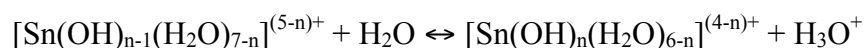
L'analyse bibliographique couplée à une mesure de solubilité permet ainsi de connaître l'évolution de la complexation de l'espèce Ti(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> par les ions chlorures. Cette donnée est nécessaire pour connaître la spéciation des solutions utilisés pour former des oxydes mixtes Ti-Sn puisque des ions chlorures sont introduits dans le milieu par la poudre commerciale SnCl<sub>4</sub>.

## 2.2 Données concernant la spéciation de l'étain

### 2.2.1 Solubilité de SnO<sub>2</sub> et étude du système Sn(IV)-H<sub>2</sub>O

#### 2.2.1.1 Etat de l'art

Comme pour le titane, l'étain s'hydrolyse en solution du fait de sa charge importante et peut, en outre, former de nombreux complexes avec des ligands organiques et inorganiques.. Comme les synthèses réalisées dans cette thèse sont effectuées après dissolution de SnCl<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O, seul l'état d'oxydation (+IV) est donc envisagé pour l'étude de la spéciation. L'existence des espèces hydroxydes d'étain est expérimentalement avérée et l'hydrolyse de l'ion Sn<sup>4+</sup> se fait suivant le schéma suivant :



L'étude la plus récente portant sur la solubilité et l'hydrolyse de l'étain (IV) en milieu aqueux est celle de Rai et al. [61] : leur démarche a consisté à réaliser des mesures de solubilité de l'oxyde d'étain cassiterite à température fixée (23°C ± 2°C) et à pH contrôlé. Des prélèvements dans les suspensions sont effectués au bout de 7 à 48 jours, le surnageant est séparé par filtration et l'étain est dosé par ICP. Le résultat de leur étude, pour les pH acides,

est montré sur la figure 2-09 ci-dessous : les points expérimentaux sont indiqués et correspondent à différentes durées d'agitation et le trait plein correspond à la concentration apparente d'étain dissous en équilibre avec la phase solide. Le trait pointillé annoté [71NAZ/ANT] représente la concentration totale en étain dissous obtenue à partir des travaux de Nazarenko. [62]

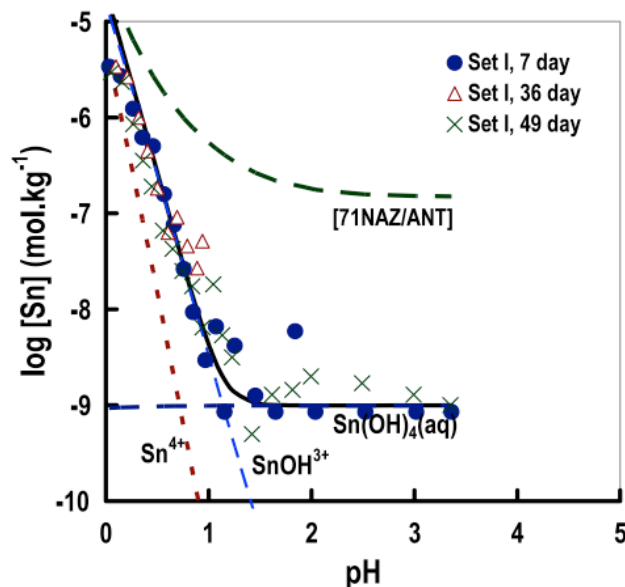
Sur cette figure, c'est le logarithme décimal de la concentration en étain du surnageant qui est représenté en fonction du pH. En effet, quelle que soit la forme hydrolysée de l'ion  $Sn^{4+}$  la valeur du produit peut s'écrire de la façon suivante :

$$K_s = \frac{[Sn(OH)_{(4-n)}^{n+}]}{[H^+]^n} \quad (2.14)$$

Cette expression peut être réécrite et une relation linéaire est obtenue :

$$\text{Log}_{10} [Sn(OH)_{(4-n)}^{n+}] = \log K_s - n \times pH \quad (2.15)$$

D'après cette dernière relation, la stœchiométrie de l'hydrolyse peut ainsi être obtenue par la pente de la droite quand  $\log[Sn]$  est tracé en fonction du pH puisque sa valeur correspond non seulement au nombre de  $H^+$  consommé par mol d'étain dissous mais aussi à la charge de l'espèce hydrolysée.



**Figure 2-09.**

Variation de la concentration à l'équilibre en étain dissous en fonction du pH  
 Comparaison entre l'étude de Rai [61] et celle de Nazarenko [62]

Ainsi, les auteurs déduisent de leurs résultats que, pour les pH inférieurs à 1,5, une droite de pente d'environ -3 est obtenue indiquant ainsi la prédominance en solution de l'espèce  $\text{SnOH}^{3+}$  dans cette zone. Pour les pH acides supérieurs à 1,5, une droite de pente nulle est obtenue indiquant un équilibre avec l'espèce neutre  $\text{Sn(OH)}_4$  aqueuse.

Les données déterminées par Nazarenko [62] n'apparaissent pas cohérentes avec les données de solubilité de Rai [61]. En effet, la concentration apparente en étain dissous prédite par les données proposées par cet auteur serait bien supérieure à celle qui est réellement mesurée. Rai montre alors que la valeur de la solubilité de l'oxyde d'étain par rapport à l'espèce  $\text{SnOH}^{3+}$  est cohérente avec leurs résultats mais devient très différente lorsqu'il s'agit de l'équilibre entre  $\text{SnO}_2$  et l'espèce aqueuse  $\text{Sn(OH)}_4$ .

Les différentes valeurs d'hydrolyse de l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  et de solubilité de  $\text{SnO}_2$  en milieu aqueux à température ambiante sont rassemblées dans le tableau 2-27 ci-dessous :

<i>Equilibres (Log<sub>10</sub> K)</i>	<i>Nazarenko</i> [62]	<i>Rai</i> [61]
$\text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}^{3+} + \text{H}^+$	0,57	1,86
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_2^{2+} + 2 \text{H}^+$	0,68	/
$\text{Sn}^{4+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_3^+ + 3 \text{H}^+$	0,35	/
$\text{Sn}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_4(\text{aq}) + 4 \text{H}^+$	-0,87	≤ -0,62
$\text{SnO}_2(\text{cr}) + 4 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	/	-8,39
$\text{SnO}_2(\text{cr}) + 3 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Sn(OH)}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	/	-6,52
$\text{SnO}_2(\text{cr}) + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_4(\text{aq})$	/	≤ -9,00

**Tableau 2-27.**

Logarithmes décimaux des constantes d'hydrolyse et de solubilité de l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  en milieu acide aqueux

Seuls Rai et al. [61] fournissent, via une mesure directe, des données décrivant la solubilité de l'oxyde d'étain cassitérite à 25°C et en déduisent des constantes d'hydrolyse de l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  en solution. Dans leur démarche, ces auteurs ne trouvent aucune zone de prédominance des ions  $\text{Sn(OH)}_2^{2+}$  et  $\text{Sn(OH)}_3^+$  et ne peuvent donc définir de constante de formation de ces espèces. Par ailleurs, ils montrent que les valeurs déterminées par Nazarenko [62] sont incohérentes avec leurs mesures de solubilité. Dans la suite de ce travail, nous ne prendrons donc que les valeurs de Rai pour décrire la solubilité et la spéciation de l'étain à 25°C. Il sera vu par la suite que, du fait de la plus faible solubilité de l'oxyde d'étain, la démarche menée pour le titane ne peut pas être reproduite pour déterminer la dépendance en température de ces équilibres.



### 2.2.1.2 Dépendance en température des équilibres de solubilité et d'hydrolyse

Le modèle thermodynamique, utilisé précédemment pour le calcul de la spéciation du Titane (IV), permettant de recalculer une constante d'équilibre à l'aide des enthalpies et des entropies de réaction a été établi par Jackson et Helgeson [57] pour l'étude notamment de la spéciation de l'étain en conditions hydrothermales. Il est donc de nouveau utilisé dans ce paragraphe pour prévoir l'évolution des constantes, présentées au paragraphe précédent, en fonction de la température.

Comme pour le cas du titane, des mesures de solubilité de l'oxyde d'étain cassitérite ont été essayées à 25°C et à 80°C dans l'acide perchlorique (0,5 et 1 mol.l<sup>-1</sup>), afin de choisir le meilleur jeu de constantes. Dans tous les cas, la quantité d'étain dissoute dans le surnageant était trop faible pour être détectée par spectroscopie d'absorption atomique. L'hydrolyse de Sn<sup>4+</sup> comme la solubilité de SnO<sub>2</sub> et leur dépendance en température ne sont donc déterminées que sur la base des données disponibles dans la littérature.

Le présent paragraphe présente donc les quelques données thermodynamiques disponibles permettant de prédire les constantes de solubilité et d'hydrolyse à la température désirée.

Duro et al. [63] rapportent des valeurs d'enthalpies de réaction pour ces réactions et elles sont rassemblées dans le tableau 2-28.

<i>Equilibres</i>	$\Delta_r H^\circ$	$\text{Log}_{10} K$		$\Delta_r S^\circ$
$\text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnOH}^{3+} + \text{H}^+$	-62,2	Log <sub>10</sub> Kh1	1,86	-173,1
$\text{Sn}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn}(\text{OH})_{4(\text{aq})} + 4 \text{H}^+$	-36,2	Log <sub>10</sub> Kh4	-0,62	-133,5
$\text{SnO}_2(\text{cr}) + 3 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SnOH}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-26,3	Log <sub>10</sub> Ks1	-6,52	-213,0
$\text{SnO}_2(\text{cr}) + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn}(\text{OH})_{4(\text{aq})}$	-0,3	Log <sub>10</sub> Ks4	-9,00	-173,5

**Tableau 2-28.**

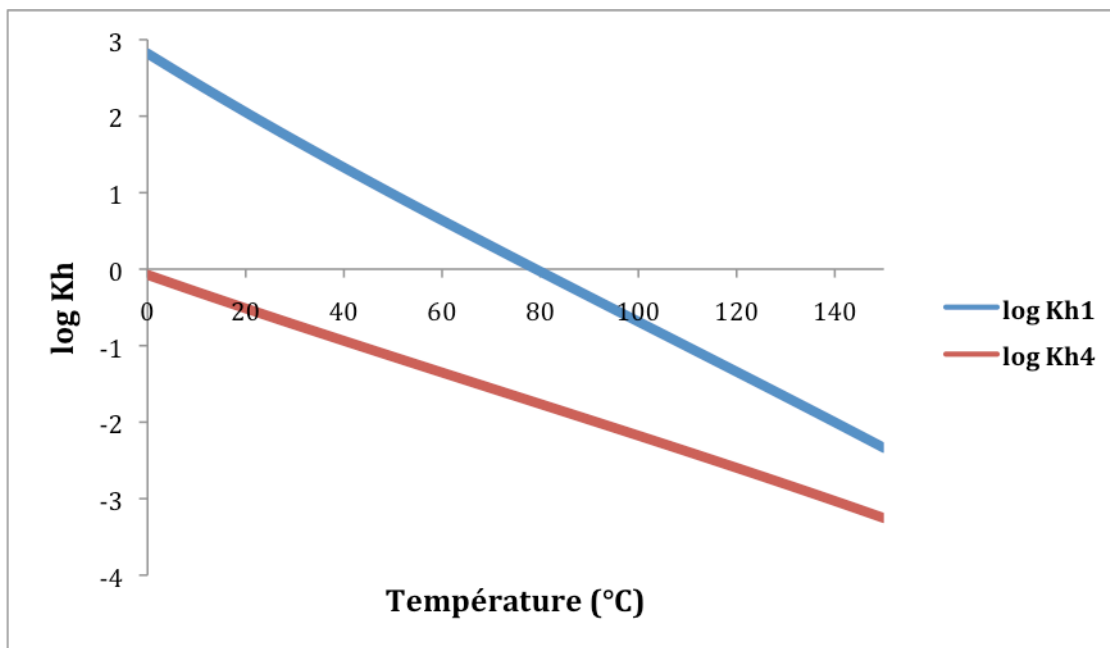
Grandeurs thermodynamiques (25°C) trouvées dans la littérature [63]. Les enthalpies de réaction ( $\Delta_r H^\circ$ ) sont données en kJ.mol<sup>-1</sup>, les entropies de réactions ( $\Delta_r S^\circ$ ) sont données en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et sont calculées à l'aide des constantes d'équilibre fournies par Rai [61]

Les constantes d'équilibre à une température différente de l'ambiante peuvent ainsi être recalculées à l'aide de la relation (2.6). L'évolution de ces constantes avec la température est montrée dans les tableaux 2-29 et 2-30 et sur les figures 2-10 et 2-11 suivantes.

<i>Température (°C)</i>	<i>Log<sub>10</sub> Kh1</i>	<i>Log<sub>10</sub> Kh4</i>
25	1,87	-0,62
80	-0,03	-1,76
120	-1,34	-2,60

**Tableau 2-29.**

Constantes d'hydrolyse de l'ion Sn<sup>4+</sup> en solution aqueuse



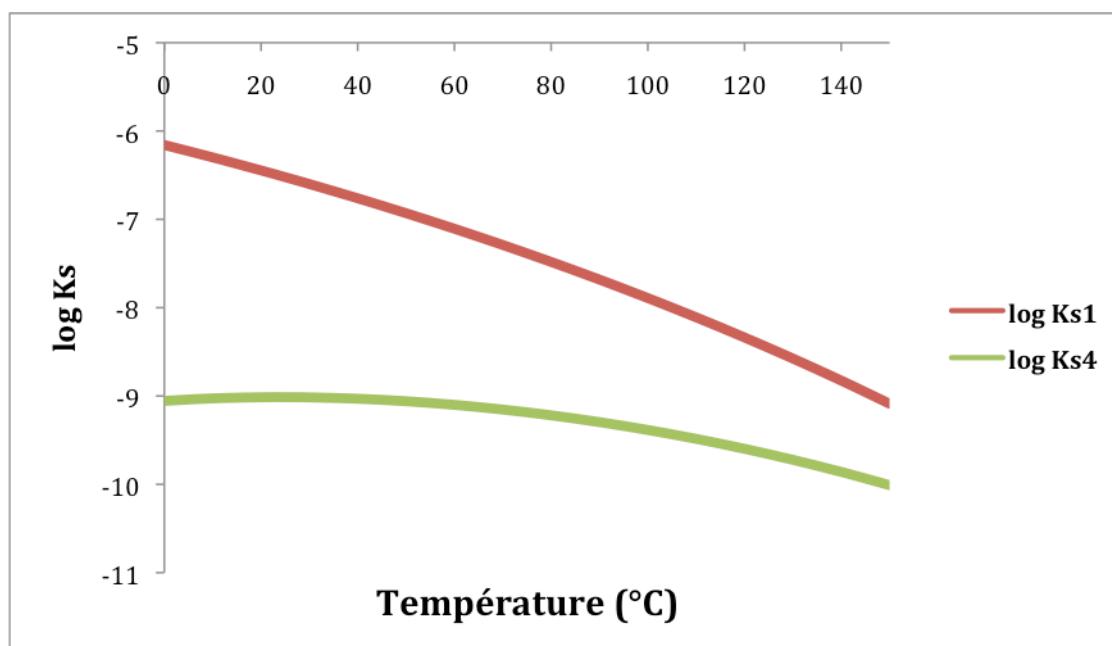
**Figure 2-10.**

Evolution des constantes d'hydrolyse de l'ion Sn<sup>4+</sup> avec la température.

<i>Température (°C)</i>	<i>Log<sub>10</sub> Ks1</i>	<i>Log<sub>10</sub> Ks4</i>
25	-6,52	-9,01
80	-7,48	-9,22
120	-8,28	-9,56

**Tableau 2-30.**

Constantes des équilibres de solubilité de SnO<sub>2</sub> (cassitérite)



**Figure 2-11.**

Evolution de la solubilité de SnO<sub>2</sub> cassitérite avec la température.

Bien qu'aucune mesure de solubilité ne soit concluante du fait de la faible solubilité de l'oxyde d'étain cassitérite, l'analyse de la bibliographie fournit des données d'enthalpie et d'entropie pour les réactions d'hydrolyse et de solubilité. Leur dépendance en température peut ainsi être évaluée et il est visible que les constantes d'hydrolyse de Sn<sup>4+</sup> de même que la solubilité de SnO<sub>2</sub> (cassitérite) diminuent avec la température.

## 2.2.2 Complexation de l'étain

La démarche présentée ici est similaire à celle détaillée pour le titane : les poudres commerciales utilisées induisent la présence des ions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup> dans les solutions préparées pour la synthèse des oxydes mixtes. Il est donc nécessaire d'étudier la complexation par ces ligands de l'espèce cationique Sn(OH)<sup>3+</sup> qui prédomine à pH acide.

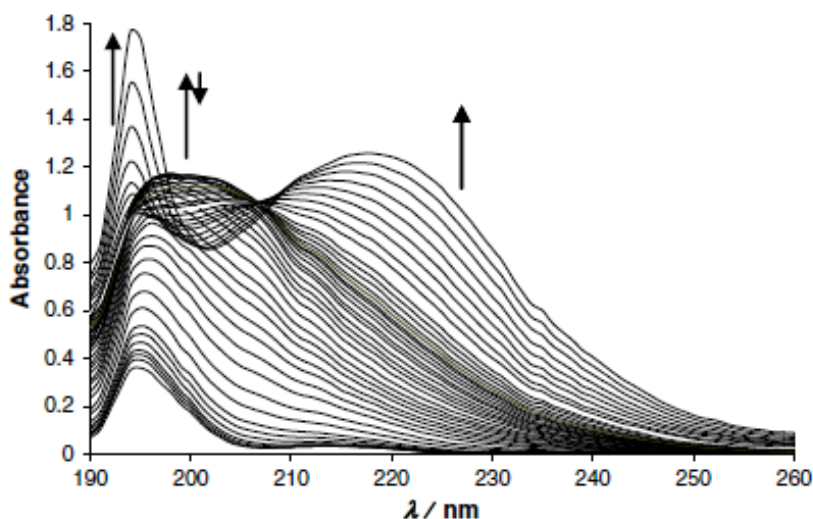
### 2.2.2.1 Complexation des ions Cl<sup>-</sup>

#### 2.2.2.1.1 Etat de l'art

Peu de données sont disponibles dans la littérature sur la complexation de l'étain (IV) en milieu aqueux par des ligands inorganiques. Seules 2 études ont pour objet la complexation par l'ion Cl<sup>-</sup>, et dans les deux cas les auteurs se placent en milieu HClO<sub>4</sub> concentré de manière à éviter l'hydrolyse de l'ion Sn<sup>4+</sup>.

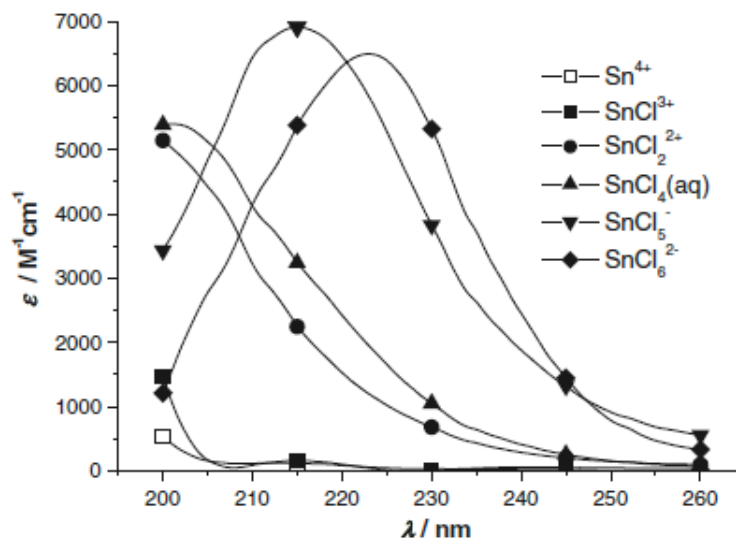
Dans l'étude de Fatouros [64], la concentration en acide perchlorique est fixée et la détermination des constantes de complexation repose sur le dosage des ions  $Cl^-$  libres au moyen d'une électrode  $Ag/AgCl$ . La démarche a permis la détermination de constantes de complexation de l'étain par 1 à 6 ions chlorure.

L'étude, plus récente, de Gajda et al. [65] consiste, quant à elle, à déterminer ces constantes par méthode spectroscopique : la concentration en  $Sn(IV)$  est fixée ( $0,22 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) et les concentrations en acide perchlorique et en acide chlorhydrique sont déterminées de façon à faire varier la concentration en  $Cl^-$  indépendamment de la force ionique. Ainsi la démarche consiste à observer les changements dans le spectre UV de la solution en fonction de la concentration en chlorures introduits et pour différentes valeurs de force ionique. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 2-10 ci-dessous, et pour chaque complexe considéré, la valeur du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  en fonction de la longueur d'onde est montrée sur la figure 2-11.



**Figure 2-10.**

Evolution du spectre UV d'une solution d'étain ( $0,22 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) dans l'acide perchlorique concentré avec l'addition d'ions chlorure [65]. Le spectre sans chlorure étant le spectre pour lequel l'absorbance est la plus faible


**Figure 2-11.**

Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde de chaque complexe  $\text{SnCl}_x^{4-x}$  dans l'acide perchlorique concentré [65]

Ces auteurs déterminent alors les concentrations de différents complexes  $\text{SnCl}_x^{4-x}$  pour différentes valeurs de force ioniques, et extrapolent leurs données à force ionique nulle. Leurs travaux ne permettent toutefois pas de déterminer la constante de complexation du complexe faisant intervenir 3 chlorures, ce complexe ne pouvant être distingué du complexe  $\text{SnCl}_4$  par spectroscopie UV, ce qui explique son absence sur la figure 2-11.

Les résultats de ces deux études sont rassemblés dans le tableau 2-31 ci-dessous, les constantes d'équilibre de complexation étant définies par la relation (2.16) :

$$\beta_n = \frac{[\text{SnCl}_n^{4-n}]}{[\text{Sn}^{4+}] \times [\text{Cl}^-]^n} \quad (2.16)$$

	<i>Fatouros</i> [64]	<i>Gajda</i> [65]					
<i>Force ionique (mol.l<sup>-1</sup>)</i>	5,0	0	4,5	5,6	6,0	7,0	8,0
log $\beta_1$	3,71	3,19	2,91	2,80	3,13	3,52	4,40
log $\beta_2$	6,46	5,95	4,96	5,19	5,77	6,57	7,45
log $\beta_3$	8,78	/	/	/	/	/	/
log $\beta_4$	9,48	9,57	8,01	8,75	9,27	10,39	11,69
log $\beta_5$	11,23	10,93	8,91	9,81	10,20	11,38	12,43
log $\beta_6$	12,40	9,83	8,40	9,89	10,15	11,69	12,67

**Tableau 2-31.**

Constantes de complexation de l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  par  $\text{Cl}^-$

Les valeurs présentées dans le tableau 2-31, bien que concernant l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  non hydrolysé, sont bien plus importantes que celles trouvées dans la littérature pour le titane, et les complexes susceptibles d'être formés sont plus nombreux ce qui présage d'une complexation de l'étain par les chlorures plus importante que dans le cas du titane.

L'analyse de l'état de l'art effectué concernant la complexation par le ligand  $\text{Cl}^-$  fournit uniquement des données concernant la complexation de l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  non hydrolysé, les auteurs s'étant placés dans des conditions d'acidité très élevées :  $\text{HClO}_4$  5 mol.L<sup>-1</sup> dans l'étude de Gajda [65], et  $\text{HClO}_4$  10 mol.L<sup>-1</sup> dans l'étude de Fatouros [64]. Les conditions d'acidité choisies dans notre étude ne sont pas aussi élevées et correspondent aux conditions pour lesquelles Rai et al. [61] estiment que l'espèce  $\text{SnOH}^{3+}$  est prépondérante. Il s'agit donc de tenter de déterminer la complexation de cette espèce par les ligands cités précédemment. La démarche consiste donc à étudier dans un premier temps la complexation de l'ion  $\text{SnOH}^{3+}$  par les ions  $\text{Cl}^-$  par mesure de solubilité à 25°C avant d'envisager, dans un second temps, sa dépendance avec la température.

#### *2.2.2.1.2 Etude expérimentale de solutions aqueuses d'étain*

##### *2.2.2.1.2.1 Etude pH métrique de solution de chlorure d'étain en milieu aqueux*

Le précurseur commercial utilisé dans le cadre de la thèse est le chlorure d'étain (IV)  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich). Ce produit se présente sous la forme d'une poudre blanche, elle est dissoute afin d'obtenir une solution aqueuse d'étain à 2 mol.l<sup>-1</sup>. Plusieurs solutions de concentration inférieure sont ensuite préparées par dilution de cette solution mère et le pH de ces solutions est mesuré à l'aide d'une électrode étalonnée entre pH 0 et 4. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau 2-32 ci-dessous, où sont également présentés les valeurs de pH calculées en utilisant les constantes d'hydrolyse déterminées par Rai [61] et les constantes de complexation des ions chlorures déterminées par Gajda [65].

$[Sn]$ apparent	$p[Sn]$	$pH$ mesuré	$pH$ calculé par simulation
2	-0,30	-0,22	1,47
1,5	-0,17	-0,09	1,54
1	0	0,04	1,63
0,5	0,30	0,16	1,78
0,1	1	0,60	2,07
0,05	1,30	0,91	2,15
0,01	2	2,05	2,29
0,001	3	2,47	3

**Tableau 2-32.**

Comparaison du pH mesuré et du pH théorique calculé à partir des données disponibles pour le système  $Sn(IV)-H_2O-Cl^-$  à 25°C

Il apparaît très nettement sur ce dernier tableau que le pH calculé à partir des constantes disponibles est radicalement différent de celui mesuré expérimentalement. Pour les concentrations élevées en étain, correspondant aux conditions opératoires choisies pour la précipitation, la mesure du pH indique un comportement de type monoacide fort de l'ion  $Sn^{4+}$ . En effet, dans ces conditions, pH environ égal à  $p[Sn]$ , indiquant donc qu'une mole de  $H^+$  est libérée par mole de  $Sn^{4+}$  introduite et traduisant la formation de  $SnOH^{3+}$ .

La stoechiométrie introduite est  $[Cl^-]/[Sn]=4$ , nous vérifions que l'augmenter jusqu'à 6 (maximum de ligands possible) par ajout de NaCl ne change rien à la mesure du pH, ce qui montre que la quantité de chlorures introduite par le précurseur suffit pour complexer totalement l'espèce majoritaire.

$[Sn]$ apparent ( $mol.l^{-1}$ )	2	0,01
Pas de NaCl	-0,22	2,05
$[NaCl] = 0,5*[Sn]$	-0,22	2,05
$[NaCl] = [Sn]$	-0,23	2,04
$[NaCl] = 2*[Sn]$	-0,22	2,03

**Tableau 2-33.**

Effet de l'ajout de NaCl sur le pH de solutions de chlorure d'étain(IV)

Ces résultats indiquent par conséquent que l'espèce  $SnOH^{3+}$  est l'espèce majoritaire à considérer et que c'est cette espèce qui est complexée par les ions chlorure. Comme il n'existe dans la littérature aucune valeur de complexation de l'ion  $Cl^-$  par l'espèce  $SnOH^{3+}$ , celle-ci doit alors être déterminée expérimentalement.

2.2.2.1.3 Détermination des constantes de complexation de l'ion  $\text{SnOH}^{3+}$  par les ions  $\text{Cl}^-$

2.2.2.1.3.1 Etude à température ambiante

Afin d'étudier la complexation de l'ion  $\text{Cl}^-$  à 25°C, la démarche consiste à étudier la solubilité de  $\text{SnO}_2$  cassitérite, en fonction de la concentration en chlorure. Les conditions de la manipulation sont choisies de façon à avoir la prédominance de l'espèce  $\text{SnOH}^{3+}$  tout en étant dans des conditions d'acidité permettant d'avoir une concentration détectable en étain dissous. Le mode opératoire des mesures est le suivant : 100 ml d'une solution d'acide perchlorique 1 mol.l<sup>-1</sup> est préparée et dans laquelle 0,5 g (3,318 mmol) de  $\text{SnO}_2$  obtenu par thermohydrolyse est introduit. Plusieurs suspensions sont ainsi préparées et dans lesquelles des quantités variables de NaCl sont introduites. Les suspensions ainsi préparées sont agitées pendant au moins une semaine pour être certains d'avoir l'équilibre thermodynamique. Les surnageants prélevés sont centrifugés et filtrés à l'aide d'une seringue (0,2 µm). Le surnageant ainsi traité est dilué 10 fois avec une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol.l<sup>-1</sup> et l'étain est dosé par spectroscopie d'absorption atomique. Les conditions et les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau 2-34 suivant.

Rapport $[\text{Cl}^-]_{\text{T}}/[\text{Sn}]_{\text{T}}$	$[\text{Cl}^-]_{\text{T}}$ (mmol/l)	$[\text{Sn}]$ dissous (mmol/l)
0	0	Indétectable
2	66,36	6,27 (±0,31)
3	99,54	8,41 (± 0,21)
4	132,72	12,60 (± 1,08)

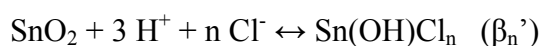
**Tableau 2-34.**

Résultats des mesures de solubilité de  $\text{SnO}_2$  en milieu acide en fonction de  $[\text{Cl}^-]$  ajoutée

$[\text{HClO}_4] = 1 \text{ mol/l}$

Nous ne disposons d'aucune information sur le nombre de chlorure complexant la molécule d'étain. Pour chacune des conditions expérimentales étudiées, la constante de formation de chacun des 6 complexes possibles est calculée, en supposant que le complexe considéré est majoritaire. La dispersion des valeurs obtenues sera le critère pour sélectionner le complexe le plus probable.

Le calcul des constantes est réalisé en prenant en compte l'équilibre global suivant :



A partir de cet équilibre, la constante de complexation peut être déduite par la relation :



$$\log \beta_n = \log \beta_n' - \log K_{s1}$$

La valeur de  $[H^+]$  du surnageant ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) est considérée comme constante au cours de la mesure puisque la concentration en étain dissous est très inférieure à la concentration en  $H^+$  initiale.

La concentration en chlorures libres est déduite de la concentration en étain suivant la relation :  $[Cl^-]_L = [Cl^-]_{total} - n*[Sn]_{surnageant}$  et les résultats sont rassemblés dans le tableau 2-35.

<i>Essai n°</i>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Rapport <math>[Cl^-]_T/[Sn]_T</math></b>		<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<b><math>[Cl^-]_T</math> (mmol/l)</b>		<b>66,36</b>		<b>99,54</b>		<b>132,72</b>	
<b><math>[Sn]_{surnageant}</math> (mmol/l)</b>		<b>5,96</b>	<b>6,58</b>	<b>8,62</b>	<b>8,20</b>	<b>11,52</b>	<b>13,68</b>
$\beta_1$	$[Cl^-]_{libres}$	60,40	59,78	90,92	91,34	121,20	119,04
	$\text{Log}_{10} \beta_1$	5,54	5,59	5,53	5,51	5,54	5,63
$\beta_2$	$[Cl^-]_{libres}$	54,44	53,20	82,30	83,14	109,68	105,36
	$\text{Log}_{10} \beta_2$	6,85	6,91	6,66	6,63	6,55	6,67
$\beta_3$	$[Cl^-]_{libres}$	48,48	46,62	73,68	74,94	98,16	91,68
	$\text{Log}_{10} \beta_3$	8,26	8,36	7,89	7,84	7,65	7,82
$\beta_4$	$[Cl^-]_{libres}$	42,52	40,04	65,06	66,74	86,64	78,00
	$\text{Log}_{10} \beta_4$	9,80	9,95	9,24	9,17	8,88	9,14
$\beta_5$	$[Cl^-]_{libres}$	36,56	33,46	56,44	58,54	75,12	64,32
	$\text{Log}_{10} \beta_5$	11,50	11,74	10,73	10,63	10,25	10,67

**Tableau 2-35.**

Calcul des constantes possibles de complexation de l'espèce  $SnOH^{3+}$  par l'ion  $Cl^-$

$\log \beta_1$	5,56 ( $\pm 0,06$ )
$\log \beta_2$	6,71 ( $\pm 0,18$ )
$\log \beta_3$	7,97 ( $\pm 0,36$ )
$\log \beta_4$	9,36 ( $\pm 0,41$ )
$\log \beta_5$	10,92 ( $\pm 0,75$ )

**Tableau 2-36.**

Valeur moyenne de la constante de complexation pour chaque hypothèse, avec la dispersion correspondante

Il apparaît sur cette dernière figure, que l'hypothèse de la complexation par un seul ion  $Cl^-$  est l'hypothèse pour laquelle la barre d'erreur est la plus faible. Pour représenter le système  $Sn(IV)-H_2O-Cl^-$ , nous supposerons donc que l'espèce  $Sn(OH)Cl^{2+}$  est très majoritaire dans nos conditions expérimentales.

2.2.2.1.3.2 Dépendance avec la température

Afin de déterminer la dépendance en température de la constante de complexation déterminée dans le paragraphe précédent, une nouvelle mesure de solubilité est réalisée à 80°C suivant un mode opératoire identique à celui utilisée pour le titane. Dans le cas présent, la faible solubilité de l'étain oblige à réaliser le dosage directement sur le surnageant, sans effectuer la moindre dilution.

La mesure est réalisée de la façon suivante : 0,5 g de particules de SnO<sub>2</sub> (cassitérite) sont mises en suspension dans 60 ml d'une solutions d'acide chlorhydrique à 0,5 mol.l<sup>-1</sup>. Le mélange est agité et chauffé à 80°C.

Au bout de 18 jours d'agitation, la concentration en étain dissous est dosée par spectroscopie d'absorption atomique et est égale à 7,18.10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup> (± 0,07.10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup>).

En s'appuyant sur l'hypothèse définie au paragraphe précédent selon laquelle il n'y a formation que du complexe [Sn(OH)Cl]<sup>2+</sup>, le calcul de la constante de complexation aboutissant à cet ion à 80°C est calculé de la même façon que dans l'étude à température ambiante. Le logarithme décimal de la constante de l'équilibre SnO<sub>2</sub>(cr) + 3 H<sup>+</sup> ↔ Sn(OH)<sup>3+</sup> + H<sub>2</sub>O à 80°C étant estimé à -7,48, celui de la constante de complexation d'un ligand Cl<sup>-</sup> par l'ion Sn(OH)<sup>3+</sup> est alors estimé à 5,54. En appliquant la méthode d'Helgeson à ces résultats, la dépendance en température de cette réaction est déduite et montrée dans le tableau 2-37 suivant :

<b>SnOH<sup>3+</sup> + Cl<sup>-</sup> ↔ [Sn(OH)Cl]<sup>2+</sup></b>	
$\Delta_r H^\circ_{(298\text{ K})}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-4,87
$\Delta_r S^\circ_{(298\text{ K})}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	90,1
<b>Température (°C)</b>	<b>Log<sub>10</sub> β<sub>1</sub></b>
25	5,56
80	5,54
120	5,65

**Tableau 2-37.**

Estimation des données de réaction de la complexation d'un Cl<sup>-</sup> par SnOH<sup>3+</sup> et de sa dépendance avec la température

Bien que la solubilité de l'oxyde d'étain (cassitérite) diminue avec la température, il apparaît d'après les mesures présentées ici que la complexation de SnOH<sup>3+</sup> par les ions chlorures varie peu avec la température et reste importante. Ce résultat tranche avec l'observation faite pour

la complexation de  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  par les ions  $\text{Cl}^-$  pour laquelle sa variation était plus marquée mais les valeurs obtenues étaient bien plus faibles.

### 2.2.2.2 Complexation des ions $\text{HSO}_4^-$ et $\text{SO}_4^{2-}$

#### 2.2.2.2.1 Etat de l'art

Les données concernant la complexation de Sn(IV) par l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  sont peu nombreuses. Duro et al. [63] citent deux études ayant consisté à déterminer la complexation de l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  par l'ion sulfate via des mesures de solubilité. Les constantes ainsi déterminées sont présentées dans le tableau 2-38 ci-dessous.

<i>Equilibres</i>	<i>Log<sub>10</sub> β</i>	<i>Référence</i>
$\text{Sn}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{SnSO}_4^{2+}$	-3,22	Benson et al. [66]
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$	-0,85	Brubaker et al. [67]

**Tableau 2-38.**

Constantes de complexation de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  par l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  trouvées dans la littérature

Ces constantes ne concernent que la complexation de  $\text{Sn}^{4+}$  non hydrolysé, elles ont été déterminées dans des conditions similaires à celles du ligand  $\text{Cl}^-$  à savoir un milieu acide très concentré. Aucune étude concernant la complexation par l'ion  $\text{HSO}_4^-$  n'a été trouvée, et aucune étude n'a été trouvée concernant la complexation de  $\text{Sn}(\text{OH})^{3+}$ .

#### 2.2.2.2.2 Etude de la solubilité de l'oxyde d'étain en milieu sulfurique

Des mesures de solubilité ont été tentées afin de combler le manque de données sur ces réactions de complexation. Des particules d'oxyde d'étain ont été mises en suspension dans des solutions d'acide sulfurique à des concentrations de 0,5 et 2 mol.l<sup>-1</sup> et ces suspensions ont été agitées à 25°C et 80°C. Dans tous les cas, la concentration en étain dissous était indétectable. La complexation de l'étain par les ions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  est donc trop faible pour solubiliser suffisamment d'étain contrairement aux cas où l'oxyde d'étain est solubilisé par la présence des ions chlorures. Comme les synthèses de particules décrites dans le chapitre 4 sont réalisées en partant d'un précurseur commercial  $\text{SnCl}_4$ , la complexation par les ions sulfates sera négligée par rapport à celle par les ions chlorures.

## 2.3 Conclusion

L'analyse bibliographique a permis de décrire le comportement en solution aqueuse des ions  $Ti^{4+}$  et  $Sn^{4+}$  de même qu'elle a permis de connaître la solubilité de leur oxyde respectif. Il résulte de cette description des systèmes chimiques qu'en milieu acide, le titane est majoritairement sous forme  $Ti(OH)_2^{2+}$  et que l'étain est sous forme  $SnOH^{3+}$ . L'étude bibliographique fournit aussi des données sur la complexation de l'ion  $Ti(OH)_2^{2+}$  par les ligands  $Cl^-$ ,  $HSO_4^-$  et  $SO_4^{2-}$ , mais des mesures de solubilités ont été nécessaires pour étudier la complexation de l'ion  $SnOH^{3+}$ .

L'analyse bibliographique est toutefois lacunaire en ce qui concerne la dépendance en température de la plupart des équilibres chimiques choisis. Dans un premier temps, des mesures de solubilité en milieu non complexant à  $80^\circ C$  ont permis de valider la méthode définie par Helgeson [49] pour déterminer l'évolution des constantes d'équilibre en fonction de la température du milieu réactionnel. Ces mesures ont permis de valider, du même coup, la dépendance en température des constantes d'hydrolyse et de solubilité.

Dans un second temps, des mesures de solubilité en milieu complexant ont permis, sur la base des travaux de Helgeson [49,57], de choisir et déterminer les dépendances des constantes de complexation avec la température.

Le tableau 2-39 ci-dessous résume les principales différences de comportement du titane et de l'étain en milieu aqueux à  $120^\circ C$  :

	$Ti^{4+}$	$Sn^{4+}$
Espèce $M(OH)_n^{4-n}$ majoritaire	$Ti(OH)_2^{2+}$	$SnOH^{3+}$
Log Ks ( $120^\circ C$ )	-3,31 (Anatase) -5,26 (Rutile)	-8,28 (Cassitérite)
Complexation par $Cl^-$	$\log \beta_2 = 1,82$	$\log \beta_1 = 5,65$
Complexation par $HSO_4^-$	$\log \beta_1 = 0,19$ $\log \beta_2 = 0,29$	/
Complexation par $SO_4^{2-}$	$\log \beta_1 = 2,34$ $\log \beta_2 = 4,70$	/

**Tableau 2-39.**

Comparaison du comportement des ions  $Ti^{4+}$  et  $Sn^{4+}$  en solution aqueuse à  $120^\circ C$ .

Les données de solubilité montrent que dans les conditions de température et d'acidité choisies, l'oxyde d'étain cassitérite est bien moins soluble que les deux phases

cristallographiques étudiées pour l'oxyde de titane. Il apparaît cependant que la présence de chlorures dans le milieu permet de stabiliser fortement l'étain en solution contrairement au titane pour lequel sa complexation est plus faible. De plus, par rapport à la complexation de l'étain par les chlorures, le titane est moins bien stabilisé par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HSO}_4^-$ , ces derniers étant majoritaires dans nos conditions d'acidité. On peut donc s'attendre à une précipitation plus difficile de l'étain du fait de la forte stabilité des complexes d'étain en solution. Il en résulte que la concentration des solutions en agents complexants et leur acidité sont les paramètres les plus critiques permettant ainsi le pilotage de la coprécipitation.

