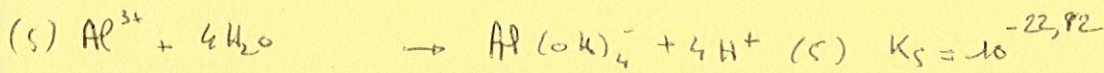
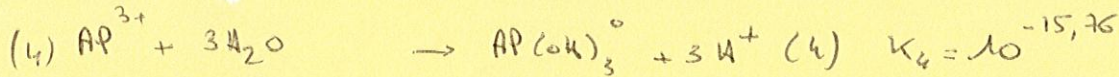
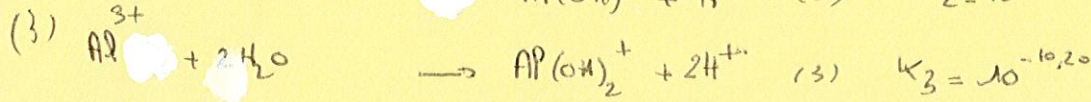
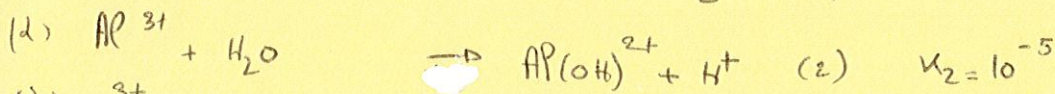
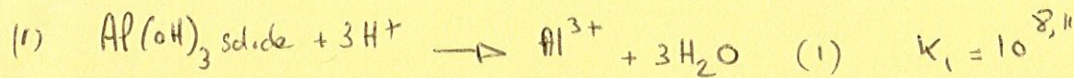


~~TD~~* Exercice 1: Solubilité de la Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.

$$S = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3^0] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{Al}]_T$$

a) Tracer $\log S = f(\text{pH})$

Hyp: $\begin{cases} a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \\ a_i = [i] \end{cases}$

pH: 1, 4, 5, 6, 7, 8, 13.

d'après réaction (1), $K_1 = 10^{8,11} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$

d'où $[\text{Al}^{3+}] = 10^{8,11} \times [\text{H}^+]^3$

or $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$[\text{Al}^{3+}] = 10^{8,11} \times 10^{-3\text{pH}}$

$\Rightarrow \log [\text{Al}^{3+}] = 8,11 - 3\text{pH}$

d'après (2) $K_2 = 10^{-5} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]}$

$\Rightarrow [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = \frac{10^{-5} [\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-5} \times 10^{8,11} \times [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]} = 10^{3,11} \times 10^{-2\text{pH}}$

$\log [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = 3,11 - 2\text{pH}$

d'après (3) $K_3 = 10^{-10,2} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Al}^{3+}]}$

$\Rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_2^+] = \frac{10^{-10,2} \cdot [\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-10,2} \cdot 10^{8,11} \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^2} = 10^{-2,09} \cdot [\text{H}^+]$

$\Rightarrow \log [\text{Al}(\text{OH})_2^+] = -2,09 - \text{pH}$

$$\bullet \text{ D'après (4)} \quad K_4 = 10^{-15,76} = \frac{[\text{Al(OH)}_3^0] \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{Al}^{3+}]}$$

$$\text{d'où } [\text{Al(OH)}_3^0] = \frac{10^{-15,76} \cdot [\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = \frac{10^{-15,76} \cdot 10^{8,11} \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3} = 10^{-7,65}$$

$$\Rightarrow \underline{\log [\text{Al(OH)}_3^0] = -7,65}$$

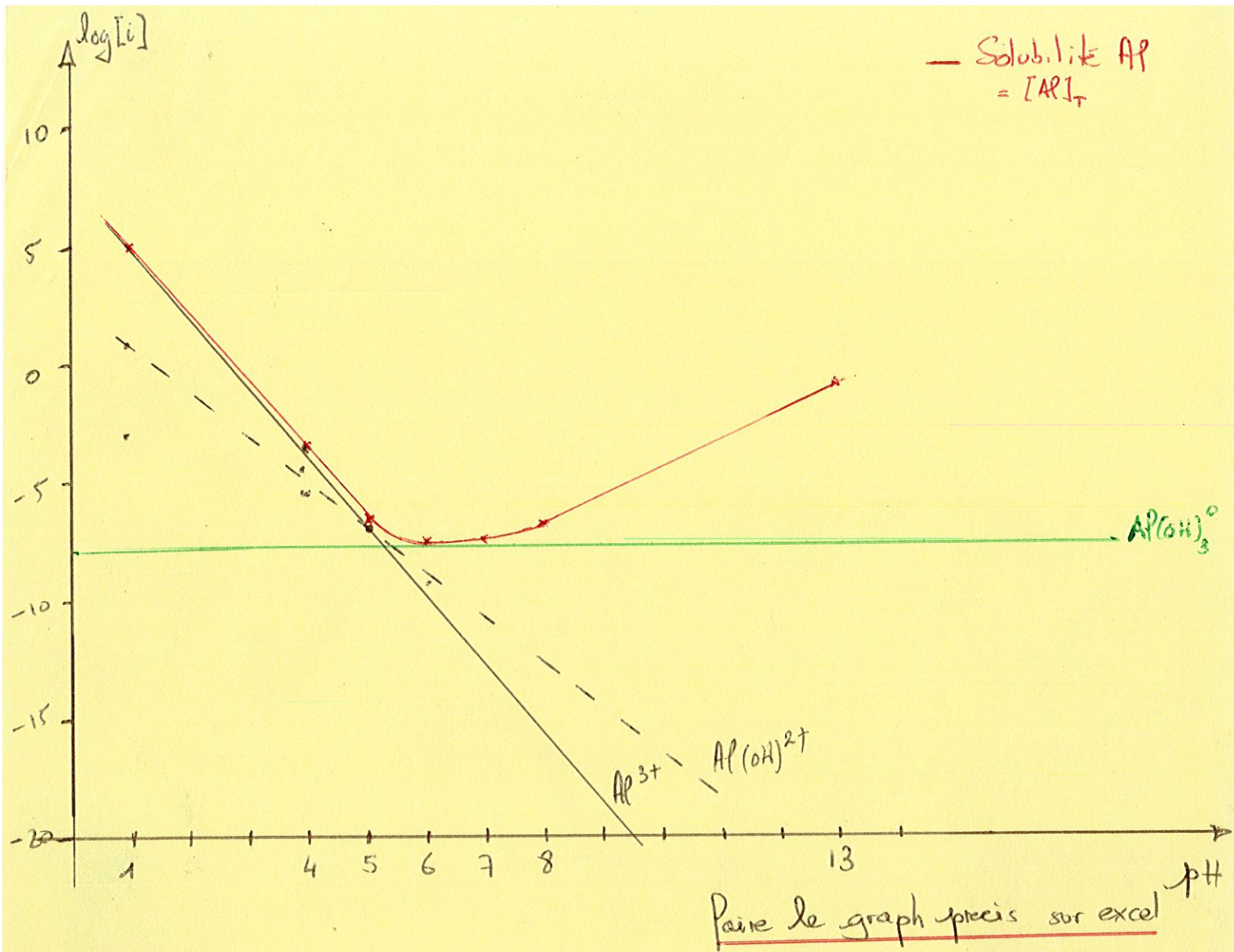
$$\bullet \text{ D'après (5)} \quad K_5 = 10^{-22,92} = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Al}^{3+}]}$$

$$\text{d'où } [\text{Al(OH)}_4^-] = \frac{10^{-22,92} \cdot 10^{8,11} \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^4} = \frac{10^{-14,81}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{-14,81} \cdot 10^{\text{pH}}$$

$$\underline{\log [\text{Al(OH)}_4^-] = -14,81 + \text{pH}}$$

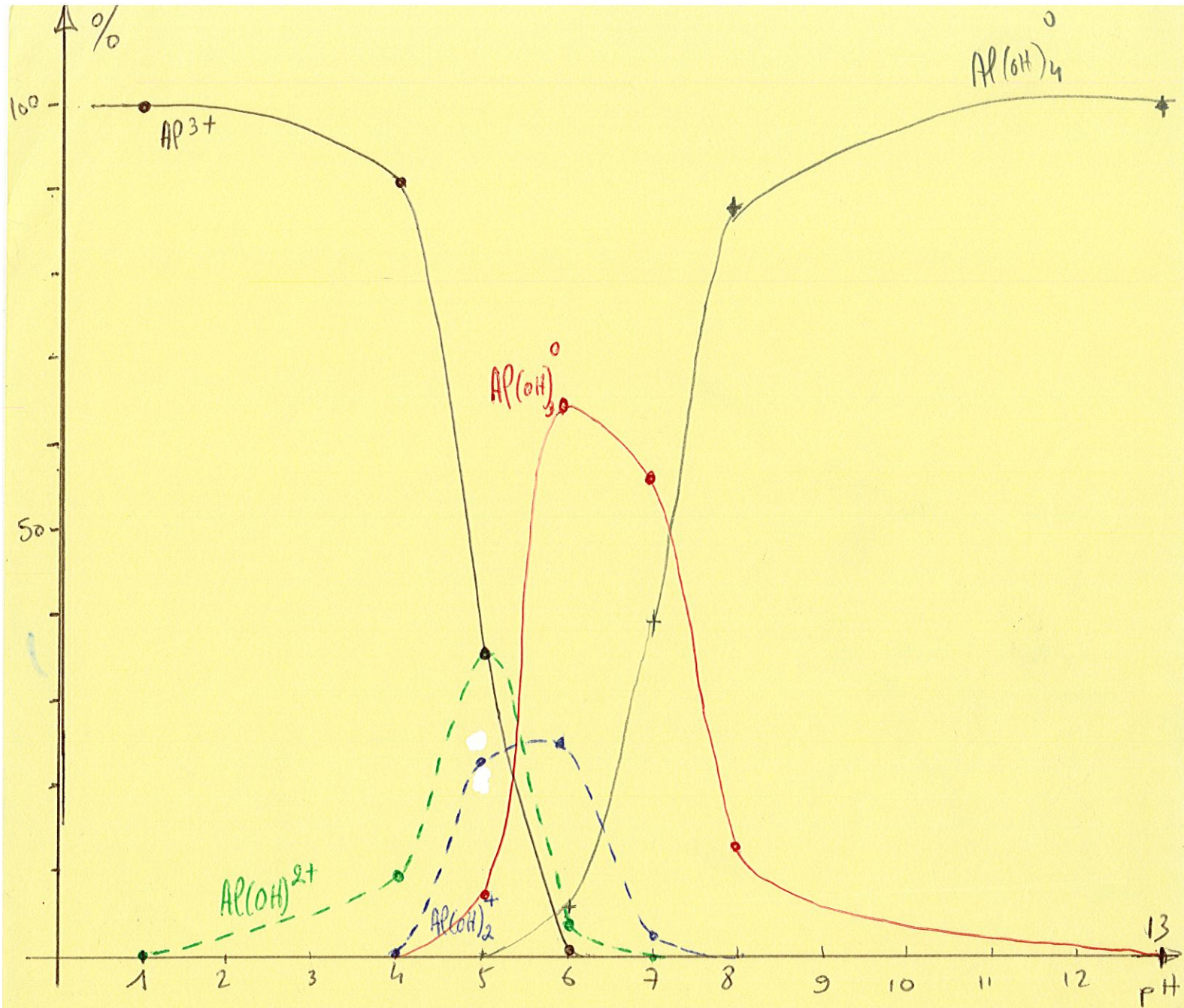
\Rightarrow

pH =	1	4	5	6	7	8	13
$\log [\text{Al}^{3+}]$	5,11	-3,89	-6,89	-9,89	-12,89	-15,89	-30,89
$\log [\text{Al(OH)}^{2+}]$	1,11	-4,89	-6,89	-8,89	-10,89	-12,89	-22,89
$\log [\text{Al(OH)}_2^+]$	-3,09	-6,09	-7,09	-8,09	-9,09	-10,09	-15,09
$\log [\text{Al(OH)}_3^0]$	-7,65	-7,65	-7,65	-7,65	-7,65	-7,65	-7,65
$\log [\text{Al(OH)}_4^-]$	-13,81	-10,81	-9,81	-8,81	-7,81	-6,81	-1,81
$\log [\text{Al}]_T =$	5,11	-3,85	-6,44	-7,48	-7,41	-6,75	-1,81



b) Tracer % distribution des espèces en fonction du pH

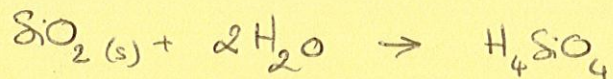
pH	1	4	5	6	7	8	13	
% AP ³⁺	100	91,0	35,48	0,39	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-8}$	$8,32 \cdot 10^{-28}$	
% AP(OH) ₂ ⁺	0,24	9,10	35,48	3,9	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,24 \cdot 10^{-5}$	$8,32 \cdot 10^{-20}$	
% AP(OH) ₃ ⁰	$6,31 \cdot 10^{-7}$	0,87	22,39	24,55	2,1	$4,51 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-12}$	
% AP(OH) ₄ ⁻	$1,74 \cdot 10^{-11}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	6,16	67,6	57,5	12,6	$1,45 \cdot 10^{-4}$	
% AP(OH) ₄ ⁻	$1,20 \cdot 10^{-17}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-2}$	4,68	39,8	87,1	100	
$[AP]_T, M$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-7}$	$3,31 \cdot 10^{-8}$	$3,89 \cdot 10^{-8}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	



faire sur excel le graphe précis.

* Exercice 2: Solubilité de SiO_2 .

l'équation de dissolution de $\text{SiO}_2(s)$ s'écrit:

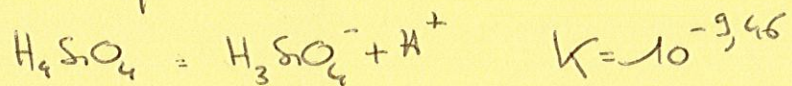


A 25°C et 1 bar,

$$K_{\text{quartz}} = 10^{-3,7} = K_{\text{Si}_q}$$

$$K_{\text{Si.Am}} = 10^{-2,7} = K_{\text{Si.Am}}$$

Aux pH basiques, l'acide silicique se dissocie suivant:



Tracer les courbes donnant la solubilité du Quartz et de la silice amorphe, à 25°C et les courbes de distribution des espèces aqueuses (en %), en fonction du pH.

Quartz: $K_Q = 10^{-3,7} = [\text{H}_4\text{SiO}_4] \Rightarrow \log[\text{H}_4\text{SiO}_4] = -3,7$

et $10^{-9,46} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = \frac{10^{-9,46} \cdot 10^{-3,7}}{10^{-\text{pH}}}$

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = 10^{-13,16} \cdot 10^{+\text{pH}}$$

$$\log[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = \text{pH} - 13,16$$

Silice Amorphe: $K_{\text{Am}} = 10^{-2,7} = [\text{H}_4\text{SiO}_4] \quad \log[\text{H}_4\text{SiO}_4] = -2,7$

et $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = 10^{-12,16} \cdot 10^{+\text{pH}}$

$$\Rightarrow \log[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = \text{pH} - 12,16$$



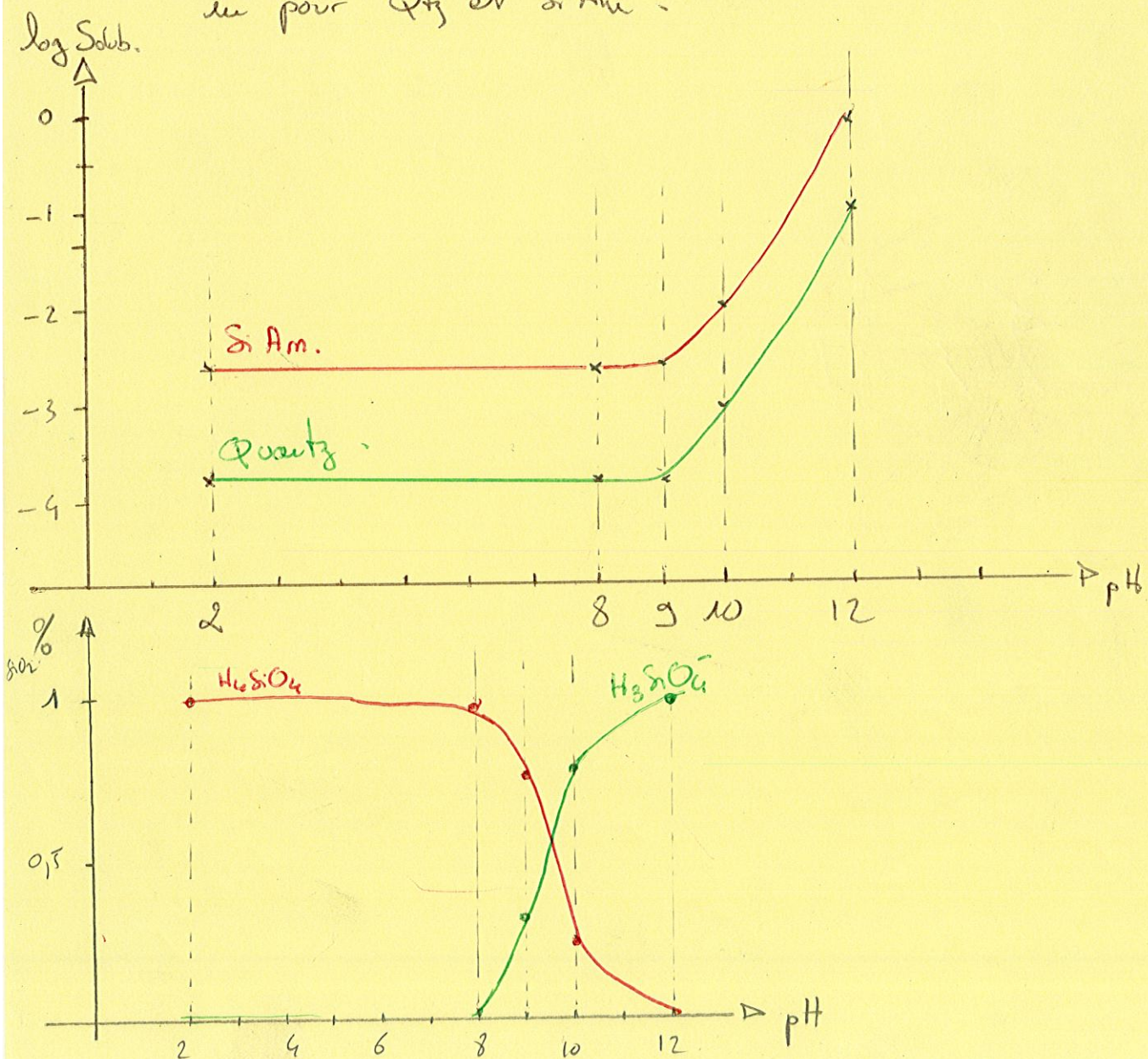
à $\text{pH} < 7,46$ H_4SiO_4 domine

à $\text{pH} > 11,46$ H_3SiO_4^- domine

\Rightarrow à partir de $\text{pH} = 8$, il faut ajouter à la quantité d' H_4SiO_4 produite, l'espèce H_3SiO_4^- . \Rightarrow cela \uparrow la solubilité

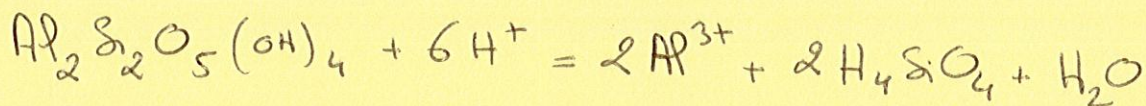
Quartz			Silice Amorphe		au distrib. pr. Qtz et Si Am.	
pH	$\log [H_3SiO_4^-]$	$\log K_e$	$\log [H_3SiO_4^-]$	$\log \Delta_{Si Am}$	$[H_4SiO_4]/\Delta$	$[H_3SiO_4^-]/\Delta$
2	-11,16	-3,7	-10,16	-2,7	1	0
8	-5,16	-3,69	-4,16	-2,69	0,977	0,023
9	-4,16	-3,57	-3,16	-2,57	0,741	0,259
10	-3,16	-3,05	-2,16	-2,05	0,224	0,776
12	-1,16	-1,16	-0,16	-0,16	0	1

La distribution des espèces aqueuses de $SiO_2(s)$ est la même pour Qtz et Si Am.



* Exercice 3: diagramme de stabilité Kaolinite - Gibbsite - Quartz et Am.

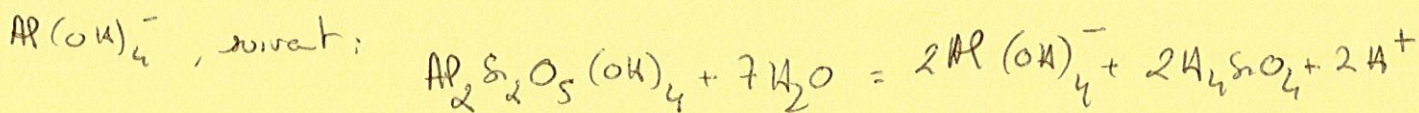
• En milieu acide, la Kaolinite se dissocie en donnant des ions Al^{3+} , suivant:



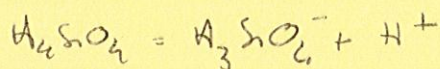
$$K = 10^{7,41} (25^\circ C)$$

• En milieu basique, elle se dissocie en donnant des ions

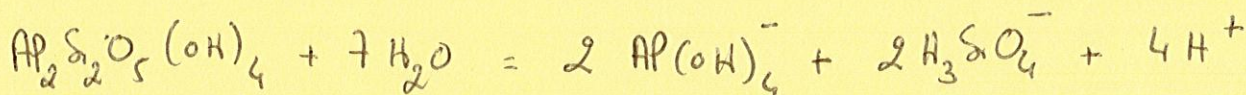
$Al(OH)_4^-$, suivant:



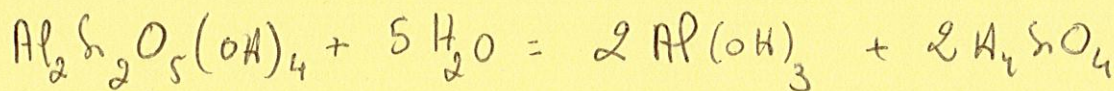
équilibre auquel on superpose l'équilibre de dissociation de H_4SiO_4



L'addition de ces deux dernières équations donnant:



D'autre part, l'équilibre Kaol-Gibbsite peut s'écrire:



• Tracer sur un diagramme $\log\left(\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}\right) = f(\log[H_4SiO_4])$, les courbes de saturation de la silice (Q et Si Am); de la Gibbsite et de la Kaol. en milieu acide (diag. d'activité de Korjinski).

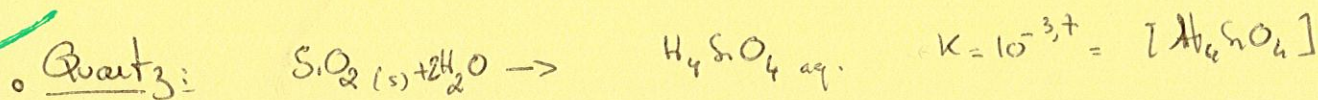
→ diagramme de Korjinsky: diag. activité-activité qui met en évidence les domaines de stabilité des phases solides en fct de la chimie de la solution. L'équilibre entre 2 p solides se calcule en éliminant des équations 1 élément X présent ds les 2 p et dont la solubilité est très faible (ex: Al^{3+} ds les aluminosilicates).

Etant donné que l'on veut un diag,

$$\underbrace{\log \left(\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3} \right)}_y = \underbrace{\log (H_4SiO_4)}_x$$

Solub. Gibbsite:
 $Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$
 $10^{8,11} = K_s = \frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}$

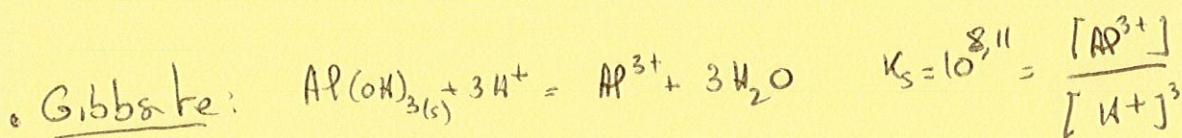
\Rightarrow exprimer les équations d'équilibre en log à partir des espèces apparaissant en abscisse et en ordonnée (milieu acide \triangle !).



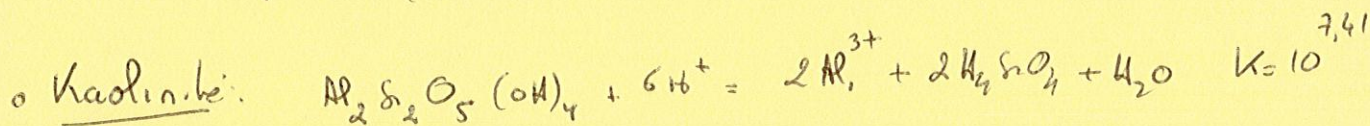
$\Rightarrow x = -3,7$



$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y$



$y = \log \left(\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3} \right) = 8,11$



$10^{7,41} = \frac{[Al^{3+}]^2 \cdot [H_4SiO_4]^2}{[H^+]^6}$

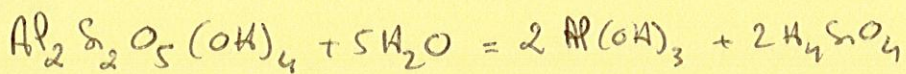
$10^{7,41} = \left(\frac{[Al^{3+}] \cdot [H_4SiO_4]}{[H^+]^3} \right)^2 \Rightarrow (10^{7,41})^{1/2} = \frac{[Al^{3+}] [H_4SiO_4]}{[H^+]^3}$

d'où $\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3} = \frac{10^{3,705}}{[H_4SiO_4]}$

$\log \frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3} = \log \left(\frac{10^{3,705}}{[H_4SiO_4]} \right) = 3,705 - \log [H_4SiO_4]$

$\Rightarrow y = 3,705 - x$

• Equ. Kaol - Gibbs. Le



$$\log K = -8,81$$

Résolution:

Solubilité de la Kaol = $[\text{Al}]_T$ ou $[\text{Si}]_T$ dans le cas où la dissolution est congruente

de plus l'équilibre chimique entre solut^o et Kaol donne

$$\text{alors: } \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = \frac{10^{3,705}}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} \Rightarrow [\text{Al}^{3+}] = \frac{10^{3,705} [\text{H}^+]^3}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}$$

$$\begin{aligned} \text{or } [\text{Al}]_T &= [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3^0] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \\ &= [\text{Si}]_T = [\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \end{aligned}$$

on peut exprimer toutes les espèces AP en fct^o de Al^{3+} et pH (exo 1).

or Al^{3+} est fct de H_4SiO_4 !!

donc

$$[\text{Al}]_T = [\text{Al}^{3+}] + \frac{10^{-5} [\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-10,2} [\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{10^{-15,76} [\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} + \frac{10^{-22,92} [\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^4}$$

$$= [\text{Al}^{3+}] \left(1 + \frac{10^{-5}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-10,2}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{10^{-15,76}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{10^{-22,92}}{[\text{H}^+]^4} \right)$$

$$= \frac{10^{3,705} [\text{H}^+]^3}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} + \frac{10^{-5} \cdot 10^{3,705} [\text{H}^+]^3}{[\text{H}_4\text{SiO}_4] [\text{H}^+]} + \frac{10^{-10,2} \cdot 10^{3,705} [\text{H}^+]^3}{[\text{H}_4\text{SiO}_4] [\text{H}^+]^2} + \frac{10^{-15,76} \cdot 10^{3,705} [\text{H}^+]^3}{[\text{H}_4\text{SiO}_4] [\text{H}^+]^3} + \frac{10^{-22,92} \cdot 10^{3,705} [\text{H}^+]^3}{[\text{H}_4\text{SiO}_4] [\text{H}^+]^4}$$

$$[\text{Al}]_T = \frac{1}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} \left(10^{3,705-3\text{pH}} + 10^{-1,295-2\text{pH}} + 10^{-6,495-\text{pH}} + 10^{-12,055} + 10^{-19,215+\text{pH}} \right)$$

$$\text{or } [\text{Al}]_T = [\text{Si}]_T = [\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \text{ avec } [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = [\text{H}_4\text{SiO}_4] \cdot 10^{-9,46+\text{pH}} \quad (\text{voir exo 2})$$

d'ou,

$$[H_4SiO_4] (1 + 10^{-9,46+pH}) = \frac{1}{[H_4SiO_4]} \left(10^{3,705-3pH} + 10^{-1,295-2pH} + 10^{-6,495-pH} + 10^{-12,055} + 10^{-19,215+pH} \right)$$

$$[H_4SiO_4]^2 = \frac{10^{3,705-3pH} + 10^{-1,295-2pH} + 10^{-6,495-pH} + 10^{-12,055} + 10^{-19,215+pH} + 10^{-13,215+pH}}{1 + 10^{-9,46+pH}}$$

pH	$[H_4SiO_4]^2$	$[H_4SiO_4]$	Solubilité	$\log A$
2				
4				
6				
8				
10				
12				

$\Delta \log(A)$

