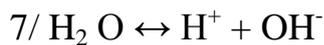
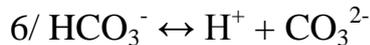
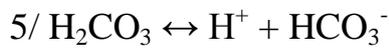
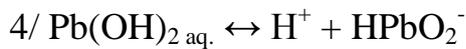
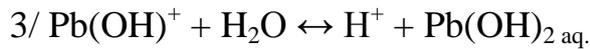
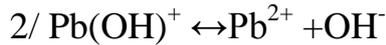
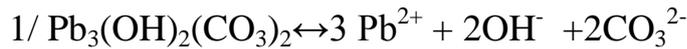


Travail dirigé  
Détermination de la valeur optimale de pH « pH d'équilibre »  
« Volume de 04 séances du 10/03/20 au 21/04/20 »

**Exemple de calcul « Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> »**

*Etape 1 : Détermination du système de réactions de dissociation et d'hydrolyse*



*Etape 2: Calcule de l'énergie standard libre des réactions  $\Delta F^0_{\text{réact.}}$*  Les énergies libres de formation des substances sont dans les tableaux à votre porté.

$$\Delta F^0_{\text{réact.}} = \sum \Delta F^0_{\text{Fin.}} - \sum \Delta F^0_{\text{Init.}}$$

1/  $\Delta F^0_1 = (3(-5,81) + 2(-37,595) + 2(-126,22)) - (-406,0) = 60,94 \text{ Kcal/mol ;}$

2/  $\Delta F^0_2 = 10,67 \text{ Kcal/mol ;}$

3/  $\Delta F^0_3 = 14,875 \text{ Kcal/mol ;}$

4/  $\Delta F^0_4 = 14,896 \text{ Kcal/mol ;}$

5/  $\Delta F^0_5 = 8,96 \text{ Kcal/mol ;}$

6/  $\Delta F^0_6 = 14,09 \text{ Kcal/mol ;}$

7/  $\Delta F^0_7 = 19,095 \text{ Kcal/mol.}$

*Etape 3: Calcul des constantes d'équilibre de chaque réaction « K ».*

$$\Delta F^0_{\text{réact.}} = -1,364 \cdot \lg K$$

1/  $K_1 = 10^{-60,94/1,364} = 2,1 \cdot 10^{-45}$

2/  $K_2 = 10^{-10,67/1,364} = 1,5 \cdot 10^{-8}$

3/  $K_3 = 10^{-14,875/1,364} = 1,24 \cdot 10^{-11}$

$$4/ K_4 = 10^{-14,896/1,364} = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

$$5/K_5 = 10^{-8,96/1,364} = 4,26 \cdot 10^{-7}$$

$$6/ K_6 = 10^{-14,09/1,364} = 4,68 \cdot 10^{-11}$$

$$7/ K_w = 10^{-19,095/1,364} = 10^{-14}$$

D'après les réactions chimiques établies et en utilisant l'équation de la constante d'équilibre, on constate le suivant :

$$K_1 = [\text{Pb}^{2+}]^3 \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$K_2 = [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-] / [\text{Pb}(\text{OH})^+]$$

$$K_3 = [\text{H}^+] [\text{Pb}(\text{OH})_{2 \text{ aq.}}] / [\text{Pb}(\text{OH})^+]$$

$$K_4 = [\text{H}^+] [\text{HPbO}_2^-] / [\text{Pb}(\text{OH})_{2 \text{ aq.}}]$$

$$K_5 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$K_6 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

Etape 4. Détermination des équations de concentration de chaque substance en fonction de  $K_i$  et  $[\text{H}^+]$ ,  $[C] = f(K_i, [\text{H}^+])$ , en utilisant les équations ci-dessus :

$$1. [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+];$$

$$2. [\text{CO}_3^{2-}] = K_5 K_6 / [\text{H}^+]^2;$$

$$3. [\text{Pb}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_1 [\text{H}^+]^6}{K_w^2 K_5^2 K_6^2}};$$

$$4. [\text{HCO}_3^-] = K_5 / [\text{H}^+];$$

$$5. [\text{Pb}(\text{OH})^+] = \sqrt[3]{\frac{K_1 K_w}{K_5^2 K_6^2}} * [\text{H}^+] / K_2;$$

$$6. [\text{Pb}(\text{OH})_{2 \text{ aq.}}] = \frac{K_3}{K_2} * \sqrt[3]{\frac{K_1 K_w}{K_5^2 K_6^2}};$$

$$7. [\text{Pb}(\text{OH})_{2 \text{ aq.}}] = \frac{1}{[\text{H}^+]} * \frac{K_3 K_4}{K_2} * \sqrt[3]{\frac{K_1 K_w}{K_5^2 K_6^2}};$$

Etape 5: Calculer les valeurs de concentrations de toutes les substances à l'intervalle des valeurs du pH (2 – 12). Voir tableaux ci-dessous.

Tableau 1. Valeurs des concentrations des différents ions.

<i>ph</i>	<i>OH<sup>-</sup></i>	<i>H<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub><sup>-</sup></i>	<i>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	<i>PbOH<sup>+</sup></i>	<i>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i>	<i>Pb<sup>2+</sup></i>
10 <sup>-2</sup>	1.00E-12	1.06E-12	4.26E-05	2.86E+05	1.99E-13	4.26E+09
10 <sup>-3</sup>	1.00E-11	1.06E-11	4.26E-04	2.86E+04	1.99E-11	4.26E+07
10 <sup>-4</sup>	1.00E-10	1.06E-10	4.26E-03	2.86E+03	1.99E-09	4.26E+05
10 <sup>-5</sup>	1.00E-09	1.06E-09	4.26E-02	2.86E+02	1.99E-07	4.26E+03
10 <sup>-6</sup>	1.00E-08	1.06E-08	4.26E-01	2.86E+01	1.99E-05	4.26E+01
10 <sup>-7</sup>	1.00E-07	1.06E-07	4.26E+00	2.86E+00	1.99E-03	4.26E-01
10 <sup>-8</sup>	1.00E-06	1.06E-06	4.26E+01	2.86E-01	1.99E-01	4.26E-03
10 <sup>-9</sup>	1.00E-05	1.06E-05	4.26E+02	2.86E-02	1.99E+01	4.26E-05
10 <sup>-10</sup>	1.00E-04	1.06E-04	4.26E+03	2.86E-03	1.99E+03	4.26E-07
10 <sup>-11</sup>	1.00E-03	1.06E-03	4.26E+04	2.86E-04	1.99E+05	4.26E-09
10 <sup>-12</sup>	1.00E-02	1.06E-02	4.26E+05	2.86E-05	1.99E+07	4.26E-11

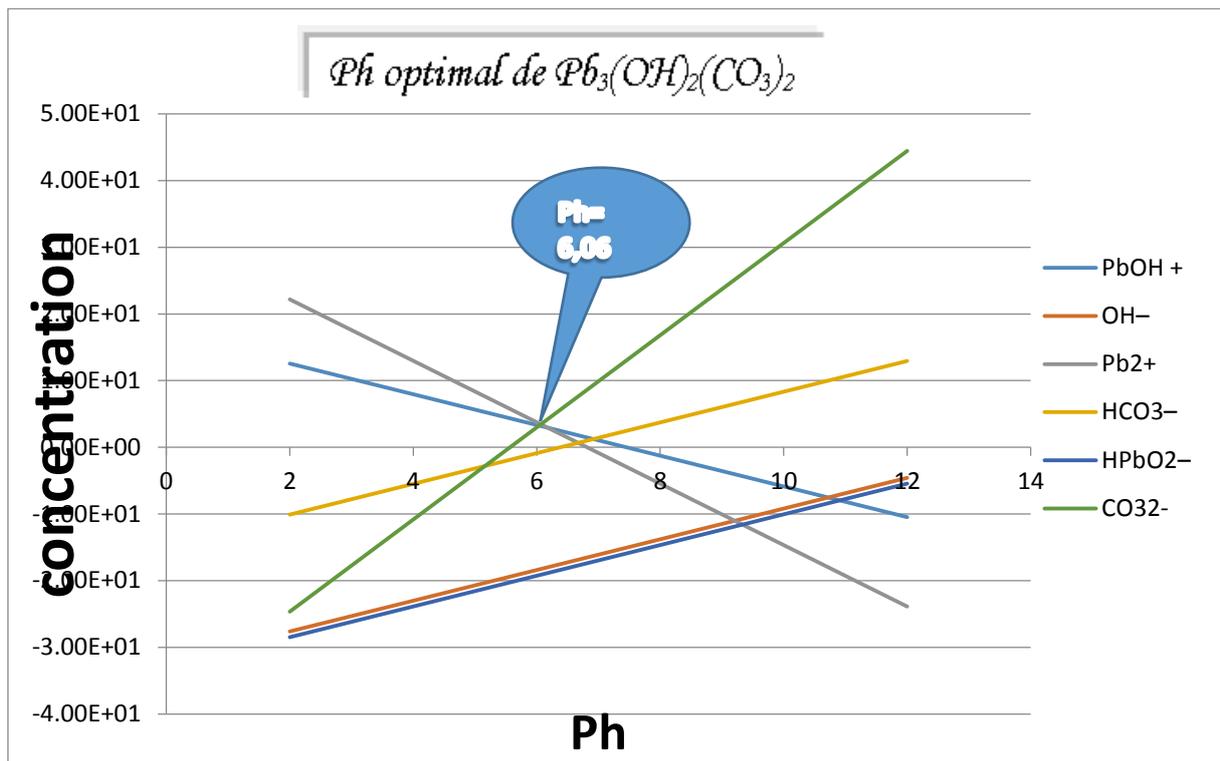
Tableau 2. Valeurs logarithmiques des concentrations des différents ions

<i>ph</i>	<i>Lg[OH<sup>-</sup>]</i>	<i>Lg[H<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub><sup>-</sup>]</i>	<i>Lg[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</i>	<i>Lg[PbOH<sup>+</sup>]</i>	<i>Lg[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]</i>	<i>Lg[Pb<sup>2+</sup>]</i>
2	-2.76E+01	-2.85E+01	-1.01E+01	1.26E+01	-2.46E+01	2.22E+01
3	-2.53E+01	-2.62E+01	-7.76E+00	1.03E+01	-1.77E+01	1.76E+01
4	-2.30E+01	-2.39E+01	-5.46E+00	7.96E+00	-1.08E+01	1.30E+01
5	-2.07E+01	-2.16E+01	-3.16E+00	5.66E+00	-3.92E+00	8.36E+00
6	-1.84E+01	-1.93E+01	-8.53E-01	3.35E+00	2.99E+00	3.75E+00
7	-1.61E+01	-1.70E+01	1.45E+00	1.05E+00	9.90E+00	-8.54E-01
8	-1.38E+01	-1.47E+01	3.75E+00	-1.25E+00	1.68E+01	-5.46E+00
9	-1.15E+01	-1.24E+01	6.05E+00	-3.56E+00	2.37E+01	-1.01E+01
10	-9.21E+00	-1.01E+01	8.36E+00	-5.86E+00	3.06E+01	-1.47E+01
11	-6.91E+00	-7.76E+00	1.07E+01	-8.16E+00	3.75E+01	-1.93E+01
12	-4.61E+00	-5.46E+00	1.30E+01	-1.05E+01	4.44E+01	-2.39E+01

Etape 6 : Traçage des courbes et détermination de la valeur de pH d'équilibre

Remarque :

1. pour faciliter le traçage des courbes on prend les valeurs logarithmiques des concentrations.
2. La valeur de pH d'équilibre correspond au point d'intersection des courbes présentant une maximale valeur de concentration.



Conclusion : quel est l'importance de calculer les valeur de pH d'équilibre dans la flottation ?