

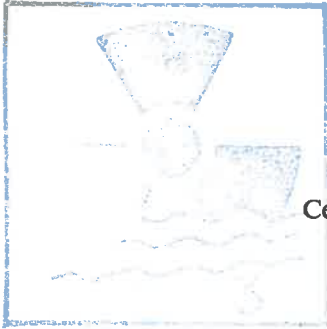
mes amitiés,
THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES NATURELLES

FB 20

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI



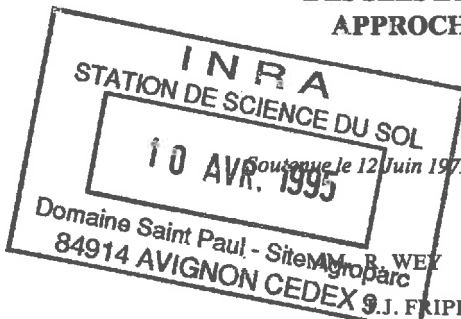
par

André-Bernard DELMAS
Station de Science du Sol
Centre National de Recherches Agronomiques
Versailles (78000)

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

**ETUDE EXPERIMENTALE DU PHENOMENE DE DISSOLUTION
DES SELS ET DES SILICATES
APPROCHE CINETIQUE**



Soutenu le 12 Juin 1979, devant le jury composé de :

Domaine Saint Paul - Site Arènes - Parc
84914 AVIGNON CEDEX 9

M. R. WEY
J. FRIPIAT
R. LETOLLE
G. PEDRO
Y. TARDY
M. TREUIL

Président

Examineurs

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE : APPROCHES DU PHENOMENE DE DISSOLUTION -
ANALYSE CRITIQUE DES DONNEES ACTUELLES

- Chapitre premier - Approche habituelle par la congruence
- Chapitre II - Phénomène de dissolution et notion de solubilité
- Chapitre III - Bases de l'analyse cinétique - Application à la dissolution des sels simples

IIÈ PARTIE - ANALYSE CINETIQUE D'UNE DISSOLUTION AVEC CHANGEMENT DE CONTRÔLE (SrSO_4)

- Chapitre IV - Conditions des expériences et présentation générale des résultats
- Chapitre V - Discussion des résultats : Dissolution et solubilité
- Chapitre VI - Mécanisme de la dissolution de SrSO_4 - Nouveau rôle de la concentration du milieu
- Chapitre VII - Généralisation des résultats et ses conséquences quant à la prévision du comportement des composés en dissolution

IIIÈ PARTIE - ANALYSE CINETIQUE D'UNE DISSOLUTION AVEC REACTIONS SECONDAIRES (ALTERATION DE L'OLIVINE Mg_2SiO_4)

- Chapitre VIII - Mise en évidence d'un stade de dissolution congruente au cours de l'altération d'un silicate
- Chapitre IX - Etude cinétique de la dissolution de l'olivine - Cas où la solution présente une composition stoéchiométrique
- Chapitre X - Analyse des phases de la réaction en l'absence de stoéchiométrie - Développement de l'équation cinétique

CONCLUSIONS GENERALES

AVANT-PROPOS

Ce travail est d'abord dédié à la Mémoire de M. J. CHAUSSIDON qui, en tant que Directeur de Recherches à l'I.N.R.A. et Chef du Département de Science du Sol a permis à ce travail de voir le jour par son action et ses conseils. Il devait me faire l'honneur de le juger en siégeant dans ce Jury. Que ce travail soit un témoignage de mon admiration et de ma gratitude.

C'est au cours des réunions du Groupe Français des Argiles que j'ai été présenté par mon Maître M. G. PEDRO à Messieurs R. WEY et J.J. FRIPIAT.

M. R. WEY, Professeur à l'Université du Haut-Rhin a bien voulu s'intéresser à mes recherches me donnant l'exemple de la rigueur et d'une grande culture scientifique. Je le remercie d'avoir bien voulu me faire l'honneur de venir siéger dans mon Jury de Thèse.

M. le Professeur J.J. FRIPIAT, Directeur du Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Imparfaites (C.N.R.S.) en raison de sa grande compétence dans le domaine des Propriétés des Surfaces a été amené à s'intéresser à mes recherches et à faire partie de mon Jury. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma gratitude.

M. le Professeur R. LETOLLE, Directeur de l'U.E.R. et Professeur à l'Université de Paris VI m'a accueilli avec sa grande gentillesse et conseillé chaque fois que je suis venu lui parler de mon travail, aplanissant aussi les détails d'ordre administratif qui se sont présentés. Je le remercie très vivement de son aide si efficace et si cordiale.

M. Y. TARDY, Maître de Conférence à l'Université Paul Sabatier de Toulouse avec qui les discussions sont toujours enrichissantes, l'amitié qu'il m'a toujours manifestée m'est précieuse.

Je suis particulièrement sensible à l'honneur que me fait M.M. TREUIL, Maître de Conférence à l'Université Paris VI d'avoir accepté de compter parmi les examinateurs.

L'intérêt que j'ai porté à l'eau et aux phénomènes de dissolution est ancien ; peut-être faut-il remonter à mon enfance, à mes étonnements de savoir qu'une eau même pure était riche de sels nombreux qui étaient dissous et plus tard, à mes interrogations devant les différences de végétation qui recouvraient les sables et les rochers de carrières abandonnées. Le prétendre serait peut-être aventureux et cependant ce sont bien ces questions informulées et inconscientes qui déterminèrent en fait le choix que je fis d'entrer à l'I.N.R.A.

J'y fus dès mon entrée, confié par M. S. HENIN à M. G. PEDRO, Directeur de Recherches à l'I.N.R.A. qui venait de développer une approche géochimique des processus de la Pédogénèse. Ses travaux avaient en particulier mis en évidence l'importance de l'eau comme agent d'altération.

Le devenir des ions libérés par l'altération étant mieux connu, il s'agissait de tenter de préciser comment ces ions pouvaient passer du minéral à l'état de solution pour subir les lois de la géochimie, et c'est alors que M. PEDRO me demanda de rechercher ce que donnerait sur le plan expérimental l'étude de l'influence de la température, du drainage et de la taille des particules sur la mise en solution des minéraux. Cette étude du phénomène de dissolution est un essai de réponse à la question qu'il me posa alors.

En suivant les cours de Géochimie et de Cristallogénèse que M. G. PEDRO donne dans le cadre du D.E.A. Fédéral de Pédologie à Paris, je m'initiais à la connaissance des silicates et de leurs propriétés. Le bureau de M. G. PEDRO m'a toujours été ouvert pour répondre à une question, pour m'aider à formuler une explication. Peu à peu, se dégagait dans mon esprit une conception de la direction que devaient prendre mes recherches. M. PEDRO me donna alors les moyens de les conduire, me laissant une entière liberté pour développer dans le sens que j'entrevois le sujet qu'il m'avait proposé. La confiance qu'il m'a toujours manifestée, ses conseils, sa grande culture m'ont soutenu dans les moments difficiles, à l'heure des doutes et des découragements. Puisse-t-il trouver dans ce travail et dans l'expression de ce remerciement le témoignage de mon profond attachement.

La lecture des travaux fondamentaux de M. Ch. BOVINGTON fut à l'origine du prolongement que je donnais à mes recherches. A cette époque, il s'intéressait aux problèmes de la dissolution. Il m'accueillit alors au Laboratoire RUTHERFORD du Royal Military College of Science où j'ai pu étudier la cinétique de dissolution du sulfate de strontium. Qu'il trouve ici avec le Professeur B. DACRE, le Professeur Ch. GRACE et tous mes amis du Laboratoire RUTHERFORD, mes remerciements les plus cordiaux pour les facilités qu'ils m'ont accordées pour mener à bien ce travail.

Le séjour à SHRIVENHAM a été rendu possible grâce au soutien matériel du British Council auquel je tiens à exprimer ici ma gratitude.

Pour l'essentiel, mes travaux se sont déroulés dans le cadre de la Station de Science du Sol de l'I.N.R.A. à Versailles.

Je dois rendre un hommage particulier à M. R. BETREMIEUX, Directeur de Recherches à l'I.N.R.A. qui s'est toujours intéressé personnellement à mon travail aplanissant bien des difficultés matérielles que je pouvais avoir.

M. M. ROBERT, mon Compagnon de laboratoire, m'a fait bénéficier de sa grande connaissance des mécanismes de transformation des minéraux et des phénomènes d'échange ; qu'il trouve ici le témoignage de ma réelle affection.

Je n'aurais garde d'oublier M. S. HENIN, ancien Chef du Département d'Agronomie qui à mes débuts s'intéressa à mes recherches et contribua à ma formation. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Au cours de ce travail, j'ai bénéficié du concours de Mlle J. BERRIER, de son dévouement, de sa compétence en matière de microscopie à balayage. M. D. TESSIER, M. G. VENEAU m'ont aussi apporté une aide précieuse ; mes collègues Mme E. LEFEBVRE, M. L. LESSARD, M. L. TURC, m'ont apporté une coopération de tous les jours ainsi que Mme N. DRIARD.

A l'I.N.R.A. de Montpellier, M. G. CALLOT a manifesté une compréhension aigue des problèmes que j'étudiais. Je lui exprime ici toute mon amitié.

M. G. BOURRIE m'a souvent fait profiter au cours de passionnantes discussions de son approche de phénomènes voisins observés dans la nature ; je me devais de lui dire le souvenir précieux que j'en garde.

A l'O.R.S.T.O.M., M. J.P. CARMOUZE et M. F. RISACHER ont été pour moi d'excellents interlocuteurs.

Je tiens à exprimer mes remerciements au Professeur A. MELFI, Directeur de l'Institut de Géoscience de São Paulo qui s'est intéressé à mes travaux et les a encouragés ; à M. F. SEDDOH Professeur à l'Université de Lomé qui m'a fait bénéficier de sa grande compétence en minéralogie pour l'étude de l'échantillon d'olivine. Je lui dois mes clichés sur ce minéral.

M. C. TENDILLE Maître de Recherches à l'I.N.R.A. m'a ouvert l'accès à ses appareils d'analyses. Qu'il soit ici remercié.

Ma reconnaissance va à tous mes collègues du Service de la Carte Pédologique de France, à son Directeur M. M. JAMAGNE, à M. J.C. BEGON, M. MORY, M. ISAMBERT, M. R. HARDY, M. J. ROQUE. J'ai souvent sollicité leur aide ; j'ai toujours trouvé près d'eux une grande générosité, des encouragements et une chaleureuse amitié.

J'adresse également mes remerciements à M. J. MAMY Chef du Département de Science du Sol qui a bien voulu prendre en charge le tirage de ce mémoire, à Mme C. LEVOIR Responsable du Service des Publications du S.E.I. qui a accepté d'en réaliser l'impression. A Mme T. DIMEY pour la très belle dactylographie de ce travail.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à M. le Directeur Général J. POLY et à M. le Directeur Général Adjoint R. BOUCHET qui ont bien voulu m'accorder leur confiance tout au long de ces recherches.

INTRODUCTION GENERALE

Deux réactions antagonistes, la dissolution et la cristallisation fixent, pour l'essentiel, les rapports entre l'eau agissant comme solvant et les phases minérales adjacentes.

Naturellement, le système que de telles réactions composent tend toujours, à plus ou moins longue échéance, vers un état d'équilibre. Cela est la conséquence :

- soit d'un transfert de matière du minéral vers la solution, si celle-ci est sous saturée ; il y a alors dissolution ;
- soit, en conditions de sursaturation d'un effet inverse, ce qui se traduit par une croissance cristalline.

On comprend dans ces conditions que l'étude de ce type de système ait été jusque là abordée essentiellement par l'intermédiaire de la thermodynamique des équilibres.

Cependant, pour certaines réactions de dissolution (ou de cristallisation) et en particulier pour celles qui se produisent dans le milieu naturel -ou bien parce qu'elles n'atteignent pas l'équilibre ou encore parce qu'elles sont irréversibles, la thermodynamique n'est plus véritablement applicable sous la forme que lui ont donné par exemple LEWIS et RANDAL (1961). Elle reste néanmoins utilisée en première approximation, comme l'ont montré en particulier pour les Sciences de la Terre SILLEN (1961), puis GARRELS et CHRIST (1965)...

Certes, il serait plus exact d'employer alors la thermodynamique des processus irréversibles de PRIGOGINE (1968). Mais l'application d'une telle approche au problème qui nous intéresse n'en est qu'à ses débuts ainsi que cela apparaît dans la tentative récente de MASSART (1977) concernant la dissolution.

Aussi pour décrire un tel système l'approche cinétique de la dissolution et de la cristallisation paraît s'imposer comme étant la plus adaptée.

De ce point de vue, une analyse plus détaillée de la question révèle que ce qui a trait à la cristallisation des sels et en particulier à la cinétique, est abondamment développé dans de nombreux ouvrages et fait l'objet de travaux actuels. Rappelons à ce sujet que la qualité des cristaux dépend de manière étroite de leur vitesse de croissance.

En revanche, si l'étude de la dissolution n'est pas nouvelle, on reste cependant surpris de constater la place limitée qui lui est réservée dans les travaux ou les ouvrages concernant le passage en solution ou encore l'étude des solutions. Le mot est parfois utilisé, rarement cité dans les index, en tous les cas jamais défini.

Que l'on se tourne alors vers les traités de physico-chimie ou vers les articles récents sur les sels et les corps organiques, la réponse reste la même. Certes, de loin en loin, quelques définitions existent comme celle proposée par l'Académie des Sciences en 1967 (264 p.79) : "Sur la notion de dissolution : à n'employer que dans le cas d'une transformation directe. Dans le cas de transformation indirecte nécessitant une opération physico-chimique préalable, le terme de solubilisation doit être utilisé". Suivant la finesse de l'analyse, ces définitions concernent le phénomène (comme ci-dessus, cf encore GALLAIS 1950 p.45) ou le mécanisme (AMELINCK, 1950 ; et aussi MOELWYN - HUGHES, 1965). De telles définitions traduisent en définitive une certaine méconnaissance du phénomène qu'elles ont pour objet de cerner.

Au plan de la cinétique, il est rapidement apparu d'un autre côté, que les conceptions sur la dissolution demeuraient elles aussi mal définies, si bien qu'en définitive ces dernières ne pouvaient servir telles quelles au cours des recherches.

Devant cet état de choses, le cadre de notre travail s'est trouvé tracé de lui-même et a tourné autour de deux points essentiels :

- Recherche d'une définition précise de la dissolution ;
- Approche cinétique du phénomène.

Le premier point demande à être précisé quelque peu : en effet, si le passage d'un sel simple en solution dans son solvant est à l'évidence une dissolution, la réponse est en revanche moins nette dès que l'on a affaire à d'autres composés comme par exemple les silicates. Il suffit de rappeler pour cela la controverse célèbre qui opposa en 1905 DELAGE et LAGATU à CAYEUX, c'est à dire les partisans de la dissolution vraie de ces minéraux aux tenants de leur décomposition. Certes la discussion était basée alors sur les seules observations microscopiques ; mais la question reste encore posée de nos jours d'un point de vue strictement chimique : celui de la congruence du passage en solution.

Or, il ne s'agit pas là d'une discussion académique, mais d'un élément tout à fait primordial, dans la mesure où une étude cinétique de la dissolution comme on veut la réaliser ici ne peut reposer que sur des réactions comparables.

L'approche cinétique constitue le second point. Elle a été réalisée à partir des résultats de la dissolution d'un sel simple peu soluble et représente, en définitive, la partie maîtresse de notre recherche.

°
° °

L'étude présentée sera développée en trois parties :

- I - Approche du phénomène de dissolution - Analyse critique des données actuelles. Cette partie constitue avant tout une discussion des points qui viennent d'être passés en revue ; elle permet ainsi d'avancer des hypothèses de

travail avant d'aborder l'étude expérimentale.

- II - Analyse cinétique d'une dissolution avec changement de contrôle (SrSO_4). Il s'agit là de la mise à l'épreuve des théories cinétiques actuelles, effectuée à l'aide de données expérimentales précises.
- III - Analyse cinétique d'une dissolution avec réactions secondaires (altération de l'olivine Mg_2SiO_4). Cette partie traite du problème de la congruence du passage en solution des silicates et en développe les conséquences sur le plan de la cinétique de la dissolution.

L'analyse proposée se situant à différents niveaux, c'est au fur et à mesure et non au cours d'une synthèse générale que les conséquences et les conclusions particulières seront développées, ceci afin de les conserver dans leur contexte et leurs limites.

Quant à la conclusion finale, elle sera consacrée à un essai de définition de la dissolution, telle qu'elle va apparaître à l'issue du travail.

°
° °

Avant d'entreprendre la présentation des résultats obtenus, il nous faut encore souligner quelques points :

- Tout d'abord, nous avons utilisé en cinétique des notations simplifiées où les symboles n'ont pas nécessairement leur signification habituelle.

- Par ailleurs, nous avons été amené à retenir des unités différentes pour les concentrations suivant l'aspect de la question envisagé. Ainsi, les concentrations sont exprimées en mg/l pour l'étude de la dissolution de SrSO_4 ; ceci est en relation avec le problème de la solubilité que nous abordons alors. En

revanche, elles sont données en molarités lors de l'étude de l'altération de l'olivine.

- Enfin, l'analyse cinétique a été réalisée en utilisant les concentrations et non les activités. En effet, les théories mises en cause dans ce domaine sont antérieures à la publication de la théorie de DEBYE et HUCKEL (1923). Indiquons toutefois qu'une vérification effectuée en partant des activités s'est avérée parfaitement conforme aux résultats obtenus au cours du travail ; ainsi le lien que nous voulons ébaucher avec la thermodynamique (solubilité cinétique - produit de solubilité) se trouve pleinement justifié.

PREMIERE PARTIE

APPROCHES DU PHENOMENE DE DISSOLUTION

ANALYSE CRITIQUE DES DONNEES ACTUELLES

INTRODUCTION

Que recouvre la notion de dissolution ?

Pour répondre à une telle question, nous allons commencer par l'analyser en détail. A cet effet, il sera présenté les trois aspects suivants qui sont d'ailleurs complémentaires:

- L'aspect chimique du phénomène, et nous nous intéresserons alors à la composition de la solution (c'est l'aspect congruence de la dissolution) ;
- L'examen des relations entre la dissolution et sa limite: la solubilité ;
- Enfin, l'aspect cinétique du phénomène. Nous montrerons que ce dernier est le point essentiel et verrons en quoi il est mal connu. Nous serons amené alors à discuter les données actuelles et à proposer de nouvelles hypothèses.

CHAPITRE I - APPROCHE HABITUELLE PAR LA CONGRUENCE

D'une façon très générale, il est classique d'admettre qu'une dissolution stricto sensu implique la congruence. On entend par là le fait que la composition du soluté est exactement la même que celle du solide dont il provient. Dans ces conditions, la dissolution incomplète d'un corps pur ne laisse pas d'autre résidu que lui-même.

En chimie pure, il en est bien ainsi, excepté lorsque l'un des ions dissous est hydrolysable et conduit à un composé insoluble ou volatil, ou encore, lorsqu'il se forme un sel acide ou basique.

Une famille de composés minéraux semble toutefois faire exception à cette règle simple ; il s'agit des silicates pour lesquels l'incongruence est un phénomène très général.

En effet, les études expérimentales de dissolution de silicates dans de l'eau pure en présence d'air ou d'azote font pour la plupart état d'un passage en solution non congruente. Mac CLELLAND (1950), CORRENS (1951), GARRELS et HOWARD (1957), LAGACHE (1965), REESMAN (1966), PEDRO et BITAR (1966), WOLLAST (1967), HOSTETLER et CHRIST (1968), WILDMAN et al (1968), PEDRO et DELMAS (1971), LUCE (1972), MBOMA et TRICHET (1974)... Cette incongruence ne semble pas seulement liée à la nature minéralogique ou cristallographique de l'échantillon, ni aux modalités expérimentales (milieu ouvert ou fermé), ni à la concentration de ce milieu. On note que ce phénomène se manifeste principalement au début du passage en solution pour disparaître ou décroître au bout d'un temps plus ou moins long-Mac CLELLAND (1950), CORRENS (1951), LUCE (1972). C'est

ce que LUCE appelle le court et le long terme. Enfin le phénomène affecte suivant l'expérience les cations ou les anions, ajoutant à la complexité du problème.

Ces auteurs invoquent quatre causes : les impuretés, l'échange, l'adsorption, la néoformation. Celles-ci vont être analysées maintenant plus en détail.

A - LES PRINCIPALES CAUSES DE L'INCONGRUENCE

1) Présence d'impuretés dans les matériaux (x)

Pour expliquer l'incongruence d'une dissolution, on invoque en premier lieu un défaut de pureté de la substance qui se dissout.

Il est certain que les substances naturelles sont le plus souvent impures, car elles apparaissent en mélange. Elles contiennent des inclusions qui reflètent la complexité des solutions dans lesquelles elles ont cristallisé.

Le chimiste connaît bien ces impuretés, lui qui préfère les cristaux de synthèse aux meilleurs cristaux d'origine naturelle.

Quel rôle vont jouer de telles impuretés ; où commence et où finit l'effet d'impureté ?

Vis à vis de la dissolution, un tel effet dépendra non seulement de la quantité présente, de son accessibilité, mais aussi de sa vitesse de passage en solution par rapport à celle du minéral hôte.

Illustrons ce dernier point par la comparaison suivante :

(x) Nous considérons ici que les défauts de stœchiométrie dus à des substitutions d'éléments au sein du réseau (diadochie) ne sont pas des impuretés vis à vis de la dissolution.

si dans certains granites, la tourmaline est certes une impureté vis à vis d'un plagioclase, elle reste sans grand effet sur la dissolution de ce plagioclase, car elle est très peu altérable. Il n'en est pas de même lorsqu'une serpentine contient des traces de brucite.

En dissolution, l'impureté ne se conçoit donc pas seulement de façon quantitative (pondérale), mais comme un des éléments d'un système dans lequel elle est incluse, et ce système fixe à chaque instant le "poids" de chacune des impuretés présentes.

On est donc en présence de cas d'espèce et nous en verrons un exemple concret dans la troisième partie de ce travail.

2) L'échange superficiel et ses conséquences

Les silicates apparaissent au chimiste comme des composés à part et en raison de certains types de structures cristallines qu'ils peuvent présenter, et en raison des réactions qu'ils donnent avec l'eau. De telles réactions restent en effet mal connues.

Examinons le premier point :

La structure des silicates, si l'on excepte le petit groupe des néosilicates, a pour base un réseau composé de tétraèdres de silice. Celui-ci se développe de façon monodimensionnelle ou en chaîne, dans le cas des pyroxènes et des amphiboles, de façon bidimensionnelle dans le cas des phylites, enfin de façon tridimensionnelle dans le cas des feldspaths et des feldspathoïdes.

Un tel réseau possède une stabilité d'autant plus grande que le nombre de liaisons entre les tétraèdres de silice est plus élevé. Il croît donc des néosilicates pour

lesquels les tétraèdres sont isolés jusqu'aux feldspaths.

D'autre part, ce réseau est d'autant plus stable que la silice y est moins substituée par d'autres ions comme l'aluminium.

Lorsque de telles substitutions existent, ce qui est le cas le plus général, la neutralité électrique du réseau est assurée par des cations : potassium, sodium, calcium par exemple.

Dans les phyllites, ces cations sont extérieurs au réseau cristallin et sont de ce fait relativement mobiles. Ils peuvent s'échanger contre d'autres cations issus de la solution sans que le réseau soit altéré. Du point de vue qui nous préoccupe ici, la réaction apparaîtra incongruente.

On a pensé, par analogie, que dans le cas où les cations sont à l'intérieur du réseau, ce qui est le cas des feldspaths, la stabilité des liaisons entre les tétraèdres permettrait l'échange sans que le reste de la structure se trouve affecté.

Ainsi, l'échange par des cations alcalins a été obtenu sur des feldspaths à haute température-WYART et SABATIER (1956) MICHEL-LEVY (1968)...; ce même échange a été réalisé à moins de 300°C sur des feldspaths-Ides-BARRER (1950), BARRER et HINDS (1953), DEBRON (1965), ROBERT et VENEAU (1974).

Les auteurs concluent qu'en dehors des conditions hydrothermales, le phénomène est excessivement lent. La lenteur de la réaction pouvait être due à la taille de l'ion qui se substitue. En effet, on sait que l'action d'ions petits (comme les protons) sur une phyllite provoque un échange très rapide à la température ordinaire et conduit même à la destruction du réseau par échange des autres éléments comme l'aluminium, le fer. De la même manière, l'attaque d'un felds-

path par une solution acide concentrée, laisse comme résidu un gel de silice.

On pouvait donc penser qu'en milieu dilué et à la limite, en présence d'eau pure, le même mécanisme d'échange contre des protons devait se développer avec une certaine intensité. On peut citer ici les travaux de TAMM (1930), les hypothèses de JENNY (1951), FREDERICSON (1951), l'étude expérimentale de GARRELS et HOWARD (1957).

Selon ces derniers auteurs, le phénomène serait rapide et irréversible en dessous d'un seuil d'équilibre défini par le rapport $(K^+)/ (H^+)$ ou $(Na^+)/ (H^+)$ selon le cation présent dans le réseau. Ce seuil propre à chaque minéral en fixe la stabilité vis à vis de la solution.

L'épaisseur de la couche de minéral (H^+) ainsi créée, serait limitée aussi par l'effondrement de sa partie la plus externe dans la solution.

Un tel mécanisme est aujourd'hui admis par la plupart des auteurs. Il associe l'altération à la progression d'une telle couche d'échange plus ou moins organisée vers le centre du cristal. On retrouve ici l'idée de la couche amorphe proposée pour la première fois par CORRENS (1938) et reprise par FIELDES et SWINDALE (1954) ; nous reviendrons sur ce point lors de l'étude cinétique de l'altération.

Les solubilisations incongruentes qui échapperaient à ce mécanisme sont rares. On peut citer par exemple les travaux de PEDRO et BITAR (1966), PEDRO et DELMAS (1971) effectués sur des silicates magnésiens (serpentine et olivine) et qui montrent qu'en présence d'eau pure renouvelée, donc en milieu très dilué avec apport continu de protons, ces minéraux ne perdent pas leur cation, mais se désilicifient.

En définitive, il semble exister des présomptions multiples en faveur d'une altération par échange. Dans l'eau pure, celle-ci pourrait s'exercer au moins au début de l'altération (équilibre $(M^+)/ (H^+)$ rapidement atteint). Elle concernerait plutôt les aluminosilicates.

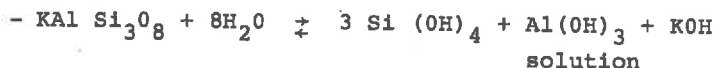
Le mécanisme proposé n'est pas en contradiction avec une évolution vers la congruence, lorsque la vitesse d'effondrement du réseau devient égale à la vitesse de diffusion du cation à travers la couche de minéral (H^+) (LUCE, 1969).

Il resterait à vérifier l'existence de cette couche de minéral H^+ . Nous reviendrons sur ce point dans la discussion.

3) La néoformation

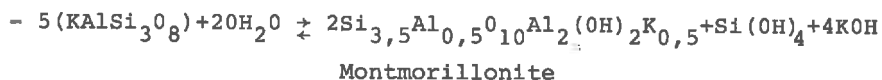
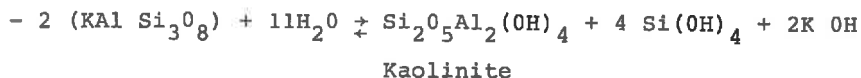
Plus rarement envisagée lors des études expérimentales, la précipitation de nouveaux composés ou néoformation est une autre cause d'incongruence. En effet, la silice passée en solution a tendance à donner des sels basiques moins solubles que le minéral initial. Lorsque ceux-ci précipiteront, la composition de la solution apparaîtra incongruente.

Rappelons sur un exemple : l'altération de l'orthose, les grands cas de néoformation et donc d'incongruence. La dissolution congruente de l'orthose s'écrit :



Mais l'on peut considérer aussi trois modes de dissolution incongruente :





Ainsi, dans tous ces cas, l'incongruence se manifeste par un excès de potassium en solution. Du point de vue qui nous préoccupe ici, la néoformation produit donc le même effet que l'échange, c'est à dire un excès de cations.

4) Les réactions d'adsorption

Encore peu étudiées, les réactions d'adsorption se situent plutôt en marge de notre analyse, dans la mesure où elles nécessitent pour se produire un support amorphe. Ainsi, la couche de minéral H^+ désorganisée ou une néoformation pourraient constituer des supports possibles comme le font apparaître les travaux de PERRUCHOT (1973), MBOMA et TRICHET (1974), NALOVIC (1974). Les éléments fixés préférentiellement étant les éléments de transition, il pourrait y avoir vis à vis de tels éléments solubilisation incongruente, si ceux-ci étaient pris pour référence, mais c'est rarement le cas.

B - DISCUSSION

L'examen des causes de l'incongruence de la dissolution des silicates fait apparaître à l'évidence deux mécanismes essentiels : l'échange et la néoformation.

D'un point de vue strictement qualitatif, ces deux causes produisent un même effet : un excès de cations en solution et il ne nous est donc pas possible de les différencier au cours d'une réaction d'altération sur ce seul critère. Pour progresser dans notre analyse et tenter de

savoir si le phénomène de dissolution pure peut être observé à côté de l'un ou l'autre des mécanismes invoqués ci-dessus, nous sommes amenés à étudier les intensités de chacun d'eux. Pour cela, il nous faut changer de mode d'approche et considérer non pas seulement la stoéchiométrie de la solution, mais aussi le résidu du passage en solution.

Dans cette perspective, on peut d'ailleurs noter deux grandes tentatives suivant que l'accent est mis sur la couche d'échange ou qu'il porte sur la néoformation:

a) La première concerne l'importance de la couche résiduelle d'échange : MARSHALL (1964, p.90) écrit : "Hence in nearly neutral systems it is evident that the surface layer must be quite thin, comprising very few unit cells in depth". Et il semble bien en être ainsi. Les analyses de la composition de la surface de minéraux altérés par l'eau pure qui ont été réalisées par spectrométrie d'électrons (E S C A) ont montré que la composition de la surface du cristal est comparable à celle du minéral sain, que ces cristaux soient altérés expérimentalement comme l'ont fait successivement PETROVIC et al (1976) avec des feldspaths ou TOMASSIN et al (1977) avec du chrysotile ou bien BERNER et al (1977) à partir de feldspaths extraits de milieux d'altération naturels (x).

Si la couche d'échange existe, comme cela nous paraît probable, son épaisseur reste donc limitée à quelques angstroms. La création de cette couche étant rapide, l'effet d'incongruence produit sera limité dans le temps. Lorsque l'extension de cette couche n'est pas trop grande, ce qui est le cas en conditions expérimentales, son effet sera aussi d'intensité très limitée si on le compare à celui de la néoformation.

(x) Voir aussi les conclusions de LAGACHE (1976), GRANDSTAFF (1978)

Le second point du problème porte sur le fait que cette couche contrôlerait la dissolution et qu'elle aurait un effet cinétique. Ce qui précède permet d'en douter. Nous pensons donc que la mise en solution d'un silicate n'est pas différente de celle d'un sel simple, contrairement à ce qu'ont supposé les différents auteurs cités plus haut.

Discuter ce point sera un des objets essentiels de notre travail.

b) L'autre tentative est due à PEDRO (1966). Cet auteur tente de cerner la composition du résidu, qui est ici une néoformation, à partir de la composition de la solution. C'est la méthode des bilans ou du rapport moléculaire. Pour notre propos, l'intérêt d'une telle méthode réside dans le fait que le bilan n'est possible que s'il y a congruence. En effet, le bilan est obtenu par la comparaison des rapports de deux mêmes ions dans le minéral et la solution.

Les ions sont choisis de telle sorte que l'un n'étant pas un élément du réseau de la nouvelle phase solide, serve de référence, l'autre au contraire étant intégré à la nouvelle structure en soit un élément caractéristique. Ces rôles sont évidemment joués dans le cas des aluminosilicates par la somme des cations (K^+ , Na^+ ...) et la silice (PEDRO, 1964-1966).

Sans entrer dans les détails, on peut ajouter, comme cela apparaît sur les équations d'altération de l'orthose, que la quantité de silice disparue est bien caractéristique de la nature de la néoformation.

Appliquée à des études expérimentales, à des eaux naturelles-TARDY (1969), WACKERMANN (1975), la méthode révèle la très bonne concordance entre la nature du résidu qu'elle permet de prévoir et ce même résidu que l'on observe effectivement. Elle confirme ainsi que la dissolution d'un silicate semble bien être de type congruent.

C - CONCLUSION

Partis du fait expérimental que tous les silicates (modèles de corps peu solubles, hydrolysables, à structure complexe) se dissolvaient de façon différente des sels simples, donc de manière incongruente, nous aboutissons ici à une conclusion opposée : la dissolution d'un silicate doit être comparable à celle d'un sel ; de ce fait, elle a toutes les chances d'être congruente. Une telle affirmation sera confirmée ultérieurement à l'aide de l'analyse cinétique.

A ce résultat essentiel, puisqu'il remet en cause des théories bien établies jusqu'alors, ajoutons-en un second qui le nuance. Ayant classé les différentes causes d'incongruence d'après leur nature et leur intensité, il devient possible maintenant de proposer un schéma réactionnel concernant l'altération des silicates par l'eau pure.

L'échange y représenterait le tout début de la réaction, séparé de la précipitation de nouveaux composés (néoformation) par un stade de dissolution, dont l'extension reste à déterminer par voie expérimentale. Ce schéma se présente succinctement de la manière suivante :

Avancement de la réaction →		
Echange → (désilicification)	Dissolution →	Néoformation
Incongruence →	Congruence →	Incongruence

Pour identifier la dissolution, on pourra ainsi utiliser le rapport moléculaire qui reste le moyen infiniment sensible de séparer congruence et incongruence.

L'étude de la stœchiométrie du passage en solution a été développée sur un exemple choisi, l'altération des silicates. Elle nous a conduit à poser une question fondamentale, celle de l'existence (généralité et extension) d'un phénomène: la "dissolution", dès lors que le composé qui se solubilise est peu soluble et que sa vitesse de dissolution est faible. Au demeurant, il ne faut pas oublier que cette dissolution peut se trouver en compétition avec une réaction d'échange ou encore être masquée par une néoformation, un effet d'impureté ou une adsorption.

Ainsi, par leurs propriétés, les silicates nous ont amené à réfléchir sur la relativité d'un phénomène tel que la dissolution.

CHAPITRE II - PHÉNOMÈNE DE DISSOLUTION ET NOTION DE SOLUBILITÉ

Nous allons progresser dans la connaissance du phénomène de dissolution en envisageant maintenant ses rapports avec l'une de ses limites, c'est à dire la solubilité.

A ce sujet, nous retrouverons d'ailleurs et sous une autre forme, le problème de la disjonction entre les niveaux de connaissance des réactions simples et des réactions complexes.

A - RELATION ENTRE DISSOLUTION ET SOLUBILITE

Si on reprend la définition proposée par l'Académie des Sciences, toute interaction sans réaction physico-chimique entre un solide simple et un solvant conduit à une dissolution.

C'est là une notion familière lorsque l'on pense à des composés solubles. En revanche, elle est moins évidente dès lors que la dissolution est faible ou très lente ; elle cède la place à la notion de solubilité plus immédiatement perceptible à l'observation classique, plus familière au chimiste qui isole des composés ou au géochimiste qui étudie l'altération des minéraux à la surface du globe.

En général, l'habitude consacre donc un certain emploi de ces deux notions, sans toutefois chercher à établir de correspondance entre elles. Mais pour notre analyse, on est conduit à distinguer deux cas :

- Dans le cas particulier des sels totalement disso-

ciés ou des composés organiques non hydrolysables, dissolution et solubilité sont directement liées : la solubilité représente alors un état d'équilibre simple entre une phase solide et sa solution, tandis que la dissolution est le phénomène monotone par lequel le système tend vers cet équilibre (x).

- La liaison est moins claire dans les autres cas, notamment lorsqu'il se produit des réactions secondaires : hydrolyse, formation de complexes... le plus souvent mal connues et surimposées au système ; celles-ci contribuent alors à la formation de nouveaux composés solides ou dissous qui modifient le passage en solution. De ce fait l'équilibre seul devient ici l'état de référence, l'étude de la mise en solution s'avérant assez complexe.

B - SOLUBILITE ET ETUDE DES REACTIONS D'ALTERATION

On ne peut mieux illustrer cette dernière situation qu'en reprenant l'exemple de l'altération des silicates. C'est en mélangeant des solutions de sels et de silicates solubles que HENIN et ses collaborateurs ont tenté de reproduire in vitro les minéraux phylliteux des argiles par précipitation.

C'est en considérant que, au cours d'une altération, toute néoformation est en équilibre global avec sa solution que PEDRO (1966) a pu définir expérimentalement le type d'évolution à partir des solutions d'altération et que TARDY (1969) WACKERMANN (1975)... ont étendu la méthode au milieu naturel.

C'est enfin par l'utilisation de ces mêmes états d'équilibre que HELGESON (1971), TARDY et FRITZ (1974), FOUILLAC (1975), VIEILLARD (1975) ont pu aborder par simulation l'étude des rapports de stabilité entre les minéraux et développer l'aspect séquentiel des phénomènes d'altération.

(x) Le terme monotone est employé ici dans son sens mathématique.

La solubilité ou seuil de précipitation, initialement moyen d'appréhender simplement des conditions de réaction qui jusqu'alors apparaissaient très complexes, est devenue pour la simulation un "état de référence". Notons ici que la solubilité n'est pas alors déterminée par approche chimique, à quelques exceptions près, mais par voie thermodynamique. En effet, l'approche chimique se heurte à deux difficultés capitales :

- Tout d'abord, l'absence d'équilibre vrai. Les études expérimentales les plus récentes montrent en effet que les équilibres à chaque niveau de la séquence et même l'équilibre final sont rarement atteints dans les conditions du laboratoire et même du milieu naturel (composés à dissolution lente). La longueur des mesures de solubilité (plusieurs mois, voire même plusieurs années) en est une illustration.

- D'autre part, la mesure de la solubilité suppose connu l'état des divers éléments au sein de la solution comme c'est le cas en chimie pure. Or il n'en est pas ainsi en altération, puisque le problème de l'inventaire des réactions secondaires en solution (qu'elles concernent les interactions entre ions dissous ou les nouvelles phases solides) est en effet à peine abordé. La très faible réactivité des acides siliciques par exemple les fait encore échapper aux techniques classiques d'analyse. Quant à leurs combinaisons avec des cations sous forme de complexe ou de sels basiques, elles restent à peu près inconnues.

Le problème de la signification de la composition d'une solution au contact d'un minéral silicaté souffre donc d'une double incertitude qui porte sur la nature réelle de l'équilibre réalisé et ceci est fondamental, mais aussi sur la composition véritable de la solution d'équilibre. Un exemple illustre ce dernier point : la mesure de la solubilité d'un minéral s'effectue en plaçant celui-ci au contact

d'une eau pure jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Or KITTRICK (1970) a montré qu'en plaçant de la montmorillonite dans sa solution sous saturée, on obtient de la kaolinite. On peut alors se demander ce que représentera la solution à l'équilibre, et si celle-ci correspondra effectivement à la solubilité de la montmorillonite.

Un autre fait demeure troublant ; hormis les conditions hydrothermales, il a toujours été extrêmement difficile de produire in vitro des minéraux phylliteux bien cristallisés dans des conditions de sursaturation (HENIN, 1947 - HENIN et ROBICHET, 1955 - SIFFERT, 1978).

x
x x

Ces quelques constatations montrent, combien la voie des mesures expérimentales d'équilibre se révèle encore difficile et délicate ; elles nous ramènent certes au problème de la connaissance de la dissolution, mais ne l'éclairent pas.

L'étude des bilans géochimiques et de la solubilité qui viennent d'être développés font donc apparaître qu'une approche phénoménologique et expérimentale, bien qu'elle n'ait pas été véritablement tentée jusqu'à cette date, pourrait constituer l'autre voie pour aborder de façon précise les notions de solubilité et pour envisager les modalités qualitatives et quantitatives d'une altération.

Il est possible, en effet, de décomposer la réaction séquentielle complexe d'altération, en étapes successives tendant chacune vers un état d'équilibre virtuel ou réel (x). On utilise pour cela le fait que toute réaction simple est monotone et se produit avec une vitesse qui lui est propre, ce qui implique l'utilisation de la cinétique. Par ailleurs, le passage d'un état réactionnel à un autre s'accompagne le (x) ou processus chimique PANNETIER et SOUCHAY (1964).

plus souvent d'un changement du rapport des ions entrant en réaction ; ceci nous conduit à associer à cette analyse cinétique une analyse de congruence basée sur l'emploi de la méthode des bilans.

Cependant, une telle analyse n'aurait qu'un intérêt particulier, s'il n'existait pas un phénomène général qui soit commun à tous les processus d'altération susceptibles d'être étudiés et qui permette de les regrouper dans un ensemble plus vaste et ensuite de les comparer. Dans le cas de l'interaction eau-minéral, il est maintenant établi que le phénomène de dissolution est bien, parmi tous les phénomènes possibles, le point commun fondamental entre les composés stables et instables, entre les silicates les plus complexes et les corps chimiques les plus simples.

CHAPITRE III - BASES DE L'ANALYSE CINÉTIQUE

APPLICATION À LA DISSOLUTION DES SELS SIMPLES

Nous venons de voir que chaque mécanisme obéit à une cinétique qui lui est propre et que, de ce fait, l'étude des vitesses des réactions apparaît comme un moyen privilégié pour identifier les mécanismes d'une réaction donnée.

Cette étude devrait donc permettre d'apporter une réponse aux questions posées précédemment, qu'il s'agisse d'isoler le stade de dissolution dans un processus complexe, ou de montrer la généralité de cette réaction ou enfin d'établir une relation précise entre la dissolution et la solubilité. La cinétique constitue aussi le moyen d'avancer dans la connaissance de la dissolution pure telle que l'on peut l'obtenir à partir d'une surface saine et nue. C'est ce dernier aspect que nous traiterons ici.

x
x x

Les données actuelles concernant la cinétique de la dissolution peuvent être décrites en se référant au schéma général des réactions hétérogènes.

On admet aujourd'hui que le phénomène de dissolution se compose des cinq réactions suivantes (cf. par exemple BIRCUMSHAW et RIDDIFORD, 1952) :

- a) Transport des molécules du solvant à l'interface,
- b) Adsorption à la surface,
- c) Réaction à la surface,
- d) Désorption des produits de la réaction,
- e) Eloignement des produits hors de l'interface.

Les stades (b),(c) et (d) concernent une interaction entre le solide et le soluté et portent généralement en dissolution le nom de processus chimique (ou réaction de surface).

Les stades (a) et (e) ont trait au transport des ions dans le solvant qui peut se faire par diffusion, convection ou agitation.

On considère en dissolution que le stade (a) n'est pas limitant et qu'en raison du peu de connaissance que l'on a des autres stades, la réaction se réduit à la réaction de surface et à la diffusion des produits {stade (e)}. L'objet de l'étude concernant la cinétique de la dissolution est donc de préciser laquelle de ces deux réactions limite la vitesse du passage en solution.

Pour cela, on dispose au départ des éléments ci-après:

. C'est l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la mise en solution et donne au phénomène observé le caractère apparent d'une réaction simple.

. Si la vitesse de la réaction de surface semble pouvoir prendre des valeurs élevées, la vitesse des réactions hétérogènes ne peut dépasser une vitesse maximum, celle à laquelle s'effectue le transfert des réactifs ou des produits de la réaction dans des conditions données.

Il existera donc deux grands types de comportement :

- Lorsque les phénomènes de surface sont rapides, la vitesse de la réaction est égale à la vitesse de transfert des réactifs ou des produits. C'est la théorie de la dissolution par diffusion, communément appelée théorie de NERNST.

- Lorsque les phénomènes de surface sont lents, la vitesse du processus chimique peut alors être inférieure ou très voisine de la vitesse du transfert. Ce sont les théories de dissolution par "réaction de surface" et "cas intermédiaire".

Les lois classiques qui vont être décrites représentent ces différentes théories.

A - LA THEORIE DE LA DIFFUSION ET LES THEORIES DERIVEES

1) Dissolution par diffusion simple - "Loi de NERNST"

Selon la première loi de FICK, le flux de substance qui diffuse à travers une interface est proportionnel au gradient de concentration à l'endroit considéré (x).

$$J = D \frac{dC}{dx} \quad (\text{III-1})$$

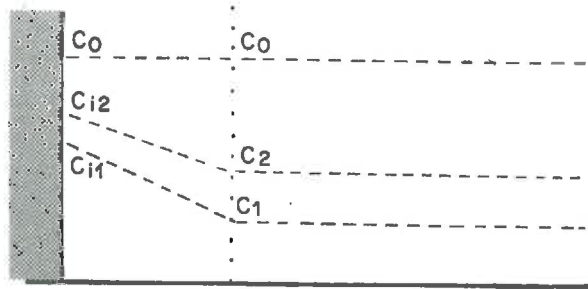
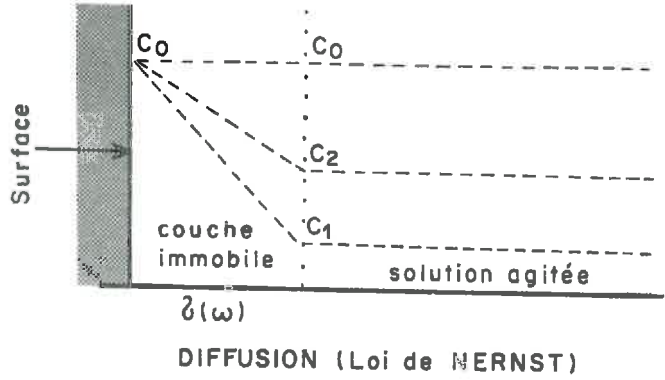


ou J représente le flux et D , appelé coefficient de diffusion, est un facteur de proportionnalité caractéristique d'une température et d'un système donné.

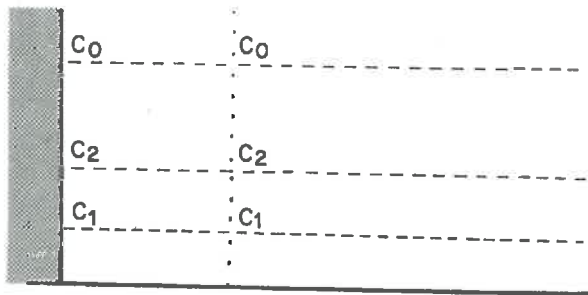
Si on suppose chacun des milieux en contact homogènes et que le gradient s'établit à la surface d'un solide en dissolution au sein d'une couche de liquide immobile d'épaisseur δ (ω) comprise entre cette surface saturée, donc de concentration égale à C_0 , et la solution agitée à une vitesse ω et de concentration C , on se trouve dans les conditions d'application de la première loi de FICK. Or c'est effectivement l'hypothèse incluse dans la loi de dissolution due à NOYES et WHITNEY (1897), BRUNER (1904), NERNST (1904) et portant indifféremment le nom de l'un ou l'autre de ces auteurs (mais le plus souvent celui de "loi de NERNST") que nous retiendrons dorénavant (fig.III-1A).

Le flux qui s'établit à travers une surface S est donc proportionnel à l'écart de concentration ($C_0 - C$) et inversement

(x) Dans la plupart des cas, on considère en première approximation que l'interface est plane.



CAS INTERMEDIAIRE



REACTION DE SURFACE

FIG. III.1 - Les trois grands modes de dissolution

proportionnel à $\delta(\omega)$:

$$J = D \frac{dC}{dx} = \frac{DS}{\delta(\omega)} (C_0 - C) \quad (\text{III-2})$$

or

$$J = \frac{dm}{dt} = \frac{VdC}{dt} \quad (\text{III-3})$$

ou V est le volume de liquide ; en égalant les deux termes l'équation prend sa forme la plus utilisée :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{V\delta(\omega)} (C_0 - C) \quad (\text{III-4})$$

Si l'on pose alors :

$$\frac{DS}{V\delta(\omega)} = K_D = \text{cte} \quad (\text{III-5})$$

On obtient finalement :

$$\frac{dC}{dt} = K_D (C_0 - C) \quad (\text{III-6})$$

Par analogie avec les dénominations de la cinétique homogène, lorsque l'expression de la vitesse de dissolution prend cette forme, on dit que la cinétique est équivalente à un premier ordre. Nous parlerons aussi de pseudo premier ordre.

La concentration du milieu à l'instant t est donnée par l'intégration de (III-6), soit :

$$C = C_0 (1 - e^{-K_D t}) \quad (\text{III-7})$$

Remarque :

Certains auteurs donnent de l'expression (III-6) une interprétation reposant sur la loi d'action de masse. En fait, nous considérons avec DAVIES et JONES (1955) que cette expression rend simplement compte d'un transfert dans le sens de la loi de FICK, comme cela sera développé par la suite.

Il est possible d'obtenir D par calcul à partir de la formule de NERNST, de mesurer $\delta(\omega)$ par voie optique (BIRCUMSHAW et RIDDIFORD, 1952) et de déterminer la solubilité C_0 par d'autres méthodes. On pouvait donc contrôler la cohérence de l'analyse à chaque instant.

Pratiquement D est voisin de 10^{-5} cm²/s et la valeur de $\delta(\omega)$ ne dépasse pas quelques μ .

Cette loi extrêmement simple a été appliquée non seulement au phénomène de dissolution, mais à l'attaque acide des métaux ou aux phénomènes de cristallisation par exemple.

Toutefois, un certain nombre de critiques lui ont été faites :

- le processus chimique n'est pas toujours beaucoup plus rapide que le transfert, et donc la concentration en surface n'est pas toujours égale à C_0 ;
- le concept de couche immobile est discutable ;
- le gradient de concentration réel n'est pas linéaire.

Ces critiques ont été longuement développées dans le travail de BIRCUMSHAW et RIDDIFORD (1952), dont nous rappellerons simplement les conclusions :

- Lors de l'apparition de la théorie en 1904, BRUNER reconnaissait que dans un certain nombre de cas, le phénomène de surface pouvait être assez lent pour limiter la vitesse de la réaction. NERNST en fait d'ailleurs mention dans son ouvrage (1923), sans proposer de loi de surface. Ces situations vont être envisagées lors de l'étude du cas intermédiaire et de la réaction de surface.

- Le concept de couche immobile (ou couche limite) est actuellement considéré comme une fiction. En réalité, dans un système agité, il existe un flux liquide jusqu'au voisinage

immédiat de la surface. Mais la vitesse de ce flux est décroissante au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface (PAGE et TOWNEND, 1932). Dans cette représentation, $\delta(\omega)$ correspondrait donc à l'épaisseur de liquide pour laquelle la composante de vitesse de la convection devient négligeable par rapport à la composante de vitesse de diffusion (KING, 1935).

Or, ceci a pour corollaire une absence de linéarité du gradient de concentration et, pour un traitement plus détaillé du problème, il faudrait se reporter aux travaux de LEVICH (1942,). Mais l'essentiel des recherches réalisées sur la dissolution utilise la valeur apparente de $\delta(\omega)$. Il en sera fait de même ici.

Malgré ces imperfections, l'impact de la loi de NERNST a été si total que l'on considère très souvent encore que "toute dissolution est gouvernée par un phénomène de diffusion". PANNETIER et SOUCHAY (1964), MOELWYN-HUGHES (1965), EMSCHWILLER (1967), BERNER (1971)...

2) Théorie dérivée de la théorie de NERNST : Hypothèse de BERTHOUD et notion de "cas intermédiaire"

La théorie de NERNST suppose que la réaction de surface est beaucoup plus rapide que le transfert et donc que la surface en dissolution reste saturée tout au long de la réaction.

Or, BIRCUMSHAW et RIDDIFORD (1952, p.177) définissent le cas intermédiaire en ces termes : "When the concentration of solute at the interface is neither the same as that in the bulk of the solution nor equal to the equilibrium concentration (where the latter implies the solute concentration after an infinite time of reaction (excess solid being present), the observed rate is a function both of the rate of chemical reaction at the interface and of the rate of a transport

process" (fig. III-1B).

C'est l'hypothèse que BERTHOUD avait proposée en 1912 pour expliquer la différence de vitesse de croissance des faces cristallines. Il avait d'ailleurs dans ce travail étendu sa théorie à la dissolution.

En 1916, un mécanisme identique a été proposé et vérifié par Van NAME et HILL dans leur étude sur l'attaque des métaux (x).

Depuis lors tous les travaux entrepris, aussi bien sur la dissolution que sur la cristallisation, se réfèrent à l'une ou l'autre de ces études et en conservent le principe.

Il nous faut donc présenter une synthèse critique des conceptions de ces auteurs en y incorporant les données actuelles.

- a) Etablissement de la fonction cinétique représentant le cas intermédiaire.

Nous prendrons comme modèle le calcul de BERTHOUD (1912). Selon cet auteur, la vitesse de la réaction de surface, qui nourrit la couche de solution adjacente au solide et de concentration C_i , pourrait s'écrire avec les mêmes conventions que précédemment :

$$\frac{dc}{dt} = K_s (C_0 - C_i) \quad (\text{III-8})$$

avec C_0 = solubilité

K_s = constante de vitesse

(x) Notons ici que le mécanisme étudié est évidemment général en cinétique hétérogène. Il s'applique par exemple aux réactions d'échange (HELLFERRICH, 1966).

La diffusion des éléments dissous, de cette couche vers le sein de la solution, suit la loi de diffusion (relation III-4) et s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{\delta(\omega)} (C_i - C) \quad (\text{III-9})$$

L'égalité des vitesses, base du cas intermédiaire, conduit à :

$$\frac{dC}{dt} = K_s (C_o - C_i) = \frac{DS}{\delta(\omega)} (C_i - C) \quad (\text{III-10})$$

D'où l'on tire :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{\delta(\omega) + \frac{D}{K_s}} (C_o - C) \quad (\text{III-11})$$

La vitesse de la réaction est donc proportionnelle à l'écart contre la solubilité et la concentration du milieu C, en sorte que, d'un point de vue formel, on retrouve la relation de transfert ; seule la constante est différente (x).

Plus généralement, à partir du moment où l'on considère que les réactions de surface et de transfert constituent une séquence, il est évident que l'une et l'autre réactions donnent des informations identiques sur la vitesse de la dissolution. La théorie de BERTHOUD met donc l'accent sur la diffusion, comme l'ont fait aussi toutes les théories qui l'ont suivies (cf. BIRCUMSHAW et RIDDIFORD, 1952; BARDET, 1967).

b) Mise en évidence du cas intermédiaire

A cet effet, le point essentiel demeure la dégénérescence de l'équation de NERNST. Celle-ci peut se situer à deux niveaux comme le suppose la théorie de BERTHOUD ; soit

(x) Voir par exemple à ce sujet le travail de BARTON et WILDE (1971).

C_i est différent de C_0 , soit la constante de l'équation de vitesse est différente de $\frac{DS}{\delta(\omega)V}$.

Premier cas : $C_i \neq C_0$; le flux dû au transfert s'écrit à chaque instant :

$$J = \frac{dC}{dt} = K_D (C_i - C) \quad (\text{III-12})$$

La concentration en surface sera donc fonction de l'intensité du flux. C'est l'hypothèse de BERTHOUD (1912) ou de Van NAME et HILL (1916).

Dans ces conditions, chaque fois que l'on observera que la dissolution se produit avec une vitesse inférieure à celle que donnerait le contrôle par le seul transfert et d'un autre côté que l'on peut écrire :

$$C + \left(\frac{dC}{dt} \times \frac{1}{K} \right) = C_i \quad (\text{III-13})$$

avec $C_i < C_0$, on pourra conclure à un cas intermédiaire. Une telle démarche est par exemple développée par WURSTER et TAYLOR (1965).

Il en résulte qu'il n'est pas nécessaire de vérifier que le transfert limite bien la réaction ; ce fait est nécessairement implicite à partir du moment où C_i est différent de C (lorsque $C_i = C$ la réaction de surface est limitante).

Or, cette dernière conséquence est fondamentale pour la suite de notre étude.

Deuxième cas : si on considère maintenant la relation (III-11), il apparaît que la constante de l'équation de vitesse est différente de $K_D \left(\frac{DS}{\delta(\omega)} \right)$. La valeur de la constante sera donc aussi un moyen de distinguer une réaction contrôlée par le seul transfert et un cas intermédiaire.

Notons enfin que certains auteurs considèrent un autre critère, c'est à dire la valeur de n : lorsque l'ordre apparent " n " est fractionnaire au lieu d'être égal à 1, on aurait une preuve de l'existence d'un cas intermédiaire.

c) Etude de la théorie dans les cas limites

Si on reprend en effet la fonction proposée par BERTHOUD (1912) pour les cas intermédiaires (équation III-11), soit :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{\delta(\omega) + \frac{D}{K_s}} (C_0 - C) \quad (\text{III-14})$$

il apparaît que, selon les valeurs relatives de D et K_s , on peut considérer trois cas :

- 1) - K_s et D sont de même ordre de grandeur ; c'est le cas intermédiaire à proprement parler.
- 2) - $K_s \gg D$. La relation précédente devient :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{\delta(\omega)} (C_0 - C) \quad (\text{III-15})$$

On retrouve donc l'expression de NERNST, ce qui signifie que le transfert limite seul la réaction (équation III-2).

- 3) - $D \gg K_s \cdot \delta(\omega)$ qui reste petit étant alors négligeable par rapport à D , la fonction devient :

$$\frac{dc}{dt} = K_s S (C_0 - C) \quad (\text{III-16})$$

Le système tend vers un contrôle par la réaction de surface (équation III-8).

En conséquence, la théorie du "cas intermédiaire" regroupe dans un système unitaire les trois types de réaction décrits jusqu'ici (x).

Le transfert pur et la réaction de surface pure y apparaissent comme des cas limites, le cas général étant le cas intermédiaire (BIRCUMSHAW et RIDDIFORD, 1952).

d) Conclusion

La théorie du cas intermédiaire est considérée aujourd'hui comme le fondement de la cinétique de la dissolution ; nous en avons exposé les raisons. D'ailleurs, le parfait ajustement de cette théorie qui se manifeste dans les travaux qui ont suivi, en a fait le succès et a contribué à renforcer l'importance du transfert en dissolution et en cristallisation.

Cependant, il est apparu depuis quelque temps une disjonction entre cette théorie et les résultats des études expérimentales les plus récentes, comme nous allons le voir au cours de la discussion qui va suivre.

3) Discussion des théories de NERNST et de BERTHOUD

Les théories de NERNST et de BERTHOUD forment un tout, puisque l'une résulte de l'autre ; elles donnent à la diffusion une place essentielle dans le contrôle du phénomène de dissolution. Ainsi, jusqu'à une période récente, tous les cas de dissolution trouvaient un ajustement auprès de fonctions qui représentent cette diffusion.

D'autre part, on était conduit à considérer que le cas intermédiaire était le cas le plus général. BIRCUMSHAW et

(x) Il est évident que ce résultat est indépendant de la forme de la fonction qui traduit le phénomène de surface ; c'est simplement une conséquence de la conception de la dissolution comme une séquence de réaction.

RIDDIFORD, 1952 ; BARDET, 1967 ; PLUMER et WIGLEY, 1976 ; le transfert pur ou la réaction de surface pure étant des cas limites. Or PLUMER et WIGLEY (1976) écrivent : "Since many real situations are either transport or reaction controlled, observations frequently fit either $K_T (C_s - C)$ or $K_S (C_s - C)^n$. They are relatively few examples of intermediate dissolution kinetics in the literature".

La constatation de PLUMER et WIGLEY en forme de bilan tend donc à remettre en cause un système qui paraissait séduisant sur le plan théorique et adapté sur le plan pratique. En particulier, à travers cette remarque, les hypothèses mêmes des théories qui viennent d'être exposées, se trouvent contestées :

- hypothèse de l'ajustement des vitesses (c'est le problème du changement de contrôle) ;
- hypothèse sur la réaction de surface (nature et importance) ;
- hypothèse du mode de couplage des réactions.

Nous allons développer ce point ; nous verrons ensuite comment des travaux récents apportent un premier élément de réponse.

a) Nature du phénomène limitant la dissolution

Selon la théorie de BERTHOUD, réaction de diffusion et réaction de surface limitent en général l'une et l'autre la dissolution (x). L'effet exclusif de l'une ou l'autre n'intervient que dans des cas limites.

(x) C'est l'assimilation du système à des résistances en série

En revanche, selon le schéma général des réactions hétérogènes (cf. p. 31), c'est l'une ou l'autre de ces réactions, celle qui est la plus lente, qui contrôle la dissolution et lui donne l'apparence d'une réaction simple. Ce n'est qu'exceptionnellement, lorsque leurs vitesses sont égales, qu'il y a couplage. Le tableau III-1 résume ces différents cas.

TABLEAU III-1

Réaction contrôlant la vitesse de la dissolution

Type de processus	Cas général	Cas particulier ou cas limites
Théorie de BERTHOUD	l'une et l'autre	l'une ou l'autre
Schéma des Réactions hétérogènes	l'une ou l'autre	l'une et l'autre

La relative rareté des cas intermédiaires suggère d'abord que l'on se trouve le plus souvent très proche de cas limites. Pour cette raison, les réactions pourraient nous apparaître simples.

Il est certain qu'une telle hypothèse laisse entendre que le passage d'un "cas intermédiaire" à un cas limite est aisé et donc que leur frontière doit être mal définie. Le problème revient donc à étudier les conditions dans lesquelles s'effectue le "changement de contrôle". Nous envisagerons d'abord cette question dans le cadre de la théorie du cas intermédiaire, puis nous verrons le cas du schéma général des réactions hétérogènes.

b) Le changement de contrôle dans la théorie du cas intermédiaire

α) Aspect général du problème

La théorie de BERTHOUD repose sur l'hypothèse qu'à chaque instant les vitesses des deux mécanismes composant la réaction sont égales. Il ne peut y avoir changement de contrôle que lors du passage d'un cas intermédiaire à l'un ou l'autre des cas limites.

De nombreuses études ont été réalisées dans ce domaine; nous n'en ferons pas l'inventaire ici et renvoyons à l'analyse de BIRCUMSHAW et RIDDIFORD (1952) qui reste toujours la référence, les idées ayant peu progressé depuis. Pour notre propos, il ressort les faits ci-après :

Tout changement de contrôle ne peut être évidemment obtenu qu'en faisant varier les conditions de la diffusion. Si la diffusion est facilitée, la vitesse de la réaction de surface deviendra limitante et l'on pourra atteindre une situation où elle contrôle seule la vitesse de la dissolution. La situation inverse se produira si la diffusion est fortement ralentie. En se reportant à l'équation (III-11), on constate alors que tout dépendra de la valeur de $\frac{DS}{\delta(\omega)}$ comparée à K_s .

Pour que $\frac{DS}{\delta(\omega)}$ varie, il faut que D, S ou $\delta(\omega)$ varient.

- La principale cause de variation de D est la température qui est généralement maintenue constante au cours de chaque essai. Une variation de D ne peut donc causer de changement de contrôle que d'un essai à l'autre, et il en est bien ainsi (BIRCUMSHAW et RIDDIFORD, 1952).
- On pourrait montrer de la même manière que quelle que soit l'acception du terme "surface" retenue, il est rare que pour un même essai, celle-ci puisse varier au point d'entraîner un changement de contrôle. En revanche, d'un essai

à l'autre, les quantités à dissoudre, l'état des surfaces... peuvent varier ; les phénomènes observés aussi.

- Enfin en ce qui concerne $\delta(\omega)$ (épaisseur de la couche limite, des conclusions comparables peuvent être déduites avec toutefois un élément nouveau qui fait intervenir une notion d'intensité :

Pour STRICKLAND-CONSTABLE (1967), le passage à un contrôle par la réaction de surface (changement de contrôle) peut être toujours obtenu en conditions de forte agitation. Il y a eu de nombreuses études à ce sujet. STRICKLAND-CONSTABLE (1967) a ainsi défini une vitesse limite d'agitation, au-delà de laquelle le transfert ne jouerait plus aucun rôle. L'absence d'effet de l'agitation est, nous le verrons plus loin, une caractéristique fondamentale de la réaction de surface.

En résumé, la théorie du cas intermédiaire, ou d'un "contrôle mixte" de la dissolution, est-elle compatible avec la remarque de PLUMER et WIGLEY ?

Si l'on se réfère aux causes de changement de contrôle que nous venons d'analyser, il apparaît les faits ci-après :

- La théorie actuelle devrait permettre d'expliquer pourquoi deux expériences de dissolutions différentes d'un même sel peuvent présenter des modes de contrôle différents.

- Cette même théorie avancés par BIRCUMSHAW et RIDDI-FORD (1952) ou encore BARDET (1967) reste insuffisante, lorsqu'il s'agit de comprendre pourquoi un changement de contrôle se produit au cours d'une réaction donnée. Ceci supposerait en effet que l'on passe rapidement de $K_S \gg D$ à $D \gg K_S$ (cf. p.41), ce qui est impossible.

On peut donc conclure de ces observations que la

théorie du cas intermédiaire ne semble pas compatible avec la remarque de ces deux auteurs.

β) Théorie du cas intermédiaire et réaction de surface

Toute l'analyse théorique du cas intermédiaire repose sur une hypothèse due à BERTHOUD, à savoir que l'ordre apparent de la réaction de surface est 1, comme l'ordre apparent de la réaction de transfert (cf. p 38). Par voie de conséquence, ces fonctions varient de la même façon, et le changement de contrôle ne peut être dû qu'à une modification des paramètres cinétiques (δ (ω) par exemple comme nous l'avons discuté jusqu'alors). Il en va tout autrement si l'on fait l'hypothèse que l'ordre de la réaction de surface n'est plus de 1, mais prend une valeur plus élevée : 2 par exemple ; alors un changement de contrôle est possible (x). Ceci veut dire que l'une des réactions limitant la vitesse de la réaction à ses débuts, la seconde interviendrait pour contrôler à son tour la suite de la réaction.

γ) Travail fondamental de BOVINGTON et JONES (1970) - Premier élément pour une mise en cause de la théorie de BERTHOUD en dissolution.

Ces auteurs ont semble-t-il été les premiers à montrer que l'on pouvait observer successivement pendant une même réaction deux stades simples : le premier de ces stades suivait une cinétique d'ordre un (diffusion), le second une cinétique d'ordre deux, soit

$$\frac{dC}{dt} = K_S (C_0 - C)^2 \quad (\text{III-17})$$

(réaction de surface)

(x) Nous verrons plus loin que pour d'autres raisons, certains auteurs ont été conduits à proposer pour la réaction de surface des fonctions d'ordre différent de 1, ce qui constitue une base pour notre hypothèse. Notons aussi que l'observation d'ordres apparents fractionnaires faite par certains auteurs va dans le sens de notre remarque.

Cette expérience de base a porté sur la dissolution de PbSO_4 .

Il résulte de cette expérience que :

- Le changement de contrôle a été obtenu avec D , S , $\delta(\omega)$ constants. Il n'est donc pas nécessaire que l'un ou l'autre de ces facteurs varient pour que se produise un changement de contrôle.

- En revanche, d'après notre hypothèse pour qu'un changement de contrôle se produise, il faut que l'ordre apparent de la réaction de surface soit supérieur à 1, et il en est bien ainsi. Ce changement de contrôle semble s'effectuer sans transition.

Cohérent avec notre hypothèse, un tel résultat est aussi en accord avec le fait que la dissolution ne peut être contrôlée que par des réactions simples, comme le laissait prévoir le schéma général des réactions hétérogènes.

δ) En conclusion, nous venons de remettre en cause deux hypothèses fondamentales de la théorie du cas intermédiaire, à savoir celle de l'égalité des vitesses et celle de la fonction représentant la réaction de surface.

c) Discussion du mode de couplage des réactions de surface et de diffusion. Seconde mise en cause des théories de NERNST et de BERTHOUD

Dans le cas particulier de la dissolution, bien que jusqu'ici tout semble concorder entre les faits et chacune des théories du cas intermédiaire, il nous apparaît néanmoins une incohérence qui ne semble pas avoir été décrite par les auteurs qui ont traité de ce cas intermédiaire. C'est ce que nous avons appelé plus haut le problème du couplage des réactions de surface et de diffusion.

Les théories de BERTHOUD et de NERNST supposent que la réaction de surface nourrit une couche plus ou moins saturée à partir de laquelle s'effectue la diffusion (cf. P.33).

Or, que ce soit dans la théorie de BERTHOUD ou encore dans l'analyse de BOVINGTON et JONES (1970), cette réaction de surface est limitée par la solubilité C_0 ; sa vitesse s'annule donc lorsque C_1 atteint une telle valeur. On peut se demander alors comment, lorsque la diffusion agit comme le postule la théorie de NERNST (cf. p. 33), cette couche peut rester saturée, alors que la vitesse de la réaction de surface est pratiquement nulle. Il y a donc dans l'hypothèse du couplage des réactions ou, en d'autres termes, dans l'hypothèse de la séquence, une incohérence que nous allons tenter de lever maintenant.

Si l'on considère les résultats de BOVINGTON et JONES, on peut constater que lorsque la réaction de surface limite seule la dissolution, elle est contrôlée par la concentration C du milieu et non par $C_1(x)$. Le stade de transfert pur par C_0 et C , et non par C_1 et C , comme le laisserait prévoir la théorie du cas intermédiaire. Il nous apparaît donc que ceci est en contradiction avec toute hypothèse de couplage des réactions.

d) Nouvelle hypothèse sur le mécanisme de changement de contrôle

Nous sommes donc conduit à envisager un autre mécanisme que celui proposé par BERTHOUD et à écrire que la plus lente des deux réactions contrôle la dissolution (DELMAS, 1975).

Dans le cas de $PbSO_4$, cette nouvelle approche revient à considérer pour chaque valeur de C le rapport des équations de vitesse (III-6) et (III-17).

(x) Van NAME et HILL (1916) avaient fait cette hypothèse (cf. fig. III 1 C)

Il est évident que le point de changement de contrôle est atteint lorsque ce rapport est égal à 1, c'est à dire que les vitesses sont égales :

$$\frac{K_S (C_O - C)^2}{K_D (C_O - C)} = 1 \quad (\text{III-18})$$

Ce qui se simplifie ainsi :

$$\frac{K_S}{K_D} (C_O - C) = 1 \quad (\text{III-19})$$

Si cette expression est plus petite que 1, $K_S(C_O - C)$ est inférieur à K_D et la réaction de surface limite la dissolution. Inversement, si l'expression est plus grande que 1, le phénomène est limité par la diffusion. On retrouve bien ici des stades purs. On peut noter surtout que, dans ce cas, il existerait toujours une valeur C ($0 < C < C_O$), telle que $\frac{K_S}{K_D} (C_O - C)$ devienne égal à 1.

Autrement dit, dans cette hypothèse, et ce serait là l'élément nouveau, toute réaction contrôlée à son début par une diffusion subirait un changement de contrôle. Ce serait le cas de $PbSO_4$ mais aussi de toutes les autres dissolutions. Dans ces conditions, nous admettons implicitement que tout ce que l'on appelait jusqu'alors cas intermédiaire n'est pas autre chose que cela.

Une telle hypothèse semble cohérente avec toutes les remarques faites au cours de ce chapitre. En particulier, elle conduit à écrire, non pas que la diffusion se produit à partir d'une couche saturée, comme le suppose la théorie de la dissolution par diffusion, mais que l'intensité $(\frac{dC}{dt})$ du flux produit par la réaction de surface peut être temporairement limitée par les conditions de la diffusion.

Une telle conception doit évidemment être vérifiée ; elle repose sur une fonction (III-17) observée pour la réaction de surface par BOVINGTON et JONES (1970). Notre analyse accorde la place essentielle non plus à la diffusion mais à cette réaction de surface, et il convient alors de s'assurer de la généralité de la fonction proposée par ces auteurs. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

L'analyse suppose ensuite que les deux stades réactionnels sont purs. Elle suppose enfin que le changement de contrôle se produit sans transition, lorsque la condition (III-12) est remplie. L'examen de cette question fera l'objet de la III^e partie de ce travail.

B - LA REACTION DE SURFACE

Inconnue dans la théorie de NERNST, supposée dans celle de BERTHOUD, la réaction de surface prend dans la nouvelle conception du cas intermédiaire une importance telle, qu'elle nécessite de plus amples développements. La notion de réaction de surface est aussi ancienne que la théorie de la diffusion. En effet, très rapidement, des exceptions à cette théorie basée sur la diffusion ont été signalées par MARC (1908, 1909, 1910), Van NAME et HILL (1916), KING et BRAVERMAN (1932), ROLLER (1932), Van HOOK (1940-41), et il ne fait d'ailleurs plus de doute aujourd'hui que la majorité des composés peu solubles se dissolvent ou cristallisent avec une vitesse beaucoup trop lente pour être due à une simple diffusion.

Or, si l'on tente de faire une synthèse des données sur la réaction de surface, il apparaît que l'on sait encore peu de choses. Sa mise en évidence presque systématique dans les cristallisations de composés peu solubles est un fait trop récent pour que cette réaction soit bien connue. Son observation n'est pas encore suffisamment générale en dissolution.

Pour exposer ce que l'on entend aujourd'hui en cinétique par réaction de surface, il sera fait appel à des données sur la dissolution et la cristallisation comme cela est envisagé par la plupart des auteurs. La similitude des mécanismes invoqués permet ce choix.

1) Mise en évidence de la réaction de surface

Pour les raisons historiques qui viennent d'être exposées, la réaction de surface se définit encore aujourd'hui par référence au transfert. C'est en effet dans cet esprit que les critères du phénomène de surface, qui sont utilisés de nos jours, ont été définis par KING et BRAVERMAN (1932). On considère en effet les critères ci-après:

- La vitesse de la réaction est indépendante de l'intensité de l'agitation. Ceci signifie qu'il n'y a pas de gradient sensible au niveau de la couche immobile. La concentration en surface est donc la même que dans la solution (fig. III 1 C):

C'est là le test le plus classique ; il est utilisé dans toutes les études cinétiques, car il permet de différencier simplement la réaction de surface du transfert. On a vu en effet que dans ce dernier cas, l'intensité de l'agitation agit directement sur $\delta(\omega)$ et modifie donc la diffusion.

- L'énergie d'activation de la réaction est parfois invoquée. Elle est en effet souvent plus élevée pour la réaction de surface que pour le transfert, mais ce n'est pas une règle absolue. A titre d'exemple, si on considère que pour le transfert l'énergie d'activation est voisine de 5 Kcal/Mole, BOVINGTON et JONES (1970) ont trouvé pour la réaction de surface mise en jeu lors de la dissolution du sulfate de baryum (BaSO_4) : 5,9 Kcal/Mole.

Sur le plan qualitatif, on dispose donc de très peu d'éléments pour identifier une réaction de surface. Aussi est-ce, avant tout, par ajustement à des relations cinétiques que le phénomène de surface a été jusqu'ici appréhendé.

2) Expressions cinétiques de la réaction de surface et leur signification

Si on met à part le travail de MARC (1908) très proche des conceptions actuelles mais qui n'a pas été poursuivi, on peut distinguer deux sortes d'études relatives à la réaction de surface. Elles correspondent grossomodo à deux périodes successives :

- Celle au cours de laquelle les études étaient destinées à apporter une base théorique au "cas intermédiaire" ;
- Celle consacrée à l'étude de la réaction pour elle-même.

a) La relation de surface dans le "cas intermédiaire"

Depuis 1908, différentes expressions ont été proposées :

Il faut citer tout d'abord une relation de même forme que la loi de NERNST :

$$\frac{dC}{dt} = K (C_0 - C) \quad (\text{III-20})$$

Rappelons que cette expression est due à BERTHOUD (1912), l'auteur de la théorie du cas intermédiaire. Elle est utilisée entre autres par AMELINCK (1950) et WURSTER et al (1965).

D'autres fonctions se réclament de la théorie de l'adsorption et sont en général de la forme :

$$\frac{dC}{dt} = K C^n \quad (\text{III-21})$$

Elles sont utilisées par exemple par Van NAME et HILL (1916), BIRCUMSHAW et RIDDIFORD (1952), BARDET (1967), BARTON et WILDE (1971).

De telles fonctions décrivent le phénomène de surface comme un phénomène non limité, ce qui est en contradiction avec les faits.

Notons que les fonctions proposées sont surtout théoriques, et il ne semble pas que des réactions de surface pures leur correspondant aient été observées expérimentalement.

b) Etude de la réaction de surface pure

Depuis une vingtaine d'années, les études de cinétique de cristallisation ou de dissolution ont mis en évidence des réactions de surface pures, c'est à dire des réactions suffisamment lentes pour que le rôle du transfert soit négligeable.

Ces réactions sont alors caractérisées comme on l'a dit par leur indépendance vis à vis de l'intensité de l'agitation, ce qui les différencie du cas intermédiaire classique.

La première étude de ce type de réaction est semblait-il due à DAVIES et JONES (1955). Elle a porté sur la cristallisation du chlorure d'argent (AgCl). Ces auteurs ont montré que la cristallisation de ce sel suivait une relation de la forme :

$$\frac{dC}{dt} = SK_s (C_0 - C)^2 \quad (\text{III-22})$$

avec K_s : constante de la réaction de surface, dont l'équation aux dimensions est $M^{-1} LT^{-1}$

S : surface

C_o : solubilité

C : concentration de la solution

Cette relation donne par intégration

$$\frac{C}{C_o(C_o - C)} = SK_s t \quad (\text{III-23})$$

Il s'agit là d'une relation empirique, mais depuis lors, tous les travaux qui traitent de dissolution ou de cristallisation et qui font état de phénomènes de surface pure vérifient cette expression ou sa forme généralisée, soit :

$$\frac{dC}{dt} = SK_s (C_o - C)^n \quad (\text{III-24})$$

ou $n = 2, 3, 4$ (ordre apparent de la réaction)

Une telle expression a été proposée par BOVINGTON et JONES (1970 a,b) ; elle est utilisée par exemple par NIELSEN (1964), DOREMUS (1969), NANCOLLAS (1969), et nous en verrons des applications tout au long de ce travail.

3) Tentatives d'explication de la relation de DAVIES et JONES

La relation de surface que nous appellerons aussi par la suite "relation de DAVIES et JONES" étant une relation empirique, ses auteurs et de nombreux autres travaux, comme ceux de DOREMUS (1968) et (1969), WALTON (1963), NANCOLLAS (1969), NIELSEN (1969) ont tenté de lui donner une signification physique.

Sans rentrer ici dans les détails, il faut dire que tous ces travaux font état de la mise en oeuvre d'un phénomène d'adsorption (que celle-ci soit discutée ou justifiée à partir de calculs d'isothermes), mais qu'ils envisagent aussi des

phénomènes de solvatation et de désolvatation, l'influence des défauts de réseau ... La diversité des hypothèses proposées nous amène à conclure avec WALTON (1963) que "no convincing explanation of the form of this equation has yet been published".

En conséquence, pour ce qui va suivre, nous utiliserons la relation de DAVIES et JONES sans lui donner aucune autre signification que celle de représenter un phénomène indépendant des conditions de transfert.

Ce point est très important à rappeler dans la mesure où, en dehors des tests qualitatifs envisagés plus haut, c'est en définitive l'ajustement ou le non ajustement de la courbe de dissolution à cette relation qui va permettre de conclure à l'existence d'une réaction de surface pure.

En ce qui concerne l'ordre de l'équation de vitesse, il semble établi aujourd'hui qu'il existe une relation empirique entre la stœchiométrie du composé et la valeur de n . Cette règle n'est cependant pas apparente, comme nous le verrons au cours de la II^e partie de ce travail.

4) Conclusion

Il ressort de cette étude sur les relations cinétiques décrivant la réaction de surface les faits suivants :

- La réaction de surface peut être observée seule ;
- Elle n'est véritablement étudiée pour elle-même que depuis le travail de DAVIES et JONES (1955), qui marque donc un point de départ par suite de la rupture avec les théories classiques sur le transfert ;
- La relation de DAVIES et JONES $\frac{dC}{dt} = K(C_0 - C)^n$ qui la représente, reste encore empirique.

Nous allons voir ce qu'il en est de tout cela en abordant la phase expérimentale du travail. Mais, il nous faudrait dire auparavant quelques mots d'autres types de passage en solution, tels qu'ils ont pu être envisagés historiquement au cours de notre analyse des phénomènes.

C - BREVES DONNEES SUR LES AUTRES TYPES DE PASSAGE EN SOLUTION

Tout ce qui précède concerne la dissolution à partir d'une surface cristalline saine et nue. Or, l'analyse de la notion de congruence (cf. chapitre I) nous a placé devant d'autres types de passage en solution. Nous avons considéré plus précisément la solubilisation par échange et la solubilisation à travers une couche résiduelle de produit néoformé. Ces deux mécanismes supposent évidemment que c'est la diffusion à travers la couche d'échange (ou la couche résiduelle), qui va contrôler la réaction. En réalité, les choses sont plus complexes et l'on peut distinguer deux cas :

- ou bien la surface cristalline en contact avec la couche de diffusion est nette et saine ;
- ou bien il existe une limite diffuse entre le cristal sain et la couche (H^+).

a) Dans le premier cas, tout se passe comme s'il se développait à la surface du cristal un dépôt poreux dont l'épaisseur augmenterait au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Ce dépôt poreux joue vis à vis de la diffusion le même rôle que le film liquide immobile de la théorie de NERNST, à ceci près que son épaisseur est croissante. Le dépôt peut être la couche d'échange, comme l'ont envisagé LUCE (1969) et PACES (1973) ; il peut être aussi une ou plusieurs néoformations comme l'ont proposé WOLLAST (1967) et HELGESON (1971).

L'analyse du problème conduit à montrer que le système est stationnaire et que la concentration du milieu doit varier

selon une loi parabolique en fonction de la racine carrée du temps (CRANK, 1956 - LUCE, 1969) :

$$C = f(\sqrt{t}) \quad (\text{III-25})$$

Une telle relation est générale. Elle a été appliquée à l'origine aux problèmes de corrosion qui, par certains aspects, ressemblent aux phénomènes d'altération (MOORE, 1952 - EMSCHWILLER, 1959).

β) Lorsque la limite entre le cristal sain et la couche de transfert pur est diffuse, la source de cations est ce même milieu diffus (milieu semi-infini) et non plus seulement la surface du cristal comme cela était le cas dans l'hypothèse précédente.

Le milieu semi-infini s'appauvrissant en ions de manière progressive, en ce qui concerne la diffusion, le système est non stationnaire. La détermination de l'intensité du flux est à chaque instant fonction de conditions propres au système.

Une expression fréquente de la variation de la concentration en fonction du temps s'écrit sous la même forme (CRANK, 1956) :

$$C = f(\sqrt{t})$$

CONCLUSION

Il résulte de cette analyse que des trois approches du phénomène de dissolution, à savoir :

- L'approche par la congruence,
- L'approche par la solubilité,
- L'approche par la cinétique,

aucune n'est aujourd'hui suffisamment sûre pour nous permettre d'entreprendre directement l'étude d'une réaction complexe.

C'est pourquoi nous allons commencer par développer notre outil de travail basé sur une utilisation appropriée de la "méthode cinétique".

Il nous semble en effet que cet outil est le seul aujourd'hui qui nous permette d'appréhender la dissolution dans tous ses aspects.

Nous nous placerons donc au cours de la deuxième partie dans les meilleures conditions pour effectuer une telle recherche, c'est à dire, en considérant la dissolution à l'état pur ($SrSO_4$).

Dans la troisième partie, nous préciserons l'outil en abordant l'étude d'un cas plus complexe de dissolution : la congruence sera conservée mais des réactions secondaires accompagneront la dissolution, puis nous examinerons ce que devient la dissolution en conditions d'incongruence ($Mg_2 SiO_4$).

x

x x

DEUXIEME PARTIE

ANALYSE CINETIQUE D'UNE DISSOLUTION AVEC CHANGEMENT DE CONTROLE (SrSO₄)

INTRODUCTION

Nous allons aborder par voie expérimentale l'étude de la dissolution, en nous consacrant essentiellement aux réactions de dissolution avec changement de contrôle.

En effet, il est manifeste, puisque ces dernières font intervenir successivement les deux modes de contrôle, qu'elles sont les mieux placées pour nous éclairer sur chacun d'entre eux, ainsi que sur leurs relations mutuelles.

Nous appuyant sur le type de réaction envisagé par BOVINGTON et JONES (1970), nous allons donc à l'aide d'une étude expérimentale, tenter de confirmer nos objections vis à vis des théories actuelles sur la dissolution et, par là même, vérifier les hypothèses que nous leur avons substituées.

L'exposé relatif à cette recherche sera divisé en trois chapitres :

- Conditions des expériences et présentation générale des résultats ;*
- Discussion des résultats : dissolution et solubilité ;*
- Mécanisme général de la dissolution de SrSO_4 et ses conséquences.*

x
x x

CHAPITRE IV - CONDITIONS DES EXPÉRIENCES ET PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES RÉSULTATS

A - LE MATERIEL UTILISE

1) Choix du sulfate de strontium SrSO₄

Afin de disposer du maximum de chance de reproduire le changement de contrôle obtenu par BOVINGTON et JONES (1970) à partir de PbSO₄, nous avons choisi un autre sulfate peu soluble : le sulfate de strontium qui, d'un point de vue minéralogique est représenté par la célestite (tableau IV-1).

TABLEAU IV-1

Caractéristiques chimiques et cristallographiques
du sulfate de strontium (célestite)

Système cristallin	orthorhombique
Densité	3,96 g/cm ³
Clivages	(001) parfait, 210 bon, 010 faible
Couleur	incolore ou bleuté
Maille période	a 8,359 Å
	b 5,352 Å
	c 6,866 Å
Angles interfaciaux	a:b:c = 0,7785:1:1,2821 à 62°C
Substitutions possibles Sr	Ca, Ba, Fe
	SO ₄ SeO ₄
Poids moléculaire	183,67
Solubilité (eau)	113 mg/l à 0°
	114 mg/l à 100°C
Autres solvants	légèrement soluble dans les acides

(d'après DEER, HOWIE, ZUSSMAN (1965) et Hand Book of Chemistry, 1956)

En tant que modèle pour une étude d'altération, ce sel présente tout d'abord l'intérêt de ne pas être hydrolysé (x), et en second lieu de posséder une structure voisine de celle de certains silicates : en effet, les anions SO_4^{2-} possèdent une configuration tétraédrique régulière de type BX_4 (EVANS 1966) comme les groupements SiO_4 ; de plus, ces anions sont à peu près de même taille. Notons que l'analogie devient presque complète avec le groupe des néosilicates, puisque dans ce cas les tétraèdres SiO_4^{4-} de la structure sont indépendants les uns des autres, comme le sont les tétraèdres SO_4^{2-} au sein des sulfates cristallisés.

2) Préparation des cristaux

Les cristaux naturels de célestite contiennent fréquemment quelques pour cent d'impuretés (Ba, Ca), qui peuvent altérer le passage en solution et interférer lors de l'analyse de la solution. C'est pourquoi l'étude a été réalisée à partir de cristaux de synthèse et qui de plus ont été marqués. Cette technique offre en effet une grande souplesse dans la réalisation pratique d'expériences, puisqu'elle permet d'adapter l'activité de l'échantillon à la dilution de la solution que l'on veut étudier et donc de s'affranchir des contraintes habituelles des méthodes conductimétriques ou photométriques utilisées pour ce genre de travail.

Le sulfate de strontium a été obtenu par mélange progressif d'une solution de chlorure de strontium à une solution de sulfate de potassium à laquelle avait été ajouté du ^{35}S sous forme de sulfate de sodium (tableau IV-2).

(x) pKS_0H_2 1,9 ; $\text{pKS}_r(\text{OH})_2$ 13,2

TABLEAU IV-2

Conditions de préparation du sulfate de strontium
marqué

Masse de K_2SO_4	13,500 g
Masse de $SrCl_2$	20,655 g
Masse de précipité obtenu	14,23 g
Radioactivité totale initiale	27 mcie
Radioactivité spécifique	1,897 mcie/g

Les caractéristiques de l'isotope utilisé en provenance du Centre d'AMERSHAM (G.B.) sont rapportées dans le tableau IV-3

TABLEAU IV-3

Caractéristiques de l'isotope ^{35}S
utilisé

Masse du nucléide	34,969
Demie vie	87 jours
Radiation pure	β^-
Energie (MeV)	0,167

Le précipité obtenu en conditions d'agitation énergique a été ensuite lavé jusqu'à disparition de toutes traces de chlorures, puis séché à l'étuve.

L'examen des cristaux au microscope optique révèle des particules très fines (environ 1μ) et de forme variable en

raison de très nombreuses coalescences. Aussi ceux-ci étaient-ils impropres à une étude précise de la dissolution. Il a donc fallu procéder à une recristallisation et à cet effet, le précipité obtenu a été placé dans l'extracteur d'un soxhlet, dont le ballon contenait une solution de HCl 6 N maintenue agitée par un barreau aimanté (x). (cliché IV-2)

Après dissolution des cristaux primaires, il se dépose rapidement dans le ballon des cristaux secondaires qui ont alors une taille voisine de 100μ ; ils sont donc environ 100 fois plus gros que les particules initiales. Sous le microscope, ils apparaissent indépendants et bien formés puisqu'ils font apparaître en particulier les angles interfaciaux de la célestite.

Les cristaux recueillis dans le ballon ont été ensuite lavés, puis séparés de cristaux plus petits par des sédimentations successives jusqu'à ce que au microscope on n'observe pas de particules d'une dimension inférieure à 60μ . Ainsi les particules utilisées se situent dans une classe granulométrique relativement étroite : 60 à 100μ . (cliché IV-3)

B - MODALITES EXPERIMENTALES

1) Dispositif de base : la cellule de dissolution

L'analyse des phénomènes de diffusion et de surface que nous avons été amené à faire a mis l'accent sur les contraintes qui déterminent le principe et la géométrie du dispositif utilisé :

- La surface de l'échantillon doit rester constante, ce qui implique la mise en oeuvre d'une quantité importante de cristaux par rapport à la masse susceptible d'être solubilisée lors de chaque essai.

(x) La technique utilisée est celle de LEWIN et VANCE (1952) qui repose sur une augmentation de la solubilité de SrSO_4 en milieu chlorhydrique

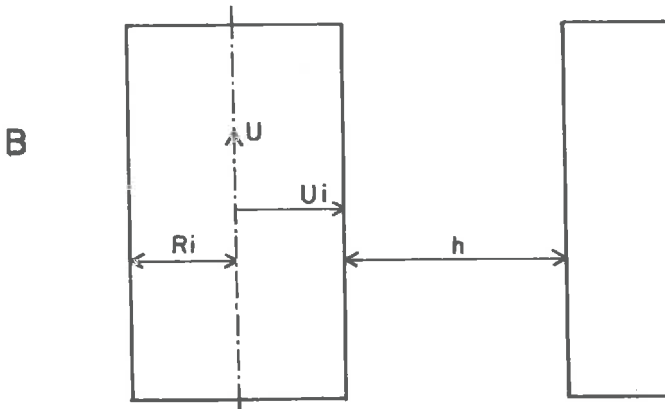
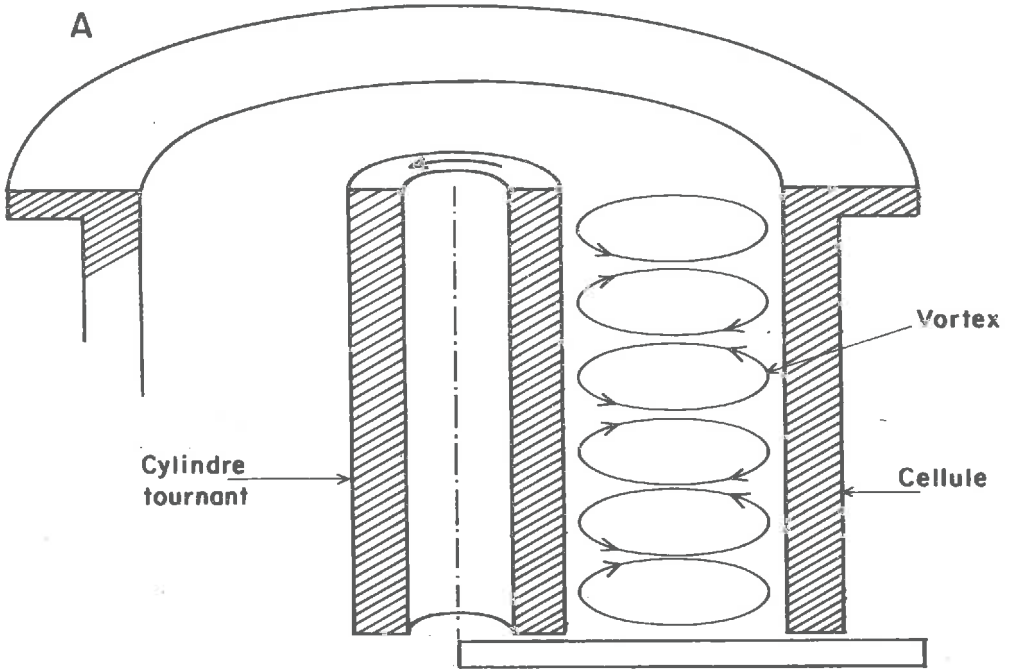


FIG. IV.1 - A - Dynamique du fluide entre le cylindre tournant et la cellule
 B - Illustration de la formule de SCHLICHTING

- Le phénomène observé doit être unique : c'est pourquoi, les réactions parasites dues au choc entre particules doivent être évitées. Aussi avons-nous été conduit à fixer celles-ci (certains travaux sont en effet réalisés avec des particules libres).

- La solution doit être homogène.

De telles conditions sont réalisées lorsqu'on utilise un porte échantillon tournant.

La forme du porte échantillon choisi est habituellement un disque ou un cylindre. L'utilisation du premier s'appuie, rappelons-le, sur une théorie de la diffusion convective due à LEVICH (1962) et son emploi est aujourd'hui classique. Le cylindre en revanche a été très utilisé pour mettre en évidence les phénomènes de surface, mais se trouve délaissé aujourd'hui en raison du fait que dans ce cas la dynamique du fluide est plus complexe. C'est pourtant le cylindre tournant qui a été choisi, car dans ce cas la vitesse du flux liquide est plus uniforme à la surface des cristaux ; or c'est là un point essentiel pour la mise en évidence des phénomènes de surface et de diffusion, qui nous intéressent plus spécialement ici.

La dynamique du fluide occupant l'espace compris entre les deux cylindres coaxiaux (le cylindre intérieur étant en mouvement et le cylindre extérieur au repos) a été décrite par SCHLICHTING (1960).

Un effet résultant de la présence de forces centrifuges s'ajoute alors au développement d'une stratification tangentielle. La stratification devient instable et donne des vortex, dont les axes sont parallèles à la circonférence du cylindre et qui ont alternativement des directions opposées (fig.IV-1).

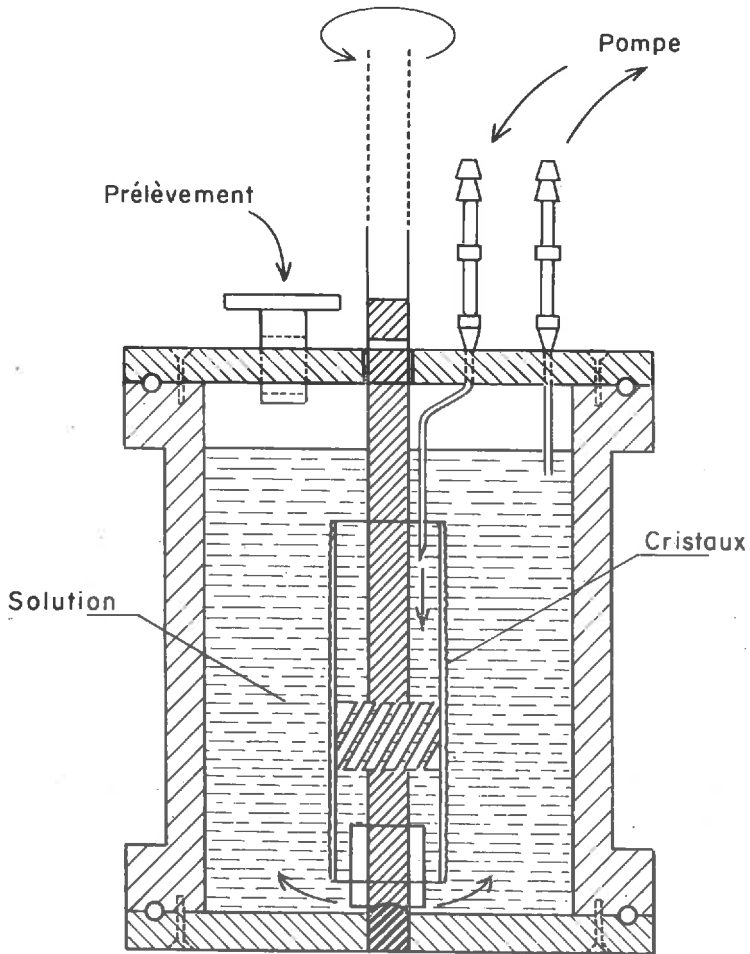


FIG. IV.2 - Coupe de la cellule de dissolution

Ces vortex une fois établis sont stables ; leur condition d'apparition s'écrit d'après ce même auteur :

$$\frac{U_i h}{\eta} \sqrt{\frac{h}{R_i}} > 41,3$$

- h : distance entre les parois
 Ri : rayon interne
 Ui : vitesse tangentielle du cylindre en mouvement
 η : viscosité cinématique
 (cf. fig. IV-1B)

L'écoulement resterait laminaire jusqu'à des nombres de Reynolds voisins de 4000. En se conformant à ces principes, deux cellules ont été réalisées en matière plastique (CPV et Poly-propylène) (Fig. IV-2).

En outre, afin d'améliorer l'homogénéité de la solution, on a provoqué au moyen d'une pompe péristaltique (cliché IV-1) un lent déplacement du liquide suivant la direction de l'axe de la cellule.

2) Montage des cristaux

Les cristaux marqués ont été déposés par saupoudrage sur le cylindre préalablement recouvert d'un film d'araldite. Au total, la surface de chaque cylindre (50 cm²) a reçu environ 600 mg de cristaux.

Après polymérisation de l'araldite, le cylindre est placé dans de l'eau pure et agité pendant 48 heures, afin que soient éliminés les cristaux mal fixés et les défauts de surface dûs aux manipulations. Puis le cylindre est rincé, séché et monté sur son axe.

3) Mesure de la surface active

Cette surface a été déterminée par échange isotopique avec une solution saturée inactive préparée à partir de cristaux de même taille.

La surface obtenue pour un cylindre neuf a été de 130 à 170 cm² suivant le cylindre considéré.

Ce résultat a été contrôlé par calcul. Pour cela, on a supposé des cristaux cubiques de 60 μ de côté, implantés en damier sur la surface du cylindre. Ainsi la couverture de cette surface est de 50 p 100, valeur compatible avec ce que l'on peut obtenir par saupoudrage.

Le nombre de cristaux fixés est alors de :

$$\frac{50 \text{ cm}^2}{2 \times (60 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2} = 694 \cdot 10^3$$

Si on suppose cinq faces libres par cristal, chacun offre une surface de :

$$(60 \cdot 10^{-4})^2 \times 5 = 180 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$$

La surface active théorique est alors de :

$$180 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \times 694 \cdot 10^3 \approx 125 \text{ cm}^2$$

Cette valeur est en très bon accord avec les mesures, surtout si l'on se rappelle que les cristaux ne sont pas cubiques mais parallélipipédiques. Notons aussi que si l'on considère maintenant le volume de matière, celui-ci serait de

$$\frac{50 \text{ cm}^2}{2} \times 60 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 0,15 \text{ cm}^3$$

ce qui correspond à une masse théorique de 0,6 g, valeur identique à la quantité estimée.

Au cours de chaque essai, environ 15 mg du sel ont été dissous, soit 3 pour cent. Ainsi, la surface de l'échantillon a pu être considérée comme constante ; le même cylindre a été par la suite utilisée dans les divers essais successifs.

4) Protocole des essais

Au début de chaque essai, la cellule vide de liquide est immergée dans un bac thermostaté à 0,2°C près. Le cylindre est alors mis en mouvement.

Par ailleurs, 300,00 g d'eau de conductivité ($1,5/10^{-6}$ à $8 \cdot 10^{-5} \Omega / \text{cm}$) sont amenés à la température du bac.

Au temps $t = 0$, la cuve est remplie (x).

Des prélèvements de 0,5 cm³ de solution sont effectués à des intervalles réguliers pour être analysés. Leur nombre a rarement dépassé 30 par essai, afin que la diminution de volume de la solution n'excède pas 5 pour cent.

Dans ces conditions, l'activité initiale d'une solution à 1 mg/l de sulfate de strontium est de 2100 dpm pour ces 0,5 cm³, soit 50 fois le bruit de fond.

Pour accroître la précision des mesures, les temps de comptage ont été de 10 ou 20 minutes suivant la dilution.

5) Technique de dosage

L'activité des solutions a été mesurée par scintillation liquide.

Le liquide de scintillation a été préparé selon la méthode de TURNER (1971) :

(x) Dans le second type d'essais réalisé à 60 et 80°C, le cylindre était immergé dans la cuve contenant alors 350 g d'eau, ceci afin de réduire le délai de mise en contact des cristaux avec l'eau pure.

TABLEAU IV-4 - Tableau récapitulatif des essais

Température	Vitesse de rotation du cylindre (tours/minute)			
	500	200	50	1
6°		11 12 14 15 16 17 18 28		25
25°	6 x 9 x	2 3 4 x 5 10 19 27	7 8	21 22 24 26 29
40°		30 40 41 42 43 44		31
60°		33 34 35 36 37 38 39		32
80°		45 46 47 48 49 50		

x changement de vitesse au cours de l'essai

- solvant : 1600 cm³ de toluène
- soluté : 7,5 g de PPO (diphényloxazole) ; fluorescence maximum à 365 m μ de type primaire
- agent de stabilisation : 800 cm³ de TRITON 100 (Isooctyl-phenoxy-polyethoxyethanol).

Ce mélange, spécialement adapté aux solutions aqueuses, permet d'incorporer ainsi de 4 à 14 p 100 d'eau et donne une solution stable.

Il a été utilisé à raison de 20 cm³ pour 0,5 cm³ de prélèvement.

Le comptage a été effectué avec un appareil TRICARB 2000.

Nous allons maintenant exposer les résultats obtenus au cours de 56 essais réalisés dans des conditions choisies de température et de vitesse de rotation du cylindre, cette dernière ayant été maintenue constante ou modifiée au cours de la dissolution. Les caractéristiques des expériences les plus significatives ont été reportées à cet effet dans le tableau IV-4.

C - PRESENTATION GENERALE DES RESULTATS

1) Conditions des essais de base

Les conditions de base utilisées sont rassemblées dans le tableau IV-5. Notons que la surface active y constitue le seul élément variable. Elle a été calculée pour chaque essai à partir de la relation cinétique et contrôlée, de temps à autre par échange isotopique. Elle représente par ailleurs un indice d'usure de chaque cylindre ; notons à ce propos qu'aucun d'entre eux n'a servi plus de quinze fois.

TABLEAU IV-5

Conditions des essais standard

Masse d'eau pure	300,00 g
pH eau	5,5
Masse de SrSO_4 initiale	0,6 g
Surface active initiale	170 cm^2
Quantité dissoute par essai	0,015 g
Température	24°7
Vitesse de rotation du cylindre	200 t/min.
Vitesse tangentielle	1570 cm/min.
Durée de chaque essai	7 h
Débit de la pompe	50 cm^3/min .

2) Etude qualitative de la réaction. Mise en évidence d'un changement de contrôle

La répétition des essais confirme la très bonne reproductibilité de la dissolution, les résultats de deux expériences successives étant pratiquement superposables (Fig.IV-3). C'est ce qui nous autorisera par la suite à ne travailler que sur quelques courbes choisies.

On a vu au cours de la première partie de ce travail que les deux mécanismes contrôlant la dissolution, à savoir la réaction de surface et le transfert, pouvaient être distingués de manière qualitative, en raison du fait que la vitesse du transfert dépend seule de l'agitation.

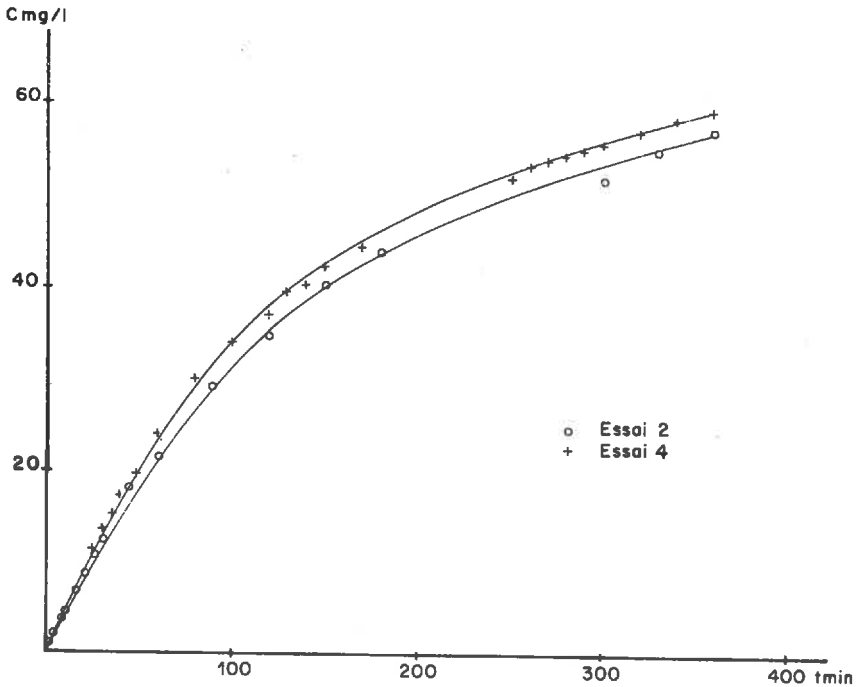


FIG. IV.3 - Exemple de répétition de deux expériences successives

L'application de ce test à la dissolution de SrSO_4 est illustrée par les figures IV-4 et IV-5.

- Dans le premier cas (figure IV-4), le changement de régime de rotation a été réalisé au début de la dissolution. On constate alors qu'une diminution de 50 % de la vitesse de rotation du cylindre entraîne une variation de la pente $\frac{dC}{dt}$ de l'ordre de 26 %. Il y a donc présomption de contrôle par le transfert.

- (Fig. IV-5): si le changement de régime de rotation est réalisé dans la seconde partie de la réaction, il n'entraîne aucun changement de la vitesse de passage en solution :

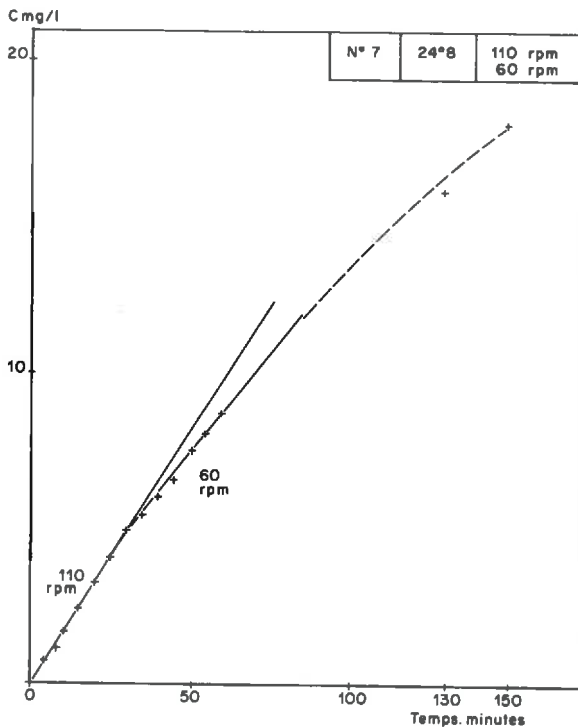


FIG. IV.4 - Rôle effectif de l'agitation dans la première phase de la dissolution (diffusion)

il y a donc alors présomption de réaction de surface, comme cela avait déjà été observé par CAMPBELL et NANCOLLAS (1969). Le changement de contrôle qui semble se produire entre les deux parties de la réaction apparenterait le comportement en dissolution de SrSO_4 à celui de PbSO_4 .

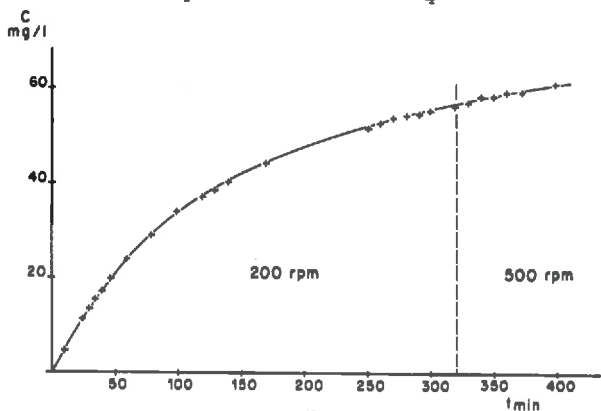


FIG. IV.5 - L'agitation ne joue aucun rôle dans la seconde partie de la dissolution (réaction de surface).

CHAPITRE V - DISCUSSION DES RÉSULTATS : DISSOLUTION ET SOLUBILITÉ

Nous avons vu au cours du chapitre III que les études cinétiques de dissolution supposent connue la solubilité du minéral qui se dissout. Nous allons donc commencer l'analyse par la détermination de cette solubilité à partir des résultats expérimentaux.

A - MISE EN EVIDENCE D'UN PROBLEME DE SOLUBILITE

Même pour les essais les plus longs, qui ont duré plus de 113 heures, la concentration enregistrée n'a jamais dépassé 90 mg/l ; c'est à dire que la solubilité du sulfate de strontium qui est 114 mg/l (Hand Book, 1956) n'a pas été atteinte.

Pour vérifier que la solubilité de notre minéral était bien 114 mg/l et que aucun poison ou autre facteur ne la modifiait, nous avons effectué des mesures expérimentales en utilisant un rapport solide/solution voisin de 1, alors qu'il était de 1/500 dans la cellule. Les valeurs obtenues dans de telles conditions ont été peu satisfaisantes, puisqu'elles étaient comprises entre 98,79 et 136,7 mg/l suivant l'essai. Signalons à ce propos les chiffres donnés par GALLO (1935): soit 130 mg/l à 20°C, par ENUSTUN et TURKEVITCH (1960): soit 114 mg.l, ou encore par CAMPBELL et NANCOLLAS (1969): soit 118 mg/l ; ces derniers signalent cependant, sans donner de référence d'auteur, que selon des travaux la solubilité varie entre 97,4 mg/l et plus de 147 mg/l. (cf. aussi PASCAL t.IV, p.677).

Nos résultats se situent donc bien dans la fourchette des chiffres indiqués par les différents auteurs. Notons cependant qu'en raison de l'amplitude des valeurs citées par CAMPBELL et NANCOLLAS (1969), ces résultats sont tout aussi acceptables les uns que les autres, les valeurs obtenues variant en effet avec le nombre de lavage des cristaux et le numéro de l'essai. Il est donc possible de conclure que s'il existe une valeur couramment admise : 114 mg/l, telle que l'a confirmée l'étude la plus complète réalisée sur ce sujet par ENUSTUN et TURKEVITCH (1960), celle-ci ne semble pas constituer une valeur absolue mais simplement une première base de discussion.

On sait en effet que la solubilité d'un solide dépend de très nombreux facteurs, le plus fréquemment cité étant la taille des particules ; aussi ne faut-il donc pas être surpris de trouver une valeur expérimentale différente de la valeur standard. En revanche, il est essentiel que le système "solubilité-relation cinétique" qui va être utilisé soit totalement cohérent et représente aussi exactement que possible les faits expérimentaux. C'est cet aspect méthodologique qui a guidé l'analyse développée dans le présent chapitre.

X
X X

Au cours de la première partie, nous avons émis l'idée que la solubilité devait être conçue suivant les cas, soit comme une référence, soit comme l'état limite d'une réaction de dissolution.

L'incertitude qui se présente ici quant à la valeur de la référence nous amène à effectuer l'analyse cinétique de deux manières, c'est à dire en utilisant successivement les deux concepts :

TABLEAU V-1

Résultats de l'expérience 4

Numéros	temps/min.	C mg/l	C/t
1	5	2,42	0,484
2	10	4,75	0,475
3	21	9,70	0,462
4	25	11,46	0,458
5	30	13,64	0,455
6	35	15,48	0,442
7	40	17,30	0,433
8	48	19,90	0,415
9	60	24,02	0,400
10	80	29,03	0,363
11	100	34,00	0,340
12	120	37,06	0,309
13	130	38,74	0,298
14	140	40,38	0,288
15	150	42,38	0,283
16	160	42,88	0,268
17	170	44,46	0,262
18	252	52,00	0,206
19	260	53,45	0,206
20	270	53,94	0,200
21	280	54,67	0,195
22	290	54,84	0,189
23	300	55,52	0,185
24	320	56,73	0,177
25	330	57,33	0,174
26	340	58,53	0,172
27	350	58,85	0,168
28	360	59,51	0,165
29	370	59,80	0,162
30	400	61,48	0,154

1) Accepter la valeur standard de la solubilité (114 mg/l) pour tenter un ajustement de fonctions cinétiques sur les données expérimentales. C'est la démarche habituelle en cinétique de dissolution.

2) Faire des hypothèses sur le mécanisme réactionnel et utiliser l'ajustement réalisé pour calculer une solubilité. Naturellement, dans ce second cas, il ne faut pas oublier de vérifier la concordance des résultats.

B - TENTATIVE D'ANALYSE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION À PARTIR DE LA SOLUBILITÉ STANDARD (114 mg/l).

Afin de donner le maximum d'unité à cette étude, toutes les tentatives d'ajustement qui vont suivre ont porté sur les résultats d'une même expérience : l'essai 4 (25°- 200 tours/minute) (Tableau V-1).

1) Essai d'ajustement de la fonction de diffusion sur le début de la dissolution

L'analyse qualitative des résultats analysés ci-dessus tend à laisser penser que le début de la dissolution est contrôlé par la diffusion comme nous l'avons montré au cours de la première partie (cf. p. 78), une telle présomption sera confirmée si le coefficient K_D reste constant lorsque la concentration varie.

K_D a donc été calculé à partir de l'équation (III-7) réécrite sous la forme :

$$K_D = \frac{1}{t} \log \frac{C_0}{C_0 - C} \quad (V-1)$$

avec $C_0 = 114$ mg/l, C et t étant les données expérimentales.

La figure V-1 représente la variation de K_D en fonction de $C(x)$ Elle fait apparaître que K_D est pratiquement

(x) L'expérience donnant SK_D avec S constant, c'est cette valeur qui figure sur le graphique.

constant, tant que C est inférieur à 18 mg/l environ. Au-delà, K_D décroît rapidement.

Le début de la dissolution de $SrSO_4$ est donc bien contrôlé par la diffusion ; l'analyse qualitative préliminaire se trouve ainsi confirmée.

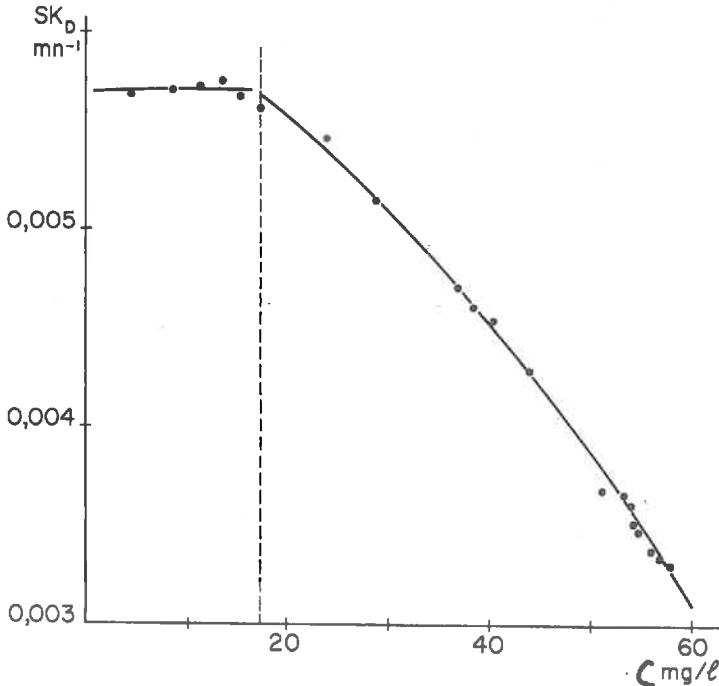


FIG. V.1 - Variation de SK_D en fonction de la concentration de la solution

2) Essai d'ajustement de fonctions représentant la réaction de surface

CAMPBELL et NANCOLLAS (1969) ont montré que la dissolution de $SrSO_4$ suivait la relation (III-23) :

$$\frac{C}{C_0(C_0 - C)} = SK_S t \quad (\text{III-23})$$

L'analyse qualitative (fig.IV-5) a semblé confirmer ce résultat pour la seconde partie de la courbe expérimentale. Or le calcul

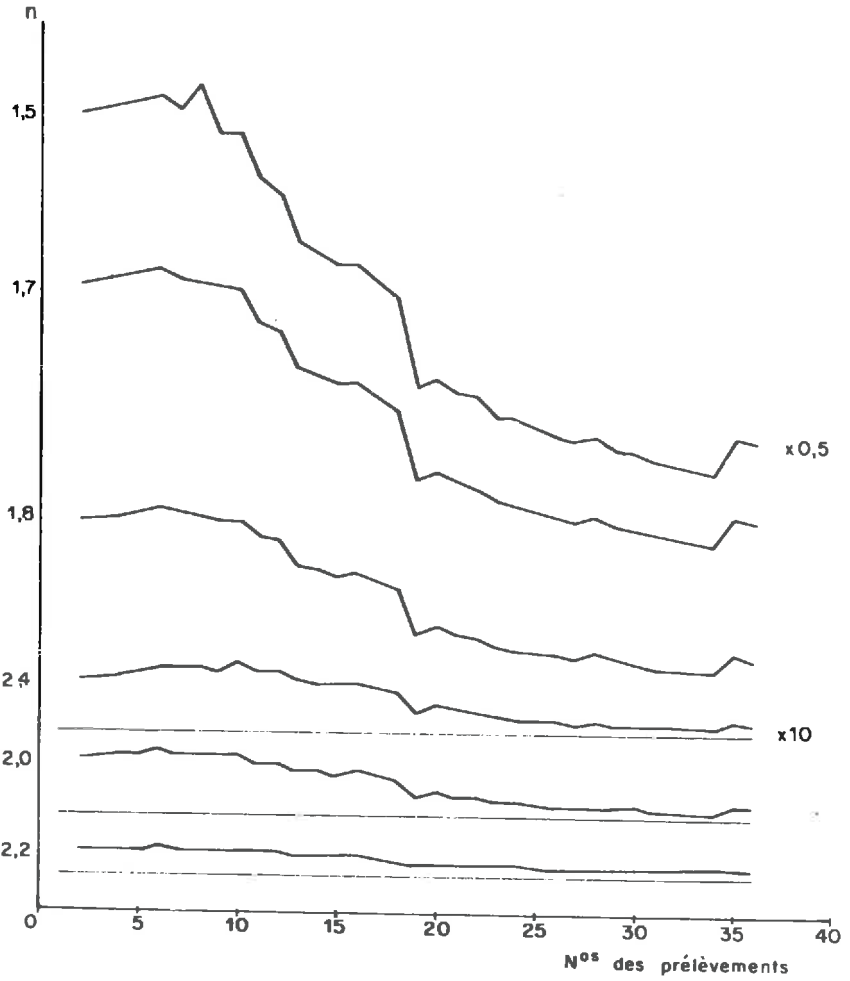


FIG. V.2 - Variation de «S Kg calculé» en fonction du numéro du prélèvement pour différentes valeurs de n ($C_0 = 114 \text{ mg/l}$)

de SK_s à partir de C_o , C et t montre que SK_s n'est pas constant (fig. V-2 - cas $n = 2$). Il n'y a donc pas dans ces conditions ajustement de cette fonction sur la courbe expérimentale.

Nous avons vu que, pour certains auteurs, la dissolution se présente comme un cas intermédiaire lorsque n prend une valeur fractionnaire (cf. p 41). Une telle situation serait alors en contradiction avec notre hypothèse selon laquelle les ordres apparents sont simples et le couplage inexistant. La tentative d'ajustement de n qui va être réalisée peut donc constituer une sorte de contre épreuve.

Dans ce cas, l'intégrale de la forme générale de l'équation précédente :

$$\frac{dC}{dt} = K (C_o - C)^n \quad (\text{III-24})$$

peut s'écrire pour toute valeur de n ($n \neq 1$) :

$$K = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(C_o - C)^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}} \right] \times \frac{1}{t} \quad (\text{V-2})$$

Or les résultats obtenus montrent que quel que soit n , (compris entre 1,5 et 2,5) K_s décroît de 40 à 25 % et n'est donc pas constant lorsque C passe de 20 à 60 mg/l, gamme de valeurs obtenues au cours de nos essais (fig. V-2).

L'ajustement n'étant réalisé, ni avec la relation (III-23) comme l'avaient observé CAMPBELL et NANCOLLAS (1969) ni avec un éventuel cas intermédiaire, nous avons été amené à tenter un ajustement d'autres fonctions. Il s'est avéré ainsi que la vitesse de la réaction n'était pas dépendante d'une puissance n de la concentration (cf. équation III-21) ; d'autre part, on a testé une fonction de la forme :

$$\frac{dC}{dt} = K (C_o^2 - C^2) \quad (\text{V-3})$$

Ce dernier cas revenait à supposer que la saturation de la solution était contrôlée par un équilibre cinétique (DAVIES et JONES, 1955). D'ailleurs, ces auteurs écrivent que "In any case this analysis into two independent opposing processes does not give a correct picture of conditions in a heterogeneous system, where we are not considering the statistical result of a number of isolated chemical actions, but the net change at fixed reaction site".

En conséquence, pour une valeur de C_0 donnée (114 mg/l), il a été possible d'ajuster une fonction de diffusion sur la première partie de la courbe expérimentale, ce qui est en accord avec l'analyse qualitative. En revanche, il n'a pas été possible d'ajuster la relation de surface alors que un travail antérieur et l'analyse qualitative montrent que cette fonction devrait représenter la seconde partie de cette courbe expérimentale.

" C_0 " étant avec "n" un paramètre ajustable de la fonction V-2, on est alors conduit à se demander si, dans le cas de nos essais, C_0 n'est pas différent de 114 mg/l.

Nous avons donc repris l'analyse en considérant n comme constant, mais en prenant en revanche C_0 comme variable.

C - ANALYSE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION, LE MÉCANISME ÉTANT SUPPOSÉ CONNU; ESSAI DE DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE C_0

- 1) Hypothèse basée sur un contrôle de la dissolution par la réaction de surface. Ajustement de la relation de DAVIES et JONES

La fonction logarithme ($\text{Log } \frac{C_0}{C_0 - C}$) (V-1) qui décrit le transfert est peu sensible pour une telle analyse et ne peut convenir ici ; elle servira néanmoins à contrôler le résultat obtenu. L'étude reposera donc sur l'ajustement de la relation de surface (III-23) à la seconde partie de la courbe expéri-

mentale (à partir de 18 mg/l environ). L'ajustement se faisant sans connaître la solubilité C_o , une telle équation sera écrite sous la forme (BOVINGTON et JONES, 1970).

$$\frac{C}{t} = -SK_s C_o C + SK_s C_o^2 \quad (V-4)$$

c'est à dire mettant en évidence une relation linéaire entre $\frac{C}{t}$ et C , qui sont des données expérimentales. La condition d'ajustement est donc extrêmement simple. Ajoutons que cette droite coupe l'axe des abscisses pour $\frac{C}{t} = 0$, c'est à dire pour $C = C_o$, valeur de la solubilité t recherchée.

En agissant de la sorte à partir des données expérimentales, on aboutit à la figure (V-3) qui montre une parfaite adaptation de la relation aux points expérimentaux dès que la concentration de la solution dépasse 15 à 20 mg/l.

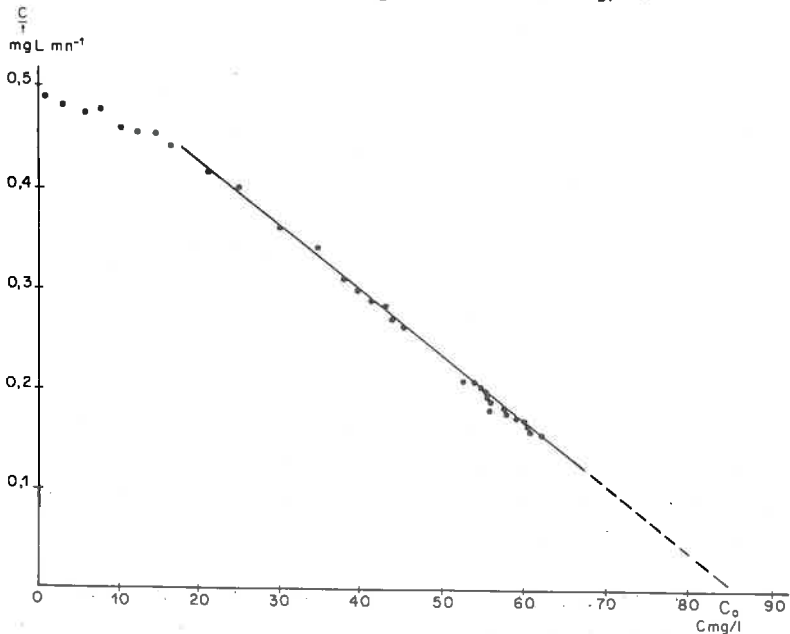


FIG. V.3 - Vérification de la fonction de la réaction de surface de DAVIES et JONES

Les résultats déduits de l'essai 4 et de quatre autres essais réalisés en conditions standard sont reportés au tableau V-2. Le coefficient de régression est toujours supérieur à 0,99. De ce fait, on peut conclure que les points expérimentaux suivent bien une relation du second degré comme l'avaient observé CAMPBELL et NANCOLLAS.

TABLEAU V-2

Données déduites des droites C/t f(C)

N° du cylindre	N° de l'essai	Nombre de points	$-C_o (K_s S)$	$C_o^2 (K_s S)$	r	C_o
1	2	10	0,00607	0,502	0,995	82,7
1	3	21	0,00521	0,462	0,992	88,7
1	4	26	0,00650	0,549	0,998	84,5
2	19	22	0,00272	0,258	0,997	95,1
3	27	18	0,00776	0,703	0,996	90,6

La valeur de C_o a ensuite été ajustée par calcul à partir de l'équation de régression. En raison de la très bonne valeur de r, elle peut être connue à 0,1 mg près. (tableau V-2).

On constate que ces valeurs sont très inférieures à 114 mg/l, puisqu'elles sont comprises entre 82,7 mg/l et 95 mg/l ; d'autre part, les valeurs obtenues sont toutes distinctes.

Ceci étant, on peut alors vérifier la sensibilité de la fonction à la valeur de l'ordre apparent n. Cela appuiera la suite de notre démonstration.

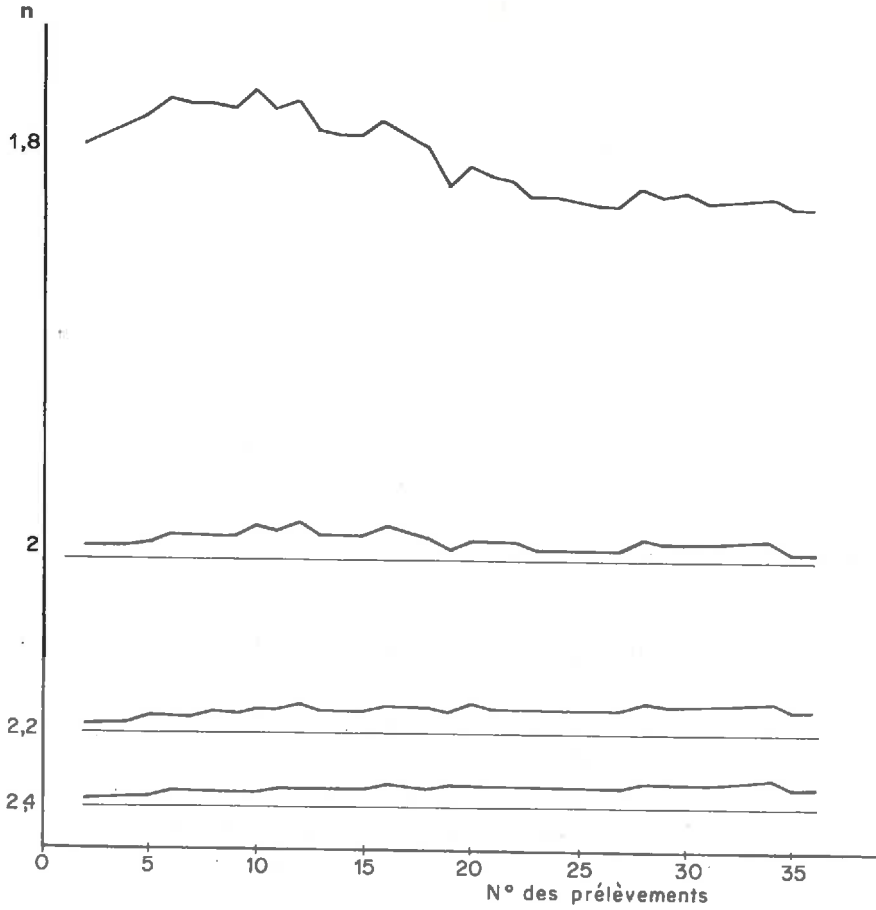


FIG. V.4 - Variation de $S K_s$ calculé en fonction du numéro du prélèvement pour différentes valeurs de n ($Co = 84,5 \text{ mg/l}$)

La valeur de C_0 étant fixée, on constate que si n est plus petit que 2, SK_s n'est pas constant et décroît lorsque la concentration et le temps augmentent, tandis que pour n supérieur à 2, la constante SK_s croît (fig.V-4).

Pour l'essai n°4, le couple "ordre apparent-solubilité" est donc ajusté sur les valeurs expérimentales dans le seul cas où $n = 2$ et $C_0 = 84,5$ mg/l. Il est alors possible de conclure tout d'abord que cette valeur de C_0 est bien la solubilité calculée propre à l'essai 4. Il en résulte d'autre part que la fonction de DAVIES et JONES représente tout à fait la dissolution de $SrSO_4 \cdot (x)$

Il reste à signaler maintenant que nous avons jusqu'ici raisonné en concentrations, alors que ce sont les activités qui contrôlent le mécanisme de la dissolution. Le même calcul a donc été refait en utilisant les activités calculées en se référant à l'équation de DEBYE et HUCKEL modifiée par DAVIES (ROBINSON et STOKES, 1970).

$$\text{Log } f_z = \frac{-A |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 |z_1 z_2| I \quad (V-5)$$

Or celui-ci conduit à une valeur de K_s qui est constante avec un coefficient de corrélation entre C/t et C de 0,999. (cf. Annexe). C'est donc bien la réaction de surface qui contrôle la réaction. Il est bon de signaler enfin que nous avons négligé l'influence possible du CO_2 de l'air.

2) Utilisation de la solubilité calculée : nouvelle étude du début de la dissolution à l'aide de la loi de diffusion

L'analyse qualitative, puis la première tentative

(x) En conséquence, la valeur donnée par ENUSTUN et TURKEVITCH (1960) a été abandonnée et par la suite la valeur de C_0 sera obtenue par extrapolation de la droite C/t $f(C)$. Les graphiques seront donc tous tracés dans ce dernier système de variables.

d'application de la loi de diffusion ont fait apparaître un stade de transfert. La représentation graphique C/t f(C) confirme et matérialise son existence (fig.V-5) en apportant des données nouvelles :

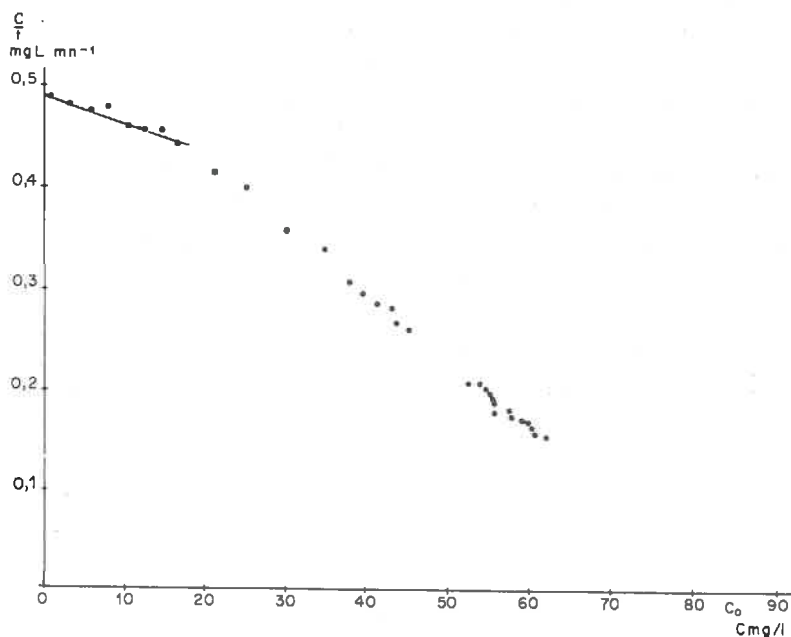


FIG. V.5 - Représentation des points expérimentaux dans un système de coordonnées C/t , C - Vérification de la loi de diffusion de NERNST dans la première phase du processus

- Ce premier stade apparaît de façon systématique ; le fait sera discuté plus loin ;

- Il présente de légères variations d'un essai à l'autre. Le phénomène est donc plus sensible aux conditions expérimentales que la réaction de surface qui lui fait suite ;

- Les points expérimentaux ne se situent pas sur la droite caractéristique de la réaction de surface, mais en-dessous de celle-ci (fig.V-5). Le phénomène semble ainsi plus

lent que cette réaction, ce qui est en accord avec ce que l'on sait des rapports entre réaction de surface et réaction de diffusion.

- Le premier stade se raccorde toujours à la droite C/t $f(C)$ pour une valeur de C comprise entre 17 et 20 mg/l ; le point de raccordement est donc indépendant du numéro de l'essai et^a de ce fait une signification cinétique.

Ce stade est donc maintenant défini. Mais pour l'analyse cinétique, il est alors nécessaire de savoir s'il obéit à la même condition limite de 84,5 mg/l que la réaction de surface pour $t = \infty$ (solubilité).

Un tel calcul de C_0 peut être fait par détermination directe au moyen des méthodes de GUGGENHEIM (1926) ou de SWINBOURNE (1960), ou de manière indirecte en vérifiant l'ajustement de la loi aux points expérimentaux, pour une valeur de C_0 donnée. Nous avons vu le peu de sensibilité d'un tel ajustement et avons donc employé la méthode de SWINBOURNE (x). En raison du trop faible nombre de points disponibles, cette méthode n'a pas pu être appliquée ici à l'essai n°4, mais à un autre essai, l'essai n°19 par exemple. Elle conduit à une valeur de C_0 de 95 mg/l, alors que la relation de surface avait donné 95,1 mg/l.

Ainsi, on constate que les deux mécanismes invoqués ont les mêmes conditions aux limites :

$$\begin{array}{ll} t = 0 & C = 0 \\ t = \infty & C = C_0 \end{array}$$

(x) Cette dernière méthode est exposée en annexe. Lorsque le nombre de points était trop faible pour pouvoir appliquer la méthode de SWINBOURNE, nous avons opéré en utilisant un calcul développé spécialement pour ce travail.

Avant de conclure que le premier stade de la réaction est bien un stade de diffusion, nous avons recalculé K_D au moyen de la relation (V-1), puis vérifié que la valeur de cette constante était compatible avec ce que la théorie permet de prévoir.

On a obtenu d'une part $SK_D = 0,0058 \text{ s}^{-1}$ pour l'essai 4. D'autre part, rappelons que SK_D peut s'écrire :

$$SK_D = \frac{DS}{\delta(\omega)V} \quad (\text{V-1})$$

où D est le coefficient de diffusion, S la surface, V le volume de solvant, toutes ces valeurs étant mesurées ou calculables ; l'importance de $\delta(\omega)$ épaisseur de la couche limite, constituera donc la valeur test.

La valeur limite du coefficient de diffusion en condition de dilution infinie s'écrit (x) :

$$D^\circ = RT \frac{(V_1 + V_2)}{F^2 V_1 |Z_1|} \times \frac{\lambda_1^\circ \lambda_2^\circ}{(\lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ)} \quad (\text{V-6})$$

A 25°, cette expression devient (ROBINSON et STOKES 1970) :

$$D^\circ \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} = 2,661 \cdot 10^{-7} \times \frac{|Z_1| + |Z_2|}{|Z_1||Z_2|} \times \frac{\lambda_1^\circ \lambda_2^\circ}{\lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ} \quad (\text{V-7})$$

où λ° est la conductivité limite équivalente en $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$ et Z la valence algébrique du cation ou de l'anion.

Selon ces mêmes auteurs (p. 465) :

$$\lambda^\circ \text{ SO}_4 = 80,0$$

$$\lambda^\circ \text{ Sr} = 59,4$$

(x) Seule une valeur approchée est nécessaire ici ; d'autre part, il ne sera pas tenu compte du facteur d'activité.

TABLEAU V-3

Valeurs des constantes calculées pour quelques essais

Température °C	Essai	S cm ²	C _O × 10 ⁴ M/L	K _D × 10 ⁶ s ⁻¹	K _S × 10 ³ × 183680 s ⁻¹
6°	17	(196)	3,63	0,265	0,819
	28	183,5	3,96	0,296	0,819
25°	2	147	4,50	-	1,528
	3	118	4,83	-	1,525
	4	154	4,60	0,627	1,528
	19	57,2	5,18	0,705	1,526
	27	(172)	4,93	0,661	1,526
40°	30	(130)	5,42	1,402	3,119
	43	77	6,20	1,781	3,165
60°	33	145	5,29	2,017	4,691
80°	47	168	5,10	2,624	6,192

(196) valeur mesurée

183,5 valeur calculée

$$D^{\circ} = 0,907 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Si d'autre part :

$$SK_D = 0,0058 \text{ mn}^{-1}$$

$$S = 154 \text{ cm}^2$$

$$V = 300 \text{ cm}^3$$

On obtient pour $\delta(\omega)$:

$$\delta(\omega) = 8,0 \mu$$

Or, c'est là une valeur tout à fait admissible, si on considère que la surface est rugueuse. Elle peut être comparée aux déterminations effectuées par d'autres auteurs et citées par BIRCUMSHAW et RIDDIFORD (1952).

A titre d'exemple, nous avons fait figurer au tableau (V-3), les valeurs des constantes C_O , K_D , S , ainsi que K_S calculées pour quelques courbes choisies. Elle serviront ultérieurement à l'évaluation de l'énergie d'activation des deux stades de la réaction. Le calcul a été mené de la façon suivante: A partir de quelques surfaces mesurées, on calcule K_S , puis K_D . La valeur de K_S ainsi obtenue est considérée comme constante pour une température donnée ; elle sert donc au calcul de S à partir du SK_S des autres essais et par là de K_D . La validité du calcul est donnée par la constance des K_D obtenus, comme cela est visible sur le tableau V-3.

3) Conclusion

La dissolution du sulfate de strontium est contrôlée par les mêmes mécanismes que celle du sulfate de plomb qui avait servi de base à l'étude théorique. Elle s'effectue en effet en deux stades, dont nous pouvons affirmer après analyse complète, qu'ils sont l'un un stade de diffusion, l'autre un stade de réaction de surface pure contrôlée par la loi de DAVIES et JONES.

Nous disposons donc maintenant des éléments nécessaires pour vérifier nos conceptions sur le cas intermédiaire et sur le mécanisme de la dissolution. D'un autre côté, cette étude a mis aussi en évidence que les deux stades précités ont la même condition limite pour $t = \infty$, c'est à dire la même solubilité. Or, celle-ci diffère de la valeur conventionnelle ; c'est pourquoi il nous semble nécessaire de commencer par discuter ce point.

D - SOLUBILITE DE REFERENCE ET SOLUBILITE CINETIQUE

L'expérience de base a révélé une discordance entre la valeur de la solubilité mesurée par voie directe et celle déterminée par analyse cinétique. Pour tenter de comprendre cet état de choses, une série d'essais complémentaires a été réalisée mettant en cause successivement toutes les conditions expérimentales, à savoir la durée de l'essai, l'influence d'éventuelles impuretés organiques et enfin la taille des particules utilisées.

1) Rôle de la durée de l'expérience

Le remplissage de la cellule a été réalisé à l'aide d'une solution contenant 85,339 mg/l de sulfate de strontium et l'évolution de cette concentration a été suivie pendant cinq jours (tableau V-4).

Ce type d'essai, qui a été répété plusieurs fois, a conduit dans tous les cas au même résultat : la concentration demeure voisine de 84,5 mg/l, donc très inférieure aux valeurs obtenues par voie directe.

Dans ces conditions, on peut donc dire que la concentration obtenue par extrapolation de la droite de régression correspond effectivement à la valeur de la solubilité du sulfate de strontium pour les conditions expérimentales correspondant à ce travail.

TABLEAU V-4

Variation de la solubilité en
fonction de la durée de la
dissolution

Temps en heures	Concentration mg/l
0	85,339
23	87,094
40	89,137
47	85,726
113	86,699

Il est bon d'indiquer ici que, par rapport à la mesure directe de la solubilité, l'usage de la cellule introduit des conditions particulières et nous avons vérifié qu'elles n'avaient pas d'effet sur la dissolution.

2) Influence des substances organiques sur la dissolution

On sait depuis longtemps que de faibles quantités de substances organiques peuvent s'adsorber à la surface des cristaux et perturber la dissolution.

En particulier, les travaux de CAMPBELL et NANCOLLAS (1969) ont mis en évidence l'action inhibitrice des molécules organiques provenant de la matrice des résines échangeuses d'ions servant à purifier l'eau. Un tel effet pouvait être d'autant plus marqué que la surface en dissolution est plus réduite ici.

Dans le cas de nos essais, ces molécules pourraient avoir trois origines :

TABLEAU V-5

Effet sur la dissolution de deux milieux : eau pure
et solution d'araldite

Temps (minutes)	Essai eau pure (C mg/l)	Essai solution d'araldite (C.mg/l)
10'	2,11	2,15
40	8,80	10,65
60	13,0	16,0
70	14,8	18,7

$\frac{C}{t}$
mg l⁻¹ mn⁻¹

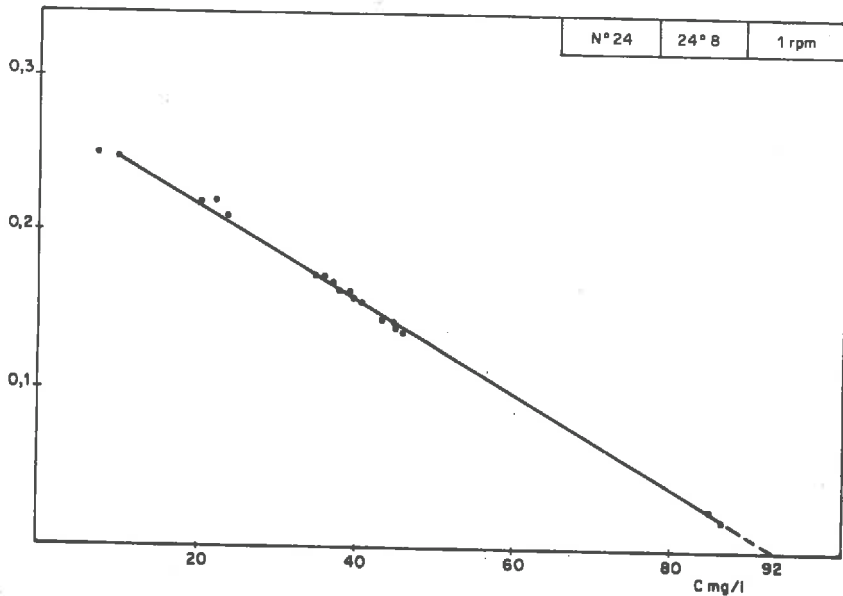


FIG. V.6 - Résultats obtenus lors de la dissolution de cristaux de Sr SO₄ soudés sur C.P.V.

- l'eau bipermutée utilisée,
- l'hydrolyse de l'araldite servant à la fixation des cristaux
- éventuellement la matière plastique (C.P.V.) constituant la cellule.

a) Effet de l'eau desionisée sur la réaction de dissolution

En utilisant une eau distillée à la place d'une eau permutée pour dissoudre les cristaux d'un cylindre neuf (essai 19), les essais ont conduit à une solubilité de 90 mg/l. Celle-ci est située dans la gamme des valeurs calculées et on peut ainsi penser que, dans notre cas, l'origine de l'eau est sans influence sur le déroulement de la réaction.

b) Effet de l'araldite utilisée comme fixateur

L'araldite, qui est une résine époxy, se polymérise d'autant moins complètement et moins vite que la température est plus basse. L'effet éventuel de molécules non polymérisées a été testé en réalisant une solution par broyage d'araldite dans de l'eau pure. Cette solution a été utilisée lors de plusieurs essais. On a pu mettre ainsi en évidence une augmentation de la vitesse de dissolution de sulfate de strontium (tableau V-5).

D'un autre côté, des cristaux ont été fixés par soudure directe sur le cylindre. Ces cristaux ont montré le même comportement en dissolution que les cristaux collés et ont conduit à une solubilité calculée de 92 mg/l (fig.V-6).

Ainsi dans la suite des essais la fixation à l'araldite a été conservée et tous les cylindres ont été traités par un flux de neutrons de façon à achever la polymérisation de cet adhésif.

Il faut noter ici que l'adsorption d'impuretés est une réaction lente qui se traduit par une diminution progressive de la surface active en dissolution. Or ce n'est pas le cas ici puisqu'il est évident que la surface est restée constante jusqu'au point de changement de contrôle, et au-delà.

Néanmoins une vérification supplémentaire s'imposait.

c) Effet des matières plastiques constituant la cellule d'expérimentation

Afin de tester l'influence du chlorure de polyvinyle constituant la cellule décrite plus haut, d'autres cellules ont été utilisées : l'une était en verre, l'autre en polypropylène (cette dernière sera utilisée pour les essais à 60 et 80°C).

Dans tous les cas, on retrouve les valeurs antérieures.

En définitive, il n'a pas été possible de confirmer les conclusions de CAMPBELL et NANCOLLAS (1969) relatives à l'influence éventuelle de molécules organiques. Aussi, a-t-on été conduit à envisager le rôle d'un autre facteur.

3) Influence de la taille des cristaux

On admet depuis les travaux d'OSTWALD (1900), CURIE (1885), ROLLER, (1932) que la solubilité augmente lorsque la taille des cristaux diminue. Ce phénomène a été étudié depuis par de nombreux auteurs, mais le travail le plus récent semble être dû à ENUSTUN et TURKEVITCH (1960). Réalisée justement sur le sulfate de strontium, cette étude montre en particulier que les particules les plus fines d'une population semblent contrôler la solubilité.

On sait que nos essais ont été effectués avec une classe granulométrique la plus étroite possible (environ 60-100 μ).

Au demeurant, on a constaté que d'une expérience à l'autre, réalisée avec le même cylindre, la valeur de la solubilité varie de façon irrégulière partant de 84,5 mg/l pour atteindre un maximum de 104 mg/l au bout de 10 essais.

Une évolution semblable a d'ailleurs été observée avec tous les cylindres utilisés. Dans ces conditions, il semble logique de penser que l'accroissement de la solubilité constaté ne peut provenir que de la diminution de la taille des cristaux au cours des dissolutions successives. Cette diminution n'a pas pu être suivie au microscope, les cristaux se différenciant mal de l'araldite dans laquelle ils étaient inclus.

Ainsi, tout permet de penser que le paramètre taille constitue la caractéristique majeure du point de vue de la solubilité.

Ceci étant, en quoi se différencierait la détermination par voie directe de celle obtenue par l'intermédiaire de la cellule : en ceci que le très faible rapport solution/solide et le fait d'utiliser des cristaux neufs dans la voie directe accroitraient considérablement l'effet des petites particules et des défauts de surface. Nous sommes donc amenés à penser que la solubilité obtenue ici par extrapolation est bien la solubilité des particules de SrSO_4 dans leur état à la fin de l'essai.

E - CONCLUSION : NOTION DE SOLUBILITE CINETIQUE

A la fin de ce chapitre se dégagent déjà deux sortes d'enseignements généraux : l'un est de caractère méthodologique, l'autre est plutôt de type conceptuel.

1) En cinétique hétérogène, on se fie habituellement à la valeur de l'état d'équilibre standard pour déterminer la nature de la réaction qui conduit à cet équilibre. Or nous

pensons avoir montré ici qu'il n'y a pas d'état d'équilibre standard en expérimentation, en raison de l'impossibilité où nous sommes d'être parfaitement maîtres des conditions d'une expérience.

L'utilisation de la cinétique comme moyen d'analyse d'une réaction, parce qu'elle est très sensible à l'action de tous les facteurs de cette réaction, nous amène maintenant à ne plus ignorer ce fait.

A chaque essai correspond un état limite particulier vers lequel doit nous guider notre connaissance du phénomène, et non l'inverse.

Tous les mécanismes n'ont pas alors la même importance, c'est ainsi qu'il est apparu au cours de ce travail que la réaction de surface devait être en dissolution le mécanisme de référence.

2) D'un autre côté l'analyse cinétique de la dissolution de SrSO_4 nous amène à faire figurer à côté de la solubilité standard, une nouvelle notion : celle de solubilité cinétique.

L'une et l'autre ont évidemment le même objet, décrire l'état de miscibilité maximum d'une substance (soluté) dans une autre (solvant) pour un ensemble de conditions données. Mais l'une est une valeur conventionnelle, valeur de référence suffisante lorsqu'on vise seulement à comparer, pour un même solvant, les états d'équilibres de corps différents ; alors que l'autre est la limite d'une dissolution donnée. C'est donc une valeur particulière attachée à un système, hors duquel elle n'a plus de signification. Nous avons montré que sa connaissance résulte de l'étude cinétique, d'où son nom. Elle prend tout son sens lorsqu'on s'intéresse au pouvoir solvant d'une manière générale, à ses facteurs, ou aux lois du passage en solution, c'est à dire lorsqu'il est nécessaire de juger de manière précise d'une action donnée.

CHAPITRE VI - MÉCANISME DE LA DISSOLUTION DE SrSO_4

NOUVEAU RÔLE DE LA CONCENTRATION DU MILIEU

Au cours de la première partie de ce travail, nous avons été amenés à développer une analyse théorique du "cas intermédiaire". Nous allons maintenant essayer, en nous appuyant sur l'étude expérimentale de la dissolution du sulfate de strontium, de tester cette analyse et de vérifier ainsi les diverses hypothèses proposées.

A cet effet, nous montrerons tout d'abord que la dissolution de SrSO_4 appartient indiscutablement à ce que l'on a appelé jusqu'ici le "cas intermédiaire". Nous examinerons ensuite le problème du couplage, ce qui nous permettra de conclure que, quelle que soit la façon dont on l'envisage, le couplage des réactions de surface et de diffusion ne peut pas s'appliquer en dissolution.

Nous serons alors tout naturellement conduit à revenir à notre hypothèse de base relative à la compétition des deux réactions.

A - APPLICATION DES CRITERES DU CAS INTERMEDIAIRE A LA DISSOLUTION DE SrSO_4

Les critères du cas intermédiaire sont au nombre de deux (cf p. 40) :

- K_D n'est pas constant,
- C_i est différent de C_o

Nous avons déjà vérifié qu'au delà d'une concentration du milieu de 18 à 20 mg/l, K_D n'est plus constant.

TABLEAU VI-1

Calcul de C_i pour $K_T = 0,0058$ (essai 4)

Temps min	Concentration mg/l	C_i mg/l
10	4,75	84,29
21	9,70	84,58
25	11,46	84,90
30	13,64	85,40
35	15,48	84,26
40	17,30	83,55
48	19,90	81,89
60	24,02	81,73
80	29,03	78,20
100	34,00	77,25
120	37,06	73,91
130	38,74	73,16
140	40,38	72,62
150	42,38	72,94
160	42,88	70,92
170	44,46	70,92
252	52,00	67,70
260	53,45	68,64
270	53,94	68,18
280	54,67	68,09
290	54,84	67,37
300	55,52	67,33
320	56,73	67,24
330	57,33	67,25
340	58,53	67,99
350	58,85	67,75
360	59,51	67,93
370	59,80	67,72
400	61,48	68,18

D'un autre côté, il est possible de calculer C_i à partir des données expérimentales de la courbe 4. On utilise à cet effet l'équation (III-12) dont l'intégration donne :

$$C_i = \frac{C}{1 - e^{-SK_D t}} \quad (\text{VI-1})$$

SK_D ayant la valeur évaluée précédemment, soit $58 \cdot 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$.

Les valeurs de C_i ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau VI-1. Il apparaît que lorsque la concentration du milieu dépasse 17 mg/l, C_i décroît, passe par un minimum pour $C = 56 \text{ mg.l}$, puis tend vers C_0 . Au delà de 17 mg/l, la dissolution de SrSO_4 correspond donc bien à un cas intermédiaire, tel qu'il est défini par BERTHOUD (1912), Van NAME et HILL (1916), BIRCUMSHAW et RIDDIFORD (1952).

B - MISE A L'EPREUVE DE LA THEORIE DU COUPLAGE DES REACTIONS - JUSTIFICATION DES REMARQUES ANTERIEURES

La théorie du cas intermédiaire a été mise en cause à deux reprises au cours de la première partie de ce travail. Tout d'abord à propos de la réaction de surface et de son ordre apparent, puis en second lieu, à propos du mode de couplage des réactions de surface et de diffusion.

Nous venons de montrer que les résultats de la dissolution de SrSO_4 confirmaient les observations de BOVINGTON et JONES (1970), à savoir que l'on peut observer un changement de contrôle au cours d'une réaction donnée avec passage d'un stade de contrôle par diffusion à un stade de contrôle par la réaction de surface. L'ordre de cette réaction de surface est bien égal à 2.

Nous voudrions montrer maintenant que l'on ne peut pas envisager la dissolution comme étant constituée de deux réactions en séquence. A cet effet rappelons brièvement les deux points de vue :

- Dans le premier, on admet que les vitesses doivent être à chaque instant égales, pour qu'il y ait changement de contrôle. C'est le cas A.

- Dans le second, à l'opposé les deux réactions ont des vitesses distinctes, ce qui est dû au fait que la réaction de surface a un ordre supérieur à 1. C'est alors le cas B dans lequel aucun couplage entre ces deux réactions ne rendrait compte des faits.

Avant de tester ces deux points, on est conduit à préciser l'état de la surface au tout début de la dissolution (temps $t = 0$), car cela peut avoir une incidence sur le mécanisme. En effet, celle-ci est, au temps 0 de la dissolution, dans un certain état, dont nous ne savons pas au juste ce qu'il est. On peut ainsi envisager, soit qu'elle est recouverte par une couche de solution saturée ($C_1 = C_0$) comme le supposait NERNST, soit encore qu'elle est recouverte d'eau pure ($C_1 = 0$). On a donc devant soi deux nouvelles possibilités.

En combinant nos deux dernières hypothèses aux deux cas initiaux, nous obtenons en définitive quatre situations dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau VI-2. Ce sont ces quatre situations que nous allons tester par simulation.

Pour chacune de ces conditions, la simulation doit pouvoir apporter une réponse aux questions ci-après :

- 1) Quelle réaction limite à chaque instant la vitesse de la dissolution ;
- 2) Pour quelle concentration se produit le changement de contrôle, car toute notre analyse repose en effet sur ce point.

TABLEAU VI-2

Cas possibles de couplage des réactions

Etat de la surface (t=0) \ couplage des vitesses	Cas A (vitesses égales)	Cas B (vitesses différentes)
Saturée $C_i = C_o$	I	III
Non saturée $C_i \approx 0$	II	IV

La méthode, qui a été conçue au cours de cette étude, consiste à calculer à chaque instant l'accroissement de concentration dû à la réaction de surface ($K_S (C_o - C_{i1})^2$) et la diminution consécutive due au transfert ($K_D (C_{i1} - C)$), donc à effectuer au niveau de l'interface un bilan, l'état initial étant C_{i1} et l'état obtenu C_{i2} .

Le changement de contrôle, qui est recherché, est déterminé par comparaison des vitesses des deux réactions V_T et V_S . On distingue alors trois cas :

- $V_T < V_S$ - Dans ce cas, c'est le transfert qui limite la dissolution ;
- $V_T > V_S$ - La réaction est contrôlée par le phénomène de surface ;
- $V_T = V_S$ - On obtient le point de changement de contrôle.

Examen des quatre hypothèses

Pour tester les hypothèses précédentes, nous avons utilisé les constantes de l'essai n°4, soit :

$$\begin{aligned}
 C_0 &= 84,5 \text{ mg/l} \\
 SK_D &= 0,0058 \text{ mn}^{-1} \\
 SK_S &= 0,0000769 \text{ cm}^3 \text{ mg}^{-1} \text{ mn}^{-1}
 \end{aligned}$$

1) Cas A avec ses deux possibilités (I) et (II)

(I) La surface est saturée à l'origine et reste saturée
 Une telle situation qui supposerait :

$$\frac{dC}{dt} = \underset{\text{apport}}{SK_S (C_0 - C_i)^2} = \underset{\text{élimination}}{SK_D (C_i - C)} \quad (\text{VI-2})$$

avec $C_i = C_0$ est évidemment impossible, le premier membre de l'égalité étant nul. Elle représente l'hypothèse de NERNST, dont nous avons dit qu'elle devait être abandonnée, puisqu'elle est contredite par les faits expérimentaux.

(II) La concentration C_i en surface est pratiquement nulle ; elle augmente au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de surface. Ici, à chaque instant, la vitesse de cette réaction est égale à celle du transfert ce qui revient à écrire :

$$\frac{dC}{dt} = SK_S (C_0 - C_i)^2 = SK_D (C_i - C) \quad (\text{VI-3})$$

avec $C_i \neq C_0$ C'est le "cas intermédiaire conventionnel", comme l'avait proposé BERTHOUD ; sa vitesse ne dépend que de C_0 et C .

Ce cas serait théoriquement possible, mais en réalité la simulation montre bien qu'il n'y a pas changement de contrôle et que c'est le transfert qui limite de bout en bout la dissolution. Le cas intermédiaire conventionnel est donc en opposition avec les faits.

A ce point de la vérification, il est donc possible de conclure que le principe de l'égalité des flux des deux réac-

tions de surface et de diffusion base de la théorie convention-
nelle doit être définitivement abandonné du moins sous cette
dernière forme.

$$\begin{array}{c} x \\ x \quad x \end{array}$$

2) Cas B.

De tels cas reposent sur l'indépendance des réactions, ce qui signifie que la dissolution comporte toujours deux processus :

Le fonctionnement de la réaction de surface provoque à l'interface dont la concentration est C_{i_1} , un accroissement égal à :

$$\Delta C_{i_1} = SK_S (C_O - C_{i_1})^2 \quad (\text{VI-4})$$

D'un autre côté, la diffusion à partir de cet interface entraîne une diminution de concentration :

$$\Delta' C_{i_1} = SK_D \{(C_{i_1} + \Delta C_{i_1}) - C_i\} \quad (\text{VI-5})$$

A l'issue de cette diffusion, la concentration à l'interface s'écrit :

$$C_{i_2} = C_{i_1} + \Delta C_{i_1} - \Delta' C_{i_1} \quad (\text{VI-6})$$

et la concentration du milieu est devenue :

$$C_2 = C_1 + \Delta' C_{i_1} \quad (\text{VI-7})$$

Par calculs successifs de ΔC_{i_1} , $\Delta' C_{i_1}$, C_{i_2} , C_2 , il devient possible de simuler une dissolution de $C = 0$ à $C = C_O$, et en particulier pour les deux éventualités : $C_i = C_O$ et $C_i = 0$.

1° éventualité - (III). Si on suppose que la surface est initialement saturée ($C_i = C_0$) et qu'elle se désature par diffusion des ions, on observe alors que la réaction de surface limite la dissolution jusqu'à une concentration C voisine de 40,7 mg/l. Or ceci est incompatible avec les faits.

2° éventualité - (IV). Si on suppose enfin qu'au début de la réaction, la surface est en contact avec l'eau pure ($C_i = 0$), le calcul montre que la réaction est limitée de bout en bout par le transfert ($V_T / V_S \ll 1$), ce qui est contraire aux faits expérimentaux.

Le tableau VI-3 résume les conclusions découlant de cette analyse.

TABLEAU VI-3

Récapitulation des conclusions des 4 cas

Possibilités envisagées		Etat de la surface	Phénomène limitant	Concentration de changement de contrôle
A Vitesses égales	I	saturée	diffusion	-
	II	non saturée	diffusion	-
B vitesses différentes	III	saturée	réaction de surface puis diffusion	40,7 mg/l
	IV	non saturée	diffusion	-

TABLEAU VI-4

Vitesse relative des réactions de surface
et de diffusion

Concentration	V_T	V_S	V_T / V_S
4,748	0,4631	0,4905	0,9441
9,698	0,4349	0,4325	1,005
11,457	0,4248	0,4128	1,029
13,636	0,4124	0,3890	1,060
15,480	0,4019	0,3694	1,088
17,304	0,3915	0,3506	1,117
19,903	0,3767	0,3246	1,161
24,018	0,3532	0,2854	1,238
29,030	0,3247	0,2411	1,347
33,998	0,2964	0,2009	1,475
37,060	0,2789	0,1779	1,568
38,740	0,2693	0,1659	1,623
40,375	0,2600	0,1546	1,681
42,379	0,2486	0,1413	1,759
42,877	0,2458	0,1381	1,779
44,457	0,2367	0,1282	1,847
52,002	0,1937	0,0958	2,256
53,452	0,1855	0,0787	2,357
53,942	0,1827	0,0763	2,393
54,668	0,1785	0,0729	2,448
54,843	0,1775	0,0721	2,462
55,518	0,1737	0,0690	2,517
56,075	0,1762	0,0710	2,481
56,728	0,1668	0,0636	2,621
57,329	0,1634	0,0610	2,676
58,828	0,1565	0,0560	2,793
58,853	0,1547	0,0547	2,826
59,509	0,1509	0,0521	2,896
59,797	0,1493	0,0510	2,928
61,482	0,1397	0,0446	3,129

Ainsi il résulte de cette étude par simulation que, quelles que soient les conditions envisagées, aucun couplage des réactions de surface et de transfert ne peut représenter les faits expérimentaux. Le mécanisme qui contrôle la dissolution diffère donc complètement de celui qui est envisagé habituellement pour les réactions hétérogènes, auxquelles on l'a pourtant assimilé jusqu'ici (cf p 32).

C - TENTATIVE DE VERIFICATION DE L'HYPOTHESE PROPOSEE -
SON ECHEC

Rappelons que pour remplacer les théories conventionnelles de la dissolution, nous avons proposé le mécanisme ci-après :

L'intensité dC/dt du flux produit par la réaction de surface peut être temporairement limitée par les conditions de la diffusion (cf p 49).

Ce qui revient à comparer à chaque instant le flux produit par la réaction de surface soit V_S , au flux qui diffuserait dans les mêmes conditions soit V_T , en calculant le rapport V_T/V_S (tableau VI-4). Il apparaît la série de faits suivants :

- Entre l'origine et 9,7 mg/l, le transfert contrôle la dissolution. Au-delà, V_T/V_S est plus grand que 1 et la réaction de surface est plus lente que le transfert ; elle n'est donc pas limitée.

- Le calcul précis du point d'égalité des flux est donné par $V_T = V_S$, soit en réécrivant la relation (III-19):

$$C = C_O - \frac{K_D}{K_S} \quad (\text{VI-8})$$

On voit alors que le point de changement de contrôle cinétique se situe à 9,1 mg/l pour l'essai 4.

Il existe donc un écart assez net entre le point de changement de contrôle graphique qui se situe à 17 mg/l et le point de changement de contrôle cinétique que nous venons d'évaluer.

Ainsi, l'hypothèse que nous avons proposée pour remplacer la théorie du cas intermédiaire n'est pas exactement compatible avec les faits, comme en témoigne le trop grand écart entre le point de changement de contrôle auquel elle conduit et le point expérimental.

Il s'avère en définitive qu'aucun des modèles reposant sur les vitesse des réactions n'est en accord avec les données expérimentales. Ce fait capital pour une étude cinétique mérite d'être souligné.

D - NOUVELLE ANALYSE DE LA DISSOLUTION DU SULFATE DE STRONTIUM ET MISE EN EVIDENCE DU MECANISME CONTROLANT LA DISSOLUTION

Nous sommes donc ramenés au point de départ, c'est à dire à l'examen des données expérimentales. Le graphique C/t f(C) (fig. VI-1) fait apparaître une intersection des deux courbes. Or, cette intersection suggère que le changement de contrôle se manifeste lorsque, par réaction de surface et par diffusion, on obtient le même état (C) au bout du même temps (t) (mêmes C/t et C pour les deux réactions) (x).

Dans ces conditions, il suffit que (C,t) de la réaction de surface = (C,t) de la diffusion, ce qui s'écrit en éliminant t entre les équations (III-23 et (V-1) :

$$\frac{C}{K_D C_0 (C_0 - C)} = \frac{1}{K_D} \log \frac{C_0}{C_0 - C} \quad (\text{VI-9})$$

(x) ceci est cohérent avec nos remarques (cf p 50)

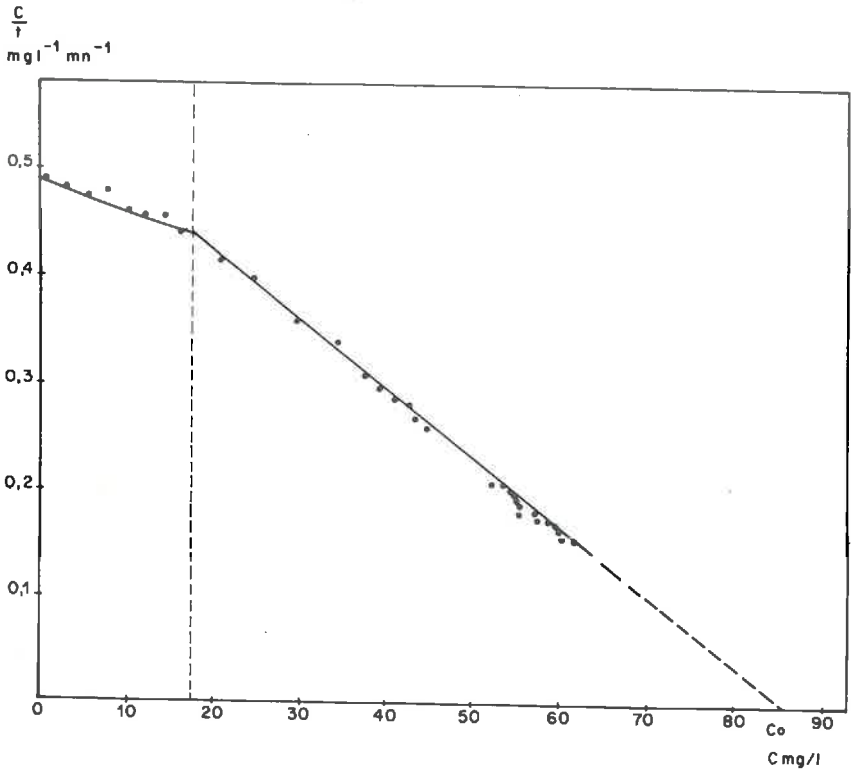


FIG. VI.1 - Détermination graphique du point d'intersection des deux courbes correspondant aux deux réactions successives ; diffusion et surface.

En utilisant les mêmes constantes que précédemment et en opérant par approches successives de la valeur de C , on met alors en évidence que cette égalité est réalisée pour $C = 16,9$ mg/l .

Si l'on se rappelle (cf. p 107) que le point de changement de contrôle graphique correspond précisément à 17 mg/l , il est possible de conclure que notre hypothèse se trouve vérifiée.

En ce qui concerne le mécanisme réactionnel, ce résultat met en évidence le fait que ce n'est pas la vitesse de la réaction mais l'état du milieu (qui est connu par la concen-

tration C) qui contrôle la dissolution, fixe le point de changement de contrôle et par voie de conséquence, détermine à chaque instant le mécanisme de la réaction, donc la vitesse de cette réaction.

En ce qui concerne le déroulement de la réaction, il est possible d'affirmer maintenant qu'il n'y a pas de stade de transition. Jusqu'à la concentration de 16,9 mg/l la diffusion contrôle la réaction ; à partir de ce point, c'est la réaction de surface.

Pour illustrer ce fait, nous pouvons écrire l'équation (VI-9) de la façon suivante :

$$\frac{\frac{1}{K_D} \log \frac{C_0}{C_0 - C}}{\frac{1}{K_S} \frac{C}{C_0(C_0 - C)}} = \psi \quad (\text{VI-10})$$

D'après ce qui vient d'être montré, lorsque ψ est égal à 1, la concentration du milieu prend une valeur particulière, qui est la concentration de changement de contrôle (C_{cc}).

Une valeur de ψ supérieure à 1 signifie, rappelons-le que le temps mis pour atteindre la concentration C est plus élevé par diffusion que par la réaction de surface. La diffusion sera alors limitante.

Inversement, si ψ est inférieur à 1, c'est la réaction de surface qui contrôlera la vitesse de la dissolution. Le tableau (VI-5) résume ces différents cas.

Pour confirmer la généralité d'un tel résultat, nous avons fait figurer sur le tableau (VI-6) quelques valeurs de C_{cc} calculées pour différents essais. Ces valeurs peuvent être

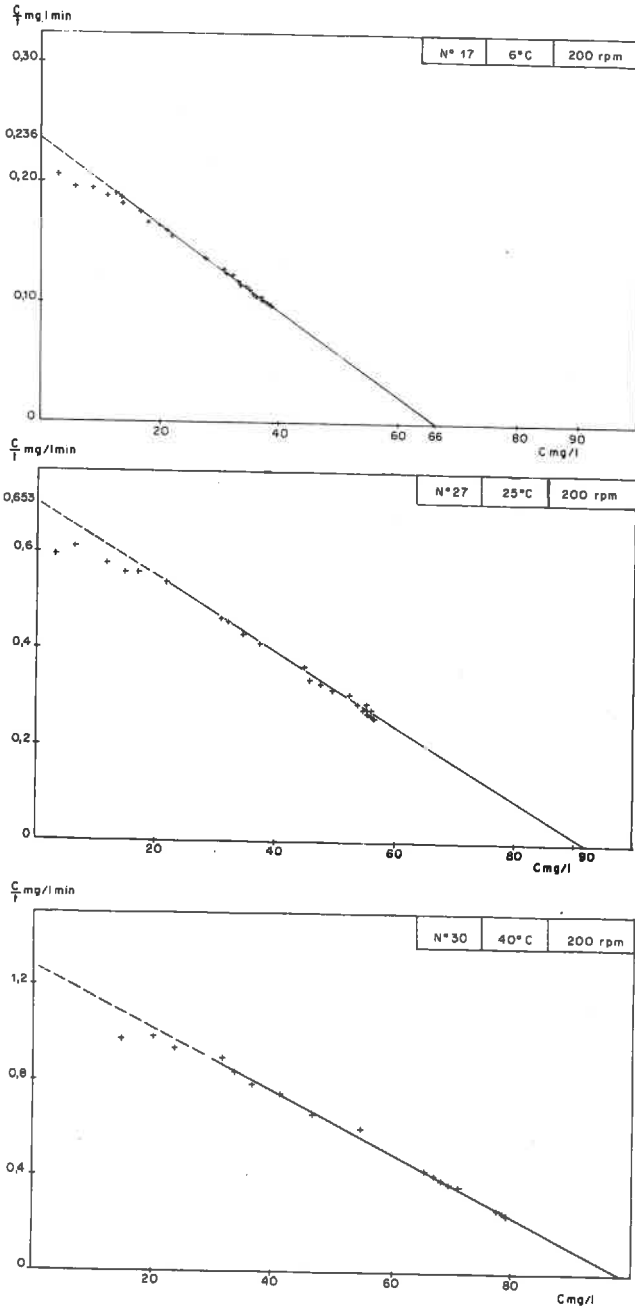
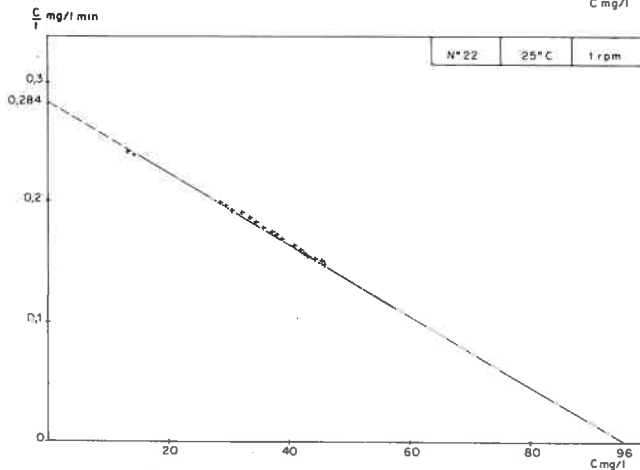
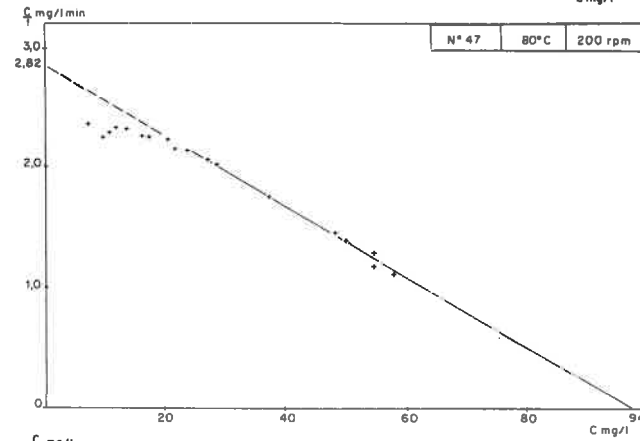
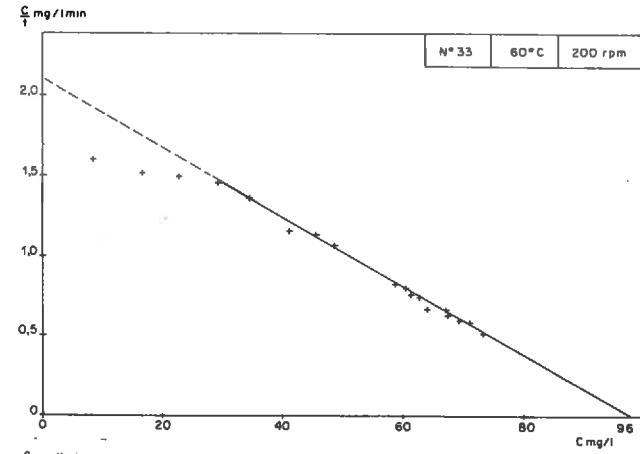


FIG. VI.2 - Détermination graphique du point d'intersection des deux courbes à différentes...



...températures (6° - 25° - 40° - 60° - 80°C) et à deux régimes de rotation (200 rpm et 1 rpm à 25°C)

TABLEAU VI-5

Variation de ψ au cours d'une dissolution
avec changement de contrôle

Valeur de ψ	> 1	1	< 1
Phénomène limitant la dissolution	Transfert	Changement de contrôle	Réaction de surface
Concentration du milieu	0	C _{cc}	C _o

TABLEAU VI-6

Valeur de C_{cc} calculée pour quelques essais

Température C	Essai	C _o mg/l	SK _s × 10 ⁵	SK _D × 10 ³	C _{cc} mg/l
6	17	66,67	5,249	3,12	13,5
	28	72,77	4,914	3,26	12,1
25	4	84,50	7,690	5,8	16,9
	19	95,07	2,859	2,42	19,2
	27	90,55	8,571	6,83	20,1
40	30	99,44	13,242	10,94	30,0
	43	113,76	7,959	8,23	19,5
60	33	97,20	22,22	17,55	32,1
80	47	93,66	33,98	26,45	28,2

alors comparées aux Ccc estimés sur les graphiques correspondant à ces mêmes essais (fig. VI-2) (x).

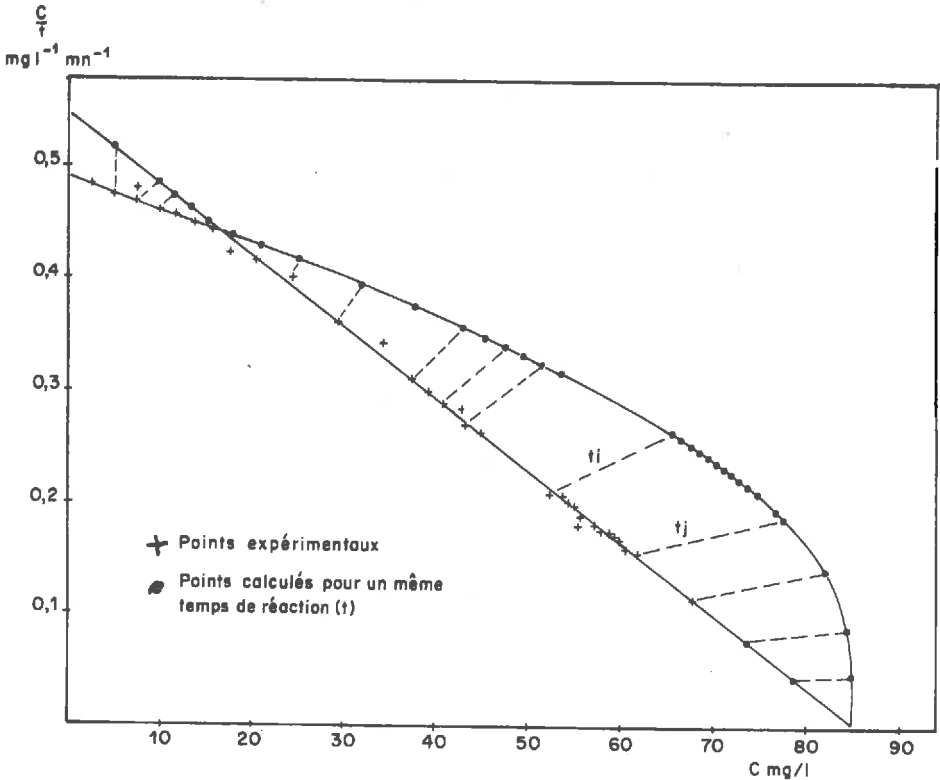


FIG. VI.3 - Evolution du système en diffusion pure et en réaction de surface pure pour des temps de réaction identiques

D'un autre côté, on peut donner de l'effet "temps de réaction" une représentation graphique (fig. VI-3). Dans ce but nous avons utilisé les temps de prélèvement expérimentaux (essai 4). A chaque valeur de concentration expérimentale (noté sur la figure VI-3 par +) correspond une valeur calculée (en réaction de surface ou en diffusion) pour ce même temps de réaction (noté sur le même graphique par ●). Chaque "couple" de points ainsi obtenu est alors relié par des tirés. On aboutit

(x) Les données ayant servi à tracer ces courbes sont reportées en annexe (A4 à A9).

TABLEAU VI-7

Données pour le calcul de l'énergie
d'activation apparente

Essai	$1/T \times 10^3$	$-\log K_s$	$-\log K_D$
28	3,58	7,107	15,033
4	3,36	6,484	14,282
30	3,19	5,770	13,478
33	3,00	5,362	13,114
47	2,83	5,085	12,851

TABLEAU VI-8

Valeurs de l'énergie d'activation apparente et
facteur de fréquence pour la diffusion et la
réaction de surface

	0 - 40°C	40 - 80°
E_A surf KCal/mole	6,757	3,79
A	1,52	1,39
E_A dif	7,870	3,47
A	0,409	$3,70 \cdot 10^{-4}$

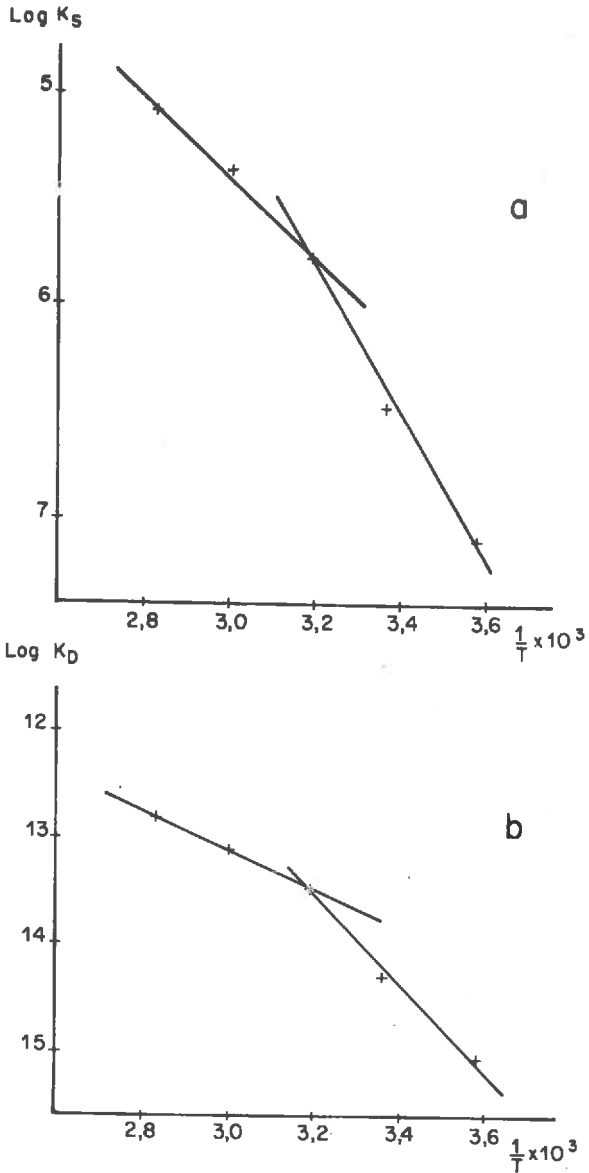


FIG. VI.4 - Application de la loi d'ARRHENIUS aux réactions de surface (a) et de diffusion (b).

finalement à une représentation qui fait apparaître, de façon très claire, que c'est bien la réaction la plus lente qui limite la dissolution (cf. schéma général des réactions hétérogènes p 32).

E - CALCUL DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION DE LA RÉACTION DE DISSOLUTION

Nous avons traité essentiellement jusqu'ici de l'influence de la concentration et du temps sur le mécanisme de la dissolution. Mais un tel mécanisme dépend aussi de la température.

L'équation d'Arrhénius établit cette dépendance :

$$\text{Log } K = - \frac{E_A}{R T} + \text{Log } A \quad (\text{VI-11})$$

avec K = constante de vitesse

E_A = énergie d'activation

R = constante des gaz = 1,987 KCal degré⁻¹mole⁻¹

T = température absolue

A = facteur de fréquence

A partir des données du tableau VI-7, nous avons construit les diagrammes $\text{Log } K$ f $(1/T)$ pour les deux réactions de surface (a) et de diffusion (b). Ceux-ci font apparaître que $\text{log } K$ ne varie pas de façon linéaire en fonction de $1/T$ dans toute la gamme de températures considérées. Cependant, on peut distinguer deux segments de droite qui se coupent pour $1/T = 3,19 \cdot 10^{-3}$, soit à 40°C. Cette température de 40°C correspond aussi, rappelons-le encore, à la valeur maximum obtenue pour la solubilité C_0 du sulfate de strontium (Fig. VI-4).

Nous avons donc calculé, pour chaque constante, deux énergies d'activation et deux facteurs de fréquence. Ces valeurs figurent dans le tableau VI-8 qui montre immédiatement que, pour chaque gamme de températures, les énergies d'activation des réactions de surface et de diffusion sont très

voisines ; il en résulte donc que dans le cas de SrSO_4 , K_D et K_S varient de la même façon en fonction de la température.

On peut noter aussi que l'énergie d'activation apparente de la réaction de surface est plus faible que celles indiquées dans certains travaux antérieurs (cf p.52), sans pour autant que nous puissions encore en expliquer la raison.

Enfin, nous avons vu que la valeur de la concentration de changement de contrôle C_{cc} dépend à la fois de K_D , K_S et C_O . A la suite de ce que nous venons de mettre en évidence, il est maintenant possible de penser que dans le cas du sulfate de strontium, l'influence de la température sur C_{cc} ne pourra s'exercer qu'à travers C_O . Mais c'est là une question que nous n'avons pu aborder ici en raison de son évidente complexité.

F - CONCLUSION

A la suite de cette série d'études expérimentales, nous venons donc de mettre en évidence le mécanisme qui contrôle la dissolution du sulfate de strontium et d'apporter en même temps les divers éléments nécessaires pour appréhender de façon tout à fait nouvelle les réactions complexes que l'on appelait jusqu'alors "cas intermédiaires".

A ce propos, nous allons revenir maintenant plus spécialement sur les rôles de la concentration et du temps :

- Dans la présentation du schéma général des réactions hétérogènes, nous écrivions que "la réaction la plus lente limite la vitesse de la mise en solution et donne au phénomène observé le caractère apparent d'une réaction simple". Ce fut une des bases de toute notre discussion de la première partie. La notion de vitesse était alors entendue dans le sens de $\frac{dC}{dt}$, vitesse instantanée. Nous montrons ici qu'en cinétique de dissolution, une telle notion doit être remplacée par "réaction

qui met le plus de temps à atteindre un état donné". Un tel fait expérimental, encore mal expliqué, remet en cause toute la conception cinétique de la dissolution.

- Dans le contrôle de la dissolution, la concentration C apparaît comme l'élément essentiel, élément déterminant à la fois du mécanisme de la dissolution et du point de changement de contrôle. Il nous reste maintenant à tenter de généraliser les conclusions de cette étude, qui garde encore un caractère ponctuel. Mais auparavant, nous pouvons remarquer que tous les résultats de notre analyse cinétique sont en accord précis les uns avec les autres : accord au niveau des mécanismes simples mis en évidence et de leurs lois, accord au niveau des conditions aux limites (solubilité cinétique), accord enfin sur le rapport entre les mécanismes simples.

CHAPITRE VII - GÉNÉRALISATION DES RÉSULTATS ET SES CONSÉQUENCES QUANT À LA PRÉVISION DU COMPORTEMENT DES COMPOSÉS EN DISSOLUTION

Avant de franchir un degré supplémentaire de complexité et de progresser ainsi dans la connaissance du phénomène, il convient de se demander si les résultats obtenus ont une valeur générale et si donc ils peuvent permettre une première prévision de la cinétique de dissolution des sels simples.

Nous supposerons pour cela les sels totalement ionisés en solution, réservant pour la suite de notre étude les cas plus complexes. Afin de faire mieux apparaître ici que cette prévision est une question de changement de contrôle, nous chercherons d'abord à ordonner les comportements des sels en dissolution à l'aide de la solubilité, puis nous tenterons un parallèle entre dissolution et cristallisation. Ce type d'approche fournira une base à partir de laquelle nous pourrons développer notre analyse.

A - REVUE DES TENTATIVES ANTERIEURES

Si on considère la relation entre le comportement d'un composé en dissolution et sa solubilité, il apparaît que les données les plus récentes concernent les composés peu solubles. Nous en avons rassemblé à cet effet différents éléments dans le tableau VII-1. On observe ainsi que le comportement peut être essentiellement variable : la dissolution de certains corps est contrôlée par une diffusion (ordre 1) ; pour d'autres, c'est la réaction de surface (ordre supérieur à 1) qui règle le passage en solution. Seuls deux groupes de composés : les sulfates anhydres et les sels hydratés semblent pouvoir être rattachés à des catégories définies.

TABLEAU VII-1

Relation entre la solubilité et l'ordre de la cinétique de dissolution de quelques composés peu solubles

Ordre	Nature du composé	Solubilité (g/l) (x)
1	$\text{Ag}_2 \text{C}_2\text{O}_4$	0,014
	Ag Cl	0,0089
	$\text{Ca H PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,2
	$\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,41
	Ca F_2	0,016
	$\text{Ca C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,0057
	$\text{Sr C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,051
	Aspirine	2,5
2	$\text{Ba C}_2\text{O}_4$	0,0034
	Ba SO_4	0,0022
	Ca SO_4	2,09
	$\text{Mg C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,7
	Sr SO_4	0,113
	Pb SO_4	0,0425
	Aspirine	2,5
3	Mg F_2	0,076

(x) Hand Book of chemistry and Physics 1955-56

(xx) Les références concernant l'ordre de la cinétique de dissolution des sels simples figurent en Annexe 10

Il n'existe donc pas, semble-t-il, de relation entre le caractère de solubilité ou d'insolubilité d'un composé donné et son comportement en dissolution.

Quelques exemples confirment cette observation :

- Le comportement du chlorure d'argent en dissolution devrait dépendre d'un phénomène de surface si la solubilité était déterminante ; or il dépend d'un processus de diffusion (JONES, 1963).

- Le sulfate de calcium a pratiquement la même solubilité à l'état anhydre (anhydrite) et dihydraté ; cependant son comportement en dissolution est différent suivant l'état considéré.

- Si l'on se réfère aux résultats obtenus par SUMMERS et ENNELEVER (1973), la dissolution de l'aspirine est contrôlée tantôt par un phénomène de surface, tantôt par un phénomène de diffusion.

Pour les deux derniers exemples, on pourrait invoquer une raison structurale ; cette raison devrait alors permettre de prévoir des différences de comportement en cristallisation. Il n'en est rien puisque la vitesse de cristallisation de ces mêmes composés semble pouvoir simplement être reliée à la stoechiométrie (x)-tableau VII-2. Il n'y a donc pas, non plus, de relation apparente entre les comportements en dissolution et en cristallisation, comme un examen du tableau VII-3 le confirme.

Remarquons cependant que ces mêmes composés, dont le comportement en dissolution est variable, ont en revanche en

(x) On retrouve une relation directe entre l'ordre de cristallisation et la stoechiométrie conformément au modèle de DOREMUS (1958).

TABLEAU VII-2

Valeur de l'ordre n de la loi de vitesse de cristallisation de quelques sels classiques

Composés 1/1	Valeur de n dans l'équation de vitesse	Référence
Ca SO ₄ 2H ₂ O	1,8 2	Liu et Nancollas (1970) Turner (1965)
KCl	1,8	Insley et Parfitt (1968) Lal (1966)
Mg C ₂ O ₄ 2H ₂ O	2	Nancollas et Purdie (1961)
Ba C ₂ O ₄	2	Reich (1965)
Tl Br	2	Reich (1965)
Ag Cl	2	Davies et Jones (1955) (Salomon (1964)
Sr SO ₄	2	(Campbell et Nancollas (1969)
Ba SO ₄	2	Nancollas et Purdie (1963)
Pb SO ₄	2	Nancollas et Purdie (1964)
Ca C ₂ O ₄ H ₂ O	2	Gardner (1971)
CO ₃ Ca	2	Reddy et Nancollas (1971)
Ag I O ₃	2	Walton (1967)
Composés 1/2		
Mg F ₂	3	Gardner (1971)
Ca F ₂	3	Gardner (1971)
Ag ₂ C _r O ₄	3	Howard et Nancollas (1957) Van Hook (1940)

cristallisation un comportement très homogène et qui paraît dans une certaine mesure prévisible (x). Si nous revenons à la dissolution, on peut ajouter avant de conclure que notre analyse serait considérablement simplifiée si les conclusions de travaux portant sur un composé donné et relatées dans la littérature étaient toujours concordantes ; or, il n'en est rien et il suffit par exemple de citer quelques travaux relatifs à Ag Cl :

- En 1955, DAVIES et NANCOLLAS observent un phénomène d'ordre 2 (ou 3/2), sans apparition de limitation par le transfert.
- En 1960, HOWARD, NANCOLLAS et PURDIE décrivent une diffusion et un premier ordre tant que la concentration est inférieure à 0,3 C₀ et un ordre plus élevé au-delà (pour 0,5 C₀).
- En 1963, JONES conclut à une diffusion de zéro à 90 % de la saturation, donc à un ordre 1.

On peut tirer alors de ce qui précède les deux conclusions suivantes :

- le comportement en dissolution semble varier d'un composé à l'autre ;
- pour un même corps, il n'y a pas nécessairement concordance entre les différentes mesures.

On comprend dans ces conditions pourquoi les études expérimentales de dissolutions se limitent jusqu'ici à la mise en évidence du comportement propre à chaque composé, sans chercher à les comparer.

x
x x

Ceci étant, il était intéressant de se demander si le mécanisme de la dissolution que nous venons de mettre en

(x) C'est là un point essentiel pour la suite de notre étude ; il sera repris dans les pages qui vont suivre.

TABLEAU VII-3

Comparaison des ordres en dissolution
et en cristallisation

Dissolution Cristallisation		1	2	3
Phénomène chimique	1	Sr C ₂ O ₄ (H ₂ O)		
	2	Ca SO ₄ (2H ₂ O) Ag Cl Ca C ₂ O ₄ (H ₂ O)	Sr SO ₄ Ba SO ₄ Pb SO ₄ Ag Cl Mg C ₂ O ₄ 2H ₂ O (Ca SO ₄)	
3	Ag ₂ C ₂ O ₄ (forte concentration) Ca F ₂	Ba C ₂ O ₄	Mg F ₂	

évidence est susceptible d'apporter une explication dans ce domaine où les faits ont un aspect contradictoire et où ils sembleraient même parfois échapper à toute règle simple.

B - APPORT DE L'ETUDE EXPERIMENTALE SUR LA DISSOLUTION
DU SULFATE DE STRONTIUM

Comparé aux autres corps cités au tableau VII-1, SrSO_4 semble avoir un comportement de composé charnière en raison du changement de contrôle qui fait apparaître successivement une diffusion pure et une réaction de surface pure.

Nous pouvons maintenant avec l'équation VI-10, savoir lequel de ces deux mécanismes limite la dissolution à un instant donné.

A considérer une telle équation de près, nous disposons aussi du moyen de savoir quelles sont les conditions pour qu'il n'y ait pas de changement de contrôle et donc que l'un seulement des mécanismes limite à tout instant la vitesse de la réaction.

Nous allons développer ce point et rechercher d'abord les conditions pour que la réaction de surface contrôle toute la réaction ; nous verrons ensuite le cas de la diffusion pure.

1) Conditions pour que la réaction de surface contrôle toute la réaction

L'examen du tableau VI-5 fait apparaître qu'il suffit que $C_{cc} = 0$, donc que ψ soit inférieur ou égal à 1, lorsque $C = 0$. Nous allons donc examiner ce que deviennent le numérateur et le dénominateur de la relation (VI-10) dans ce cas :

$$\frac{C_0}{C_0 - C} \text{ tend vers } \frac{1}{1 - C/C_0} \approx 1 + \frac{C}{C_0}$$

$$\text{avec } \frac{C}{C_0} = \varepsilon$$

or pour $-1 < \varepsilon < 1$

$$\text{Log } (1 + \varepsilon) \rightarrow \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \dots$$

$$\frac{1}{K_D} \log \frac{C_0}{C_0 - C} \rightarrow \frac{C}{C_0 K_D}$$

De la même manière :

$$\frac{C}{K_S C_0 (C_0 - C)} \rightarrow \frac{C}{K_S C_0^2}$$

et le rapport devient :

$$\frac{K_S C_0^2}{C} \times \frac{C}{C_0 K_D} = \psi$$

ou encore en simplifiant :

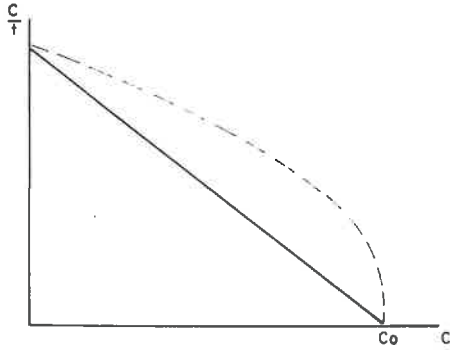
$$\frac{K_S C_0}{K_D} = \psi \quad (\text{VI-14})$$

Il existe donc une condition simple pour que la réaction de surface apparaisse seule, qui est : $\psi \ll 1$ soit :

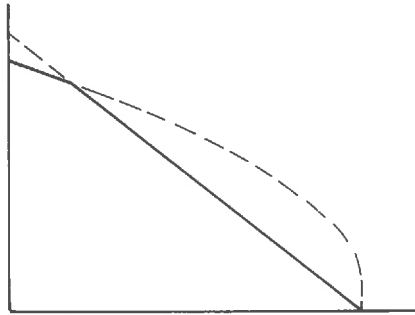
$$\boxed{K_S C_0 \ll K_D} \quad (\text{VI-15})$$

Notons que ce résultat n'est pas comme on le considèrerait jusqu' alors une condition limite, mais une simple condition de rapport des constantes des deux lois cinétiques (x). Elle peut être illustrée par la figure VII-1.

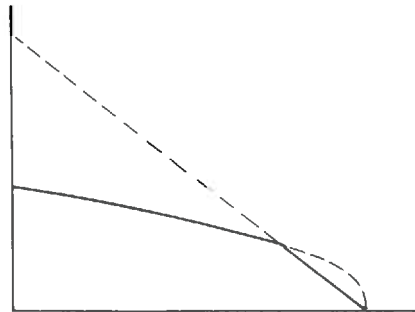
(x) Remarquons ici que $\frac{K_S C_0}{K_D}$ est aussi le rapport des vitesses initiales des phénomènes de surface et de diffusion, ce qui est logique.



1) $K_s C_0 \leq K_D$ Réaction de surface pure



2) $K_s C_0 > K_D$ Dissolution avec changement de contrôle
(Réaction de surface dominante)



3) $K_s C_0 \gg K_D$ Dissolution avec changement de contrôle
(Transfert dominant)

FIG. VII.1 - Influence des valeurs relatives de $K_s C_0$ et K_D sur le mécanisme de la dissolution (représentation schématique).

2) Condition pour que la diffusion contrôle toute la dissolution

Il faudrait ici que ψ reste supérieur à 1. L'examen du tableau VI -5 montre que cela devrait être réalisé, lorsque $C_{cc} = C_o$; il reste donc à considérer ce que devient ψ lorsque $C \rightarrow C_o$. L'équation (VI-10) s'écrit :

$$\frac{K_s C_o}{K_D} \frac{\log x}{x} = \psi \quad \text{avec } x = \frac{C_o}{C_o - C} \quad (\text{VI-11})$$

Une telle expression tend vers 0, lorsque x tend vers l'infini, ce qui est le cas ici. ψ tend donc vers 0. Ainsi, quelles que soient les valeurs respectives de K_D , K_s et C_o , il existera toujours une valeur de C , telle que ψ (qui tend vers 0 à partir de valeurs supérieures à 1) soit égal à 1. Pour cette valeur donnée par la condition (VI-10), il y aura alors changement de contrôle. La dissolution de SrSO_4 obéit à ce cas là (fig.VII 2,3).

Ainsi, le fait nouveau et qui ne pouvait être prévu, est que toute dissolution par diffusion subit un changement de contrôle. Ceci signifie que la dissolution de NaCl est entièrement comparable à celle de SrSO_4 .

Ceci signifie aussi que toute dissolution qui suivait jusqu'alors la relation de NERNST (dissolution par diffusion) subit donc un changement de contrôle. De très nombreuses réactions étudiées par le passé sont dans ce cas là.

En ce qui concerne le mécanisme de la dissolution, aux trois possibilités envisagées jusqu'alors se substitue donc un mécanisme unique : la cinétique de la dissolution dépend essentiellement de la vitesse de la réaction de surface. Certes elle peut être à ses débuts limitée par les conditions de la diffusion, mais ce n'est alors qu'un épiphénomène.

Dans cette limitation, la solubilité n'intervient pas seule, mais conjointement avec K_s et K_D . Il y a donc aisjonction entre mécanisme de dissolution et solubilité.

Le cas de AgCl décrit plus haut pour lequel on observait selon les auteurs une réaction de surface, un changement de contrôle où le transfert seul, s'explique donc aisément. Il suffit en effet de faire varier $\delta(\omega)$, c'est à dire K_D pour déplacer le point de changement de contrôle, et c'est bien ce que signalent BIRCUMSHAW et RIDDIFORD (1952). On obtiendra le même effet en faisant varier la température puisque les énergies d'activation de K_s et K_D sont le plus souvent différentes.

Nous avons montré ainsi que toutes les dissolutions étaient enfin de compte contrôlées par la même réaction de surface, comme cela avait été constaté plus haut pour la cristallisation. Mais là s'arrêtera notre comparaison, la complète réciprocité des deux phénomènes restant encore à prouver.

CONCLUSIONS

Nous ne reviendrons pas sur l'apport de cette étude expérimentale en cinétique pure, sur la remise en cause du mécanisme de la dissolution et sur les conséquences que cela peut avoir notamment en ce qui concerne la prévision de la vitesse de passage en solution des sels. Cela a fait l'objet de conclusions partielles antérieures.

Nous voulons nous placer ici un peu plus haut, à un niveau plutôt conceptuel. Nous allons tenter de reprendre les idées sur lesquelles était bâtie jusqu'alors notre analyse du phénomène de dissolution.

L'analyse cinétique reposait, rappelons-le, sur :

- la solubilité
- la vitesse instantanée de la réaction ($\frac{dC}{dt}$)
- la continuité

- La solubilité

Nous sommes partis de l'idée implicite que toutes les dissolutions d'un minéral donné dans l'eau pure convergent vers un état d'équilibre défini, qui est la solubilité de ce minéral. En cela, la solubilité était incontestablement un état de référence.

Nous arrivons maintenant à la conclusion qu'il existe autant d'états d'équilibre que de réactions de dissolution, ce qui veut dire que chaque réaction tend vers une limite qui lui est propre. Nous l'avons appelée solubilité cinétique.

Si la solubilité ne peut plus être un état de référence en cinétique, en revanche, la nature de la réaction (réaction de surface) qui conduit à l'équilibre semble d'après nos essais

invariante. Elle devra donc nous permettre par la suite de rechercher un nouvel invariant qui, mieux que la solubilité, décrit l'état d'équilibre entre un minéral et sa solution.

- La vitesse instantanée

La cinétique est l'étude des vitesses instantanées des réactions. C'est en effet par la variable $\frac{dC}{dt}$ que l'on exprime de manière usuelle l'évolution d'une réaction chimique. Or nos essais mettent en évidence qu'une analyse reposant sur ce concept de vitesse instantanée n'a pas de sens en dissolution. En revanche, ce qui contrôle la réaction, c'est l'état du système représenté par la concentration C de la solution et le temps mis pour atteindre cet état. Là aussi, l'étude du phénomène de dissolution nous amène à remettre en cause un concept bien établi. Nous pensons que c'est autour de l'état du système que devrait à l'avenir être bâtie l'étude cinétique du phénomène de dissolution ; la signification de cet état restant encore à préciser.

- Le concept de continuité

Jusqu'alors on considérait que la vitesse variait de façon continue au cours d'une réaction de dissolution. L'hypothèse de NERNST, celle de BERTHOUD, la réaction de surface postulent en effet une décroissance régulière de la vitesse jusqu'à l'équilibre. Nous avons montré que cette variation pouvait certes être régulière à partir du moment où une réaction unique contrôle toute la dissolution comme cela est le cas lorsque la réaction de surface apparaît seule.

Dans le cas d'un changement de contrôle, ce qui est la situation la plus fréquente, la vitesse instantanée varie brusquement lorsque la valeur de C_{cc} est atteint. Ainsi, pour la dissolution de $SrSO_4$ la vitesse de dissolution passe brusquement de 0,392 mg/l/min (V diffusion) à 0,351 mg/l/min

(V réaction de surface), soit une diminution de près de 12 p.100. Une telle variation de la vitesse de la réaction distingue la dissolution pure des autres phénomènes que décrit habituellement la cinétique chimique. Il en résulte que le concept de continuité doit donc être abandonné ici.

Ainsi les concepts qui étaient à la base de la cinétique de la dissolution se trouvent remis en question. En l'état actuel de notre étude, il n'est pas encore possible de dire sur quelles bases essentielles doit être conçue la cinétique de la dissolution, c'est pourquoi nous allons poursuivre l'analyse de ce phénomène en envisageant des cas plus complexes.

TROISIEME PARTIE

ANALYSE CINETIQUE D'UNE DISSOLUTION

AVEC REACTIONS SECONDAIRES

(ALTERATION DE L'OLIVINE Mg_2SiO_4)

INTRODUCTION

Nous venons de considérer le phénomène de dissolution à l'état pur, c'est à dire lorsqu'il n'y a pas mise en oeuvre des réactions secondaires qui l'accompagnent le plus souvent ; celles-ci non seulement masquent le phénomène recherché ou en altèrent les apparences, mais encore agissent aussi sur sa vitesse.

Le sujet en soi est très vaste ; nous n'avons pas l'intention d'en faire le tour, mais de démontrer simplement que la réaction de surface n'en est pas affectée ; c'est là d'ailleurs le point essentiel, car nous confirmerons alors le rôle majeur de cette réaction dans tous les cas de dissolution.

x
x x

Nous allons tout d'abord justifier le choix d'une réaction secondaire parmi toutes celles qui sont possibles : hydrolyse, précipitation, formation de complexes, oxydo-réduction... De ce choix dépend en effet la sélection du matériau qui sera soumis à l'expérimentation.

Nous avons considéré parmi les différentes réactions secondaires possibles, le cas d'une hydrolyse totale, car il s'est avéré après analyse du problème être le plus simple :

- En effet, l'hydrolyse totale de l'un des ions produits par la réaction provoque sa disparition au sein de la solution de sorte que, du point de vue cinétique, tout devrait se passer comme si cet ion était sans effet sur la réaction. Nous ferons au départ l'hypothèse que cela conduit à une dégénérescence de l'ordre apparent.

- Mais, d'un autre côté, tant que l'ion hydrolysé reste présent comme les autres en solution, le bilan massique doit rester inchangé. Il y a donc maintien de la congruence du système.

Ainsi, lorsqu'il y a hydrolyse totale de l'un des ions, se trouve-t-on dans un cas particulier de réaction secondaire, puisque l'on peut encore observer et identifier sans ambiguïté le phénomène de dissolution à l'aide de simples bilans. C'est donc ce que nous ferons, avant de voir comment s'applique l'analyse cinétique telle qu'elle a été envisagée dans le cas de SrSO_4 .

Reste alors le choix du composé. Il est certain que tout sel simple susceptible de subir une hydrolyse totale, dans les conditions précédentes, pourrait convenir pour une telle vérification. Nous opérerions cependant dans le même système, conservant pour des matériaux comparables une approche intellectuelle identique.

Or, il nous est possible d'aller plus loin dans notre étude de la dissolution en choisissant, non pas un sel simple, mais un silicate choisi parmi les espèces minéralogiques type. La faible dissociation de l'acide ortho-silicique est en effet le gage de son hydrolyse totale et cela répond à la condition recherchée.

Mais surtout, nous avons vu que la dissolution vraie des silicates est encore très mal connue. C'est à la mise en évidence de cette dissolution, à la vérification du fait qu'elle suit la même fonction que les sels simples, que ce travail est d'abord consacré.

De plus, l'altération des silicates n'est pas une simple dissolution ; à ce que l'on sait aujourd'hui, elle comporte aussi d'autres réactions, principalement des réactions

secondaires. L'étude de la dissolution dans de telles conditions doit permettre d'affiner l'analyse cinétique et d'en dégager les traits essentiels.

x
x *x*

CHAPITRE VIII - MISE EN ÉVIDENCE D'UN STADE DE DISSOLUTION CONGRUENTE AU COURS DE L'ALTÉRATION D'UN SILICATE

A - ASPECTS METHODOLOGIQUES

1) Choix du type de silicate : l'olivine $Mg_2 SiO_4$

C'est une raison purement analytique qui a, au départ, conduit au choix d'un silicate magnésien, l'olivine (Mg_2SiO_4) constituant habituel des péridotites ; celles-ci étant les plus altérables des silicates primaires. En effet, le problème essentiel avec les corps peu solubles, donc avec les silicates, demeure la mesure des concentrations au cours des opérations de dissolution.

Avec l'olivine, une telle mesure paraissait à première vue réalisable, ce qui a été effectivement confirmé au cours d'une étude préliminaire. Rappelons ici que ce minéral fait partie des néosilicates et que sa structure est analogue à celle des sulfates. C'est ce qui explique que sa fragilité soit supérieure à celle des silicates à structure bi et tri-dimensionnelle de même composition.

2) Etude du matériau - Le problème de la congruence

Le matériau utilisé provenait d'un nodule d'origine inconnue et pesant environ 300 g. Après séparation des cristaux de 200 à 500 μ le constituant, le minéral a été purifié par lavage, par granulo-classement et par passage au séparateur magnétique. Le produit obtenu a été alors examiné au microscope électronique à balayage, puis analysé par l'intermédiaire des méthodes chimiques et minéralogiques usuelles.

a) Examen des cristaux au microscope électronique à balayage. Phénomène de haute solubilité

Cet examen de contrôle de la qualité de l'échan-

tillon est aussi destiné à mettre en évidence des perturbations de la surface de l'échantillon dues à sa préparation.

Celles-ci sont de deux sortes : il peut s'agir de défauts superficiels ou bien de microparticules arrachées à la surface au cours de la préparation de l'échantillon. Ces particules sont visibles à l'examen microscopique. Il peut s'agir aussi d'une désorganisation structurale de la surface.

De telles perturbations sont en effet susceptibles d'intervenir au cours d'une dissolution.

Un certain nombre d'auteurs constatent en effet, au début de la dissolution d'un minéral broyé, un phénomène de haute solubilité. Ce phénomène, surtout étudié en relation avec la silicose, a fait l'objet du travail de TREGAN (1961). Notons simplement qu'il existe un certain nombre d'hypothèses sur la cause de cette haute solubilité : présence d'impuretés alcalines, couche de Beilby, dissolution préférentielle des arêtes vives des particules, cristallites liés par un ciment très soluble... BOYER (1954), Van LIER et al (1960), TREGAN (1961). Les études de dissolution montrent que la vitesse de dissolution des minéraux broyés décroît régulièrement au fur et à mesure des renouvellements de la solution, jusqu'à l'obtention d'une vitesse constante (x).

Le phénomène de haute solubilité a donc une action limitée et l'on a pu en déduire que la couche désorganisée avait une épaisseur finie, variable selon les auteurs de 30 à 700 Å (300 Å en moyenne). Selon TREGAN, son épaisseur croît avec l'altérabilité des minéraux.

La diffraction des rayons X et l'application des méthodes thermiques font apparaître une hétérogénéité dans la struc-

(x) On retrouve ici l'intérêt de la notion de solubilité cinétique (cf. p 104)

ture de cette couche (BOYER, 1954). La partie la plus externe serait amorphe et analogue à une couche de Beilby. En allant vers l'intérieur des grains, on passerait de micro-cristallites cimentés à une structure de moins en moins désorganisée comme celle décrite par M. de BROGLIE (1913) et dont un simple chauffage assure un réarrangement partiel (TREGAN, 1961). Cette couche désorganisée peut donc jouer un rôle perturbateur dans une étude de dissolution et cela d'autant plus que la solubilité du minéral est plus faible et la taille des particules plus réduite (Van LIER et al, 1960 - TREGAN, 1961 - BECKWITH et REEVE, 1969).

L'observation microscopique révèle que les cristaux n'ont pas le faciès orthorhombique idéal, mais présentent des faces planes et des faces conchoïdales. La préparation a donc entraîné des fractures (cliché VIII-1).

A un grossissement plus élevé, des irrégularités superficielles et des particules de petite taille deviennent visibles sur les faces de clivage. C'est là le signe que la préparation s'est accompagnée d'un phénomène d'arrachement qui laisse prévoir au moins temporairement une haute solubilité superficielle. (cliché VIII-2)

De tels éléments devront être pris en compte lors du choix du dispositif expérimental.

b) Impuretés minéralogiques - Analyse physique de l'échantillon

Le but de cette analyse est à la fois d'identifier le minéral et d'inventorier les minéraux phylliteux qui lui sont associés et qui peuvent altérer la dissolution.

Cette étude a été effectuée à l'aide des rayons X et des analyses thermiques (thermogravimétrie et analyse thermopondérale).

Le diagramme de diffraction des rayons X (Cu K α) et en particulier la raie 130 définissent l'échantillon comme une forstérite (YODER et SAHAMA, 1957) Tableau VIII-1. Le fer y est donc présent en petite quantité. A côté des réflexions de l'olivine apparaissent celles d'autres minéraux : raies à 7,19 Å - 4,72 - 3,53 - 2,98...

Ces minéraux ont été isolés à l'aide d'un séparateur magnétique, puis par granulo-classement. Il est ainsi possible de mettre en évidence une chlorite (raie à 14,06 Å demeurant après chauffage à 450°C ; raies à 7,03 Å - 4,77 - 4,71...) et, moins nettement, une serpentine (raies à 7,03 Å - 3,53 - 2,50 ...) (TORRE et GARRIDO, 1952).

L'analyse thermo-pondérale effectuée sur ces impuretés met en évidence des pertes de poids entre 550 et 640°C, ce qui correspond à la deshydroxylation de la serpentine et entre 800 et 840°C, ce qui est caractéristique de la chlorite (fig. VIII-1). La perte d'eau totale est de 0,24 p.100.

Le matériau ne contient en revanche, ni hydroxydes, ni substances amorphes en quantités décelables à l'analyse thermique différentielle (absence de réaction endothermique entre 200 et 450°C). La perte en eau totale est donc attribuable à la serpentine et à la chlorite, minéraux de retrodiagénèse qui représentent environ 2 p.100 du poids du produit. Cette quantité est faible et l'analyse chimique confirmera qu'elle peut être négligée.

c) Analyse chimique du matériau - Nature des éléments substitués

La composition chimique totale d'un échantillon du matériau figure aux tableaux VIII-2 pour les éléments majeurs et VIII-3 pour les éléments traces (x). Elle confirme

(x) L'échantillon peut être comparé à la forstérite de VOSTOCHINY (DEER, HOWIE et ZUSSMAN, 1965) (Tableau VIII-2).

TABLEAU VIII-1

Spectre de rayons X de l'olivine

<u>Echantillon</u>		<u>Olivine de référence</u> <u>(à 90 % Forstérite)</u>		
d (Å)		d (Å)		(hkl)
7,19	(Tf)			
5,068	(F)	5,11	(50)	020
4,72	(Tf)			
3,850	(F)	3,892	(60)	021
3,693	(Tf)	3,728	(10)	101
3,534	(Tf)			
3,466	(M)	3,500	(20)	111
2,979	(M)			
2,755	(TF)	2,771	(100)	130
2,501	(TF)	2,515	(80)	131
2,449	(TF)	2,461	(60)	112
2,338	(f)	2,352	(20)	041
2,309	(Tf)			
2,259	(M)	2,272	(30)	122
2,238	(M)	2,252	(30)	140
2,156	(f)			
1,873	(f)			
1,746	(M)	1,751	(50)	222

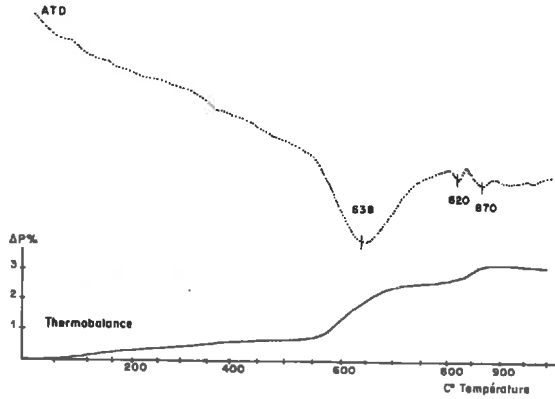


FIG. VIII.1 - Courbe d'analyse thermique différentielle et courbe thermopondérale de l'échantillon d'olivine utilisé

TABLEAU VIII-2

Analyse chimique de l'échantillon d'olivine
Eléments majeurs

	<u>Echantillon</u>	<u>Forstérite de Vostochimy</u>
SiO ₂	40,67	40,70
TiO ₂	-	traces
Al ₂ O ₃	2,70	0,60
F ₂ O ₃	0,64	1,60
FeO	3,85	4,47
MnO	traces	0,32
MgO	51,38	51,84
CaO	0,18	traces
Na ₂ O	0,09	traces
K ₂ O	0,04	traces
H ₂ O	0,24	0,51
Total	99,79	100,04
D	3,263	3,187

TABLEAU VIII-3

Analyse chimique de l'échantillon d'olivine
Eléments traces

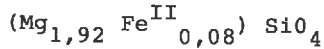
<u>Elément</u>	<u>Teneur ppm</u>
Ba	10
Co	92
Cr	797
Cu	32
Sr	< 10
V	< 10
Ni	2391

l'analyse par diffraction X, à savoir que l'olivine est essentiellement magnésienne ; les seules substitutions notables pour nos essais étant le fer ferreux (3,85 %) et le nickel (2,39 ppm). La faible teneur en fer ferrique (0,67 p.100) montre que l'olivine n'a pas subi d'altération météorique ; le résultat de l'analyse thermique différentielle trouve donc ici sa confirmation. La localisation des 2,7 p.100 d'aluminium a été recherchée par l'analyse chimique des minéraux associés.

Une attaque fluo-perchlorique du reste non péridotitique a conduit à distinguer une partie soluble de ces minéraux (serpentine, chlorite...) et une partie insoluble (44,1 p.100). Bien que les rayons X ne permettent pas d'être affirmatif sur ce point, il semble qu'il faille voir dans la partie insoluble des spinelles et chromites, minéraux accessoires des péridotites. Les premiers renfermeraient l'aluminium, les seconds les 0,08 p.100 de chrome. La partie soluble de ces minéraux contient presque essentiellement SiO_2 et MgO . Leur composition chimique est donc voisine de celle de l'olivine et pour cette étude

ils seront négligés. Leur effet dans l'altération devant être très inférieur aux erreurs d'analyse.

En conséquence, il peut être assigné à l'olivine la formule chimique ci-après où l'on ne considère que les éléments utilisés au cours de ce travail (Si, Mg, Fe) (x)



Dans ces conditions, lorsqu'on abordera l'analyse de congruence, il sera fait appel au rapport moléculaire des deux principaux éléments SiO_2 et MgO , soit

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{MgO}} = 0,532$$

En ce qui concerne l'étude cinétique, la faible teneur en fer ferreux du produit est le gage d'une absence de dépôt d'hydroxyde à la surface du cristal au cours de l'altération. Cette surface restera donc nue et il n'y aura pas de risque de voir apparaître un contrôle par diffusion consécutif à l'individualisation d'un hydrate ferrifère (cf. p 57).

3) Choix du dispositif expérimental - Utilisation d'un réacteur à flux continu

L'étude du matériau a mis en évidence deux sortes de contraintes : l'une à trait à l'influence des impuretés et nous avons vu que dans le cas de l'olivine, la dissolution n'en était pas perturbée ; l'autre type de contrainte découle de l'existence du phénomène de haute solubilité.

Nous savons aussi que l'hydrolyse d'un silicate peut s'accompagner de la précipitation d'un nouveau composé, comme cela a été envisagé au cours de la première partie.

(x) Ce qui correspond à la solution solide forstérite (95,96 %) - fayalite (4,04 %)

Le dispositif expérimental devra être conçu en fonction de ces contraintes.

Il devra permettre ainsi d'éliminer l'effet haute solubilité (c'est, nous l'avons vu, une question de lavage du matériau).

Il sera aussi nécessaire, d'un autre côté, de séparer le processus de néoformation de la dissolution stricto-sensu. Si l'on se reporte au schéma réactionnel de la page 22, la séparation du stade de dissolution et de la néoformation est une question d'avancement de la réaction, donc de durée de cette réaction. Nous allons montrer qu'un dispositif de type réacteur à flux continu permet à la fois d'être maître des conditions de lavage du matériau et de l'avancement de la réaction.

Un tel système est utilisé en effet dans les études cinétiques des réactions rapides (catalyse, combustion...) où l'on réduit la durée de la réaction au temps de traversée du dispositif.

Le fonctionnement de ce réacteur peut être comparé à celui de la cellule utilisée précédemment.

Soit en effet un réacteur tubulaire contenant un matériau de porosité uniforme et parcouru par un flux liquide de débit volumétrique Q . Soit un élément de volume dV à l'entrée duquel existe une concentration C . A la sortie, la concentration sera du fait de la dissolution : $C + dC$ avec $\frac{dC}{dV} = f(C)$ (x) (fig.VIII-2).

Lorsque le système aura atteint un régime stationnaire, $\frac{dC}{dt}$ sera fixé en tout point. Par voie de conséquence, la concentration qui correspond à dC le sera aussi.

(x) $f(C)$ fonction du premier ou second ordre selon le mécanisme qui contrôle la dissolution

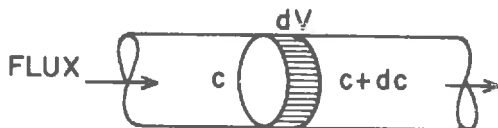


FIG. VIII.2 - Schéma d'un réacteur

La variation de la concentration entre l'entrée et la sortie du réacteur sera alors égale à :

$$\int_0^V dV = \int_0^C \frac{dC}{f(C)} \quad (\text{VIII-2})$$

Si on écrit que $dV = Qdt$

et $V = Qt$

avec $t =$ durée de la réaction ou temps de résidence,
on obtient par intégration :

$$\int_0^C \frac{dC}{f(C)} = Qt \quad (\text{VIII-3})$$

En conséquence, dans un réacteur uniforme, le temps de réaction est une fonction simple du volume du réacteur et du débit volumétrique. Au coefficient Q près, on retrouve donc bien les relations cinétiques utilisées jusqu'alors.

Dans notre cas, il se présente deux éventualités :

- Si la diffusion contrôle la dissolution, on sait que la valeur de $\delta(\omega)$ dépendra de l'intensité du flux. Dans ces conditions, seuls pourront être comparés entre eux des réacteurs traversés par des flux égaux. Pour faire varier le paramètre "temps de résidence" de l'équation (VIII-3), il sera alors nécessaire de jouer sur la longueur des réacteurs.

- Si la réaction de surface contrôle la dissolution, nous avons vu qu'elle ne dépendait pas de l'agitation. Pour faire varier le temps de résidence il suffira, toutes choses égales par ailleurs, de modifier l'intensité du flux.

Ainsi, l'usage de réacteurs pour une étude de dissolution est-il subordonné à une hypothèse sur la nature de la réaction contrôlant la dissolution.

Les conclusions de la seconde partie nous conduisent à l'hypothèse que la dissolution de l'olivine doit être contrôlée par une réaction de surface et donc que t variera pour des réacteurs identiques comme l'intensité du flux.

Dans ces conditions, c'est le schéma reproduit sur la figure VIII-3, qui devrait être vérifié.

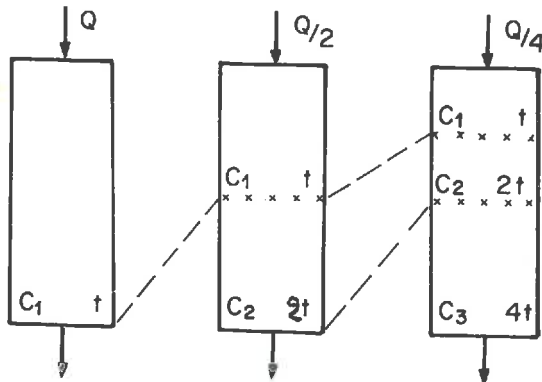


FIG. VIII.3 - Relation entre le temps de résidence et l'intensité du flux dans le cas d'une dissolution contrôlée par la réaction de surface

A côté de cette contrainte apparaissent trois avantages essentiels justifiant l'emploi des réacteurs, dans le cas où la solubilisation du composé étudié met en jeu une séquence de réactions, comme cela est le cas des silicates. Il est possible en effet au moyen de tels réacteurs :

- De fixer par construction un temps de réaction et donc de limiter la réaction à l'un ou l'autre de ses stades (cf. fig.VIII-3).

- Dans ce cas, tant que le réacteur fonctionne, le temps de réaction étant fixé, la concentration doit demeurer constante à la sortie du réacteur. Le régime est alors stationnaire. Cela permettra de vérifier que les défauts de surface ont bien été éliminés.

- En régime stationnaire, il est possible de répéter les mesures et donc d'obtenir des valeurs précises de la concentration de la solution à la sortie du réacteur.

4) Conditions expérimentales réalisées

Chaque réacteur étant destiné à donner un point de la courbe de dissolution, le dispositif a été constitué de six réacteurs c'est à dire de six tubes de percolation en chlorure de polyvinyle ou en téflon (longueur 25 cm ; diamètre intérieur 2 cm).

Pour les maintenir à la même température (égalité des paramètres autres que le flux), ces tubes ont été placés dans un bac thermostaté. Ils ont été vissés verticalement sur la plaque servant de fond au bac, de sorte que les solutions qui traversent le réacteur puissent s'écouler sous le bac pour y être recueillies (fig. VIII-4).

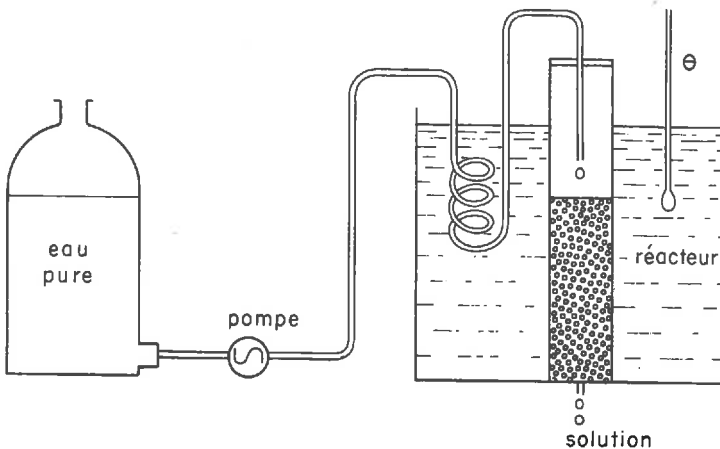


FIG. VIII.4 - Schéma d'une unité de réaction

Chaque réacteur est alimenté par une pompe microdoseuse avec laquelle il forme une unité.

Le système est donc constitué de six unités avec six circuits ouverts et indépendants dont le débit, fixé au commencement des expériences, est maintenu à ± 2 p.100 près (cliché VIII-3).

Chaque réacteur contient 40 g,000 d'olivine en particules allant de 200 à 500 μ , c'est à dire à l'état de sable.

Si d et D sont les dimensions de maille des tamis, le diamètre moyen calculé de ces particules est donné par la relation ci-après (TREGAN, 1961) :

$$d_m = \frac{D - d}{\text{Log } \frac{D}{d}} = 327 \mu \quad (\text{VIII-4})$$

Les caractéristiques de chaque échantillon sont rapportées au tableau VIII-4.

TABLEAU VIII-4

Caractéristiques de l'échantillon soumis à l'altération dans un réacteur à flux continu

Masse de produit	40,000 g
Densité	3,263
Volume apparent	22,02 cm ³
Volume réel calculé	12,26 cm ³
Porosité	9,76 cm ³
Hauteur dans le tube	6,61 cm
Section du tube	3,33 cm ²
Surface de l'échantillon	3600 cm ²

En l'absence de données dans ce domaine, le choix des flux a été effectué en se référant pour les débits les plus élevés (240-60 cm³/h) aux résultats d'une étude expérimentale préliminaire réalisée à l'aide d'un extracteur soxhlet, et pour les faibles débits au flux minimum donné par la pompe, soit 0,24 cm³/heure (amplitude de temps : 1 à 1000).

Les valeurs des flux choisis sont reportées dans le tableau VIII-5. Sur ce même tableau figurent les différentes températures auxquelles les diverses expériences ont été effectuées.

Une température ayant été choisie pour l'expérience, les échantillons sont soumis à l'action d'une percolation par de l'eau pure et préalablement désionisée mais en contact avec l'air (pH 5,7).

L'évolution de la réaction au sein de chaque réacteur est alors suivie en examinant la composition des eaux qui en sortent, afin de vérifier d'abord si l'état stationnaire est bien atteint. A cet effet, la concentration en SiO₂ et MgO a été mesurée quotidiennement : SiO₂ par colorimétrie du complexe β réduit (Méthode MORRISON et WILSON 1963) et MgO par spectrométrie d'absorption atomique. Le dosage a porté dans tous les cas sur des éléments existant en solution vraie, puisque l'application de divers traitements chimiques aux eaux de percolation n'a jamais modifié les résultats du dosage.

B - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX - MISE EN EVIDENCE D'UN STADE DE CONGRUENCE

Nous allons examiner successivement les points ci-après :

- Obtention du régime stationnaire ;
- Construction d'une courbe de dissolution de l'olivine ;

TABLEAU VIII-5 - Conditions expérimentales

Débit		Débits standards							Débits supplémentaires	
N° des réacteurs	I	II	III	IV	V	VI	0	VII		
Secondes de contact	146	586	1464	2929	5858	35.147	63,9	234.312		
Heures				0,81	1,63	9,76		65		
Températures °C	6	x	x	x	x	x				
	20	x	x	x	x	x	x			
	40	x	x	x	x	x	x		x	
	60	x	x	x	x	x	x			
	80	x	x	x	x	x	x			
	95	x	x	x	x	x	x			
Durée du lavage								2 mois environ		
Durée de l'essai stabilisé								2 mois environ		
Prélèvements								quotidiens		

- Reproductibilité des points de cette courbe ;
- Analyse qualitative de la réaction ; recherche du stade de congruence ;
- Comparaison de courbes obtenues à différentes températures.

1) Fonctionnement des réacteurs - Recherche du stade de congruence

a) Obtention du régime stationnaire

Nous avons vu que le fonctionnement d'un réacteur chimique comporte deux stades successifs : l'établissement d'un régime stationnaire, puis le maintien de ce régime tant que les conditions de la réaction restent inchangées (flux, température, surface des particules...) (cf. p 158).

Dans le cas considéré ici, à la mise en régime du réacteur se superposera l'effet du phénomène de haute solubilité décrit plus haut. Ainsi, une expérience de longue durée (120 j à 60°C) fait apparaître que le régime permanent est très lent à s'établir (environ deux mois). Il se maintient alors, à quelques écarts près dus aux légères fluctuations de débit. Celles-ci sont dues à la maintenance des pompes (fig. VIII-5).

Un tel délai paraît important si on l'attribue uniquement à la solubilisation d'une couche amorphe, couche de Beilby, et à des microparticules libérées par la préparation des cristaux. Mais, si l'on considère que, au cours du premier stade, le sens de variation de la concentration en silice dépend du numéro du réacteur, donc du flux, on est conduit à penser que l'établissement du régime permanent se produit dans des conditions chimiques très différentes suivant l'intensité du flux considéré.

Afin de préciser ce dernier point, une étude du bilan des ions SiO_2 et MgO a été réalisée dans un autre essai 20°C.

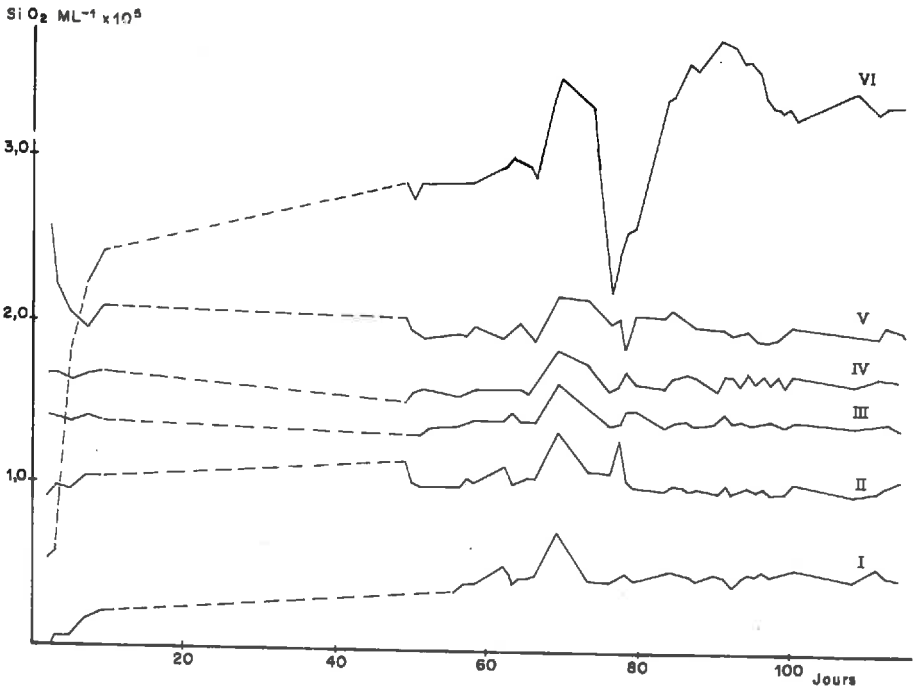


FIG. VIII.5 - Evolution de la concentration en silice de la solution percolante dans les six réacteurs en fonction de la durée de l'expérience

(tableau VIII-6) en se référant au rapport moléculaire SiO_2/MgO .

L'examen des résultats montre que, dans tous les cas, l'établissement du régime permanent s'accompagne d'une augmentation relative de la libération de silice, soit à partir d'une période initiale de dissolution congruente (réacteurs I et II), soit à partir d'une période incongruente ($\text{SiO}_2/\text{MgO} < 0,53$ - réacteurs III à VI).

Une autre observation laisse supposer la complexité des réactions. Plusieurs pannes de courant de courte durée, (1 h environ) ont entraîné l'arrêt des pompes. Le flux a donc été stoppé, et le temps de résidence de l'eau augmentant, la réaction a continué au sein du réacteur. Après remise en route

des pompes, il a fallu en général plusieurs jours pour que l'équilibre dynamique soit rétabli. Ceci est donc la preuve que cet équilibre n'est pas simplement retrouvé par l'expulsion d'une solution plus concentrée, mais qu'il faut un certain délai pour que la surface retrouve son équilibre qui, pour une condition de flux donné, est unique.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des essais, une expérience a été réalisée dans les mêmes conditions (essai 40° bis) en reprenant un réacteur expérimental (réacteur 1 - temps de résidence 146 s). Il apparaît que les concentrations obtenues au cours des deux expériences sont identiques.

En conséquence, il est possible de conclure que les résultats sont indépendants de l'essai (cf. tableau VIII-7).

TABLEAU VIII-6

Evolution du rapport moléculaire SiO_2/MgO en fonction de la durée de l'essai

N° réacteur Période	I	II	III	IV	V	VI
0-20 j	0,5343	0,513	0,480	0,396	0,372	0,340
20-40	0,5665	0,540	0,495	0,412	0,383	0,351
40-60	0,5910	0,539	0,516	0,444	0,380	0,335
60-80	0,585	0,555	0,515	0,448	0,382	0,345

TABLEAU VIII-7

Données de l'essai 40°C

Débit (cm ³ /heure)	231,2	60,16	24,53	11,332	5,589	242,6 (essai bis)
Temps de résidence (secondes)	152	584	1433	3102	6289	145
SiO ₂ 10 ⁻⁷ M/L	0,519	0,799	1,14	1,37	1,70	0,506
MgO 10 ⁻⁷ M/L	0,990	1,52	2,06	2,87	3,59	0,915
SiO ₂ /MgO	0,525	0,525	0,553	0,478	0,474	0,553

b) Evolution de la concentration de la solution en fonction du temps de résidence (40°C)

Le résultat moyen des analyses de prélèvements effectués pendant la période de régime stationnaire est rapporté au tableau VIII-7.

Sur ce tableau figurent aussi les intensités des flux et les temps de résidence leur correspondant, ceux-ci étant calculés de la manière suivante :

$$t \text{ sec} = \frac{\text{Volume poral}_{\text{cm}^3} \times 3600 \text{ s}}{\text{Flux}_{\text{cm}^3/\text{h}}} \quad (\text{VIII-5})$$

Les graphiques VIII-6 et VIII-7 établis à partir de telles données représentent les variations des concentrations en silice et en magnésium en fonction du temps. Ils montrent que la réaction n'est pas monotone et que l'équilibre n'est pas approché au bout de 2 heures de temps de contact.

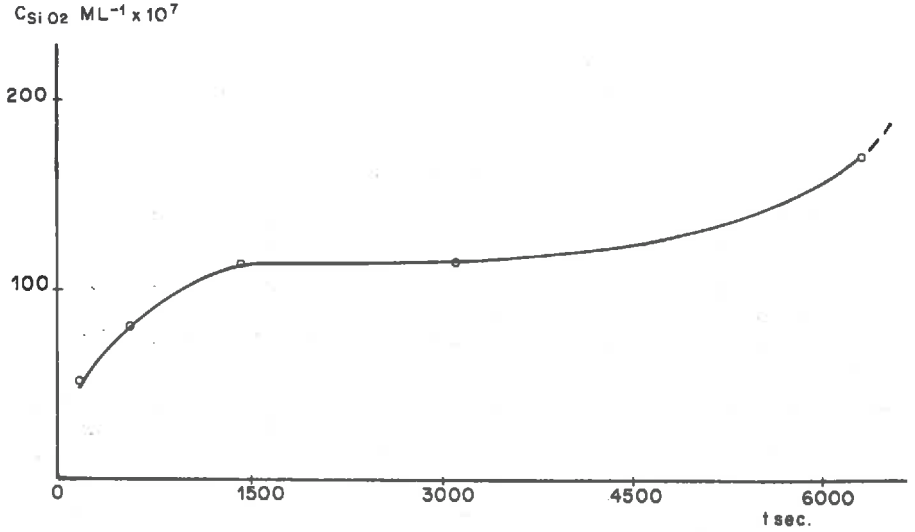


FIG. VIII.6 - Variation de la concentration en silice en fonction du temps de résidence (essai 40°C)

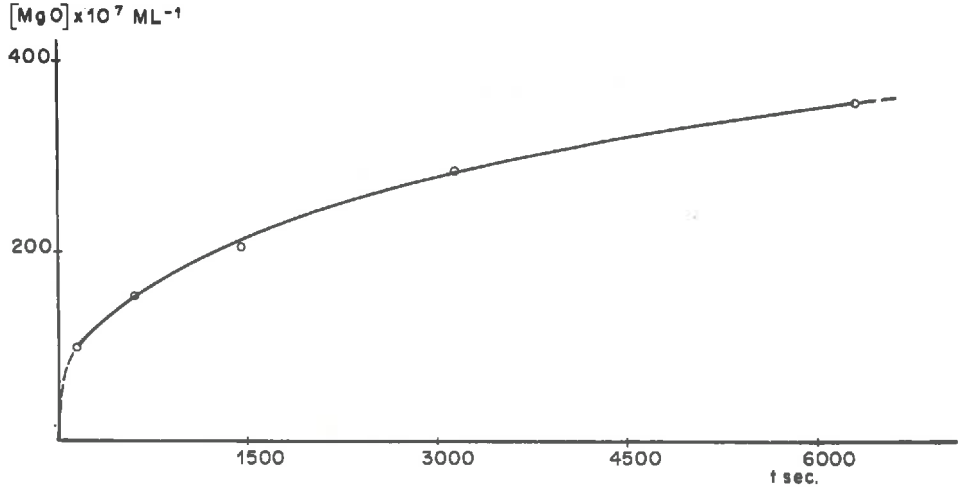


FIG. VIII.7 - Variation de la concentration en magnésium en fonction du temps de résidence (essai 40°C)

c) Recherche du stade de congruence

Au cours de l'étude d'une dissolution, nous avons vu que le rapport moléculaire apparaissait comme le moyen le plus sensible pour distinguer les stades de congruence et d'incongruence de la réaction.

Le rapport moléculaire SiO_2/MgO a donc été calculé pour chaque point expérimental à partir des concentrations en SiO_2 et MgO du tableau VIII-7. Les résultats sont rapportés sur ce même tableau.

Ils font apparaître deux étapes :

- Tant que le temps de résidence est inférieur à 3102 secondes, le rapport des ions SiO_2 et MgO est le même en solution et dans le minéral ($\text{SiO}_2/\text{MgO} = 0,532$) ; le passage en solution est congruent. C'est une dissolution vraie.

- Au-delà, la dissolution est incongruente en raison d'un excès de magnésium en solution ($\text{SiO}_2/\text{MgO} < 0,532$).

Ainsi, il existe bien, au cours de la dissolution d'un silicate magnésien, un stade de dissolution vraie.

Un tel résultat permet alors d'envisager l'ajustement à la dissolution de l'olivine des relations cinétiques, développées au cours de l'étude de la dissolution de Sr SO_4 .

L'ajustement ne peut être fait sans garanties supplémentaires à partir des trois points expérimentaux seulement, surtout lorsque la solubilité est inconnue (cf. deuxième partie). Aussi, plutôt que de multiplier les points expérimentaux à 40°C , le même essai a été effectué à différentes températures. Il sera montré qu'un tel choix permet mieux de vérifier la validité de l'analyse cinétique.

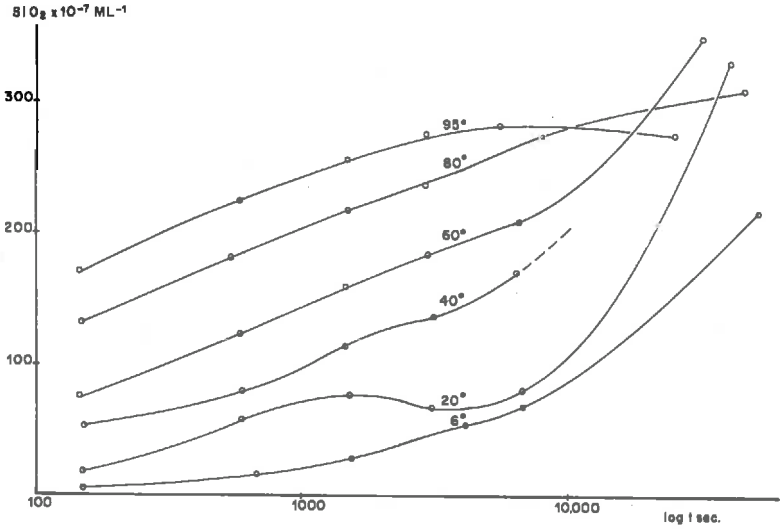


FIG. VIII.8 - Variation de la concentration en silice en fonction du temps de résidence à différentes températures

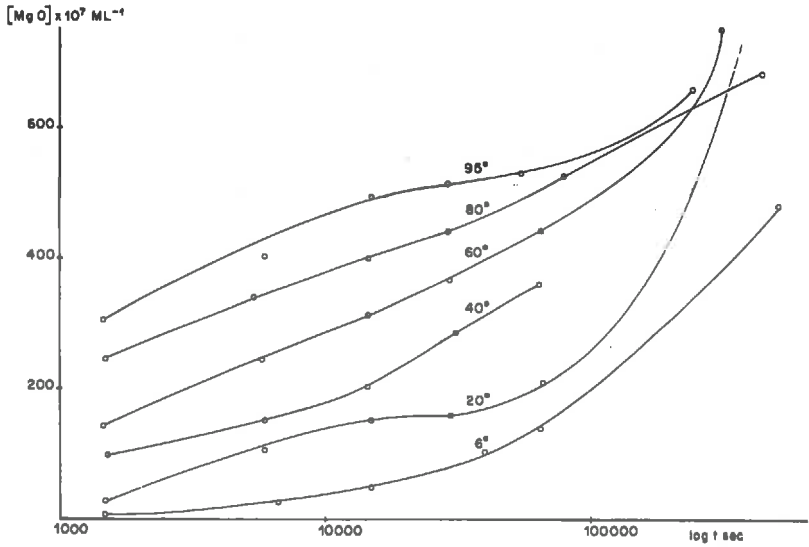


FIG. VIII.9 - Variation de la concentration en magnésium en fonction du temps de résidence à différentes températures

2) Etude de la solubilisation à diverses températures et établissement du diagramme de congruence

D'autres expériences ont donc été réalisées, successivement et dans les mêmes conditions, aux températures ci-après : 6 - 20 - 60 - 80 - 95°C, afin de couvrir tout le domaine où l'eau est à l'état liquide sous la pression ordinaire.

A cet effet, pour ce qui concerne le matériau, les contenus des différents réacteurs ont été mélangés à la fin de chaque expérience, traités aux ultra-sons afin de les débarrasser des quelques hydroxydes de fer apparus à la surface des cristaux, puis tamisés pour éliminer les particules inférieures à 200 μ . A partir de ce matériau rendu homogène, les réacteurs ont été regarnis. Ainsi au départ de chaque nouvel essai, le contenu de tous les réacteurs était identique et dans le même état d'évolution.

Les résultats de ces différents essais figurent au tableau VIII-8. Les courbes C f(t) correspondantes (Fig.VIII-8 et VIII-9) mettent en évidence les faits ci-après :

- Que l'on considère la variation de la concentration en silice ou en magnésium, les courbes obtenues sont très comparables à l'essai 40°C. On note cependant deux accidents ; l'un à 95°C, l'autre à 20°C. Ils se produisent lorsque les temps de contact sont importants ($\text{SiO}_2/\text{MgO} < 0,53$) et seront étudiés plus loin.

- Il apparaît une nette influence de la température sur la vitesse de la réaction. Cet effet permettra ultérieurement de contrôler les résultats de l'analyse cinétique.

- L'étude des rapports moléculaires fait apparaître une extension relative du stade de dissolution congruente ($\text{SiO}_2/\text{MgO} = 0,53$), lorsque la température augmente. En effet, si ce stade représente par exemple deux points à 6°C, il couvre prati-

TABLEAU VIII-8

Tableau général des résultats
Essai 95°C

Temps sec	146	583	1464	2881	5441	24.804
{SiO ₂ } x 10 ⁷ M/L	170	223	256	274	281	276
{MgO} x 10 ⁷ M/L	303	404	496	519	533	660
{SiO ₂ }/{MgO}	0,560	0,552	0,516	0,528	0,528	0,418

Essai 80°C

Temps sec	149	536	1464	2883	7970	45.468
{SiO ₂ } x 10 ⁷ M/L	131	180	216	236	275	310
{MgO} x 10 ⁷ M/L	244	340	399	442	528	685
{SiO ₂ }/{MgO}	0,537	0,529	0,541	0,534	0,521	0,453

Essai 60°C

Temps sec	144	572	1458	2956	6483	31.865
{SiO ₂ } x 10 ⁷ M/L	75	122	159	183	208	348
{MgO} x 10 ⁷ M/L	144	243	315	367	442	772
{SiO ₂ }/{MgO}	0,521	0,502	0,505	0,499	0,471	0,451

Essai 40°C

Temps sec	152	584	1433	3108	6289	-
{SiO ₂ } x 10 ⁷ M/L	52,3	80	114	137	170	-
{MgO} x 10 ⁷ M/L	99	152	206	287	360	-
{SiO ₂ } /{MgO}	0,528	0,526	0,553	0,477	0,472	-

Essai 20°C

Temps sec	147	587	1489	3004	6666	40.774
{SiO ₂ } x 10 ⁷ M/L	17,0	58	76	67	80	331
{MgO} x 10 ⁷ M/L	30,3	108	153	159	211	968
{SiO ₂ } /{MgO}	0,561	0,537	0,497	0,421	0,379	0,342

Essai 6°C

Temps sec	149	662	1508	4040	6636	51.610
{SiO ₂ } x 10 ⁷ M/L	4,99	15,6	26,8	54,3	67,9	216
{MgO} x 10 ⁷ M/L	7,69	25,6	49,6	103	139	484
{SiO ₂ } /{MgO}	0,649	0,609	0,540	0,527	0,488	0,446

quement toute la courbe expérimentale à 95°C. Ce dernier essai sera donc retenu lorsqu'on abordera l'étude cinétique de la dissolution de l'olivine.

- Aux températures les plus basses 20°C et 6°C, il est possible de noter un nouveau stade de la réaction qui n'était pas visible à 40°C. Il s'agit d'une légère désilicification ($\text{SiO}_2/\text{MgO} > 0,53$). Celle-ci se produit lorsque les temps de résidence sont faibles, c'est à dire au début de la réaction.

A ces basses températures, le stade de dissolution congruente est donc précédé d'un stade de désilicification et suivi par un stade de perte de magnésium.

x
x x

Un graphique facilite la synthèse de ces observations (fig.VIII-10). Dans ce graphique, les concentrations en magnésium (MgO) ont été multipliées par 0,532, en sorte que lorsque la dissolution est congruente les courbes correspondant à SiO_2 et MgO sont superposées.

La réalité du stade de congruence (Stade II) apparaît ainsi très nettement entre 0 et 100°C.

Quant aux stades de solubilisation incongruente, ils sont situés de part et d'autre de la congruence et constituent deux domaines dont l'analyse cinétique devrait permettre de préciser les limites et d'en entrevoir la nature.

C - CONCLUSION

Le résultat de cette étude qualitative est essentiellement de montrer par une dissolution expérimentale que l'altération d'un silicate n'obéit pas à un mécanisme particulier

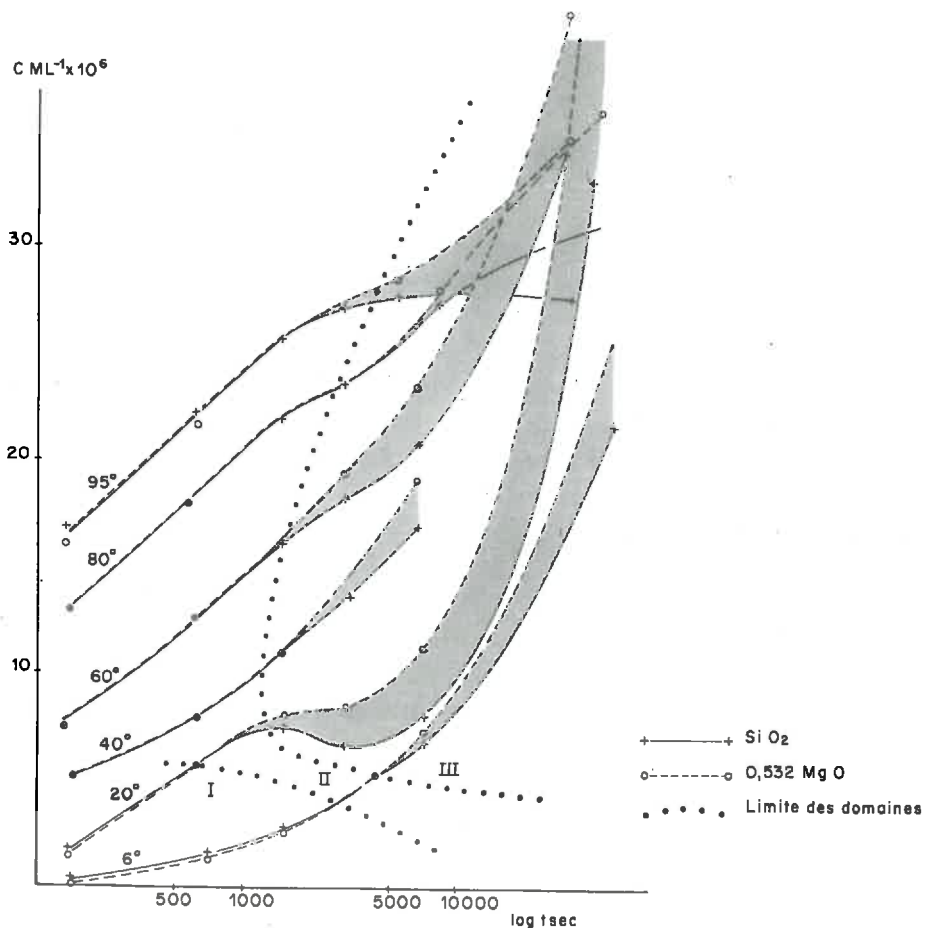


FIG. VIII.10 - Diagramme de congruence - Evolution de la stoechiométrie de la solution (II : stade de congruence)

comme on avait pu le penser jusqu'alors, mais reste identique à celle d'un sel simple. L'altération est d'abord une dissolution stricto sensu.

Cette dissolution se trouve encadrée vers les temps les plus courts par une réaction de désilicification encore mal expliquée, et vers les temps les plus longs par une réaction de

néoformation. Le schéma réactionnel que nous avons proposé pour remplacer les théories de la solubilisation incongruente des silicates se trouve donc vérifié. Nous en avons souligné les limites au début de ce travail et n'y reviendrons pas.

En revanche, ce chapitre met en évidence la complexité d'une étude de dissolution, à partir du moment où le composé n'est plus un corps pur ou bien dès que sa solubilisation met en jeu des réactions secondaires.

Il est certain qu'un tel résultat n'a été rendu possible que parce que la méthode d'étude (réacteur chimique) a permis de tenir compte des problèmes posés par l'état de la surface des cristaux et par l'existence de stades au cours de la réaction de solubilisation.

Nous allons maintenant étudier ce stade de dissolution d'un silicate d'un point de vue cinétique et voir s'il suit les mêmes lois que les sels simples, lois qui ont été développées au cours de la seconde partie de ce travail.

CHAPITRE IX - ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DISSOLUTION DE L'OLIVINE - CAS OÙ LA SOLUTION PRÉSENTE UNE COMPOSITION STOÉCHIOMÉTRIQUE

Ce chapitre comprendra essentiellement deux parties : la première sera consacrée à l'analyse cinétique au sens strict du terme ; quant à la seconde, elle portera essentiellement sur la détermination des constantes caractéristiques de la dissolution de l'olivine.

A - ANALYSE CINÉTIQUE PROPREMENT DITE

1) Analyse des résultats de l'essai réalisé à 95°C

Avant d'entreprendre une telle analyse, nous envisageons l'aspect théorique d'une cinétique décrivant une dissolution avec hydrolyse totale de l'un des ions du fait que celle-ci pose un problème nouveau.

Nous avons vu que l'ordre apparent d'une réaction de surface semble dépendre de la stœchiométrie du composé. Il est en effet de 2 pour Sr SO_4 et de 3 pour Mg F_2 . Si cette règle est générale et dépasse le cas des sels simples, il devrait alors être de 3 pour l'olivine $\text{Mg}_2 \text{SiO}_4$. De ce fait, l'équation de vitesse III-24 devrait s'écrire : (x)

$$\frac{dC}{dt} = K_s (C_o - C)^3 \quad (\text{IX-1})$$

La relation entre ordre et stœchiométrie nous a suggéré d'écrire cette équation sous une forme développée. Nous avons dû pour cela faire l'hypothèse que seules les concentrations en ions présents réellement dans la structure du minéral, soit SiO_4^{4-} et Mg^{2+} , contrôlent la dissolution.

$$\frac{dC}{dt} = K \left(\{C_{\text{SiO}_4^{4-}}\}_o - \{C_{\text{SiO}_4^{4-}}\} \right) \left(\{C_{\text{Mg}^{2+}}\}_o - \{C_{\text{Mg}^{2+}}\} \right) \left(\{C_{\text{Mg}^{2+}}\}_o - \{C_{\text{Mg}^{2+}}\} \right) \quad (\text{IX-2})$$

(x) Un tel développement a été proposé par DAVIES et JONES (1955) pour la cristallisation des sels

Si l'on considère maintenant que l'ion orthosilicique SiO_4^{4-} est totalement hydrolysé aux pH de nos essais (pH 5,7 à 6), puisque sa première constante d'ionisation est déjà de 10^{-9} et la seconde de 10^{-12} . La concentration en ions SiO_4^{4-} sera très petite devant la concentration en Mg^{2+} . La variation de cette concentration au cours de la dissolution sera elle aussi négligeable, en sorte que l'équation (IX-2) pourrait s'écrire :

$$\frac{dC}{dt} = K (C_{\text{SiO}_4^{4-}} - \epsilon) (C_{\text{Mg}^{2+}} - C_{\text{Mg}^{2+}})^2 \quad (\text{IX-3})$$

La première parenthèse pouvant être considérée comme constante, l'égalité devient :

$$\frac{dC}{dt} \approx K' (C_{\text{Mg}^{2+}} - C_{\text{Mg}^{2+}})^2 \quad (\text{IX-4})$$

$$\text{avec } K' = K (C_{\text{SiO}_4^{4-}})$$

Selon notre hypothèse, il y aurait donc dégénérescence de l'ordre, qui deviendrait égal à 2. Or, avec un ordre de 2, le comportement de l'olivine devrait être comparable à celui de Sr SO_4 étudié précédemment, nécessiter la même méthode d'analyse et conduire ainsi aisément à la connaissance de la solubilité cinétique. Ce dernier point est fondamental pour la suite de notre étude.

Pour procéder à la vérification expérimentale de cette hypothèse, nous avons utilisé indifféremment les concentrations totales en SiO_2 et en MgO , car du fait de la congruence du passage en solution, ces deux éléments restent dans un rapport moléculaire constant qui est, rappelons-le, $\text{SiO}_2 = 0,532 \text{ MgO}$. La variation de concentration totale de la silice fournira donc la même information que celle du magnésium. Les valeurs de C/t , calculées pour SiO_2 et MgO à partir des données du tableau VIII-8 ont été reportées au tableau IX-1. Elles ont permis de construire les fig. IX-1 et IX-2. Si on considère d'abord la silice, il

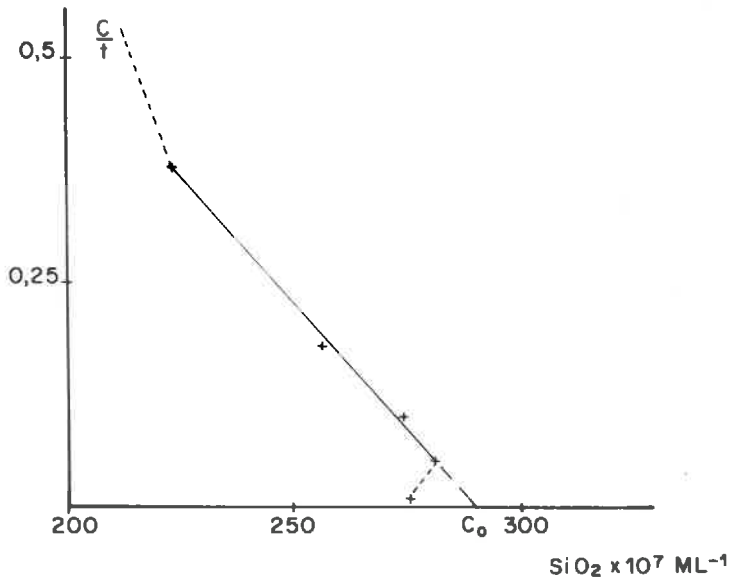


FIG. IX.1 - Diagramme C/f f (C) pour SiO_2 correspondant à l'altération de l'olivine à 95°C.

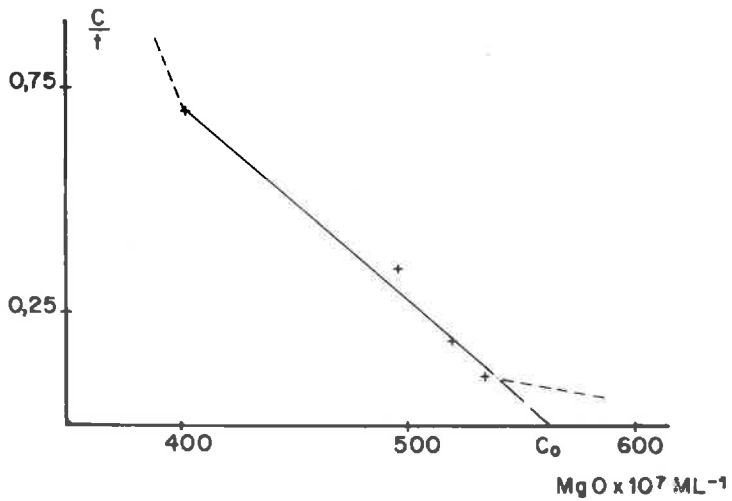


FIG. IX.2 - Diagramme C/f f (C) pour MgO correspondant à l'altération de l'olivine à 95°C.

TABLEAU IX-1 - Valeur de $C/t \text{ SiO}_2 \cdot 10^{-7} \text{ ML}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

Temps moyen sec °C	146	586	1464	2929	5858	35.147
95	1,160	0,380	0,180	0,100	0,050	0,001
80	0,880	0,340	0,150	0,082	0,035	0,007
60	0,520	0,210	0,110	0,060	0,030	0,011
40	0,344	0,137	0,080	0,044	0,027	-
20	0,116	0,099	0,051	0,022	0,012	0,008
6	0,034	0,024	0,018	0,013	0,010	0,004

Valeur de $C/t - \text{MgO} \cdot 10^{-7} \text{ ML}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

Temps moyen sec °C	146	586	1464	2929	5858	35.147
95	2,07	0,693	0,339	0,180	0,098	0,027
80	1,64	0,634	0,273	0,153	0,066	0,015
60	1,00	0,426	0,216	0,124	0,068	0,024
40	0,65	0,261	0,144	0,092	0,057	-
20	0,116	0,184	0,103	0,053	0,032	0,024
6	0,052	0,039	0,033	0,025	0,021	0,009

apparaît que quatre points consécutifs sur les six points expérimentaux sont exactement alignés (fig. IX-1). Le même graphique établi pour le magnésium offre un alignement identique. Toutefois cet alignement est moins précis en raison du fait que les erreurs de mesure sont plus élevées lors du dosage de cet élément (fig. IX-2).

Il ressort donc de ces deux graphiques que, pour la portion linéaire, le passage en solution de l'olivine suit la relation :

$$\frac{dC}{dt} = SK_s (C_0 - C)^2 \quad (\text{III-22})$$

Si on remarque ensuite que pour les quatre points considérés, la dissolution est congruente, il est alors possible de rapprocher cette relation de l'expression (IX-4) et de penser que la dissolution de l'olivine se fait avec dégénérescence de l'ordre apparent. Au demeurant, pour conclure à la validité de notre hypothèse, il est nécessaire de compléter l'étude expérimentale ce qui sera fait plus loin.

2) Extension de l'analyse aux autres courbes expérimentales

Les concentrations en silice obtenues à chaque température ont été reportées sur la figure IX-3. Afin de mieux illustrer notre analyse, nous avons utilisé une double figuration : les points de dissolution congruente sont reliés par un trait continu, tandis que les points de dissolution incongruente sont rattachés par un trait discontinu.

Ce graphique fait apparaître que les traits continus sont alignés dans un système de coordonnées C/t f (C) et que le faisceau de droites ainsi obtenu est cohérent.

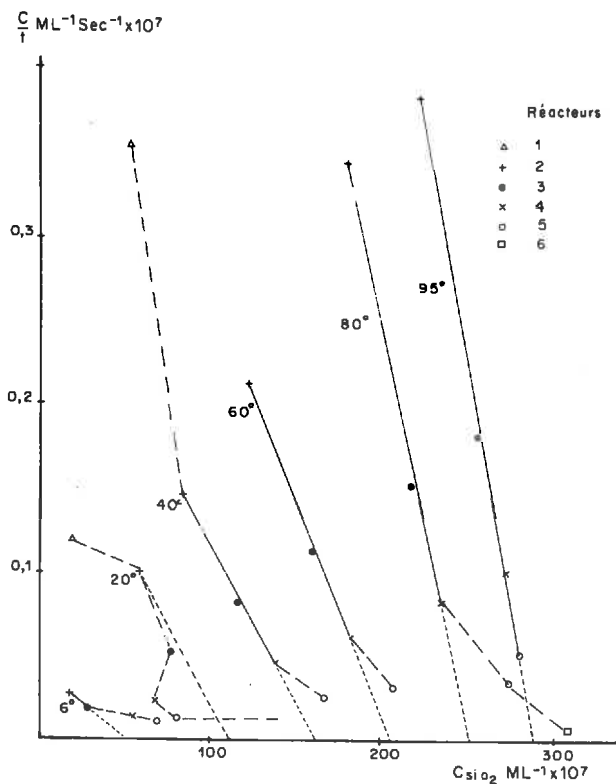


FIG. IX.3 - Diagramme général $(C_{\text{SiO}_2}/t) f(C_{\text{SiO}_2})$

Il y a donc accord entre l'analyse cinétique et la caractérisation stœchiométrique à toutes les températures, en sorte que la dissolution vraie d'un silicate existe effectivement. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

3) Confirmation expérimentale de la dégénérescence de l'ordre n

La dégénérescence de l'ordre n de la réaction de dissolution ne peut être attribuée qu'à la faible dissociation de SiO_2 . Afin de vérifier ce point, l'altération de l'olivine, effectuée à 40°C avec de l'eau pure a été poursuivie en remplaçant l'eau par une solution de silice à $292 \cdot 10^{-7} \text{M/l}$ (1,754 mg/l de SiO_2).

En effet, si la concentration en silice a une action sur la dissolution, la vitesse de la réaction devrait se trouver réduite.

Les résultats de l'essai figurent dans le tableau IX-2 où sont précisés les éléments suivants :

- Débits ou flux,
- Temps de résidence calculés,
- Concentrations en SiO_2 et MgO obtenues avec l'eau pure (essai 40°C),
- Concentration en SiO_2 totale obtenue lors de l'attaque par l'eau chargée en silice,
- Quantité de silice libérée (SiO_2 totale - $292 \cdot 10^{-7} \text{M/l}$),
- Quantité de MgO libéré,
- Rapports des quantités de silice et de magnésium libérées au cours des deux essais.

Dans le tableau IX-3 figurent les rapports de congruence (SiO_2/MgO) de l'essai "eau pure" et de l'essai "eau chargée en silice".

Un examen des tableaux met en évidence les points ci-après :

- La présence de silice dans l'eau d'altération ne freine pas la libération de cet élément comme cela devrait être le cas si la silice avait une action directe sur la cinétique ; elle s'accompagne plutôt d'une accélération de la réaction, puisque la quantité de silice libérée est accrue de 20 p.100 par rapport à ce que donne l'eau pure ; la silice a donc une action indirecte sur la réaction.

- D'un autre côté, la présence de silice dans l'eau d'altération entraîne une augmentation de la concentration en magnésium, les quantités présentes dans l'essai "eau chargée en silice" et dans l'essai "eau pure" étant dans le rapport de

TABLEAU IX-2

Comparaison des altérations par de l'eau pure et par une solution de silice
 $\{SiO_2\} = 292 \cdot 10^{-7} M/l$ à 40°C)

Débits (cm ³ /h)		231,2	60,16	24,53	11,332	5,589	242,6 (essai bis)
Temps de contact (secondes)		152	584	1433	3108	6289	145
SiO ₂ 10 ⁻⁷ M/l	Concentration totale	356	391	394	404	418	-
	SiO ₂ libéré	63,7	99	102	112	126	-
	Essai eau pure	52,3	80	114	137	170	50,6
$\frac{SiO_2 \text{ libéré}}{SiO_2 \text{ (eau pure)}}$		1,22	1,24	0,89	0,82	0,74	-
MgO 10 ⁻⁷ M/l	MgO libéré	131	216	215	252	312	-
	Essai eau pure	99	152	206	287	360	91,5
$\frac{MgO \text{ libéré}}{MgO \text{ eau pure}}$		1,32	1,42	1,04	0,88	0,87	-

1 à 1,3 environ. Nous tenterons d'expliquer ce fait au cours du chapitre X.

- Notons enfin que le rapport SiO_2 libéré/MgO libéré est toujours inférieur à 0,532, ce qui traduit un excès de magnésium en solution par rapport à la silice libérée. Nous en verrons aussi l'explication plus loin.

4) Conséquences

Nous avons fait au départ deux hypothèses :

a) La première était que en raison de son hydrolyse totale, la silice est sans effet direct sur la cinétique de la dissolution. Les résultats qui viennent d'être présentés confirment ce fait.

b) La seconde concerne l'ordre apparent de cette cinétique qui devrait être 3 ; or il est de 2 en raison de l'hydrolyse. L'analyse cinétique des stades de dissolution pure vérifie cela, quelle que soit la température considérée. Il y a donc bien eu dégénérescence de l'ordre apparent.

La formulation cinétique développée que nous avons proposée a donc un sens (équation IX-2), ce qui conduit à faire ressortir les deux remarques suivantes :

- La fonction cinétique représente la dissolution stricto-sensu, c'est à dire une dissolution stœchiométrique. L'olivine se dissout donc dans l'eau comme le ferait un sel simple, présentant toujours lors de la dissolution une surface de composition globale stœchiométrique et qui a donc la même composition chimique que le coeur du cristal. (clichés VIII-4 et 5)

L'expérience de dissolution de l'olivine apporte donc une confirmation cinétique des observations de LAGACHE (1976), PETROVIC et al (1976), BERNER et al (1977), GRANDSTAFF (1978)

TABLEAU IX-3

Altération de l'olivine par de l'eau pure et par une solution de silice - Comparaison des rapports moléculaires (θ : 40°)

Temps de contact (secondes)	152	584	1433	3108	6289	145 (essai bis)
SiO ₂ /MgO (cas eau pure)	0,528	0,526	0,553	0,477	0,472	0,553
SiO ₂ /MgO (cas solution) à 292 10 ⁻⁷ M/l SiO ₂	0,486	0,458	0,474	0,444	0,404	-

Les théories expliquant la solubilisation incongruente des minéraux silicatés, par diffusion de protons dans le réseau cristallin, sont applicables dans des conditions particulières (minéraux phylliteux par exemple) qu'il faudra mieux délimiter à l'avenir. C'est un problème de structure des minéraux et non de mécanisme de mise en solution.

- Le développement d'une réaction secondaire, en l'occurrence une hydrolyse totale, a perturbé la composition ionique de la solution au contact du minéral qui se dissolvait. Au demeurant, nous pensons pouvoir affirmer en nous appuyant à la fois sur les résultats de l'analyse cinétique et sur la caractérisation stoéchiométrique de la solution que la nature de la réaction de surface n'en a pas été affectée. Ce résultat est fondamental pour la suite de notre analyse.

En définitive, au cours du stade de dissolution con-

gruente, nous avons donc appréhendé la dissolution vraie de l'olivine.

B - DETERMINATION DES CONSTANTES CARACTERISTIQUES DE LA DISSOLUTION DE L'OLIVINE

Il s'agit essentiellement de l'évaluation de la solubilité cinétique, de la constante de vitesse et de l'énergie d'activation.

1) Solubilité cinétique de l'olivine

Si l'on extrapole la droite C/t f (C) jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses, comme nous l'avons fait pour $Sr SO_4$, nous devons obtenir la solubilité cinétique de l'olivine ; cela correspond, rappelons-le encore une fois, à la solubilité du minéral en conditions d'hydrolyse totale.

Une telle extrapolation est figurée par des pointillés sur la figure IX-3. Les valeurs de C₀ ainsi déterminées pour chaque température sont reportées au tableau IX-4.

TABLEAU IX-4

Solubilités cinétiques de l'olivine
entre 6 et 95°C

Température °C	6	20	40	60	80	95
C ₀ extra- polée 10 ⁻⁷ M/L	50	113	160	208	253	290

La figure IX-4, sur laquelle a été représentée la variation de la solubilité calculée en fonction de la température, fait apparaître qu'entre 20 et 95°C cette variation est pratiquement linéaire. L'équation qui représente cette

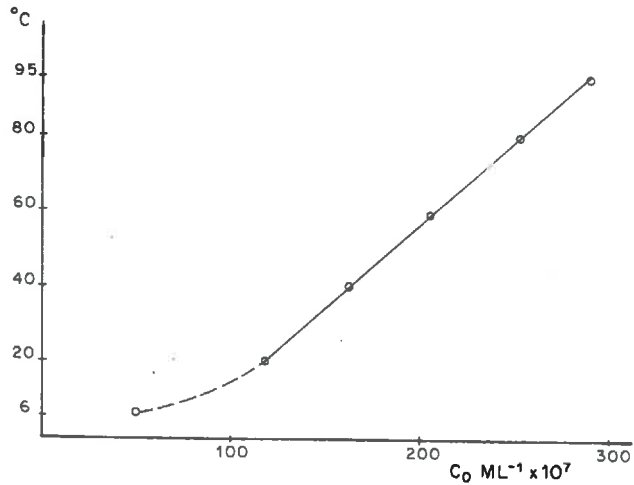


FIG. IX.4 - Variation de la solubilité cinétique de l'olivine en fonction de la température

variation est :

$$C_0 = 2,34 \cdot 10^{-7} \theta + 66 \cdot 10^{-7} \quad (\text{IX-4})$$

Une telle équation permet de calculer la solubilité du minéral à toute température et en particulier de donner la valeur standard à 25°C, qui est égale à :

$$125 \cdot 10^{-7} \text{ M/L} \quad \text{soit} \quad 1,76 \text{ mg/l}$$

Il peut enfin être intéressant de situer la solubilité de l'olivine par rapport à celle d'autres sels très peu solubles.

La solubilité massique (1,76 mg/l) à 25°C apparaît donc très comparable à celle de Ag Cl (0,89 mg/l à 10°C) ou de BaSO₄ (2,2 mg/l à 18°C). Ce n'est donc pas une valeur particulièrement faible ; elle est par exemple plus élevée que celle de

nombreux sulfures ou carbonates naturels. Une telle constatation doit donc être présente à l'esprit chaque fois que l'on sera amené à envisager l'altération de ce minéral dans le milieu naturel.

2) Calcul de la constante de vitesse K_s

Dans le système de variables (C/t, C) (cf. p 92), la pente de la droite de dissolution est $-SK_s C_0$ ou S est la surface de dissolution, soit 3.600 cm² et C_0 la solubilité que nous venons de déterminer. Les pentes des droites C/t f (C) ont donc été calculées et rapportées au tableau IX-5 et les valeurs de K_s en ont été déduites.

En raison du petit nombre de points utilisés, ces valeurs manquent quelque peu de précision, ce qui est gênant pour le calcul de l'énergie d'activation de la réaction.

En conditions de dissolution congruente, la concentration obtenue au bout d'un temps de réaction t doit varier comme la solubilité en fonction de la température.

Si nous rappelons alors que pour un réacteur donné, le temps de réaction ou temps de résidence est fixé une fois pour toutes et qu'il est donc constant, toutes choses égales par ailleurs, la concentration à la sortie du réacteur ne dépendra plus que de cette température. Si nous sommes en dissolution congruente, nous pourrions alors calculer l'énergie d'activation de la réaction de dissolution. Une telle situation est réalisée avec le réacteur II.

L'énergie d'activation calculée dans ce cas à partir de la pente de la droite $\ln \{SiO_2\} f (1/T)$ (fig. IX-5) a pour valeur :

$$E_A = 3.5 \text{ K}_{cal}/\text{Mole}$$

TABLEAU IX-5

Constantes de vitesse calculées
entre 20 et 95°C

Températures °C	95	80	60	40	20
S C. $K_S \times 10^3$	5,60	4,69	2,48	1,63	1,67
$K_S \times 10^2$	5,36	5,18	3,35	2,78	4,10

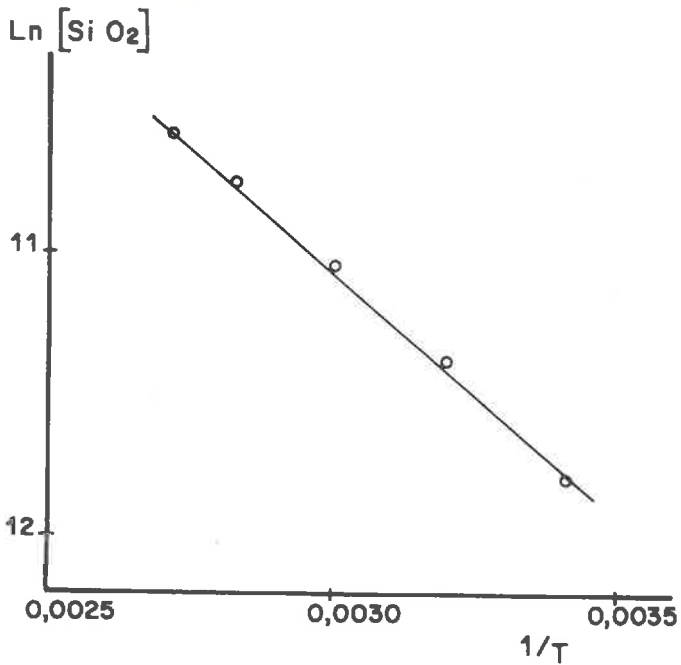


FIG. IX.5 - Evaluation de l'énergie d'activation de la dissolution de l'olivine (réacteur 3).

3) Synthèse des données obtenues sur la dissolution hydrolytique de l'olivine

A l'issue de cette étude, il devient possible de donner pour l'olivine, et comme cela a d'ailleurs été fait pour SrSO_4 , les valeurs des paramètres qui fixent la dissolution, soit C_o , K_S et E_A . De telles valeurs ont été rassemblées dans le tableau IX-6. Elles constituent le second élément de ce que devrait être une caractérisation générale des composés minéraux.

TABLEAU IX-6

Récapitulation des constantes caractéristiques de la dissolution de l'olivine

Température °C	95	80	60	40	20	6
Ordre apparent	← n = 2 →					
$C_o \times 10^7 \text{M/l}$	290	253	208	160	113	50
$K_S \times 10^2$	5,36	5,18	3,35	2,78	4,10	-
E_A	← 3,5 K_{cal} →					

Partant de ces données de base, il est tout à fait aisé de suivre à l'aide de la simulation la dissolution de l'olivine entre $t = 0$ et $t = \infty$, c'est à dire dans tout le domaine considéré. On obtient ainsi les courbes de concentration reproduites sur la figure IX-6, qui correspond par ailleurs au diagramme de congruence de l'olivine.

C'est ainsi que l'on arrive finalement à pouvoir situer la part qui revient effectivement à l'"effet dissolution" par

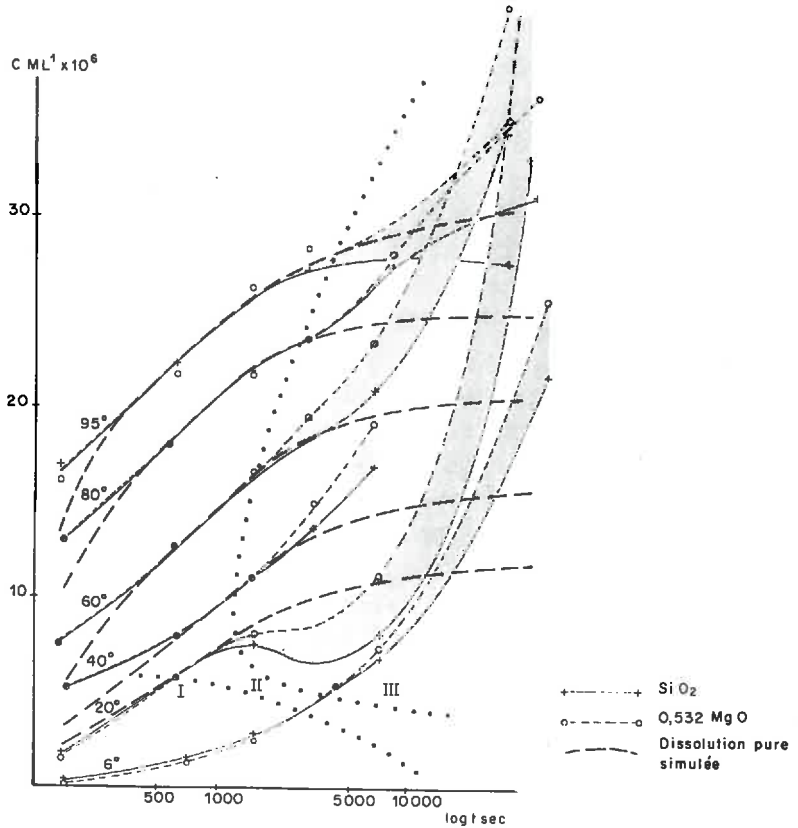


FIG. IX.6 - Superposition des courbes de dissolution calculées au diagramme stoechiométrique.

rapport aux autres réactions qui accompagnent la mise en solution.

Ceci étant, il peut être intéressant de faire encore une remarque : la courbe obtenue à 80°C présente, pour un temps de réaction de 50 à 100 minutes, une inflexion qui fut longtemps pour nous une anomalie (cf. figure VIII-10). La superposition ainsi réalisée montre que l'inflexion est bien due à l'amorce du palier de la courbe de dissolution et non à une donnée expérimentale défectueuse. Notre analyse cinétique pourrait donc trouver là, si nécessaire, une dernière confirmation.

CHAPITRE X - ANALYSE DES PHASES DE LA RÉACTION EN L'ABSENCE DE STOÉCHIOMÉTRIE

DÉVELOPPEMENT DE L'ÉQUATION CINÉTIQUE

La notion de dissolution pure est attachée à celle de congruence et toute notre approche a reposé jusqu'alors sur cette relation.

Nous allons considérer maintenant le cas où la stoéchiométrie de la solution n'est plus maintenue et examiner l'intérêt que présentent une telle situation du point de vue de la recherche effectuée ici. Comme cela a été dit au cours du chapitre I, le défaut de stoéchiométrie peut avoir plusieurs origines, notamment le développement d'une autre réaction qu'une dissolution ou encore l'effet de réactions secondaires. Le problème qui va se poser ici est donc d'abord un problème d'identification. Dans ce but, nous allons tenter de montrer, à l'aide de l'exemple de l'altération de l'olivine, comment la comparaison de la courbe expérimentale à la courbe de dissolution pure calculée, conduit à faire apparaître plusieurs sortes de déviations et comment à partir de là, on peut tenter d'en déterminer les causes.

Cela nous amènera à montrer en premier lieu que l'interaction entre un solide et un solvant pur ne se présente pas nécessairement comme une dissolution. Ensuite, en se référant aux diverses réactions secondaires, nous tenterons de retrouver sous jacente la réaction de dissolution non plus telle qu'elle devrait se produire (ce qui est donné par la courbe simulée), mais telle qu'elle se produit réellement ; nous verrons alors l'intérêt de ce type d'analyse sur le plan de la cinétique.

Touchant ainsi aux frontières de la dissolution et après avoir précisé ses lois, nous pourrions étendre véritablement à tous les composés la généralisation effectuée pour les sels simples au cours du chapitre VII.

A - EXAMEN DES DEFAUTS DE STOECHIMETRIE CONSTATES AU COURS DE L'ALTERATION D'UNE OLIVINE ; LEURS CAUSES EVENTUELLES

L'analyse chimique de la solution d'altération de l'olivine a révélé deux défauts dans la stoechiométrie : l'un dû à un excédent de silice, l'autre résultant d'un excédent de magnésium. Le premier précède la dissolution pure de ce minéral, le second la suit (fig. VIII-10 p.173).

Or, l'analyse cinétique a confirmé que l'un et l'autre des deux cas sont de nature bien différente de la simple dissolution. Il faut donc commencer par envisager plus spécialement ce point.

1) Stade précédant la dissolution (stade I - fig.VIII-10)

Le passage d'un excès de silice en solution trait propre à ce stade, a déjà été constaté dans l'altération des silicates magnésiens et eux seuls - PEDRO et BITAR (1966), DELMAS (1977), il se produit toujours lorsque la solution est diluée et reste dans tous les cas très discret.

Un tel effet entraîne la formation à la surface du minéral qui s'altère, d'un résidu plus riche en magnésium que le minéral de départ (cf. PEDRO et BITAR, 1966).

Pour l'instant, ce résidu n'a pas pu être obtenue en quantité suffisante pour être identifié par voie directe. On est donc réduit à des hypothèses quant à sa nature véritable.

Cependant, notre essai apporte deux éléments nouveaux :

- La réaction se produit en milieu très dilué, dont très en-dessous de la solubilité de la brucite (10 mg/l), de sorte que l'on ne peut pas envisager qu'elle corresponde à une réaction secondaire de la dissolution. Il s'agit donc plutôt d'une réaction concurrente.

- La cinétique confirme ce point de vue. En effet, les points expérimentaux relatifs à cette désilicification (stade I de la figure VIII-10) se situent en dehors de la droite qui représente la dissolution. La réaction mise en oeuvre serait en conséquence différente de la dissolution pure.

En effet, on peut penser que le défaut de congruence dans un milieu aussi dilué ne peut résulter que d'un réarrangement de la surface cristalline à partir de l'excédent de magnésium et non d'une précipitation de brucite qui serait consécutive à une dissolution.

Ce résultat confirme qu'il peut exister, à côté de la dissolution, d'autres réactions qui se manifestent tout particulièrement dès que le composé qui se dissout est très peu soluble (cf. p.15).

Notons enfin que contrairement aux hypothèses actuelles sur l'altération, nous n'avons pas observé d'échange entre les protons de l'eau et le magnésium de l'olivine alors même que le pH de l'eau utilisée était voisin de 5,7.

2) Stade suivant la dissolution - Etude des causes de l'excédent de magnésium en solution

Le second défaut de stœchiométrie est dû à un excédent de magnésium en solution. C'est le stade III de la figure VIII-10.

Pour analyser ce stade, on peut se référer maintenant à la figure X-1, sur laquelle la courbe de dissolution calculée à été superposée au diagramme stœchiométrique de l'essai 20°C. L'examen de ce graphique montre immédiatement que le phénomène semble pouvoir être subdivisé en deux parties :

- Un segment où la concentration en silice chute nette-

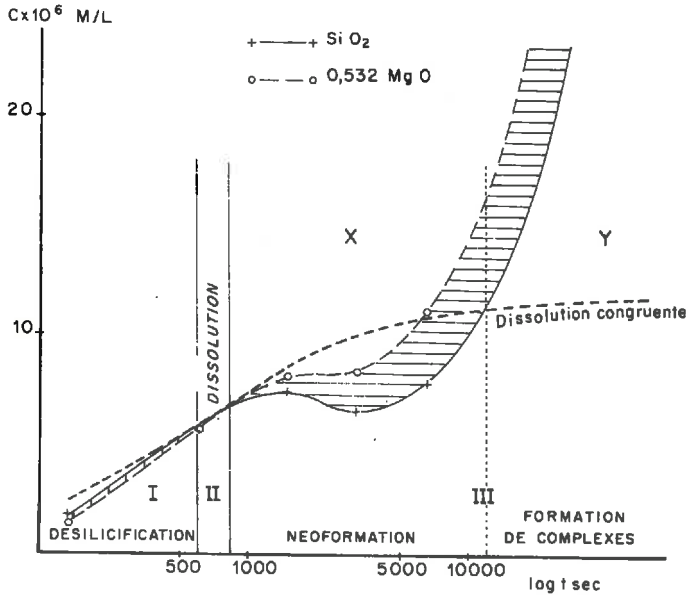


FIG. X.1 - Conséquences de la superposition des courbes expérimentales et de la courbe simulée correspondant à la dissolution congruente tracée dans tout le domaine étudié - Essai 20°C -

ment en sorte qu'elle se situe en-dessous de la courbe de dissolution ; puis elle croît à nouveau tout en restant inférieure à celle correspondant à la dissolution stade X.

- Ultérieurement, la courbe expérimentale recoupe la courbe de dissolution simulée avant de la dépasser très nettement. A partir de là, il y a toujours sursaturation par rapport à la solubilité cinétique (stade Y).

Un effet semblable s'observe d'ailleurs avec le magnésium. Nous allons tenter de montrer que ces deux stades correspondent à des réactions distinctes et que celles-ci se présentent effectivement comme des réactions secondaires.

a) Analyse du stade "X" - Détection d'une néoformation

Il est clair que la diminution de concentration en silice et en magnésium ne peut s'expliquer que par la mise en

oeuvre d'une réaction de néoformation. La rapidité du phénomène, sa durée limitée, le fait qu'il touche les deux éléments à la fois confortent cette hypothèse. On peut ajouter d'autre part, que la précipitation d'un silicate magnésien doit laisser un excédent de magnésium en solution puisqu'il ne semble pas exister de silicate magnésien plus riche en magnésium que l'olivine, or c'est effectivement le cas ici.

Pour appuyer cette hypothèse de néoformation, nous disposons d'ailleurs d'un essai complémentaire effectué dans le cadre de l'essai 40°C.

En effet, au cours du chapitre VIII, il a été fait état d'une expérience réalisée avec une solution de silice à $292 \cdot 10^{-7}$ M/L à la place de l'eau pure. La première conséquence de l'apport de silice était une augmentation imprévue de la dissolution de l'olivine. Il reste à examiner ce que devient la néoformation et à voir si, conformément aux lois de la chimie, elle s'est produite plus tôt.

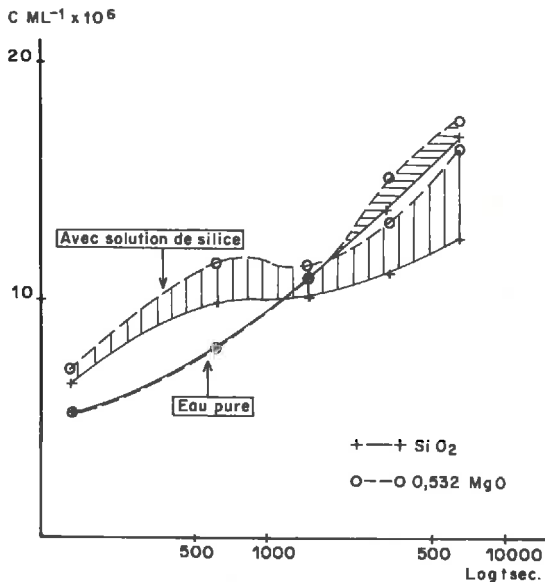


FIG. X.2 - Incidence de l'apport de silice en solution sur l'avancement de la néoformation. (Essai 40°C).

A cet effet, les diagrammes stoéchiométriques de l'essai eau pure et de même essai réalisé en remplaçant l'eau pure, par une solution de silice ont été reportés sur la même figure (fig. X-2). Bien évidemment, dans le second cas, la quantité de silice apportée en solution a été déduite, afin de ne faire apparaître que ce qui a trait effectivement à la solubilisation de l'olivine.

Or, une telle juxtaposition oppose l'essai eau pure dans lequel les concentrations en silice et en magnésium augmentent régulièrement à l'essai "eau + silice" où leur variation apparaît faible.

D'autre part, tandis que dans le cas de l'eau pure, l'excédent de magnésium en solution, qui est un indice de néoformation, se manifeste au bout d'un temps de résidence de 3102 secondes, il apparaît au bout d'un délai inférieur à 152 secondes avec une solution contenant $292 \cdot 10^{-7}$ M/L de silice. Ainsi, en présence de silice, le produit de solubilité de la néoformation a été atteint pour une concentration en magnésium beaucoup plus faible.

En définitive, il est possible de conclure qu'il se produit effectivement au cours de ce stade une néoformation dont le caractère de réaction secondaire est indiscutable, puisque celle-ci peut même se développer à partir de la silice en solution.

b) Analyse du stade "Y" - Mise en évidence d'une formation de complexes

L'apparition d'une néoformation (stade X de la figure X-1) est suivie par une augmentation notable de la concentration ; mais le point essentiel se trouve dans le fait que cette concentration dépasse la solubilité cinétique de l'olivine. Or, la seule raison suffisamment plausible pour expliquer ce fait semble découler de la formation de complexes silico-magnésiens (composés peu ionisés en solution).

Pour tenter de confirmer cette hypothèse, nous disposons de deux éléments :

- L'effet sur le phénomène d'une variation de température
- L'effet d'un apport de silice

α) Réaction du phénomène à une variation de température

On peut constater, en se reportant à la figure VIII-10, p. 173, que la concentration de la solution d'altération augmentant, toutes les courbes convergent vers une même zone, quelle que soit la température à laquelle s'effectue la réaction (au lieu de rester grosso-modo parallèles). Cet état de chose qui est caractéristique par exemple du stade III-Y, suggère avant tout que l'énergie d'activation apparente de la réaction qui provoque cette convergence est nulle, ce qui va de pair avec la mise en oeuvre de liaison de type covalent.

Nous avons ainsi de bonnes raisons de penser qu'il y a là une présomption assez marquée sur le plan de la formation de complexes en solution.

β) Comportement du phénomène vis à vis d'un apport de silice

En revenant à la figure X-2, il apparaît que l'utilisation d'une solution de silice à la place d'eau pure a entraîné une intensification de la dissolution de l'olivine. Or si l'on suppose que cette silice est restée libre en solution, on devrait se trouver par suite de l'effet d'ion commun en présence d'un ralentissement de la dissolution, c'est à dire devant un effet inverse à l'effet observé.

Du fait de ce résultat il faut donc nécessairement considérer que la silice introduite est masquée sous forme de complexe ; ce complexe ne peut être que silico-magnésien. Certes, ce genre d'argument ne constitue pas en lui-même une

preuve, mais il s'ajoute aux deux fortes présomptions accumulées jusqu'ici, à savoir :

- le dépassement de la solubilité de l'olivine,
- l'absence d'effet de la température.

Naturellement, nous savons très peu de choses sur les complexes silico-magnésiens et cela nécessiterait une étude dépassant le cadre de ce travail. Signalons cependant que JOFFE, KARDOS et MATTSON (1935) d'un côté et surtout SIFFERT (1962) ont déjà proposé des formules pour ces complexes ; malheureusement celles-ci n'ont pu encore être vérifiées.

B - INCIDENCE DE LA MISE EN OEUVRE DES REACTIONS SECONDAIRES SUR LA VITESSE DE LA DISSOLUTION

Nous allons tenter maintenant d'approfondir la signification exacte de la vitesse de dissolution en nous appuyant sur les deux réactions secondaires mise en évidence ci-dessus, à savoir la néoformation et la formation de complexes.

1) Cas de la néoformation

Les travaux de SIFFERT (1962) et de HENIN (1953) entre autres, ont montré que la genèse des silicates magnésiens pouvait s'effectuer à partir d'éléments en solution ; opinion qui est d'ailleurs confirmée par les différents résultats de ce travail. Pour employer une image, la néoformation joue donc essentiellement le rôle d'une "pompe" appauvrissant la solution en silice et en magnésium. Elle va ainsi de pair avec une chute de la concentration ce qui apparaît nettement au cours du stade X (fig. X-1).

Si on admet alors, comme cela a été établi, que le mécanisme de la réaction de surface dans la dissolution n'est pas affecté par cette réaction secondaire, il devient possible de faire les deux remarques suivantes :

- C'est la même concentration en magnésium qui contrôle, et la néoformation, et la vitesse de la dissolution que nous cherchons à atteindre. Si l'on se réfère donc à l'équation :

$$\frac{dC}{dt} = K' \{(C_{Mg})_0 - (C_{Mg})\}^2 \quad (IX-4)$$

Cette vitesse peut être déterminée à chaque instant.

- D'autre part, l'incorporation de magnésium dans la néoformation entraîne la diminution de (C_{Mg}) . Il en résulte, d'après l'équation cinétique ci-dessus, que cela entraîne automatiquement une reprise de la dissolution. Mais il faut signaler en outre que, quelle que soit la diminution de (C_{Mg}) , la vitesse de la dissolution ne pourra en aucun cas dépasser un maximum qui s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} = K' (C_{Mg})_0^2 \quad (X-1)$$

et qui n'est autre que la vitesse initiale de la dissolution.

2) Cas de la formation de complexes

Lorsqu'on envisage le problème de la formation de complexes, l'analyse devient plus délicate. En effet, une partie du magnésium présent en solution se trouve être complexé c'est à dire présent en solution sous une forme combinée et ne contrôle pas, de ce fait, la vitesse de la dissolution. Or, dans l'état actuel des choses, nous n'avons pas la possibilité de distinguer l'un de l'autre ; aussi, la vitesse instantanée du passage en solution ne peut plus dans ce cas être déterminée. Il faut noter cependant que le même raisonnement que celui utilisé pour la néogénèse conduit à conclure que, quelle que soit la concentration résiduelle de magnésium libre dans la solution, la vitesse de dissolution ne peut guère dépasser un maximum qui correspond aussi à la vitesse initiale de la

réaction, soit (X-1) :

$$\frac{dC}{dt} = K' (C_{Mg})_0^2$$

°
° °

En résumé, nous venons d'envisager trois cas de réactions secondaires, c'est à dire :

- La néoformation
 - La formation de complexe
- et rappelons-le
- L'hydrolyse totale de l'acide silicique.

Ainsi, il apparaît nettement à l'analyse que dans ces trois cas, c'est par dissolution que s'effectue le passage de l'état solide à l'état dissous. Bien évidemment, à chaque instant, la vitesse de ce passage dépend du système dissolution-réaction secondaire considéré ; la variation de la concentration de la solution en fonction du temps de réaction, qui est l'intégrale des vitesses instantanées, aussi.

Or, nous avons pu montrer que des dissolutions aussi différentes se ramenaient toutes à des conditions identiques : la dissolution dans l'eau pure dès lors que l'on considère le début de la réaction et qu'elles pouvaient alors être comparées de manière valable. On voit tout l'intérêt que cela présente si l'on ne considère plus uniquement des composés silicatés, mais aussi des sels simples comme NaCl, Na₂CO₃, MgCl₂... cela signifie que désormais l'on pourra véritablement comparer la dissolution de tous les composés sur une base commune.

C - SIGNIFICATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA VITESSE INITIALE DE DISSOLUTION - APPROCHE CINETIQUE DU PRODUIT DE SOLUBILITE

Nous venons de montrer que la vitesse initiale de la

réaction de surface constitue en définitive une base de comparaison commune aux dissolutions les plus simples et les plus complexes. Cependant, si l'on présente la vitesse initiale de la réaction sous la forme générale :

$$\frac{dC}{dt} = K_s (C_o)^n \quad (X-2)$$

C_o étant la solubilité, il apparaît l'anomalie suivante : la solubilité n'a pas la même signification physico-chimique suivant que l'on considère la dissolution de $SrSO_4$, celle de l'olivine dans la phase où elle est congruente (hydrolyse totale), ou bien encore celle de l'olivine dans la phase correspondant à la formation de complexes.

Dans le premier cas, nous appréhendons la solubilité vraie du minéral ; dans les autres cas, nous mesurons une solubilité en présence d'une ou plusieurs réactions secondaires. Pour lever cette contradiction, on est amené à reprendre les résultats obtenus lors de l'étude de la dissolution de l'olivine. Au cours du chapitre VIII, nous avons vérifié qu'il existait bien une relation entre l'ordre apparent de l'équation de vitesse de la réaction et la stœchiométrie du composé.

Ainsi, avons nous écrit l'équation cinétique de ce minéral sous la forme :

$$\frac{dC}{dt} = K_s \{ (C_{SiO_4})_o - (C_{SiO_4}) \} \{ (C_{Mg})_o - (C_{Mg}) \}^2 \quad (IX-2)$$

Une telle expression devient à l'origine des temps :

$$\frac{dC}{dt} = K_s (C_{SiO_4})_o (C_{Mg})_o^2 \quad (X-3)$$

Or, si nous considérons, pour $(C_{SiO_4})_o$ et $(C_{Mg})_o$, non plus les concentrations mais les activités à l'équilibre,

le produit des parenthèses n'est autre que le produit de solubilité de l'olivine (x) :

$$(C_{SiO_4})_o (C_{Mg})_o^2 = K_{sp} \quad (X-4)$$

L'expression (X-3) prend alors la forme simplifiée ci-après :

$$\frac{dC}{dt} = K_s (K_{sp})_{Mg_2SiO_4} \quad (X-5)$$

De la même manière, la vitesse initiale de la dissolution stricto sensu du sulfate de strontium que nous aurions écrite :

$$\frac{dC}{dt} = K_s Co^2 \quad (X-6)$$

Co étant la solubilité devrait pouvoir s'écrire de la façon ci-après :

$$\frac{dC}{dt} = K_s (K_{sp})_{SrSO_4} \quad (X-7)$$

Ainsi, mise sous cette forme, la vitesse initiale de dissolution devient égale à un produit de deux constantes : K_s et K_{sp}' en sorte qu'elle est bien de ce fait indépendante de la nature de la réaction secondaire.

D - ESSAI DE PRESENTATION D'UN SCHEMA GENERAL DE LA DISSOLUTION DES MINERAUX *cas d'une cinétique d'ordre 2*

La conclusion précédente peut être illustrée à l'aide d'un schéma qui a été établi en partant de la représentation $\frac{C}{t}$ (c) utilisée tout le long de ce travail (fig. X-3).

(x) En l'état actuel des choses la constante de vitesse mesurée intègre K_s et $(C_{SiO_4})_o$; $(C_{SiO_4})_o$ ne peut donc être dissociée, ce qui interdit tout calcul de la valeur de K_{sp}

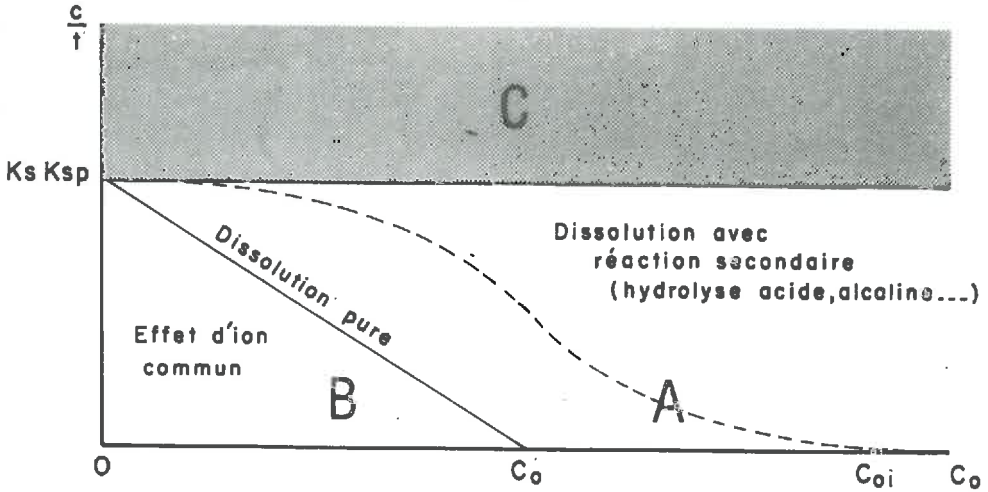


FIG. X.3 - Schéma général de la dissolution des minéraux.

La droite représentant la réaction de surface dans le cas d'une dissolution stricto sensu, coupe l'axe des abscisses pour $C = C_0$ et l'axe des ordonnées pour $C = 0$. En ce dernier point $\frac{C}{t}$ et $\frac{dC}{dt}$ ont donc la même valeur, soit :

$$\frac{dC}{dt} = K_s K_{sp}$$

Or nous avons vu que, quelle que soit la nature de la réaction secondaire, la vitesse du passage en solution ne peut dépasser la vitesse initiale de dissolution, c'est à dire $K_s K_{sp}$. Nous sommes amené ainsi à tracer à partir de ce point une parallèle à l'axe des abscisses ; comme $\frac{C}{t}$ ne peut prendre des valeurs supérieures à $K_s K_{sp}$, le domaine $\frac{C}{t} > C$ est interdit.

Entre l'axe des abscisses (solubilités ou concentrations) la zone hachurée et la droite de dissolution stricto sensu se situe un domaine de réactions (domaine A) au sein duquel les solubilités sont supérieures à la solubilité en dissolution pure. C'est, nous l'avons vu, le cas obtenu lors des dissolutions avec réactions secondaires. Pour illustrer cette proposition, nous avons reporté, dans ce domaine et de manière schématique, une courbe représentant une dissolution avec formation de

complexes ($Co' > Co$ - fig. X-3 courbe en tirés). Quant au domaine compris entre l'axe des ordonnées (C) et la droite de dissolution pure (domaine B), il ne peut comprendre que des réactions conduisant à des solubilités plus faibles que Co . Cela se produit par exemple lorsque le solvant contient au départ un ion présent dans le cristal à dissoudre (effet d'ion commun).

Ainsi, en s'appuyant sur les données expérimentales d'un côté et sur quelques remarques simples de l'autre, pouvons-nous présenter maintenant une première ébauche d'un schéma cinétique de la dissolution des minéraux. Ce schéma illustre notre tentative pour montrer que toutes les dissolutions se ramènent en définitive à un système unique que nous avons essayé de mettre en évidence.

En résumé, il ressort de ce chapitre deux résultats très différents :

- a) - Le premier se présente comme un exemple d'application de la cinétique de la dissolution et à trait à l'usage que l'on peut en faire pour décomposer une réaction complexe en ses stades successifs.

Dans le cas de la solubilisation de l'olivine, quatre étapes ont ainsi pu être distinguées, à savoir :

- une désilicification,
- une dissolution congruente,
- une néoformation,
- une formation de complexes.

Ce sont les différentes étapes de ce qui constitue habituellement "une réaction d'altération".

Le premier stade s'oppose aux trois autres en ce sens qu'il met en oeuvre une autre réaction que la dissolution. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point, mais il est déjà possible de tracer une frontière qui délimite le domaine d'action de cette dissolution, objet propre de notre étude (fig. X-4).

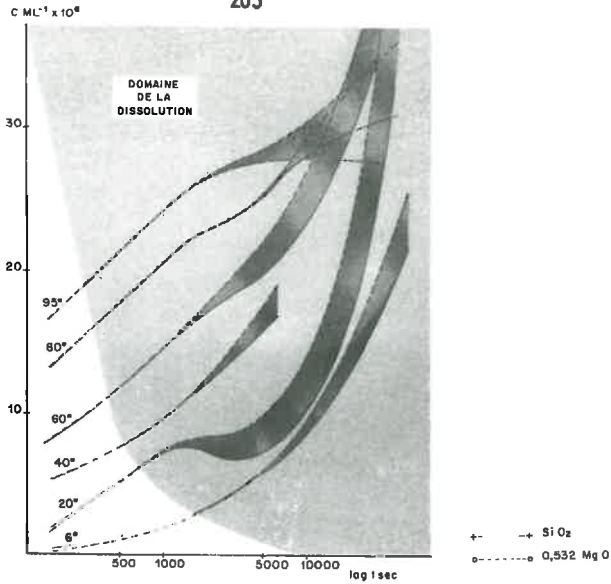


FIG. X.4 - Délimitation schématique du domaine de la dissolution.

β) - Le second résultat concerne l'affinement de l'analyse cinétique. Nous venons en effet de confirmer que la vitesse initiale de la réaction de dissolution était effectivement indépendante de toute réaction secondaire (ce qui est évident). Elle ne dépend en réalité que du "système minéral-solution" considéré et constitue de ce fait un élément de référence, qu'il est important de connaître lorsqu'on envisage de comparer les labilités de minéraux différents (x).

(x) Nous en avons donné une application à l'altération DELMAS et PEDRO (1977)

CONCLUSION

L'étude cinétique de l'altération de l'olivine (dissolution avec réaction secondaire) nous a conduit à développer plusieurs aspects :

- Elle a montré tout d'abord que le passage d'une dissolution à l'état pur (SrSO_4) à une dissolution avec réaction secondaire (hydrolyse de la silice), n'affecte pas la réaction de surface. Seul l'ordre apparent est modifié.

Ce résultat confirme l'existence d'une relation entre la stœchiométrie du composé qui se dissout et l'ordre de l'équation cinétique. Il conduit à donner, par voie de conséquence, à cette équation la forme particulière ci-après :

$$\frac{dC}{dt} = K_s K_{sp}$$

à l'origine des temps

À la lueur de ces données, cette recherche se présente donc comme la suite de l'analyse de la dissolution de SrSO_4 ; elle l'a simplement confirmée et étendue.

Cependant, il faut ajouter que ce n'est pas cet aspect qui nous semble primordial ici.

- Nous sommes partis de l'idée générale que la dissolution est le seul phénomène grâce auquel un minéral passe en solution au contact d'un solvant pur.

Dans de telles conditions, l'olivine aurait dû présenter au début de la réaction le même comportement qu'un sel simple, c'est à dire soit un contrôle par diffusion, soit un contrôle par la réaction de surface (cf chapitre VII). L'identité des structures de l'olivine et du sulfate de strontium appuyaient d'ailleurs ce point de vue. Or, nous arrivons à la conclusion

que la contact entre un minéral et de l'eau pure engendre parfois une autre réaction qu'une dissolution, que cette réaction peut être entretenue et que, de ce fait, elle ne correspond pas à un artefact.

Il n'y a donc pas unicité du passage en solution. A côté de la dissolution, d'autres réactions comme la désilicification ou l'échange, peuvent se développer et exercer ainsi de manière temporaire une action synergique sur le passage en solution. Or c'est là une conception tout à fait nouvelle dans l'étude du phénomène de dissolution.

x
x x

Ainsi, l'étude cinétique de l'altération d'un silicate s'est-elle avérée riche d'enseignements, et encore n'avons nous fait que les entrevoir ayant choisi dans le cadre de cette analyse le composé le plus simple et le plus proche de modèle qui nous servait de référence (SrSO_4). Il est bien certain que pour comprendre la dissolution, il faut attendre plus encore de ces composés silicatés en raison de la variété des combinaisons et des structures qu'ils fournissent pour une composition chimique donnée.

CONCLUSIONS GENERALES

Cette étude expérimentale avait pour objet d'appréhender le phénomène de dissolution en s'appuyant essentiellement sur l'analyse cinétique. Il s'agissait donc d'en préciser le mécanisme général, de connaître les limites de son action (l'équilibre par exemple) et en dernier lieu d'envisager sa place par rapport à d'autres réactions susceptibles de l'accompagner. Nous avons discuté ces différents points ; notre propos n'est pas ici de les reprendre systématiquement, mais plutôt de broser une brève synthèse qui sera consacrée à l'analyse cinétique. Aussi résumerons nous simplement les conclusions essentielles :

- Sur le plan du mécanisme réactionnel apparaissent deux enseignements :

L'analyse a montré que l'étape connue sous le nom de réaction de surface est la réaction limitante en dissolution. La diffusion peut certes exercer un contrôle mais celui-ci reste toujours temporaire.

Dans ces conditions, les théories qui privilégiaient le rôle de la diffusion en dissolution (théorie de NERNST et théorie du "cas intermédiaire") doivent être maintenant abandonnées. Des prolongements leur avaient été donnés qui reposaient sur le fait que l'étape limitante était déterminée par les vitesses des réactions de diffusion et de surface. Ce second point s'est révélé aussi inadéquat. En revanche, on a pu montrer que la nature de l'étape limitante dépend de l'état du système.

Dans ces conditions, un nouveau système destiné à représenter tous les cas de dissolution pure a alors été proposé. Il a été appliqué avec succès à l'étude de la dissolution d'un silicate l'olivine montrant ainsi, qu'une extension des données cinétiques concernant les sels simples à des composés de comportement plus complexe, avait un sens.

- Le second plan comporte deux aspects : l'un concerne les relations entre la dissolution et l'état d'équilibre, l'autre la nature de la réaction au temps zéro.

Le résultat essentiel, en ce qui concerne l'équilibre est que chaque dissolution tend vers une solubilité qui lui est propre. Cette solubilité est une donnée cinétique d'où son nom de solubilité cinétique. Il s'agit là d'une notion nouvelle qui pourra être développée ultérieurement.

Le début de la réaction nous a montré que le contact entre un solide et un solvant pur peut conduire à une autre réaction qu'une dissolution. Cet effet n'étant que temporaire la dissolution reste quand même le phénomène prépondérant.

- Enfin, nous avons à peine abordé la question de la place de la dissolution par rapport aux autres réactions qui l'accompagnent. Notre but était seulement de montrer qu'en présence de réactions secondaires, le mécanisme de la dissolution n'était pas perturbé ; nous avons vu qu'il en est bien ainsi étendant alors le domaine d'application des lois que nous avons dégagées.

Naturellement, la remise en cause de conceptions qui paraissaient jusqu'alors bien établies nous a conduit par la suite à nous interroger sur la signification de la méthode cinétique telle qu'elle est appliquée à la dissolution, puis à envisager les conclusions que l'on peut en tirer en prévision d'une définition de ce phénomène.

° °

Nous avons mis à l'épreuve, jusqu'à ses limites, une approche cinétique du phénomène de dissolution qui de NERNST (1904) à DAVIES et JONES (1955) en passant par BERTHOUD (1912), a évolué en restant toujours fidèle à trois concepts :

- La congruence,
- La subordination de la diffusion à la "réaction de surface",
- La dépendance de ces réactions vis à vis de la solubilité.

Ces trois concepts ont ainsi servi à définir le mécanisme de la dissolution et à en fixer les limites. A plusieurs reprises, une disjonction nette s'est manifestée entre les faits expérimentaux que nous observions d'une part et la théorie destinée à les décrire d'autre part. Ce fut par exemple le cas pour la solubilité ou bien encore pour le mécanisme de changement de contrôle. Des notions nouvelles furent alors développées. Il en est résulté une interpénétration entre certaines théories qui n'étaient pas remises en cause et des conceptions nouvelles rendant une mise au point nécessaire (x).

Les analyses de la dissolution du sulfate de strontium et de l'olivine ont révélé aussi d'autres disjonctions plus subtiles, dont nous n'avons pas fait état pour préserver l'unité du développement. Nous les utiliserons maintenant afin de bien montrer comment, à l'issue de ce travail, nous concevons le phénomène de dissolution.

I - LA CONGRUENCE EN TANT QU'ASPECT FONDAMENTAL DE LA DISSOLUTION

La notion de congruence, en général implicite, fut le support de toute l'analyse cinétique du phénomène de dissolution et l'on peut affirmer ici que rien ne l'a affaiblie, au contraire, tous nos résultats l'ont renforcée. Rappelons que dans ce domaine, l'étude de la dissolution de l'olivine a apporté des éléments décisifs.

(x) Au cours de cette mise au point, nous n'insisterons pas sur le troisième concept celui de la solubilité dont nous avons longuement discuté plus avant.

C'est ainsi que l'ajustement de la fonction cinétique sur les données expérimentales n'a pu être réalisé que lorsque la composition de la solution était stœchiométrique ; tandis que les défauts de stœchiométrie ont toujours été l'indice du développement d'autres réactions :

- Soit une réaction concurrente plus rapide que la dissolution ; ce fut le cas de la désilicification (fig. IX-6, stade I) ;
- Soit des réactions secondaires ; précipitation et formation de complexes (fig. IX-6, stade III).

Nous pensons donc pouvoir affirmer que au vu de ces éléments, dans tous les cas, la dissolution est bien une réaction stœchiométrique.

II - PROBLEME DE LA SUBORDINATION DE LA DIFFUSION A LA "REACTION DE SURFACE"

Comme tous les auteurs qui nous ont précédé, nous avons utilisé pour analyser la dissolution le schéma des réactions hétérogènes réduit à deux de ses stades : la réaction de surface et la diffusion. A ce sujet, il semble donc intéressant de tenter d'effectuer un bilan des données cinétiques se rapportant à ce schéma, telles qu'elles résultent directement du travail réalisé ici.

A cet effet, il convient tout d'abord de dissocier deux choses :

- Les phénomènes proprement dit sur lesquels ont été ajustées des fonctions très simples.
- L'interprétation en terme de mécanismes connus : tels la diffusion, l'adsorption...., destinée avant tout à donner aux fonctions utilisées une base physique. Celle-ci qui est en outre consacrée par un long usage.

1) Aspect cinétique du problème de la subordination

L'ajustement des fonctions cinétiques sur les données expérimentales s'est effectué au départ sans la mise en oeuvre d'aucune hypothèse sur le mécanisme réactionnel. (x)

C'est seulement lorsqu'il a fallu expliquer la succession de deux modes de contrôle (par diffusion et par réaction de surface) au cours de la même réaction, que s'est posé un problème d'interprétation.

Au demeurant, la seule théorie explicative, la théorie du "cas intermédiaire" s'est avérée alors en complet désaccord avec les faits ; nous ne lui en avons pas substitué de nouvelle pour autant. C'est en définitive en réalisant une analyse mathématique de l'intersection des deux segments de courbes représentant la réaction de dissolution, comme le suggérait la figure VI-1 (p.116) que nous avons pu expliquer de manière certaine le changement de contrôle. Tout ce qui a suivi a fait alors abstraction de toute interprétation physique du phénomène et résulte simplement du traitement du système que représentent les deux fonctions notamment dans des cas limites. On a opéré en particulier de cette manière lorsqu'il s'est agi de substituer au système unitaire développé par BERTHOUD (1912) qui devenait caduc, une nouvelle conception générale de la cinétique de dissolution.

Le système obtenu s'est avéré en très bon accord avec tous les cas de dissolution pure envisagés jusqu'alors.

(x) Rappelons que bien que nous ayons utilisé les dénominations conventionnelles de "réaction de surface" et "réaction de diffusion", ces résultats n'impliquent au départ aucune hypothèse quant au mécanisme réactionnel. Nous avons en effet écrit page "Nous utiliserons la relation de DAVIES et JONES sans lui donner aucune autre signification que celle de représenter un phénomène indépendant des conditions de transfert".

Ainsi, le système de fonctions que nous avons mis en évidence, du fait qu'il ne fait appel à aucune hypothèse et qu'il résulte seulement d'une analyse logique et précise des données expérimentales, nous semble pouvoir être considéré comme un fait certain.

2) Réflexion sur la notion de "réaction de surface"

Le second aspect de ce travail a trait à la mise à l'épreuve d'une interprétation en vigueur depuis près de 80 ans.

En effet, de même que nous avons utilisé les fonctions cinétiques usuelles, de même nous n'avons pas créé de nouvelles théories. Nous avons seulement poussé jusqu'à la contradiction des théories existantes en conservant le langage qui leur était adapté :

- contrôle de la dissolution par une diffusion,
- contrôle par une réaction de surface,
- contrôle par les deux à la fois ("cas intermédiaire").

Depuis NERNST, on a associé à l'équation

$$\frac{dC}{dt} = K (C_0 - C) \quad (\text{III-6})$$

un phénomène de diffusion, ce qui ne semble pas contestable.

D'un autre côté, on a relié depuis DAVIES et JONES l'équation d'ordre (n) à un phénomène de surface et, en effet, le stade réactionnel qu'elle représente s'est avéré qualitativement différent du stade de diffusion.

Rien ne permettait alors, tant qu'on les considérait isolément de mettre en doute les théories associées à chacune de ces deux fonctions ; et c'est effectivement ce qui s'est passé dans tous les travaux réalisés jusqu'à nos jours.

Lorsqu'on considère ainsi que cela a été fait ici, les deux réactions comme un "système", il apparaît alors des disharmonies entre la conception que nous venons de rappeler et les faits expérimentaux. Nous illustrerons cet aspect des choses à l'aide de deux exemples : l'influence de l'agitation et la subordination de la diffusion à la réaction de surface.

- L'influence de l'agitation

Si comme cela est admis, la vitesse de la réaction de surface ne dépend pas de l'agitation tandis que la vitesse de la réaction de diffusion en dépend, toute modification de la vitesse d'agitation devrait entraîner un déplacement du point de changement de contrôle. En fait, il ne semble pas du tout en être ainsi, lorsqu'on compare les résultats d'essais réalisés à 200 rpm et 1 rpm dans les mêmes conditions de température (courbes 4 et 22 - cf p.118-119).

- La subordination de la diffusion à la "réaction de surface"

Tout le schéma en vigueur jusqu'ici sur la dissolution a été conçu à partir de l'idée d'une subordination de la diffusion à une réaction de surface plus ou moins rapide. Elle était supposée instantanée dans la théorie de NERNST et plus lente dans le cas intermédiaire ou le contrôle par la réaction de surface pure. Effectivement, c'est bien ce système que nous avons testé, pour conclure d'une part que ces deux réactions ne sont pas en séquence, d'autre part que la diffusion n'agissait pas non plus comme le facteur limitant d'une réaction de surface trop intense.

Plus rien ne permet de supposer, ni du point de vue de l'analyse cinétique, ni du point de vue plus qualitatif considéré plus haut, que la réaction de surface et la diffusion occupent réellement la place qui leur a été assignée en dissolution. Autrement dit, on peut se demander si le mécanisme que décrit la fonction de DAVIES et JONES est bien ce que l'on a

appelé jusqu'ici une "réaction de surface".

Les résultats obtenus au cours de ce travail nous conduisent maintenant à poser clairement cette question, sans d'ailleurs avoir la possibilité d'y apporter une réponse.

En effet, définir comme nous l'avons fait la condition mathématique du changement de contrôle n'implique pour le moment aucune subordination d'une réaction à l'autre et n'assigne aucune place précise à l'une ou à l'autre dans la séquence. Cela implique simplement que la vitesse d'une réaction de dissolution suit successivement deux fonctions différentes et bien définies et que leur ordre est unique. C'est là, en définitive le résultat essentiel de notre travail.

o o o

A partir de ces quelques remarques, si on désirait à l'heure actuelle définir la dissolution des minéraux, on serait conduit simplement à énoncer les quelques éléments suivants :

1) La dissolution est la réaction par laquelle une substance dont le produit de solubilité est :

$$C_{i0} \times C_{j0} \times \dots = K_{sp}$$

passé en solution dans son solvant de manière stœchiométrique.

2) La vitesse de passage en solution suit une fonction cinétique de la forme

$$\frac{dC}{dt} = K_s (C_{i0} - C_i)(C_{j0} - C_j) \dots (C_{n0} - C_n)$$

Où K_s est une constante, n est l'ordre apparent de la réaction qui dépend de la stœchiométrie du composé (il est ainsi de 2 pour $BaSO_4$ et de 3 pour MgF_2), C_{i0} , C_{j0} ... sont les concentrations limite des ions i , j ,... et C_i , C_j ... les concentrations instantanées de ces mêmes ions.

La fonction est maximum pour $t = 0$; on a $\frac{dC}{dt} = (K_s)(K_{sp})$; elle s'annule pour $C_i = C_{i0} \dots$

3) Le phénomène peut être limité de manière temporaire par la diffusion, dont l'équation de vitesse est :

$$\frac{dC}{dt} = K_D (C_0 - C)$$

ou K_D est la constante de diffusion.

Dans ce cas, le passage s'effectue de la diffusion à la fonction d'ordre n lorsque la condition ci-après est réalisée :

$$\frac{1}{K_D} \text{Log} \frac{C_0}{C_0 - C} = \frac{1}{K_s} \cdot \frac{C}{C_0(C_0 - C)} \quad (\text{VI-9})$$

o
o

Ainsi nous disposons maintenant d'un certain nombre de données précises en ce qui concerne la dissolution des sels et des silicates ; nous avons essayé d'en montrer l'intérêt et les premières applications. Naturellement, la cinétique n'est pas la seule réponse au problème de la dissolution, de sorte que des questions fondamentales restent encore posées. Toutefois, il apparaît clairement, grâce à l'analyse effectuée dans ce travail, que celles-ci sont aujourd'hui relativement bien circonscrites et qu'elles pourront de ce fait être résolues plus aisément au cours de recherches ultérieures.

ANNEXES

ANNEXE 1AJUSTEMENT DE LA REACTION DE SURFACE SUR LES ACTIVITES
CALCUL DU POINT DE CHANGEMENT DE CONTROLE

1) Calcul des coefficients d'activité

Pour le calcul de la force ionique, molarité et molé-
cularité ont été confondues.

L'expression

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$$

prend alors ici la forme simple

$$I = 4 C_i$$

L'activité est alors déterminée à l'aide de l'expression de
Davies où I a été remplacé par sa valeur.

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = - \frac{0,5115 \times 4 \times 2 \sqrt{C_1}}{1 + 2 \sqrt{C_1}} + 1,6 C_1$$

Les valeurs obtenues ont été reportées au tableau A1. On y a
fait figurer surtout les activités correspondantes exprimées
en M/l et en mg/l.

2) Calcul des constantes de vitesse SK_D et SK_S

Les constantes de vitesses calculées pour chaque acti-
vité à l'aide des équations (V-1) et (III-23) figurent au
tableau A1. L'examen des résultats fait apparaître les faits
ci-après :

- une régression linéaire (C, C/t) effectuée dans les
mêmes conditions qu'en page 89 donne $r = 0,999$

TABLEAU A₁

Calcul des activités pour l'essai 4

t	γ	$\gamma C_{M/l} \times 10^5$	$\gamma C \text{ mg/l}$	$SK_D \times 10^3$
5	0,9666	1,274	2,34	6,88
10	0,9537	2,466	4,53	6,78
21	0,9348	4,937	9,07	6,70
25	0,9295	5,799	10,65	6,70
30	0,9234	6,858	12,60	6,71
35	0,9187	7,743	14,22	6,58
40	0,9144	8,613	15,82	6,50
48	0,9086	9,844	18,08	6,32
60	0,9002	11,773	21,62	6,25
80	0,8911	14,085	25,87	5,86
100	0,8830	16,35	30,02	5,70
120	0,8783	17,72	32,55	5,31
130	0,8758	18,47	33,93	5,19
140	0,8735	19,20	35,27	5,10
150	0,8707	20,09	36,90	5,09
160	0,8700	20,31	37,31	4,85
170	0,8679	21,01	38,59	4,81
252	0,8582	24,30	44,63	4,12
260	0,8565	24,93	45,78	4,18
270	0,8559	25,14	46,17	4,08
280	0,8550	25,45	46,75	4,03
290	0,8548	25,52	46,88	3,91
300	0,8541	25,82	47,42	3,86
320	0,8526	26,34	48,37	3,76
330	0,8520	26,59	48,84	3,72
340	0,8503	27,23	50,02	3,78
350	0,8502	27,24	50,04	3,68
360	0,8495	27,52	50,55	3,65
370	0,8492	27,65	50,78	3,59
400	0,8473	28,36	52,09	3,50
∞	0,8245	37,93	69,67	

Ceci confirme qu'exprimée en activités ou en concentrations, la dissolution de SrSO_4 suit la même fonction

$$\frac{C}{t} = -SK_s C_0 C + SK_s C_0^2$$

qui représente la réaction de surface.

A partir de cet ajustement, on a pu calculer :

$$(C_0) = 69,12 \text{ mg/l}$$

(activité calculée à partir de $C_0 = 84,5 \text{ mg/l} : 69,67 \text{ mg/l}$)

$$SK_s = 1,079 \cdot 10^{-4} \text{ cm/Moles sec.}$$

SK_D calculé alors en utilisant $(C_0) = 69,12 \text{ mg/l}$ n'est constant que pour les cinq premières mesures. Au-delà, SK_D décroît.

Nous avons retenu :

$$SK_D = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

3) Calcul du point de changement de contrôle

Le point de changement de contrôle graphique, qui était à 17 mg/l en concentrations, se trouve ramené à 12,60 mg/l si on considère les activités. Le point de changement de contrôle calculé à l'aide de l'égalité (VI-9) est obtenu pour une activité de 12,40 mg/l. Il y a donc un excellent accord entre le changement de contrôle "graphique" (connu ici par la constance de K_D) et le changement de contrôle calculé.

L'équation VI-9 exprime donc bien la condition de changement de contrôle au cours de la dissolution de SrSO_4 .

Remarque : l'hypothèse de l'égalité des vitesses des réactions de surface et de diffusion aurait conduit à un changement de contrôle pour $(C) = 6,56 \text{ mg/l}$.

ANNEXE 2

CALCUL DE LA SOLUBILITE C_0 DANS LE CAS D'UNE CINETIQUE
 DU PREMIER ORDRE APPARENT PAR LA METHODE DE SWINBOURNE
 (1960)

Cette méthode établie pour une réaction en phase gazeuse est fréquemment utilisée pour des réactions en solution lorsque celles-ci sont d'ordre 1,

$$C = C_0 (1 - e^{-Kt})$$

Soient les concentrations croissantes $C_1, C_2 \dots C_n$, déterminées aux temps $t_1, t_2 \dots t_n$ et $C_1', C_2' \dots C_n'$ les concentrations obtenues à $(t_1 + T), (t_2 + T), \dots (t_n + T)$, T étant constant.

On peut écrire :

$$C_n = C_0 (1 - e^{-Kt_n})$$

$$C'_n = C_0 (1 - e^{-K(t_n + T)})$$

En éliminant e^{-Kt_n} entre ces deux équations, on obtient :

$$C_n = C'_n - e^{kT} + C_0(1 - e^{+KT})$$

relation linéaire entre C_n et C'_n de pente e^{KT} . Il est alors possible de calculer la valeur de C_0 à partir de l'ordonnée à l'origine.

ANNEXE 3

CALCUL DE LA SOLUBILITE C_0 DANS LE CAS D'UNE CINÉTIQUE
DE PREMIER ORDRE APPARENT - SECONDE METHODE

Cette méthode s'applique dans le cas où les temps de mesure sont en progression arithmétique ce qui est habituellement le cas.

Soit l'équation représentant la variation de la concentration (C) en fonction du temps (t) dans le cas d'une cinétique de premier ordre :

$$V = C_0 (1 - e^{-Kt})$$

Soient :

$$\begin{array}{rcl} t_1 & = & t_1 \\ t_2 & = & 2t_1 \\ t_3 & = & 3t_1 \\ \hline t_n & = & nt_1 \end{array}$$

Si l'on pose e^{-Kt} de l'équation ci-dessus égal à A on obtient pour $n = 2$,

$$e^{-Kt_2} = e^{-Kt_1} \times e^{-Kt_1} = A_2$$

$$C_1 = C_0 (1 - A)$$

$$C_2 = C_0 (1 - A) (1 + A)$$

Divisons membre à membre :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{1}{1 + A}$$

ou encore

$$A = \frac{C_2 - C_1}{C_1}$$

$$e^{-Kt_1} = \frac{C_2 - C_1}{C_1}$$

En remplaçant e^{-Kt_1} par son équivalent dans l'équation initial, on obtient

$$C_1 = \frac{C_0}{C_1} (2 C_1 - C_2)$$

soit

$$C_0 = \frac{C_1^2}{2C_1 - C_2}$$

Le même calcul peut être fait pour $n = 3, 4, \dots$ et conduit à la résolution d'équations du second ou du troisième degré.

TABLEAU A4

Résultats de l'expérience 17

θ = $5^{\circ}7$
 rpm = 200
 surface = 196 cm²
 V eau = 300 cm³

Numéro	Temps min	Cmg/l	C/t
1	15	3,09	0,206
2	30	5,89	0,196
3	45	8,75	0,194
4	60	11,31	0,189
5	75	13,58	0,181
6	95	16,71	0,176
7	106	17,77	0,168
8	120	19,74	0,165
9	130	20,95	0,161
10	140	21,84	0,156
11	240	30,75	0,128
12	250	31,23	0,125
13	260	32,21	0,124
14	280	33,10	0,118
15	290	33,35	0,115
16	300	34,30	0,114
17	310	34,90	0,113
18	322	35,46	0,110
19	331	35,49	0,107
20	341	36,07	0,106
21	350	36,90	0,105
22	360	37,03	0,103
23	370	37,60	0,102
24	380	38,05	0,100
25	390	38,34	0,098
26	400	38,44	0,096

TABLEAU A5

Résultats de l'expérience 27

 θ = 24°7

rpm = 200

V eau = 350 cm³

Numéro	Temps min	Cmg/l	C/t
1	5	2,99	0,598
2	10	6,13	0,613
3	20	11,59	0,580
4	26	14,60	0,562
5	30	16,75	0,558
6	40	21,57	0,539
7	67	31,05	0,464
8	70	31,99	0,457
9	80	34,38	0,430
10	90	37,11	0,412
11	125	44,78	0,358
12	135	45,64	0,338
13	145	47,69	0,329
14	155	49,40	0,319
15	170	52,37	0,308
16	185	53,80	0,291
17	191	55,17	0,289
18	195	54,22	0,278
19	200	55,76	0,279
20	205	55,35	0,270
21	210	55,71	0,265
22	215	56,34	0,262
23	218	55,90	0,256

TABLEAU A6

Résultats de l'expérience 30

θ = 38°9
 rpm = 200
 V eau = 350 cm³

Numéro	Temps min	Cmg/l	C/t
1	15	14,62	0,975
2	20	19,71	0,986
3	25	23,45	0,938
4	30	28,73	0,958
5	35	31,49	0,900
6	40	33,55	0,839
7	46	36,32	0,790
8	50	40,94	0,819
9	55	41,05	0,746
10	60	44,90	0,748
11	70	46,30	0,661
12	80	52,54	0,657
13	90	54,62	0,607
14	150	65,15	0,434
15	162	66,83	0,413
16	170	67,71	0,398
17	181	69,31	0,383
18	190	70,98	0,374
19	200	77,24	0,386
20	290	77,52	0,267
21	300	78,23	0,261
22	310	78,66	0,254

TABLEAU A7

Résultats de l'expérience 33

 θ = 59°5

rpm = 200

V eau = 350 cm³

Numéro	Temps min	Cmg/l	C/t
1	5	7,98	1,596
2	10	16,08	1,608
3	15	22,44	1,496
4	20	28,97	1,449
5	25	34,23	1,369
6	40	45,46	1,137
7	45	48,42	1,076
8	70	58,65	0,838
9	75	60,25	0,803
10	80	61,16	0,765
11	85	63,73	0,750
12	90	63,84	0,709
13	95	64,12	0,675
14	100	67,08	0,671
15	105	67,23	0,640
16	115	69,24	0,602
17	120	71,07	0,592
18	125	69,18	0,553
19	138	73,29	0,531

TABLEAU A8

Résultats de l'expérience 47

 $\theta = 79^{\circ}8$

rpm = 200

V eau = 350 cm³

Numéro	Temps min	Cmg/l	C/t
1	3	7,03	2,343
2	4	9,07	2,268
3	4,5	10,32	2,293
4	5	11,70	2,340
5	5,5	12,74	2,316
6	6,5	15,43	2,374
7	7	15,90	2,271
8	7,5	16,98	2,264
9	8	17,37	2,171
10	9	20,20	2,244
11	10	21,66	2,166
12	11	23,65	2,150
13	12	26,12	2,177
14	13	27,09	2,084
15	14	28,51	2,036
16	15	30,98	2,065
17	21	37,04	1,764
18	33	48,15	1,459
19	36	50,09	1,391
20	42	54,85	1,306
21	46	54,71	1,189
22	52	57,95	1,114

TABLEAU A9

Résultats de l'expérience 22

 $\theta = 24^{\circ}6$

rpm = 1

V eau = 300 cm³

Numéro	Temps min	Cmg/l	C/t
1	3	0,985	0,328
2	12	3,41	0,284
3	20	5,43	0,272
4	30	7,88	0,263
5	40	10,36	0,259
6	55	13,27	0,241
7	60	14,44	0,241
8	144	28,73	0,200
9	150	29,50	0,197
10	160	30,74	0,192
11	170	32,58	0,192
12	180	33,64	0,187
13	190	34,74	0,183
14	200	35,92	0,180
15	213	37,40	0,176
16	220	38,22	0,174
17	230	38,93	0,169
18	250	41,01	0,164
19	261	41,85	0,160
20	270	42,55	0,158
21	280	43,24	0,154
22	290	44,33	0,153
23	300	45,08	0,150
24	310	45,96	0,148
25	320	46,07	0,144

Annexe 10

Valeur de l'ordre n de la loi de vitesse
de dissolution de quelques sels simples

Composés 1/1	Valeur de n dans l'équation de vitesse	Référence
Ag Cl	1,5 1 1	Davies et Nancollas (1955) Howard, Nancollas et Purdie (1960) Jones (1963)
CaSO ₄	2	Fabus et Al (1969) in Sung Tsuen et Nancollas (1971)
CaSO ₄ (2H ₂ O)	1	Barton et Wilde (1971) Sung Tsuen et Nancollas (1971)
SrSO ₄	2	Campbell et Nancollas (1969)
BaSO ₄	2	Bovington et Jones (1970) Little et Nancollas (1970)
PbSO ₄	2	Bovington et Jones (1970)
CaC ₂ O ₄ (H ₂ O)	1	Gardner (1971)
SrC ₂ O ₄ (H ₂ O)	1	Gardner (1971)
MgC ₂ O ₄ (2H ₂ O)	2	Nancollas et Purdie (1961)
Composés 2/1		
Ca F ₂	1	Gardner (1971)
Mg F ₂	3	Gardner (1971)
Ag ₂ CrO ₄	1	Howard, Nancollas et Purdie (1960)

BIBLIOGRAPHIE

- AMELINCK S. (1950) - Phénomènes de diffusion pendant la croissance et la dissolution de cristaux dans une solution
J. Chim. Phys. 47, 208-212
- BARDET L. (1967) - Facteurs physicochimiques influençant la mise en solution des médicaments. J. Mond. Pharm. 3, 203-236
- BARRER R.M. et HINDS L. (1953) - Ion-exchange in crystals of Analcime and Leucite. J. Chem. Soc. 1879
- BARTON A.F.M. et WILDE N.M. (1971) - Dissolution rate of polycrystalline samples of gypsum and orthorhombic forms of calcium sulfate by a rotating disc method. Trans. Farad. Soc. 3590-3597
- BECWITH R.S. et REEVE R. (1963) - Dissolution and deposition of monosilicic acid in suspension of ground quartz.
Geochimica et Cosmochimica Acta 33, 745-750
- BERNER R.A. (1977) - Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. Proc. of the second. Int. Symp. on Water Rock Interaction, Strasbourg 1977 - IV, 1-13
- BERTHOUD A. (1912) - Théorie de la formation des faces d'un cristal J. Chim. Phys. 10, 624-635
- BIRCUMSHAW L.L. et RIDDIFORD A.C. (1952) - Transport control in heterogeneous reactions Quart. Rev. (London) 157-185
- BOVINGTON Ch. et JONES A.L. (1970) - Tracer study of the kinetics of dissolution of barium sulphate. Trans. Farad. Soc. 66, (3), 764-768
- BOVINGTON Ch. et JONES A.L. (1970) - Tracer study of the kinetics of dissolution of lead sulphate. Trans. Farad. Soc. 66 (8), 2088-2091
- BOYER A.F. (1954) - Influence des traitements mécaniques sur les propriétés superficielles du quartz - Bull. Soc. Fr. Min. Crist., LXXVII, 1116-25
- BRUNER E. (1904) - Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen - Z. Physik. Chem. 47, 56-102
- CAMPBELL J.R. et NANCOLLAS G.H. (1969) - The crystallization and dissolution of strontium sulfate in aqueous solution. J. of Phys. Chem. 73, (2), 1735-1740

- CAYEUX M. (1905) - Sur l'état de conservation des minéraux de la terre arable. C.R. Acad. Sci. T. CXXXX, 1270 et 1271
- CORRENS C.W. and Von ENGELHARDT (1938) - Neue Untersuchungen über die Vervwitterung des Kalifeldspates chem. Erde, 12,1-22
- CORRENS C.W. (1951) - La decomposition quimica de los silicatos en el laboratorio y en el suelo. Anales de Edafol. y Fisiol. Veget. X, 624-635
- CRANK J. (1956) - The mathematics of Diffusion. Oxford University Press. Oxford
- CURIE P. (1885) - Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leurs différentes faces. Bull. Soc. Min. 8, 145-150
- DAVIES C.W. et JONES A.L. (1955) - The precipitation of silver chloride from aqueous solutions part 2 - Kinetics of growth of seed crystals. Trans. Farad. Soc. 51,812-818
- DAVIES C.W. et NANCOLLAS G.H. (1955) - The precipitation of silver chloride from aqueous solution. Trans. Farad. Soc. 51, 818-829
- DEBRON G. (1965) - Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspathoïdes. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 88, 69-96
- DEER, HOWIE et ZUSSMAN (1965) - Rock forming minerals vol.1 333 p. Longmans - Londres
- DELAGE A. et LAGATU H. (1904) - Sur la constitution de la terre arable. C.R. Acad. Sci. Paris t. CXXXIX, 1043 et 1044
- DELAGE A. et LAGATU H. (1905) - Constitution de la terre arable Ann. Ecole Agric. Montpellier IV, 200-220
- DELMAS A.B. (1975) - Sur la nature du phénomène régissant la dissolution des composés minéraux et organiques. C.R. Acad. Sci. Paris, Série D 1765-1768
- DELMAS A.B. (1977) - A kinetic study of the dissolution of a serpentine in pure water and preliminary results concerning its application to the study of the olivine serpentine system. Proceedings of the third European Clay Conference - Oslo - p.48
- DELMAS A.B. et PEDRO G. (1977) - Kinetic analysis of the notion of mineral alterability. Proceedings of the second. Int. Symp. on water - rock interaction - Strasbourg - in Sciences Géologiques IV, 138-146

- DOREMUS R.H. (1958) - Precipitation kinetics of ionic salts from solution - J. of Phys. Chem. 62, 1068-1075
- DOREMUS R.H. (1969) - Precipitation and crystal growth from solution. Croatica. Chem. Acta. Solid-Liq. Interface. Proceed. Int. Summer School. Dubrovnik - Cautat
- EMSCHWILLER G. (1967) - Chimie physique. P.U.F. Paris 1623 p.
- ENÜSTÜN B.V. et TURKEVITCH J. (1960) - Solubility of fine particles of strontium sulfate. J. of Amer. Chem. Soc. 82, 4502-4509
- EVANS R.C. (1966) - An introduction to crystal chemistry Cambridge Univ. Press. 410 p.
- FAGE A. et TOWNEND H.C.H. (1932) - An examination of turbulent flow with an ultra microscope. Proc. Roy. Soc. A. 135, 656-677
- FIELDS M. et SWINDALE L.D. (1954) - Chemical weathering of silicates in soil formation. J. Sci. Tech. New Zealand 56, 140-154
- FOUILLAC C. (1975) - Simulation des réactions d'altération Thèse 3è cycle, Univ. Paris VII, 78 p.
- FREDERICKSON A.F. (1951) - Mechanism of weathering - Bull. Geol. Soc. Amer. 62, 221-232
- FRITZ B. et TARDY Y. (1974) - Predictions of mineralogical sequences in tropical soils by a the theoretical dissolution model. Proceed. Inter. Symp. on water rock Interact - Ustredni ustav geologicky - Prague, 409-416
- GALLAIS F. (1950) - Chimie minérale théorique et expérimentale Masson Paris - 809 p.
- GALLO G. (1935) - Equilibrio Fra solfato di stronzio ed acqua alle varie temperature. Ann. Chim. Appl. 25, 628-631
- GARDNER G.L. (1971) - A kinetic and thermodynamic investigation of the crystal growth and dissolution of some alkaline earth oxalate and fluoride sparingly soluble salts in aqueous solutions. Phd. State. Univ. New York (Buffalo 220 p.
- GARRELS R.M. et HOWARD P. (1957) - Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. Clays-clay minerals 2, 68-88
- GRANDSTAFF D.E. (1978) - Changes in surface area and morphology and the mechanism of forsterite dissolution. Geochim. and Cosmochim. Acta. 42, 1899-1901

- GUGGENHEIM E.A. (1926) - On the determination of the velocity constant of a unimolecular reaction. *Phil. Mag.* 2, 538-543
- Handbook of Chemistry and Physics (1955) 37^e édition. Chem. Rubber Publishing Co - Cleveland
- HELFFERICH F. (1966) - Ion-exchange kinetics in ion exchange - J.A. Marinsky ed. vol I, M. DEKKER N.Y.
- HELGESON H.C. (1971) - Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 421-469
- HENIN S. (1947) - La formation des argiles et la pédologie. C.R. de la conférence de Pédologie méditerranéenne Alger Montpellier, N° spécial A.F.E.S. 510 p.
- HENIN S., ROBICHET O. (1953) - Sur les conditions de formation des minéraux argileux par voie expérimentale à basse température - C.R. Acad. Sci., 517-519
- HOSTETLER P.B. et CHRIST C.L. (1968) - Studies in the system $MgO-SiO_2 - CO_2 - H_2O$ (I) The activity - product constant of chrysotile. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 32, 485-497
- HOWARD J.R. et NANCOLLAS G.H. (1957) - The crystallization of silver chromate in aqueous solutions. *Trans. Farad. Soc.* 53, 1449-1454
- HOWARD J.R., NANCOLLAS G.H. et PURDIE N. (1960) - The precipitation of silver chloride from aqueous solutions. *Trans. Farad. Soc.* 56, 278-283
- INSLEY M.J. et PARFITT G.D. (1968) - Precipitation of silver chloride from homogeneous solution. *Trans. Farad. Soc.* 64, 1945-1954
- JENNY H. (1950) - In Origin of soils. Applied sedimentation TRASK p.41-61 Wiley N.Y.
- JOFFE J.S., KARDOS L.T., MATSON S. (1935) - The laws of soil colloidal behavior : XVII magnesium - silicate - Its base - exchange properties. *Soil Sci.* 40, 255-268
- JONES A.L. (1963) - Tracer study of the kinetics of dissolution of silver chloride - *Trans. Farad. Soc.* 59, 2355-2361
- KING C.V. et BRAVERMAN M.M. (1932) - The rate of solution of zinc in acids. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1744-1757
- KITTRICK J.A. (1970) - Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 atm. *Clays and clay Minerals* 18, 261-267

- LAGACHE M. (1965) - Contribution à l'étude de l'altération des feldspaths dans l'eau entre 100 et 200°C sous diverses pressions de CO₂ et application à la synthèse des minéraux argileux. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 88, 223-253
- LAGACHE M. (1976) - New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200°C in CO₂ charged water. Geochim. et Cosmochim. Acta 40. 2 157-161
- LAL D.P. (1966) - The breeding of nuclei - Thesis Imperial College London
- LEVICH V.G. (1962) - Physicochemical Hydrodynamics - Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey
- LEWIN S.Z. et VANCE J.E. (1952) - Influence of hydrogen ion concentration, solubility, rate of precipitation and relative supersaturation on the crystal growth of strontium sulfate. J. of Amer. Chem. Soc. 74, 1433-1436
- LEWIS G.N. et RANDALL M. (1961) - Thermodynamics. Mc Graw Hill Novaro - New York 723 p.
- LITTLE D.M.S. et NANCOLLAS G.H. (1970) - Kinetics of crystallization and dissolution of lead sulphate in aqueous solution. Trans. Farad. Soc. 66, 3103-3112
- LUCE R.W. (1969) - Dissolution of magnesium silicates. P.H.D. Department of mineral Engeneering. Stanford Californie
- LUCE R.W., BARTLETT R.W., PARKS G.A. (1972) - Dissolution kinetics of magnesium silicates. Geochim. Cosmochim. Acta 36 35-50
- Mc CLELLAND J.E. (1950) - The effect of time, temperature, and particle size on the release of bases from some common soil - forming minerals of different crystal structure. Section V-soil genesis, morphology and cartography. Soil Sci. Soc. of America Proc. 15, 301-307
- MARC R. (1908) - Über die Kristallisation aus Wässerigen lösungen I Z. Physik. Chem. 61, 385-398
- MARC R. (1909) - Über die Kristallisation aus Wässerigen lösungen Zweite Mitteilung. Z. Phys. Chem. 67, 470-500
- MARC R. (1910) - Über die Kristallisation aus Wässerigen lösungen Vierte Mitteilung. Z. Phys. Chem. 73, 685-723
- MARSHALL C.E. (1964) - The physical chemistry and mineralogy of soils - Vol I - Soil materials - John Wiley, New York, 388 p.

- MASSARD P. (1977) - Approche thermodynamique des phénomènes de dissolution. Bull. Soc. Fr. Minéralog. Cristallogr. 100, 177-184
- MBOMA-MUYOLO et TRICHET J. (1974) - Etude expérimentale de la dissolution d'un périclase contenant des éléments métalliques de transition (Co, Ni, Cu, Zn). Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 97, 284-292
- MICHEL-LEVY M.C. (1968) - Observations microscopiques de l'échange Na-K dans les feldspaths alcalins. Bull. Soc. Fr. Minéralog. Cristallogr. 91, 503-507
- MOELWYN-HUGUES E.A. (1965) - Physical chemistry - Pergamon Press Oxford 1334 p.
- MOORE W.J. (1950) - Parabolic oxydation rate of metals. J. of chem. Phys. 231
- MORRISON I.R. et WILSON A.L. (1963) - The absorptiometric determination of silicon in water Part II. Method for determining "reactive" silicon in Power-station waters. Analyst, 88, 100-104
- NALOVIC L. (1974) - Recherches géochimiques sur les éléments de transition dans les sols : Etude expérimentale de l'influence des éléments-traces sur le comportement du fer et l'évolution des composés ferrifères au cours de la pédogénèse. Thèse, Paris VI, ORSTOM, 289 p.
- NANCOLLAS G.H. et PURDIE N. (1961) - Crystallization of magnesium oxalate in aqueous solutions. Trans. Farad. Soc. 57, 2272-2279
- NANCOLLAS G.H., PURDIE N. (1963) - Crystallization of barium sulphate in aqueous solutions. Trans. Farad. Soc. 59, 735-740
- NANCOLLAS G.H., PURDIE N. (1964) - The kinetics of crystal growth. Quart Res. 18, 1-20
- NANCOLLAS G.H. (1969) - The kinetics of growth of seed crystals in solution. Croatica chem. Acta. Solid-Liquid Interface. Proc. Int. Summer School. Dubrownick Cautat p.231-237
- NERNST W. (1904) - Theorie der Reaktionen Geschwindigkeit in Heterogen systemen. Z. Physik. Chem. 47, 52-55
- NERNST W. (1923) - Traité de chimie générale, Tome II. J. Hermann, Paris 500 p.
- NIELSEN A.E. (1964) - Kinetics of precipitation. Pergamon Press Oxford 151 pages

- NIELSEN A.E. (1969) - Precipitation. Croatica chem. Acta. Solid-Liquid Interface. Proc. Int. Summer. School. Dubrovnik 239-252
- NOYES A.A. et WHITNEY W.R. (1896) - Über die Auflösungs-geschwindigkeit von Festenstoffen in Ihren Eigenen Lösungen Z. Physik. Chem. 23, 689-692
- OSTWALD W. (1900) - Über die Vermeintliche Isometrie des Roten und Gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächen - spannung Fester Körper. Z. Phys. Chem. 34, 495-503
- PACES T. (1973) - Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock. Geochim. et cosmochim Acta. 37, 2641-2663
- PANNETIER G. et SOUCHAY P. (1964) - Chimie générale. Cinétique chimique. Masson et Cie - Paris - 365 p.
- PASCAL P. (1958) - Nouveau traité de chimie minérale T.IV 973 p. Masson et Cie - Paris
- PEDRO G. (1964) - Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Thèse Paris 344 p.
- PEDRO G. (1966) - Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération des roches superficielles (cycle aluminosilicique) C.R. Acad. Sci. 262 D, 1828-1831
- PEDRO G. et BITAR K.E. (1966) - Contribution à l'étude de la genèse des sols hypermagnésiens ; recherches expérimentales sur l'altération chimique des roches ultrabasiq-ues (serpentinites). Ann. Agron. 17 (6) 611-651
- PEDRO G. et DELMAS A.B. (1971) - Sur l'altération expérimentale de l'olivine par lessivage à l'eau et la mise en évidence de trois grands domaines d'évolution géochimique. C.R. Acad. Sci. Fr. 273, 1543-1546
- PERRUCHOT A. (1973) - Sur les propriétés d'échangeurs d'ions de gels $p\text{SiO}_4$, $q\text{MO}$, $r\text{H}_2\text{O}$ ou M est un élément alcalino-terreux ou de transition. C.R. Acad. Sci. Fr. D 276 - 2927-2930
- PETROVIC R., BERNER R.A., GOLDHABER M.B. (1976) - Rate control in dissolution of alkalifeldspars. I. Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy. Geochim. et Cosmochim. Acta 40, 537-548

- PLUMMER L.N. et WIGLEY T.M.L. (1976) - The dissolution of calcite in CO₂ saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 40, 191-202
- PRIGOGINE I. (1968) - Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles. Trad. J. Chanu. Dunod Paris
- REDDY M.M. et NANCOLLAS G.H. (1971) - The crystallization of calcium carbonate. I. Isotopic exchange and kinetics. *J. of Colloid and Interface Sci.* 36, (2), 166-172
- REESMAN A.L. (1966) - A study of clay mineral dissolution University of Missouri, Columbia, Ph. D. Geology 215 p.
- REICH R. (1965) - Zur kinetik des Cristallwachstums in Wässerigen Lösungen - Thesis - Göttingen
- ROBERT M. et VENEAU (1974) - An experimental evaluation of the effects of pH and concentration of salt solutions on the alteration of leucite at low temperature. *Geoderma* 11, 209-219
- ROBINSON R.A. et STOKES R.A. (1970) - Electrolyte solutions Buherworths Londres, 571 p.
- ROLLER P.S. (1932) - Chemical activity and particle size II. The rate of solution at slow trirring of anhydrite and gypsum. *J. Phys. Chem.* 36, 1202-1231
- SALOMON J. (1964) - Studies on the precipitation of strontium sulfate. Ph. D, N.Y. University
- SCHLICHTING H. (1960) - Boundary layer theory. Mc Grax Hill, N.Y.
- SIFFERT B. (1962) - Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles. Mémoires du Serv. Carte Géol. Alsace Lorr. n°21, 86 p.
- SIFFERT B. (1978) - Genesis and synthesis of clays and clay minerals : recent developments and future prospects. *Proceedings Internat. Clay Conf. in Developments in Sedimentology* 27, 337-347, Elsevier - Oxford
- SILLEN L.G. (1961) - The physical chemistry of sea water - Oceanography, American association for advancement of science publ. 549-561
- STRICKLAND - CONSTABLE R.F. (1968) - Kinetics and mechanism of crystallization. Academic Press Londres 347 p.
- SUMMERS M.P., ENNELEVER R.P. et CARLESS J.E. (1973) - Studies of the dissolution characteristics of three crystal forms of aspirin. Symposium on particle growth in suspension. 1972 - 16 - Academic Press 247-265

- SUNG TSUEN LIU et NANCOLLAS G.H. (1970) - The kinetics of crystal growth of calcium sulfate dihydrate. J. of Crystal growth 6, 281-289
- SUNG TSUEN LIU et NANCOLLAS G.H. (1971) - The kinetics of dissolution of calcium sulfate dihydrate. J. Inorg Nucl. Chem. 33, 2311-2316
- SWINBOURNE E.S. (1960) - Method for obtaining the rate coefficient and final concentration of a first - order reaction. J. Chem. Soc. 2371-2372
- TAMM O. (1930) - Experimentelle studien über die Vermüitterung und Tonbildung von Feldspäten - Chemie der Erde, V 4, 420-430
- TARDY Y. (1969) - Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Mém. Serv. Carte Géol. Alsace Lorr., 31, 199 p.
- THOMASSIN J.H., GONI J., BAILLIF P., TOURAY J.C. et JAURAND M.C. (1977) - An X.P.S. study of the dissolution kinetics of chrysotile in 0,1 N oxalic acid at different temperatures, Phys. Chim. Minerals 1, 385-398
- TORRE DE ASSUNCAO C., GARRIDO J. (1952) - Tables pour la détermination des minéraux au moyen des rayons X. Bulletin du Musée et Laboratoire Minéralogique et Géologique de la Faculté des Sciences de Lisbonne 20-21 - 1952-53
- TREGAN R. (1961) - Détermination de l'altérabilité spécifique en solution des minéraux silicatés. Thèse Toulouse 62 p.
- TURNER D.I. (1965) - P.H.D. Thesis London University
- TURNER J.C. (1971) - Sample preparation for liquid scintillation counting. The radiochemical centre. Amersham G.B. 45 p.
- VAN HOOK A. (1940) - The precipitation of silver chromate. J. Phys. Chem. 44, 751-764
- VAN HOOK A. (1941) - The precipitation of silver chromate III. Gelatin medium. J. Phys. Chem. 45, 1194-1203
- VANLIER J.A., de BRUYN P.L. et OVERBEEK J.Th. G. (1960) - The solubility of quartz. J. Phys. Chem. 64, 1675-1682
- VAN NAME R.G. et HILL D.U. (1916) - On the rates of solution of metals in ferric salts and in chromic acid. Amer. J. Sci. 42, 301-332

- VIELLARD Ph. (1975) - Etude théorique de l'altération des plagioclases : ses résultats, ses facteurs et ses conséquences dans la pédologie. D.E.A. de Pédologie I.N.A. Paris Grignon - 57 p. Ronéotypé
- WACKERMANN J.M. (1975) - L'altération des massifs cristallins basiques en zone tropicale semi-humide. Etude minéralogique et géochimique des arènes du Sénégal Oriental. Conséquences pour la cartographie et la prospection. Thèse Strasbourg, 373 p.
- WALTON A.G. (1963) - A theory of surface reaction controlled growth. J. of Phys. Chem. 67, (9), 1920-1922
- WALTON A.G. (1967) - The formation and properties of precipitates Interscience. John Wiley N.Y. 232 p.
- WILDMAN W.E., JACKSON M.L., WHITTIG L.D. (1968) - Serpentinite rock dissolution as a function of carbon dioxide pressure in aqueous solution. Amer. Min. 53, 1252-1263
- WOLLAST R. (1967) - Kinetics of the alteration of K feldspar in buffered solutions at low temperature. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 635-648
- WURSTER D.E. et TAYLOR P.W. (1965) - Dissolution kinetics of certain crystalline forms of prednisolone. J. of Pharm. Sci. 5, 670-676
- WYART J. et SABATIER G. (1956) - Mobilité des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspaths - Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 79, 444-448
- YODER H.S. et SAHAMA Th. G. (1957) - Olivine X-ray determinative curve. Amer. Min. Vol. 42, 475-491.
-

TABLE DES FIGURES

III-1	Les trois grands modes de dissolution	34
IV -1	A) Dynamique du fluide entre le cylindre tournant et la cellule	70
	B) Illustration de la formule de Schlichting	
IV -2	Coupe de la cellule de dissolution	72
IV -3	Exemple de répétition de deux expériences successives	78
IV -4	Rôle effectif de l'agitation dans la première phase de la dissolution (diffusion)	79
IV -5	L'agitation ne joue aucun rôle dans la seconde partie de la dissolution (réaction de surface)	79
V -1	Variation de SK_D en fonction de la concentration de la solution	85
V -2	Variation de SK_S calculé en fonction du numéro du prélèvement pour différentes valeurs de n ($C_0 = 114 \text{ mg/l}$)	87
V -3	Vérification de la fonction de la réaction de surface de Davies et Jones	89
V -4	Variation de SK_S calculé en fonction du numéro du prélèvement pour différentes valeurs de n ($C_0 = 84,5 \text{ mg/l}$)	91
V -5	Représentation des points expérimentaux dans un système de coordonnées C/t , C - Vérification de la loi de diffusion de Nernst dans la première phase du processus	93
V -6	Résultats obtenus lors de la dissolution de cristaux de $SrSO_4$ soudés sur C.P.V.	100
VI -1	Détermination graphique du point d'intersection des deux courbes correspondant aux deux réactions successives : diffusion et surfaces	116

VI -2	Détermination graphique du point d'intersection des deux courbes à différentes températures (6° - 25° - 40° - 60° - 80°) et à deux régimes de rotation (200 rpm et 1 rpm à 6°C)	118
VI -3	Evolution du système en diffusion pure et en réaction de surface pure pour des temps de réaction identiques	121
VI -4	Application de la loi d'Arrhénius aux réactions de surface (a) et de diffusion (b)	123
VII-1	Influence des valeurs relatives de $K_S C_O$ et K_T sur le mécanisme de la dissolution (représentative schématique)	135
VIII-1	Courbe d'analyse thermique différentielle et courbe thermopondérale de l'échantillon d'olivine utilisé	152
VIII-2	Schéma d'un réacteur	156
VIII-3	Relation entre le temps de résidence et l'intensité du flux dans le cas d'une dissolution contrôlée par la réaction de surface	157
VIII-4	Schéma d'une unité de réaction	158
VIII-5	Evolution de la concentration en silice de la solution percolante dans les six réacteurs en fonction de la durée de l'expérience	163
VIII-6	Variation de la concentration en silice en fonction du temps de résidence (essai 40°C)	166
VIII-7	Variation de la concentration en magnésium en fonction du temps de résidence (essai 40°C)	166
VIII-8	Variation de la concentration en silice en fonction du temps de résidence à différentes températures	168
VIII-9	Variation de la concentration en magnésium en fonction du temps de résidence à différentes températures	168
VIII-10	Diagramme de congruence - Evolution de la stoechiométrie de la solution (II: stade de congruence)	173

IX - 1	Diagramme C/t f(C) pour SiO_2 correspondant à l'altération de l'olivine à 95°C	177
IX - 2	Diagramme C/t f(C) pour MgO correspondant à l'altération de l'olivine à 95°C	177
IX - 3	Diagramme général C_{SiO_2}/t f (C_{SiO_2})	180
IX - 4	Variation de la solubilité cinétique de l'olivine en fonction de la température	186
IX - 5	Evaluation de l'énergie d'activation de la dissolution de l'olivine (réacteur 3)	188
IX - 6	Superposition des courbes de dissolution calculées au diagramme stoechiométrique	190
X - 1	Conséquences de la superposition des courbes expérimentales et de la courbe simulée correspondant à la dissolution congruente tracée dans tout le domaine étudié (essai 20°C)	194
X - 2	Incidence de l'apport de silice en solution sur l'avancement de la néoformation (essai 40°C)	195
X - 3	Schéma général de la dissolution des minéraux	203
X - 4	Délimitation schématique du domaine de la dissolution	205

TABLE DES TABLEAUX

III-1	Réaction contrôlant la vitesse de la dissolution	44
IV -1	Caractéristiques chimiques et cristallographiques du sulfate de strontium (célestite)	65
IV -2	Conditions de préparation du sulfate de strontium marqué	67
IV -3	Caractéristiques de l'isotope ^{35}S utilisé	67
IV -4	Tableau récapitulatif des essais	75
IV -5	Conditions des essais standard	77
V -1	Résultats de l'expérience 4	83
V -2	Données déduites des droites C/t f(C)	90
V -3	Valeurs des constantes calculées pour quelques essais	96
V -4	Variation de la solubilité en fonction de la durée de la dissolution	99
V -5	Effet sur la dissolution de deux milieux : eau pure et solution d'araldite	100
VI -1	Calcul de C_i pour $K_T = 0,0058$ (essai 4)	106
VI -2	Cas possibles de couplage des réactions	109
VI -3	Récapitulation des conclusions des 4 cas	112
VI -4	Vitesse relative des réaction de surface et de diffusion	113
VI -5	Variation de ψ au cours d'une dissolution avec changement de contrôle	120
VI -6	Valeur de Ccc calculée pour quelques essais	120
VI -7	Données pour le calcul de l'énergie d'activation apparente	122
VI -8	Valeurs de l'énergie d'activation apparente et facteur de fréquence pour la diffusion et la réaction de surface	122
VII-1	Relation entre la solubilité et l'ordre de la cinétique de dissolution de quelques composés peu solubles	128

VII-2	Valeur de l'ordre n de la loi de vitesse de <u>crystallisation</u> de quelques sels classiques	130
VII-3	Comparaison des ordres en dissolution et en cristallisation	132
VIII-1	Spectre de rayons X de l'olivine	151
VIII-2	Analyse chimique de l'échantillon d'olivine. Éléments majeurs	152
VIII-3	Analyse chimique de l'échantillon d'olivine. Éléments traces	153
VIII-4	Caractéristiques de l'échantillon soumis à l'altération dans un réacteur à flux continu	159
VIII-5	Conditions expérimentales	161
VIII-6	Evolution du rapport moléculaire SiO_2/MgO en fonction de la durée de l'essai	164
VIII-7	Données de l'essai 40°C	165
VIII-8	Tableau général des résultats	170
IX-1	Valeur de $C/t \text{ SiO}_2 \cdot 10^{-7} \text{ ML}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	178
IX-2	Comparaison des altérations par l'eau pure et par une solution de silice ($\{\text{SiO}_2\} = 292 \cdot 10^{-7} \text{ M/L}$ à 40°C)	182
IX-3	Altération de l'olivine par de l'eau pure et par une solution de silice - comparaison des rapports moléculaires ($\theta = 40^\circ\text{C}$)	184
IX-4	Solubilités cinétiques de l'olivine entre 6 et 95°C	185
IX-5	Constantes de vitesse calculées entre 20 et 95°C	188
IX-6	Récapitulation des constantes caractéristiques de la dissolution de l'olivine	189

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE	1
INTRODUCTION GENERALE	3
PREMIERE PARTIE : APPROCHE DU PHENOMENE DE DISSOLUTION - ANALYSE CRITIQUE DES DONNEES ACTUELLES	9
Chapitre premier- Approche habituelle par la congruence	13
A - Les principales causes de l'incongruence	14
1) Présence d'impuretés dans les matériaux	
2) L'échange superficiel et ses conséquences	
3) La néoformation	
4) Les réactions d'adsorption	
B - Discussion	19
C - Conclusion	22
Chapitre II - Phénomène de dissolution et notion de solubilité	25
A - Relation entre dissolution et solubilité	25
B - Solubilité et étude des réactions d'altération	26
Chapitre III - Bases de l'analyse cinétique - Application à la dissolution des sels simples	31
A - La théorie de la diffusion et les théories dérivées	33
1) Dissolution par diffusion simple "Loi de NERNST"	
2) Théorie dérivée de la théorie de NERNST : hypothèse de BERTHOUD et notion de "cas intermédiaire"	
a) Etablissement de la fonction cinétique représentant le cas intermédiaire	
b) Mise en évidence du cas intermédiaire	
c) Etude de la théorie dans les cas limites	
d) Conclusion	

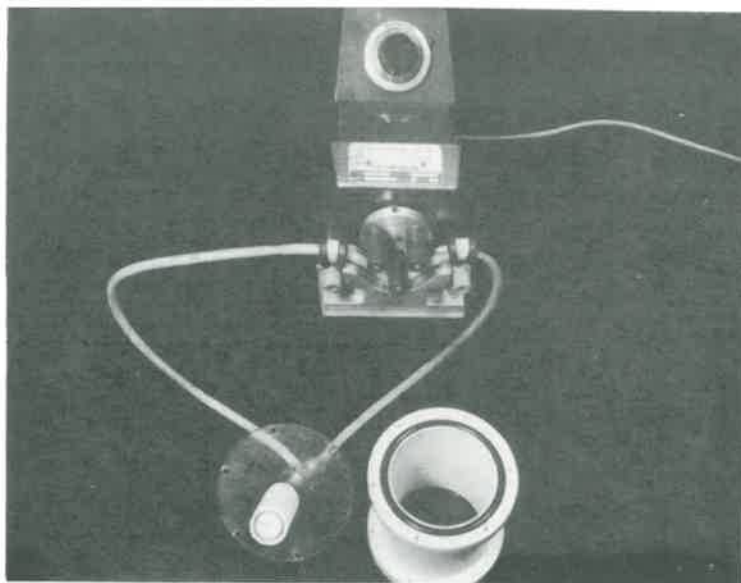
3)	Discussion des théories de NERNST et de BERTHOUD	
	a) Nature du phénomène limitant la dissolution	
	b) Le changement de contrôle dans la théorie du cas intermédiaire	
	c) Aspect général du problème	
	β) Théorie du cas intermédiaire et réaction de surface	
	γ) Travail fondamental de BOVINGTON et JONES (1970) - Premier élément pour une mise en cause de la théorie de BERTHOUD en dissolution	
	δ) Conclusion	
	c) Discussion du mode de couplage des réactions de surface et de diffusion - Seconde mise en cause des théories de NERNST et de BERTHOUD	
	d) Nouvelle hypothèse sur le mécanisme de changement de contrôle	
B	- La réaction de surface	51
	1) Mise en évidence de la réaction de surface	
	2) Expression cinétiques de la réaction de surface et leur signification	
	a) La relation de surface dans le "cas intermédiaire"	
	b) Etude de la réaction de surface pure	
	3) Tentatives d'explication de la relation de DAVIES et JONES	
	4) Conclusion	
C	- Brèves données sur les autres types de passage en solution	57
CONCLUSION		59
II ^e PARTIE	: ANALYSE CINÉTIQUE D'UNE DISSOLUTION AVEC CHANGEMENT DE CONTRÔLE (SrSO ₄)	63
Chapitre IV	- Conditions des expériences et présentation générale des résultats	65
A	- Le matériel utilisé	65
	1) Choix du sulfate de strontium SrSO ₄	
	2) Préparation des cristaux	

B	- Modalités expérimentales	68
	1) Dispositif de base : la cellule de dissolution	
	2) Montage des cristaux	
	3) Mesure de la surface active	
	4) Protocole des essais	
	5) Technique de dosage	
C	- Présentation générale des résultats	76
	1) Conditions des essais de base	
	2) Etude qualitative de la réaction - Mise en évidence d'un changement de contrôle	
Conclusion		
Chapitre V	- Discussion des résultats : dissolution et solubilité	81
A	- Mise en évidence d'un problème de solubilité	81
B	- Tentative d'analyse cinétique de la réaction à partir de la solubilité standard (114 mg/l)	84
	1) Essai d'ajustement de la fonction de diffusion sur le début de la dissolution	
	2) Essai d'ajustement de fonctions représentant la réaction de surface	
C	- Analyse cinétique de la réaction, le mécanisme étant supposé connu - Essai de détermination de la valeur de Co	88
	1) Hypothèse basée sur un contrôle de la dissolution par la réaction de surface - Ajustement de la relation de DAVIES et JONES	
	2) Utilisation de la solubilité calculée : nouvelle étude du début de la dissolution à l'aide de la loi de diffusion	
	3) Conclusion	
D	- Solubilité de référence et solubilité cinétique	98
	1) Rôle de la durée de l'expérience	
	2) Influence des substances organiques sur le début de la dissolution	
	a) Effet de l'eau désionisée sur la réaction de dissolution	

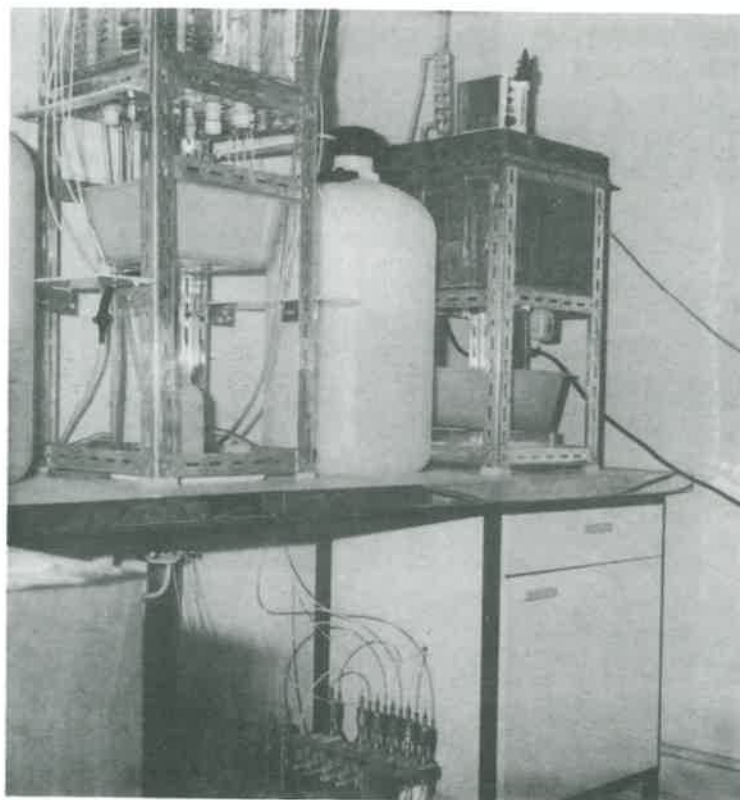
	b) Effet de l'araldite utilisée comme fixateur	
	c) Effet de la matière plastique constituant la cellule d'expérimentation	
	3) Influence de la taille des cristaux	
	E - Conclusion - Notion de solubilité cinétique	103
Chapitre VI	- Mécanisme de la dissolution de $SrSO_4$ Nouveau rôle de la concentration du milieu	105
	A - Application des critères du cas intermédiaire à la dissolution de $SrSO_4$	105
	B - Mise à l'épreuve de la théorie du couplage des réactions - Justification des remarques antérieures	107
	C - Tentative de vérification de l'hypothèse proposée - Son échec	114
	D - Nouvelle analyse de la dissolution du sulfate de strontium et mise en évidence du mécanisme contrôlant la dissolution	115
	E - Calcul de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution	124
	F - Conclusion	
Chapitre VII	- Généralisation des résultats et ses conséquences quant à la prévision du comportement des composés en dissolution	127
	A - Revue des tentatives antérieures	127
	B - Apport de l'étude expérimentale sur la dissolution du sulfate de strontium	133
	1) Conditions pour que la réaction de surface contrôle toute la réaction	
	2) Condition pour que la diffusion contrôle la dissolution	
CONCLUSION		138
III ^è PARTIE	- ANALYSE CINÉTIQUE D'UNE DISSOLUTION AVEC REACTIONS SECONDAIRES (ALTERATION DE L'OLIVINE Mg_2SiO_4)	141

Chapitre VIII	- Conditions des expériences et présentation générale des résultats	147
A	- Aspects méthodologiques	147
	1) Choix du type de silicate : l'olivine Mg_2SiO_4	
	2) Etude du matériau - Le problème de la congruence	
	a) Examen des cristaux au microscope électronique à balayage ; phénomène de haute solubilité	
	b) Impuretés minéralogiques - Analyse physique de l'échantillon	
	c) Analyse chimique du matériau - Nature des éléments substitués	
	3) Choix du dispositif expérimental - Utilisation d'un réacteur à flux continu	
	4) Conditions expérimentales réalisées	
B	- Analyses des résultats expérimentaux mise en évidence d'un stade de congruence	160
	1) Fonctionnement des réacteurs - Recherche du stade de congruence	
	a) Obtention d'un régime stationnaire	
	b) Evolution de la concentration de la solution en fonction du temps de résidence (40°C)	
	c) Recherche du stade de congruence	
	2) Etude de la solubilisation à diverses températures et établissement du diagramme de congruence	
	Conclusion	
Chapitre IX	- Etude cinétique de la dissolution de l'olivine - Cas où la solution présente une composition stœchiométrique	175
A	- Analyse cinétique proprement dite	175
	1) Analyse des résultats de l'essai réalisé à 95°C	
	2) Extension de l'analyse aux autres courbes expérimentales	
	3) Confirmation expérimentale de la dégénérescence de l'ordre n	
	4) Conséquences	

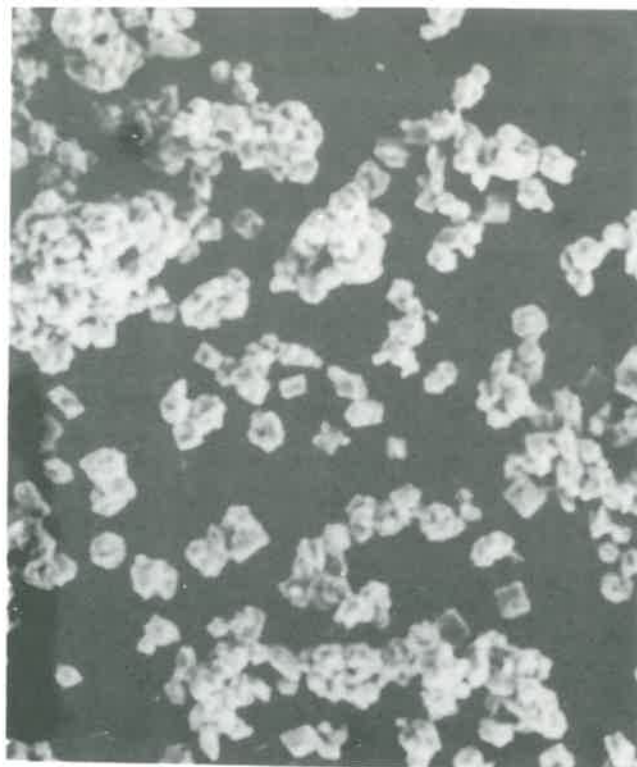
	B	- Détermination des constantes caractéristiques de la dissolution de l'olivine	185
		1) Solubilité cinétique de l'olivine	
		2) Calcul de la constante de vitesse K	
		3) Synthèse des données obtenues sur la dissolution hydrolytique de l'olivine	
	C	- Conclusion	
Chapitre X		- Analyse des phases de la réaction en l'absence de stœchiométrie - Développement de l'équation cinétique	191
	A	- Examen des défauts de stœchiométrie constatés au cours de l'altération d'une olivine ; leurs causes éventuelles	192
		1) Stade précédant la dissolution	
		2) Stade suivant la dissolution - Etude des causes de l'excédent de magnésium en solution	
		a) Analyse du stade X - Détection d'une néoformation	
		b) Analyse du stade Y - Mise en évidence d'une formation de complexes	
		α) Réaction du phénomène à une variation de température	
		β) Comportement du phénomène vis à vis d'un apport de silice	
	B	- Incidence des réactions secondaires sur la vitesse de la dissolution	198
		1) Cas de la néoformation	
		2) Cas de la formation de complexes	
	C	- Signification physico-chimique de la vitesse initiale de dissolution	200
	D	- Essai de schéma général de la dissolution des minéraux	202
		Conclusion	206
CONCLUSIONS GENERALES			209
		Annexes	221
		Bibliographie	235
		Table des figures	245
		Table des tableaux	249
		Table des matières	251
		Planches photographiques (hors texte)	



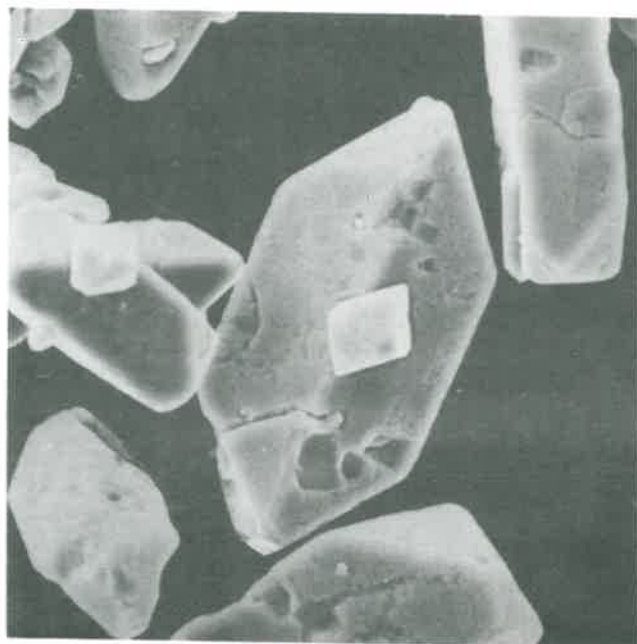
Cliché IV - 1 : Cellule démontée et son système de circulation.



Cliché VIII-3 : Vue d'ensemble des dispositifs d'altération basse température (G) et haute température (D).



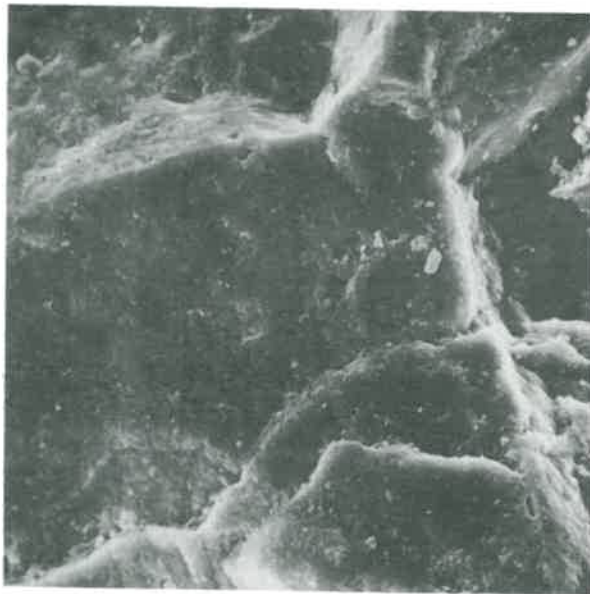
Cliché IV - 2 : Cristaux de S_2SO_4 obtenus par précipitation (1 cm = 30μ).



Cliché IV - 3 : Cristaux de S_2SO_4 recristallisés (1 cm = 10μ).



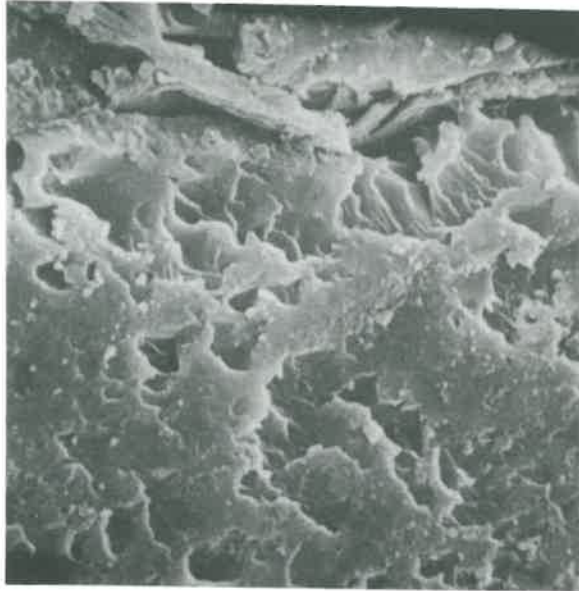
Cliché VIII-1 : Cristal d'olivine non altéré (1 cm = 100 μ).



Cliché VIII-2 : Vue détaillée d'une face montrant les défauts superficiels (1 cm = 2 μ).



Cliché VIII-4 : Vue détaillée d'une face d'un cristal d'olivine après altération (1 cm = 40 μ).



Cliché VIII-5 : Autre aspect d'une face d'un cristal d'olivine après altération (1 cm = 4 μ).

**Editions S.E.I.
C.N.R.A.
Route de St Cyr
78 000 - VERSAILLES**

Dépôt légal : 3ème trimestre 1979
I.S.B.N. 2-85340 - 208.8