

## Exercice 10.2 : Solubilité de la sidérite (Agro-Véto)\*\*

La sidérite de formule brute  $\text{FeCO}_3$  est un carbonate de fer (II). Commune dans les roches sédimentaires et dans les veines hydrothermales, la sidérite est très présente à l'intérieur des sols (sédiments lacustres, estuaires, sources riches en carbonates) et s'étend jusqu'aux sous-sols profonds (roches, minéraux et sédiments). Elle a aussi été identifiée dans les matériaux extraterrestres (météorites, poussières interplanétaires).

L'étude de la solubilité de la sidérite dans l'eau joue un rôle important dans la composition des lacs ou des eaux souterraines. Les eaux naturelles riches en fer doivent être traitées pour la distribution d'eau potable.

**Données :**

Couple  $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$  :  $\text{p}K_{a_1} = 6,4$

Couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  :  $\text{p}K_{a_2} = 10,3$

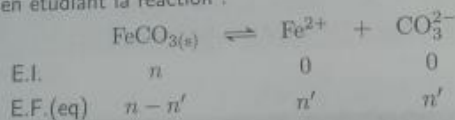
Produit de solubilité de la sidérite  $\text{FeCO}_3(\text{s})$  :  $K_s = 10^{-11}$

1. Quelle serait la solubilité de la sidérite dans l'eau en négligeant les propriétés acido-basiques des ions carbonate ? Montrer à l'aide d'un calcul de pH que la

- réaction de l'eau sur les ions carbonate ne peut pas être négligée.  
On cherche la solubilité de la sidérite en prenant en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonate.
2. Écrire l'équation de la nouvelle réaction prépondérante de dissolution de la sidérite et en déduire la solubilité. Vérifier la pertinence du choix de la nouvelle réaction prépondérante en calculant le pH de la solution saturée. On s'intéresse à la dissolution du carbonate de fer dans une solution de pH fixé par une solution tampon, ce qui est plus représentatif d'une eau naturelle.
  3. Établir la relation entre la solubilité  $s$  de la sidérite avec  $h$ , les constantes d'acidité  $K_{a_1}$  et  $K_{a_2}$  et le produit de solubilité de la sidérite.
  4. Dans les domaines de prédominance des différentes espèces acido-basiques, établir la relation numérique  $\log s = f(\text{pH})$ .
  5. Tracer la courbe  $\log s = f(\text{pH})$ . On distingue les aquifères alcalins (dont le pH est voisin de 7,5) des aquifères acides (pH  $\approx$  4,5).
  6. Calculer la solubilité de la sidérite dans les deux cas. Conclure.



1. La solubilité est la quantité de matière maximale que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau pure. Elle s'obtient en étudiant la réaction de dissociation du précipité. Si on néglige la basicité des ions carbonate, la solubilité est obtenue en étudiant la réaction :



La solubilité est ainsi égale à :  $s = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{n'}{V}$ .

Ainsi, le produit de solubilité :  $K_s = s^2$ .

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-11}} = 10^{-5,5} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calculons le pH en faisant l'hypothèse que la base est peu protonée (c'est-à-dire en négligeant la basicité des ions carbonate) :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_2} - \text{p}C) = 7 + \frac{10,3 - 5,5}{2} = 9,4$$

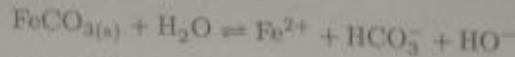
**Remarque :** La justification de ce calcul est donnée dans le chapitre 2 de l'ouvrage de BCPST1. Pour que ce calcul soit juste, il faudrait que  $\text{pH} \geq \text{p}K_{a_2} + 1$ , ce qui n'est pas le cas.



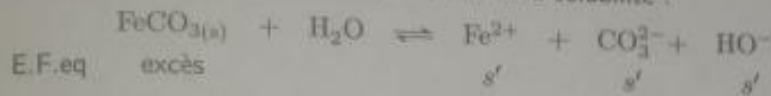
2. Le pH calculé est dans le domaine de prédominance de  $\text{HCO}_3^-$ . On propose alors de prendre en compte la basicité des ions carbonate selon l'équation :



La réaction de dissociation du précipité s'obtient en combinant cette réaction à la réaction de la question précédente :



La constante de cet équilibre est  $K = K_s K_{b_2} = 10^{-11-14+10,3} = 10^{-14,7}$   
Faisons comme précédemment pour trouver la solubilité :



$$K_s K_{b_2} = s'^3 \quad \text{d'où} \quad s' = \sqrt[3]{K_s K_{b_2}} = 10^{-14,7/3} = 10^{-4,9} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calculons le pH :  $\text{pH} = 14 + \log \omega = 14 + \log s' = 14 - 4,9 = 9,1$  : on est dans le domaine de prédominance de  $\text{HCO}_3^-$ , espèce qui apparaît dans la réaction prépondérante envisagée.

3. La solubilité de la sidérite s'exprime de deux façons :

$$s = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_{2(aq)}]$$

Utilisons les constantes d'équilibre pour exprimer les différentes concentrations :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{K_s}{s} \quad ; \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]h}{K_{a_2}} = \frac{K_s h}{K_{a_2} s}$$

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]h^2}{K_{a_1} K_{a_2}} = \frac{K_s h^2}{K_{a_1} K_{a_2} s}$$

On a ainsi :

$$s = \frac{K_s}{s} + \frac{K_s h}{K_{a_2} s} + \frac{K_s h^2}{K_{a_1} K_{a_2} s} \quad \Leftrightarrow \quad s^2 = K_s \left( 1 + \frac{h}{K_{a_2}} + \frac{h^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \right)$$

$$s = \sqrt{K_s \left( 1 + \frac{h}{K_{a_2}} + \frac{h^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \right)}$$

4. Dans le domaine de prédominance de  $\text{CO}_3^{2-}$ , pour  $\text{pH} > 10,3$ , on a :

$$s = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt{K_s} \quad \text{et} \quad \log s = -\frac{1}{2} \text{p}K_s = -5,5$$

Dans le domaine de prédominance de  $\text{HCO}_3^-$ , pour  $6,4 < \text{pH} < 10,3$ , on a :

$$s = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt{K_s \frac{h}{K_{a_2}}}$$

$$\log s = -\frac{1}{2}(\text{p}K_s + \text{pH} - \text{p}K_{a_2}) = -0,35 - \frac{1}{2} \text{pH}$$