Propriétés de l'orthophosphate de calcium

Avertissement : les données fournies en fin d'énoncé correspondent à l'ensemble de celles données le jour du concours, pour l'ensemble de l'épreuve. En conséquence, il se peut que certaines ne soient pas utiles pour la résolution de l'extrait de cette épreuve.

On étudie ci-dessous quelques propriétés de l'hydroxyapatite phosphocalcique, appelé simplement hydroxyapatite, de formule $Ca_5(PO_4)_3OH$, représentée par le symbole HAP. Ce composé existe en abondance à l'état naturel et sert d'engrais. C'est aussi le constituant chimique principal de la partie minérale de l'os. L'intérêt de la synthèse de HAP est de permettre la production d'os artificiel. Après la synthèse du solide en poudre, la pièce qui va se substituer à l'os naturel est obtenue après un traitement thermique à haute température de cette poudre (1200°C à 1300°C) . Ce traitement, appelé frittage, permet de souder les grains entre eux et de densifier le milieu granulaire.

Les conditions de synthèse de la poudre de HAP seront étudiées dans la partie A, quelques unes de ses caractéristiques structurales en partie B, puis nous examinerons quelques aspects du traitement à haute température de la poudre de HAP dans la partie C.

C - Stabilité thermique

. Pour produire artificiellement de l'os synthétique sous forme d'un matériau massif de formule $Ca_5(PO_4)_3OH$, on chauffe à 1300°C de la poudre d'hydroxyapatite. Lorsque l'on chauffe l'hydroxyapatite, il peut se produire la réaction parasite de décomposition suivante :

$$2\ Ca_5(PO_4)_3OH\ (s) \rightleftharpoons Ca_4(PO_4)_2O\ (s) + 2\ Ca_3(PO_4)_2\ (s) + H_2O(g) \qquad \textbf{(1)}$$

$Ca_4(PO_4)_2O$ (phosphate tétracalcique) est un solide pur, $Ca_3(PO_4)_2$ (phosphate tricalcique) est un solide pur, et H_2O est gazeux. *On supposera que la vapeur d'eau a un comportement de gaz parfait.*

10. Quelle est la variance du système composé de ces trois solides purs et de la vapeur d'eau ? En déduire que la pression de vapeur d'eau à l'équilibre est une fonction de la température.

11. Les valeurs à l'équilibre de la pression de vapeur d'eau pour différentes températures sont données dans le tableau II (Pression standard $P^0 = 10^5$ Pa).

Tableau II : pression de vapeur d'eau à différentes températures, à l'équilibre de décomposition de HAP.

P_{H_2O} (kPa)	0,0292	0,613	9,80	101,3
$\ln (P_{H_2O}/P^0)$	- 5,83	- 5,10	- 2,32	-0,0130
T (K)	1573	1598	1750	1838
1/T (K^{-1})	$6,36 . 10^{-4}$	$6,26 . 10^{-4}$	$5,71 . 10^{-4}$	$5,44 . 10^{-4}$

Représenter, dans un diagramme $\ln\left(\frac{P_{H2O}}{P0}\right)$ en fonction de 1/T, les domaines de stabilité des différentes phases solides. Dans quelles conditions faut-il se placer pour que l'hydroxyapatite ne se décompose pas lors de sa calcination à 1300°C ?

12. Dans un réacteur fermé initialement vide, de volume V, on place 502 g d'hydroxyapatite que l'on porte à 1573 K.

Peut-on observer une condensation de la vapeur d'eau au cours de la décomposition ?

On rappelle que la pression de vapeur saturante de l'eau est égale à 100 kPa à 100 °C.

Discuter la composition du système après réaction suivant la valeur de V : on précisera la nature des phases et les quantités de matière de HAP n_{HAP} et de vapeur d'eau n_{H2O} (exprimées en nombre de moles) en fonction de V.

13. Calculer dans l'approximation d'Ellingham l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S_1^0$ de la réaction de décomposition de l'hydroxyapatite.

Données :

logarithmes décimaux des nombres

n	2	3	4	5	6	7	8	9
$\log_{10}(n)$	0,30	0,48	0,60	0,70	0,78	0,85	0,90	0,95

Masses molaires (g. mol^{-1}) : H : 1 O : 16 N : 14 P : 31 Ca : 40

constante des gaz parfaits R = 8,3 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Constantes d'acidité à 25°C pour H_3PO_4 : $pK_1 = 2,1$ $pK_2 = 7,2$ $pK_3 = 12,1$

pour le couple $NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$: pKa = 9,2.

Nombre d'Avogadro : $N = 6,0 . 10^{23}$

Propriétés de l'orthophosphate de calcium - correction

1. $v = k - q - r + n - \varphi = 4 - 1 - 0 + 2 - 4 = 1$

Si T est fixée, alors $P_{H2O(éq)}$ est fixée par la nature.

2. Il y a une erreur d'énoncé. On a Ln ($P_{H2O(éq)}/P°$) = - 5,83 pour $P_{H2O(éq)}$ = 0,292 kPa, et pas 0,0292 kPa. Cette erreur a une conséquence dans les valeurs numériques à trouver dans les questions suivantes. De plus, pour $P_{H2O(éq)}$ = 101,3 kPa, on a Ln ($P_{H2O(éq)}/P°$) = + 0,013, et pas - 0,013 ... Cette erreur n'a pas trop de conséquence dans le graphe, car la valeur est proche de zéro ...

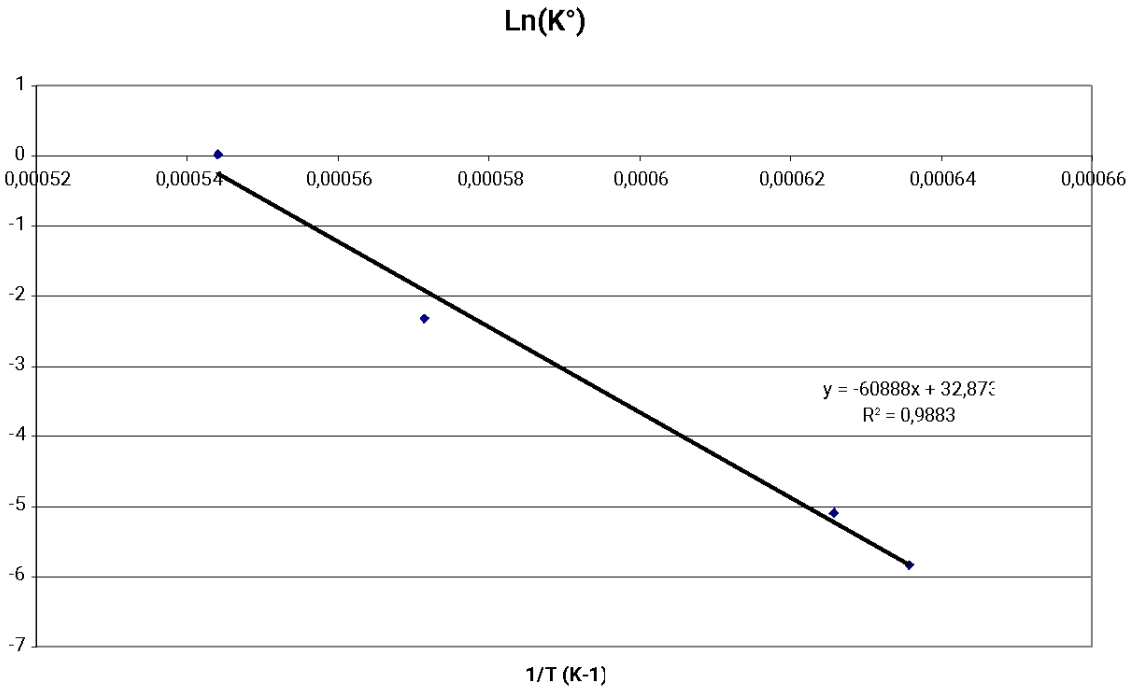
Voici le vrai tableau de valeurs :

P (kPa)	Ln(P/P°)	T (K)	1/T (K-1)
0,292	-5,8361717	1573	0,00063573
0,613	-5,0945605	1598	0,00062578
9,8	-2,3227878	1750	0,00057143
101,3	0,01291623	1838	0,00054407

L'affinité chimique de la réaction s'écrit A = RT.Ln(K°/Q) = RT.Ln($P_{H2O(éq)}/P_{H2O}$). Le HAP est stable si A < 0, et donc si, à 1300 ° C = 1573 K, on a P_{H2O} > 0,292 kPa.

On trace Ln(K°) en fonction de 1/T, et on obtient les domaines de stabilité :

- au-dessus pour le HAP
- au-dessous pour $Ca_4(PO_4)_2O_{(s)}$ et $Ca_3(PO_4)_{2(s)}$



3. 502 g de HAP correspondent à une mole de ce constituant.

Il n'y aura pas condensation d'eau liquide si la pression partielle en H_2O est inférieure à la pression de vapeur saturante à 1573 K (la vapeur est alors dite "sèche").

Hypothèse : on suppose que la vapeur est sèche.

On fait varier le volume du système. Que peut-il se passer pour la réaction ? Notons x l'avancement de la réaction.

- Il se peut que le volume V soit tel que l'équilibre est atteint (tout le HAP ne se décompose pas). Alors, le nombre de moles de H_2O vérifie $P_{H2O(éq)} = n_{H2O(éq)}.RT/V = xRT/V$. Donc, on a : $n_{H2O} = P_{H2O(éq)}.V/(RT)$
  $n_{HAP} = 1 - 2x = 1 - 2.P_{H2O(éq)}.V/(RT)$

  Mais x est limité par la valeur de 0,5 mole, sinon, n_{HAP} est négatif !
- Il existe donc un volume limite, V_{lim}, vérifiant $P_{H2O(éq)}.V_{lim}/(RT) = 0,5$, au-delà duquel l'équilibre n'est plus atteint.

Numériquement, on trouve $V_{lim} = 0,5*8,31*1573/292 = 22,4$ m3. (Avec l'erreur d'énoncé, on aurait trouvé 224 m3).

Pour $V > V_{lim}$: $n_{HAP} = 0$
$n_{H2O} = 0,5$ mol.

Vérifions notre hypothèse :

- Si l'équilibre est atteint, alors $P_{H2O} = 0,292$ kPa < 100 kPa = $P_{sat}(373\ K) < P_{sat}(1573\ K)$
- Si l'équilibre n'est pas atteint, alors $P_{H2O} = 0,5.RT/V < 0,292$ kPa.

Donc l'hypothèse est vérifiée, et il n'y a pas apparition d'eau liquide.

4. On a $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ indépendants de T. Comme $\Delta_r G°(T) = \Delta_r H° - T.\Delta_r S° = -RT.Ln(K°(T))$, alors le tracé de $Ln(K°(T)) = \Delta_r S°/R - \Delta_r H°/(RT) = f(1/T)$ donnera une droite :

◊ de pente $-\Delta_r H°/R$

◊ d'ordonnée à l'origine $\Delta_r S°/R$

On a donc numériquement :

$\Delta_r S° = 8,31*32,873 \approx 273$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

$\Delta_r H° = 8,31*60888 \approx 506$ kJ.mol^{-1}.