

SYNTHESE ET PROPRIETES DE L'ORTHOPHOSPHATE DE CALCIUM $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Remarque : épreuve sans calculatrice

A - Synthèse et étude de la solubilité du composé HAP

1. Pour préparer 0,010 mole de HAP, il faut 0,050 mole de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et 0,030 mole de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Les masses molaires de ces composés sont respectivement 164 mol.L⁻¹ et 132 mol.L⁻¹.
Les masses nécessaires sont donc de $0,050 \times 164 = 8,20 \text{ g de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de $0,030 \times 132 = 3,96 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

2. La précipitation doit s'effectuer dans le domaine de prédominance de HPO_4^{2-} et de NH_3 i.e. $9,2 < \text{pH} < 12,1$.

3. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)} \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$ (S)

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{OH}^-] = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Le produit de solubilité s'écrit :

$$\text{Or } \Delta_r G^\circ = 5\Delta_f G^\circ(\text{Ca}^{2+}) + 3\Delta_f G^\circ(\text{PO}_4^{3-}) + \Delta_f G^\circ(\text{OH}^-) - \Delta_f G^\circ(\text{HAP}) = 325 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Or } RT \ln(K_s) = 5700 \cdot \log_{10}(K_s) \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ donc } pK_s = -\log K_s = \frac{325 \cdot 10^3}{5700} = 57 \Rightarrow K_s = 10^{-57}$$

4. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$ (D)

$$K_D = [\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{HPO}_4^{2-}]^3 [\text{OH}^-]^4 = K_s \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^3}{[\text{PO}_4^{3-}]^3} [\text{OH}^-]^3 = K_s \left(\frac{K_e}{K_3}\right)^3$$

A.N : $K_D = 10^{-62,7}$

La réaction (D) a un avancement supérieur à la réaction (S) car le pH de la solution se situe dans le domaine de prédominance de HPO_4^{2-} plutôt que de PO_4^{3-} ; en effet, la solubilité de HAP est sûrement inférieure à $10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}$ ce qui signifie que $[\text{OH}^-] < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ou $\text{pH} < 12$. Le pH de la solution est également supérieur à 7 car la solution est basique. La réaction (D) peut donc être considérée comme la réaction prépondérante.

5. D'après le tableau ci-dessous, K_D s'écrit :

$$K_D = s^5 \left(\frac{3}{5}s\right)^3 \left(\frac{4}{5}s\right)^4 = \frac{3^3 4^4}{5^7} s^{12}$$
d'où :
 $12 \log s = pK_D - 3 \log 3 - 4 \log 4 + 7 \log 5 = 63,7$. On en déduit $s = 10^{-5,3} \text{ mol.L}^{-1}$

La quantité de HAP est de 0,010 mole donc le composé synthétisé est sous forme de précipité à condition que le volume de la solution ne soit pas trop important. $V = 1 \text{ L}$ convient.

Remarque : l'hypothèse sur la valeur de la solubilité dans la question précédente est confirmée ici. On

trouve : $[\text{OH}^-] = \frac{4}{5}s = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ i.e. $\text{pH} = 8,6$

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$ (D)							
$t=0$	$c > s$						
à l'équilibre	$c-s$			s	$3/5 s$	$4/5 s$	

6. D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \ln 10 \cdot \frac{d(\log K)}{dT}$$

Donc :
$$\frac{d(\log K_s)}{dT} = -0,1 + \frac{8410}{T^2} = \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

La dissolution est **exothermique** si $\Delta_r H^\circ < 0$ i.e. si $T > \sqrt{84100} \text{ K}$; $T > 290 \text{ K}$

La dissolution est **endothermique** si $\Delta_r H^\circ < 0$ i.e. si : $T < 290 \text{ K}$

7. Pour favoriser la précipitation, il faut que K_s soit le plus faible possible. K_s étant maximal pour $T = 290 \text{ K}$, on peut *a priori* se placer soit à haute ou basse température. Il faut néanmoins que T reste supérieur

à 273 K sinon la solution se solidifie ! On se placera donc à haute température.

B – Structure

La structure hexagonale compacte dans le cas des métaux correspond à un empilement A-B. Le plan A est constitué de sphères placées de telle sorte que leurs centres se placent aux sommets et aux centres d'hexagones réguliers.

La deuxième couche de sphères est identique à la première et est placée de telle sorte que l'empilement soit compact : les sphères se logent dans les creux de la couche A. Ensuite, on place une nouvelle couche de sphères qui se trouve à l'aplomb de la couche A.

La compacité est le rapport du volume réel V_r occupé par les atomes par le volume de la maille V_m .

Il y a INCORPORER Equation.3 atomes par maille. Donc : INCORPORER Equation.3 où r est le rayon d'un atome.

Le volume d'une maille est : INCORPORER Equation.3 où h est la hauteur d'un triangle équilatéral de côté a : INCORPORER Equation.3

Déterminons c : 3 atomes tangents de la couche A et l'atome de la couche B placé dans le creux des 3 atomes précédents forment un tétraèdre de côté a :

INCORPORER Equation.3 avec INCORPORER Equation.3

On en déduit : INCORPORER Equation.3

Donc INCORPORER Equation.3

De plus $a = 2r$

CONCLUSION : la compacité de l'empilement hexagonal compact est : INCORPORER Equation.3

Le volume de la maille est INCORPORER Equation.3 . La masse d'une maille est : INCORPORER Equation.3

.

La masse volumique du HAP est donc : INCORPORER Equation.3

C – Stabilité thermique

La variance est, d'après la règle des phases : INCORPORER Equation.3 où c est le nombre de constituants indépendants ($c = 4 - 1 = 3$) et ν le nombre de phases ($\nu = 4$: 3 phases solides et 1 phase vapeur). Donc $\nu = 1$. Le système est monovariant c'est-à-dire que si on fixe un paramètre intensif (par exemple la température T), les autres paramètres sont alors fixés ; ici la pression totale qui est la pression de vapeur d'eau à l'équilibre dépend donc de la température.

À 1300°C , HAP est stable si INCORPORER Equation.3

On place 502 g de HAP (c'est-à-dire 1 mole) dans un réacteur vide de volume V .

En faisant l'hypothèse que la vapeur reste sèche, la pression de vapeur d'eau est :

* soit la pression d'équilibre (0,0292 kPa) à 1573 K si tout HAP ne se décompose pas (ceci est valable pour INCORPORER Equation.3).

* soit INCORPORER Equation.3 avec $n = 0,5 \text{ mol}$ la quantité de H_2O formée si tout HAP se décompose (INCORPORER Equation.3).

V_{lim} se calcule en écrivant que INCORPORER Equation.3 à l'équilibre à 1573 K. D'où : INCORPORER Equation.3

Or INCORPORER Equation.3 ce qui signifie que dans les deux cas, la condition de vapeur sèche INCORPORER Equation.3 est satisfaite.

Conclusion :

INCORPORER Equation.3 : INCORPORER Equation.3 et INCORPORER Equation.3

INCORPORER Equation.3 : INCORPORER Equation.3 avec INCORPORER Equation.3 (V en m^3 et n en mol)

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ et INCORPORER Equation.3

On en déduit INCORPORER Equation.3 d'après la question 11.

On obtient alors : $\Delta_r S^\circ = 32,5 \times 8,3 = 270 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ = 8,3 \times 60,3 \times 10^3 = 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$

FIN DU PROBLEME