

## 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

- 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<sup>-1</sup> et 132 mol.L<sup>-1</sup>.  
Les masses nécessaires sont donc de  $0,050 \cdot 164 = 8,20$  g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et de  $0,030 \cdot 132 = 3,96$  g de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .
- La précipitation doit s'effectuer dans le domaine de prédominance de  $\text{HPO}_4^{2-}$  et de  $\text{NH}_3$  i.e.  $9,2 < \text{pH} < 12,1$ .
- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)} \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$  (S)

Le produit de solubilité s'écrit :  $K_s = [\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{OH}^-] = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

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

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

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

$$K_D = [\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{HPO}_4^{2-}]^3 [\text{OH}^-]^4 = K_s \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^3}{[\text{PO}_4^{3-}]^3} [\text{OH}^-] = K_s \left(\frac{K_e}{K_3}\right)^3 \quad \text{A.N : } K_D = 10^{-62,7}$$

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  $\text{HPO}_4^{2-}$  plutôt que de  $\text{PO}_4^{3-}$** ; en effet, la solubilité de HAP est sûrement inférieure à 10<sup>-2</sup> mole.L<sup>-1</sup> ce qui signifie que  $[\text{OH}^-] < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ou 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.**

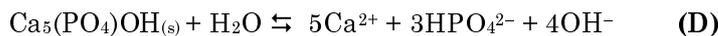
- D'après le tableau ci-dessous,  $K_D$  s'écrit :  $K_D = s^5 \left(\frac{3}{5}s\right)^3 \left(\frac{4}{5}s\right)^4 = \frac{3^3 4^4}{5^7} s^{12}$  d'où :

$12 \log s = pK_D - 3 \log 3 - 4 \log 4 + 7 \log 5 = 63,7$ . On en déduit  $s = 10^{-5,3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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



t=0	c>s					
à l'équilibre	c-s		s	3/5 s	4/5 s	

- D'après la loi de Van't Hoff :  $\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} = \ln 10 \cdot \frac{d(\log K)}{dT}$

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

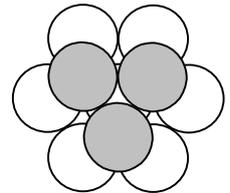
La dissolution est **exothermique** si  $\Delta_r H^\circ < 0$  i.e. si  $T > \sqrt{84100} \text{ K} : \boxed{T > 290 \text{ K}}$

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

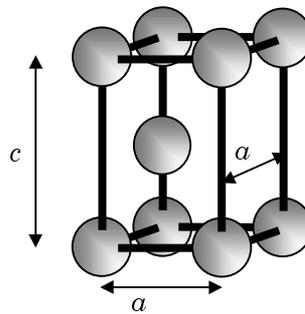
7. Pour favoriser la précipitation, il faut que  $K_s$  soit le plus faible possible.  $K_s$  étant maximal pour  $T = 290 \text{ K}$ , on peut *a priori* se placer soit à haute ou basse température. Il faut néanmoins que  $T$  reste supérieure à  $273 \text{ K}$  sinon la solution se solidifie ! On se placera donc à haute température.

## B – Structure

8. 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.



représentation de la maille élémentaire



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  $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$  atomes par maille. Donc :  $\boxed{V_r = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}$  où  $r$  est le rayon d'un atome.

Le volume d'une maille est :  $V_m = a \cdot h \cdot c$  où  $h$  est la hauteur d'un triangle équilatéral de côté  $a$  :  $h = \frac{\sqrt{3}}{2} a$

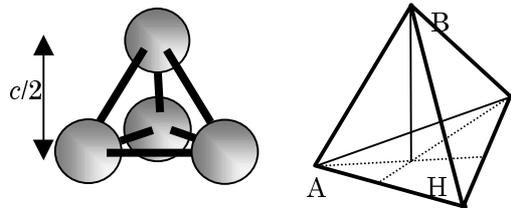
Déterminons  $c$  : 3 atomes tangents de la couche A et l'atome de la couche B placé dans le creux des 3 atomes précédents forment un tétraèdre de côté  $a$  :

$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 = a^2 - AH^2 \text{ avec } AH = \frac{2}{3}h = \frac{\sqrt{3}}{3}a$$

On en déduit :  $c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$

Donc  $\boxed{V_m = \sqrt{2}a^3}$

De plus  $a = 2r$



CONCLUSION : la compacité de l'empilement hexagonal compact est :  $C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{\sqrt{2} a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

9. Le volume de la maille est  $V_m = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 5,3 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$ . La masse d'une maille est :

$$2 \cdot m(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{OH}) = 2 \frac{M(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{OH})}{N_{\text{Avogadro}}} = \frac{2 \cdot 502 \cdot 10^{-3}}{6,0 \cdot 10^{23}} = 1,7 \cdot 10^{-21} \text{ kg}$$

La masse volumique du HAP est donc  $\boxed{\rho = 3,2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$

**C – Stabilité thermique**

10. La variance est, d'après la règle des phases :  $v = c + 2 - \phi$  où  $c$  est le nombre de constituants indépendants ( $c = 4 - 1 = 3$ ) et  $\phi$  le nombre de phases ( $\phi = 4 : 3$  phases solides et 1 phase vapeur). Donc  $v = 1$ . 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.

11. A 1300°C, HAP est stable si  $P_{H_2O} > 0,0292$  kPa

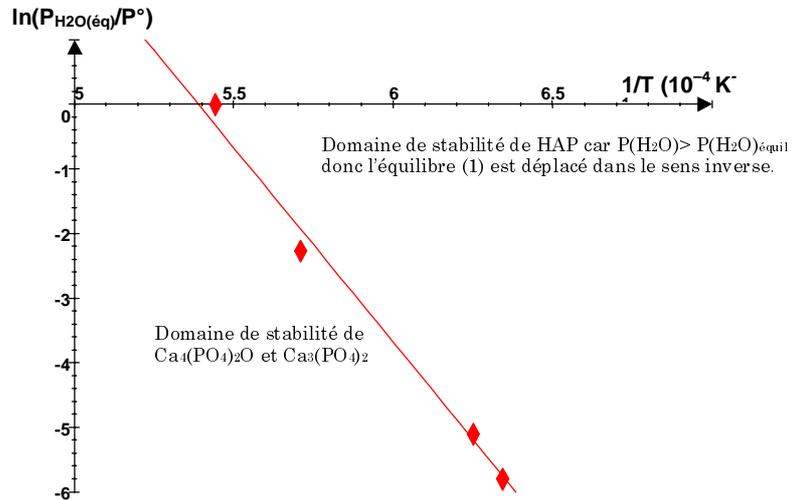
12. On place 502 g de HAP (c'est-à-dire 1 mole) dans un réacteur vide de volume  $V$ .  
**En faisant l'hypothèse que la vapeur reste sèche**, la pression de vapeur d'eau est :

- \* soit la pression d'équilibre (0,0292 kPa) à 1573 K si tout HAP ne se décompose pas (ceci est valable pour  $V < V_{lim}$ ).
- \* soit  $\frac{nRT}{V}$  avec  $n = 0,5$  mol la quantité de  $H_2O$  formée si tout HAP se décompose ( $V > V_{lim}$ ).

$V_{lim}$  se calcule en écrivant que  $\frac{nRT}{V_{lim}} = P_{H_2O}$  à

l'équilibre à 1573 K. D'où :  $V_{lim} = \frac{0,5 * 8,3 * 1573}{29,2} = 224 \text{ m}^3$

Or  $\frac{nRT}{V} < 0,0292 \text{ kPa} < P_{sat}(373 \text{ K}) = 100 \text{ kPa} < P_{sat}(1573 \text{ K})$  ce qui signifie que **dans les deux cas, la condition de vapeur sèche  $P_{H_2O} < P_{sat}$  est satisfaite.**



**Conclusion :**

$V > V_{lim} : n_{HAP} = 0$  et  $n_{H_2O} = 0,5 \text{ mol}$

$V < V_{lim} : n_{HAP} = 1 - 2n_{H_2O}$  avec  $n_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}(\text{ég})V}{RT} = 2,2 \cdot 10^{-3} V$  ( $V$  en  $\text{m}^3$  et  $n$  en mol)

13.  $\Delta_r G^o_I = \Delta_r H^o_I - T \cdot \Delta_r S^o_I$  et  $\Delta_r G^o = -RT \ln K_1 = -RT \ln \left( \frac{P_{H_2O}}{P^o} \right)$

On en déduit  $\ln \left( \frac{P_{H_2O}}{P^o} \right) = -\frac{\Delta_r H^o_I}{RT} + \frac{\Delta_r S^o_I}{R} = 32,5 - \frac{60,3 \cdot 10^3}{T}$  d'après la question 11.

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

**FIN DU PROBLEME**