

A 98 Chimie MP

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,
ÉCOLES NATIONALES SUPÉRIEURES DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCÉES, DES TÉLÉCOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TÉLÉCOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 1998

CHIMIE

Filière : MP

(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE - Filière MP

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

*L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière MP, comporte **trois** pages.*

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si au cours de l'épreuve le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

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

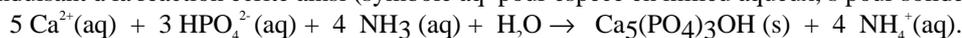
On étudie ci-dessous quelques propriétés de l'hydroxyapatite phosphocalcique, appelé simplement hydroxyapatite, de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, représentée par le symbole HAP. Ce composé existe en abondance à l'état naturel et sert d'engrais. C'est aussi le constituant chimique principal 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.

Les parties A, B, C sont indépendantes.

A - Synthèse et étude de la solubilité du composé HAP

On effectue la synthèse de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ en dissolvant dans l'eau, en milieu basique, les composés solides nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et hydrogénophosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vers 90 °C, conduisant à la réaction écrite ainsi (symbole aq pour espèce en milieu aqueux, s pour solide) :



Le produit obtenu est un solide blanc qu'on filtre puis qu'on lave pour en éliminer les traces de nitrate d'ammonium.

1. Quelle masse de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ faut-il utiliser pour préparer une quantité d'hydroxyapatite égale à 0,010 mol ?

2. Dans quel domaine de pH faut-il effectuer la précipitation ?

3. La solution d'hydrogénophosphate de diammonium est versée dans la solution de nitrate de calcium. De l'ammoniac est ajouté progressivement en excès, on n'observe pas la précipitation d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ecrire la réaction (S) de dissolution de l'hydroxyapatite dans l'eau. A 25°C , les enthalpies libres standard de formation de l'hydroxyapatite cristallisée et des ions correspondants en solution aqueuse sont données dans le tableau I.

Remarque : les grandeurs thermodynamiques standard des ions sont données en solution infiniment diluée. Par convention les grandeurs thermodynamiques standard de l'ion H^+ sont nulles.

Tableau I : enthalpies libres standard de formation de HAP et des ions en solution à 25°C .

| | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ | Ca^{2+} aq | PO_4^{3-} aq | OH aq |
|--|---------------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------|
| $\Delta_r G^\circ$ (kJ mol ⁻¹) | - 6387 | - 553 | - 1020 | - 237 |

Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyapatite à 25°C . On prendra par la suite la valeur de pK_s égale à 57 à 25°C .

A la température de 25°C , on prendra $RT \ln(x) = 5700 \log_{10}(x)$ (en unité J mol⁻¹ avec T, température absolue en Kelvin).

4. On considère la réaction (D) suivante de HAP sur l'eau :



Exprimer la constante K_D de cet équilibre en fonction de K_s , K_e le produit ionique de l'eau, et K_3 , constante d'acidité du couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$.

Sachant que K_e vaut 10^{-14} , à 25°C , calculer la valeur de K_D à la même température.

Cette réaction (D) peut-elle être considérée comme prépondérante ? Justifier votre réponse en précisant les domaines de prédominance des espèces en solution.

5. Calculer la solubilité de l'hydroxyapatite dans l'eau pure à 25°C , solubilité exprimée par la concentration de Ca^{2+} à l'équilibre.

Vérifier que le composé synthétisé est bien sous forme de précipité à 25°C .

6. L'évolution du produit de solubilité de l'hydroxyapatite avec la température absolue T est donnée par la relation suivante :

$$\log_{10} K_s = -1,66 - \frac{8410}{T} - 0,1 T$$

Montrer qu'il existe une température critique au-dessous de laquelle la dissolution est endothermique et au-dessus de laquelle la dissolution est exothermique. Déterminer cette température critique.

7. Pour favoriser la précipitation, est-il préférable de faire la synthèse à basse, ou à haute température ? Justifier votre réponse.

B - Structure

L'hydroxyapatite est un solide qui cristallise dans le système hexagonal.

8. Décrire la structure hexagonale compacte dans le cas des métaux. Donner une représentation de la maille élémentaire dans le cas des métaux. Calculer la compacité de l'empilement hexagonal compact.

9. La maille élémentaire du réseau de l'hydroxyapatite est caractérisée par deux paramètres a et c :

$$a = 0,942 \text{ nm}$$

$$c = 0,688 \text{ nm.}$$

Sachant qu'il y a deux motifs $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ par maille, calculer la masse volumique du cristal.

C - Stabilité thermique

Pour produire artificiellement de l'os synthétique sous forme d'un matériau massif de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, 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 :



$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ (phosphate tétracalcique) est un solide pur, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (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 $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$).

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

| | | | | |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (kPa) | 0,0292 | 0,613 | 9,80 | 101,3 |
| $\ln(P_{\text{H}_2\text{O}}/P^0)$ | - 5,83 | - 5,10 | - 2,32 | -0,0130 |
| T (K) | 1573 | 1598 | 1750 | 1838 |
| $1/T$ (K^{-1}) | $6,36 \cdot 10^{-4}$ | $6,26 \cdot 10^{-4}$ | $5,71 \cdot 10^{-4}$ | $5,44 \cdot 10^{-4}$ |

Représenter, dans un diagramme $\ln\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right)$ 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 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (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 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1 O : 16 N : 14 P : 31 Ca : 40

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

Constantes d'acidité à 25°C pour H_3PO_4 : $\text{pK}_1 = 2,1$ $\text{pK}_2 = 7,2$ $\text{pK}_3 = 12,1$

pour le couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$: $\text{pKa} = 9,2$.

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

FIN DE L'ENONCE.

FIN DE L'EPREUVE.