

DISSOLUTION DE L'HYDROXYAPATITE ET DU PHOSPHATE TRICALCIQUE β DANS LES SOLUTIONS D'ACIDE NITRIQUE

A. Ben Cherifa¹, J. Rogez², M. Jemal¹ et J. C. Mathieu²

¹Unité de Thermodynamique Appliquée, Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, 1060 Tunis, Tunisie

²Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, 26 rue du 141^{ème} R.I.A., 13331 Marseille, France

(Reçu le 10 Juillet 2000 ; la forme révisée le 6 Novembre 2000)

Abstract

Using an isoperibol calorimeter for rapid reactions and a Calsol type microcalorimeter for slow processes, are applied to determine the enthalpies of solution of two synthetic phosphate products in nitric acid. Namely, β tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and the calcium hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ are measured by varying pH value of the solvent. Some dissolution mechanisms are proposed for various pH values. They are ensured by complementary reactions of solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ and H_3PO_4 in the same solvents. An extrapolation of solution enthalpies to pH=7 leads to the enthalpy of solution of these products in the pure water. These values are $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = -138.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $-393.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Keywords: enthalpies of solution, isoperibol calorimeter, microcalorimeter, synthetic phosphate

Introduction

Le mécanisme de dissolution des phosphates naturels et des produits apparentés ne semble pas avoir fait l'objet d'une étude systématique. La dissolution des phosphates au calcium dans les solutions acides a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [1–3]. La plupart se sont intéressés à la dissolution de ces produits dans des solutions concentrées d'acides et ceci en raison de la faible solubilité de ces phosphates dans les solutions acides diluées [4, 5]. L'étude calorimétrique permet de proposer un mécanisme de dissolution ainsi que la nature des produits formés. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'aspect calorimétrique de la dissolution dans l'acide nitrique, à différentes concentrations de deux produits phosphatés synthétiques, à savoir le phosphate tricalcique β ou (*TriCa*) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et l'hydroxyapatite calcique ou (*CaHap*) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Préparation des produits

Phosphate tricalcique β (TriCa)

Le phosphate tricalcique β a été préparé par la méthode de double décomposition préconisée par Heughebeart [6]. Cette méthode consiste à faire réagir à pH voisin de 10, le nitrate de calcium en solution ammoniacale sur le monohydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en solution ammoniacale également. Après séchage suivi d'une calcination, le précipité conduit au (TriCa). L'absence de pyrophosphate et d'hydroxyapatite dans le produit est vérifiée par spectroscopie infrarouge et diffraction de rayons X.

Hydroxyapatite calcique (CaHap)

L'hydroxyapatite a été préparée par la méthode de neutralisation [7], qui consiste à faire réagir une solution saturée de chaux sur une solution d'acide phosphorique de concentration telle que le rapport Ca/P dans le mélange final est compris entre 10/3 et 25/3. Calciné à 900°C, le précipité obtenu conduit à l'hydroxyapatite. Le produit a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, diffraction de rayons X, mesure de densité et analyse chimique [7].

Techniques calorimétriques

Les mesures d'enthalpies de dissolution ont été effectuées à l'aide de deux dispositifs calorimétriques différents. Le premier est un calorimètre isopéribolique destiné à suivre les réactions à cinétique rapide. Le second est un microcalorimètre à conduction de type Calsol. En plus de sa grande sensibilité, ce dernier permet de suivre des phénomènes à cinétique lente.

Le calorimètre isopéribolique

Ce dispositif a été décrit dans des travaux antérieurs [8]. L'élément sensible est une thermistance de 2002 ohms à 25°C, qui constitue l'une des quatre branches d'un pont de Wheatstone. La cellule calorimétrique est un vase de Dewar de capacité de 500 cm³. Le solide à dissoudre ou le liquide à diluer est déposé dans une cellule sphérique à parois très fines qui plonge dans la solution acide. Le déclenchement de la réaction de dissolution ou de dilution est réalisé par bris de la cellule par une baguette en verre. Le signal calorimétrique entraîne le déséquilibre du pont, le courant délivré est amplifié par un multimètre Keithley. Le dispositif a été testé par la réaction du 'THAM' dans HCl 0,1 mol kg⁻¹. Pour cela, on dissout progressivement des quantités variables de 'THAM' dans 350 cm³ de solution acide. L'enthalpie mesurée est de $(-29,68 \pm 0,08)$ kJ mol⁻¹, valeur en très bon accord avec celles trouvées par Hill *et al.* [9] $(-29,765 \pm 0,004)$ kJ mol⁻¹ et Vanderzee *et al.* [10] $(-29,773 \pm 0,008)$ kJ mol⁻¹.

Le calorimètre Calsol

C'est un calorimètre différentiel [11]. Les éléments détecteurs sont deux piles thermoélectriques reliées en opposition. Chacune d'entre elles est constituée de 660 thermocouples chromel–constantan. La cellule calorimétrique est un cylindre de capacité de 100 cm³, équipé d'un godet fixé à un bouchon par une tige rigide renfermant la résistance d'étalonnage. Après établissement de l'équilibre thermique, le contenu du godet est mis en contact avec la solution par retournement de l'appareil. Le signal calorimétrique détecté par les piles thermoélectriques est amplifié par un nanovoltmètre Keithley (181). La fiabilité de ce dispositif a été également testée par la réaction de référence citée précédemment. L'enthalpie de dissolution mesurée du 'THAM' dans HCl est de $(-30,19 \pm 0,05)$ kJ mol⁻¹.

Résultats expérimentaux

La dissolution des phosphates de calcium soumis à l'étude a été réalisée dans l'acide nitrique à différentes concentrations en procédant de la même manière que pour le produit de référence. Pour les acides concentrés, (11,24 ; 4,68 ; 1,5 ; 0,28 M), l'enthalpie de dissolution a été mesurée à l'aide du calorimètre isopéribolique. L'opération consiste à réaliser une série de dissolutions successives dans un acide de concentration donnée et à recommencer avec un acide de concentration différente. Pour les acides dilués ($5 \cdot 10^{-2}$; $2,5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-2} M), les expériences de dissolution ont été réalisées à l'aide du calorimètre Calsol. La quantité d'acide utilisée est de 50 cm³. Elle est renouvelée après chaque dissolution.

Enthalpie de dissolution du phosphate tricalcique

Pour la dissolution du (*TriCa*) dans les différentes solutions acides, les résultats de mesure sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1 Enthalpie de dissolution du (*TriCa*) dans l'acide nitrique

HNO ₃ /M	<i>m</i> /mg	$\Delta_{\text{sol}}H/J$	$\Delta_{\text{sol}}H/J \text{ g}^{-1}$
11,24	134,17	-67,06	-499,81
	176,50	-88,49	-501,35
	120,87	-60,62	-501,53
4,68	174,94	-77,44	-442,67
	126,97	-55,56	-437,58
	148,40	-65,52	-441,51
1,5	75,23	-31,17	-414,32
	216,19	-91,54	-423,42
	128,01	-54,60	-426,52

Tableau 1 Suite

HNO ₃ /M	m/mg	$\Delta_{\text{sol}}H/J$	$\Delta_{\text{sol}}H/J \text{ g}^{-1}$
0,52	71,27	-28,45	-399,92
	160,46	-63,01	-392,68
	110,14	-43,80	-397,67
5·10 ⁻²	23,34	-8,55	-366,32
	27,53	-10,09	-366,51
	18,35	-6,65	-362,39
2,5·10 ⁻²	25,49	-10,25	-402,11
	21,21	-8,43	-397,45
	20,50	-8,32	-405,85
10 ⁻²	19,33	-8,00	-413,86
	17,59	-7,51	-426,94
	16,81	-7,06	-419,98

Enthalpie de dissolution de l'hydroxyapatite

Comme pour le phosphate tricalcique, la dissolution de l'hydroxyapatite a été réalisée dans les solutions acides de même concentrations. Les résultats de mesure sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2 Enthalpie de dissolution de la (CaHap) dans l'acide nitrique

HNO ₃ /M	m/mg	$\Delta_{\text{sol}}H/J$	$\Delta_{\text{sol}}H/J \text{ g}^{-1}$
11,24	59,05	-28,74	-486,71
	85,03	-40,62	-477,71
	118,93	-57,44	-482,97
4,68	44,57	-17,93	-402,29
	70,86	-28,66	-404,46
	99,51	-40,16	-403,57
1,5	117,01	-42,49	-363,13
	97,89	-35,46	-362,24
	157,03	-57,65	-367,13
0,52	65,23	-22,21	-340,49
	101,71	-34,97	-343,82
	134,96	-45,94	-340,39
5·10 ⁻²	29,70	-9,72	-327,27
	23,24	-7,73	-332,62
	19,79	-6,62	-334,51

Tableau 2 Suite

HNO ₃ /M	m/mg	$\Delta_{\text{sol}}H/J$	$\Delta_{\text{sol}}H/J \text{ g}^{-1}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	18,33	-6,26	-341,52
	24,93	-8,45	-338,95
	21,82	-7,43	-340,51
10^{-2}	14,13	-5,13	-363,05
	16,91	-6,06	-358,36
	11,49	-4,13	-359,44

Discussion des résultats

Nous avons regroupé dans le Tableau 3 les enthalpies molaires de dissolution du (*TriCa*) et de la (*CaHap*) avec le pH des solutions acides utilisées.

Tableau 3 Enthalpies molaires de dissolution (mesurées) du (*TriCa*) et de la (*CaHap*)

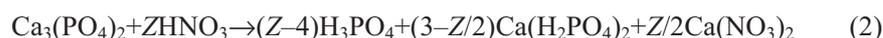
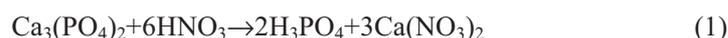
HNO ₃ /mol l ⁻¹	pH*	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ(298 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$	
		(<i>TriCa</i>)	(<i>CaHap</i>)
0,01	2	-130,3±2,0	-361,7±2,4
0,025	1,6	-124,6±1,3	-341,7±1,3
0,05	1,3	-113,1±0,7	-332,8±3,6
0,52	0,28	-122,9±1,0	-342,9±1,7
1,5	-0,17	-130,6±1,9	-365,6±2,5
4,68	-0,67	-137,6±0,6	-405,0±0,7
11,24	-1,05	-155,3±0,3	-484,4±4,5

* Le pH est pris égal à $-\log[\text{H}^+]$ pour toutes les solutions

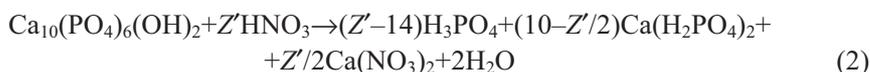
Mécanisme de dissolution

Dans les conditions où nous avons travaillé, les quantités de solide dissoutes sont très faibles par rapport à la stœchiométrie, de ce fait le pH initial ne subit pas de variation appréciable. Par ailleurs, compte tenu du diagramme de distribution des entités phosphatées en fonction du pH [12], nous pouvons proposer pour chacun de ces produits, deux schémas de dissolution différents. Le premier est relatif à la dissolution en milieu très acide ($\text{pH} \leq 0$) et le second à un pH intermédiaire (entre 0 et 4,65) Ainsi :

Pour le phosphate tricalcique



Pour l'hydroxyapatite



Pour confirmer ces mécanismes, nous avons choisi les solutions 4,68 et 1,5 M pour le premier et $5 \cdot 10^{-2}$, $2,5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-2} M pour le second et calculé dans chaque cas l'enthalpie de dissolution du produit phosphaté. Ce calcul a nécessité la mesure des enthalpies de dissolution du nitrate de calcium et du phosphate monocalcique, et de l'enthalpie de dilution de l'acide phosphorique dans l'acide nitrique, celle de l'eau est pratiquement nulle. Ces mesures nous ont permis d'accéder aux enthalpies de formation de ces entités dans les solutions d'acide. Les valeurs trouvées sont rassemblées dans le Tableau 4.

Tableau 4 Enthalpie de formation des produits de la réaction de dissolution dans HNO_3

$\text{HNO}_3/\text{mol l}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$		
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_3PO_4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
4,68	-959,1	-1277,0	-
1,5	-955,5	-1279,6	-
0,05	-952,7	-1280,6	-3123,3
0,025	-953,3	-1281,1	-3116,5
0,01	-953,1	-1281,2	-3115,4

A partir de ces valeurs et des enthalpies de formation du (*TriCa*) $-4056 \text{ kJ mol}^{-1}$ [13], de la (*CaHap*) $-13305 \text{ kJ mol}^{-1}$ [14], des solutions d'acide nitrique [15] et celle de l'eau $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [15], nous avons calculé les enthalpies de dissolution du (*TriCa*) et de la (*CaHap*) dans les solutions acides à différents pH. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 5.

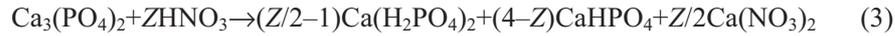
Tableau 5 Enthalpie de dissolution du (*TriCa*) et de la (*CaHap*)

$\Delta_{\text{sol}} H^\circ(298 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$	pH		2	1,6	1,3	-0,17	-0,67
			<i>(TriCa)</i>	mesurée		-130,4	-124,7
calculée	-131,7	-125,1			-117,5	-127,9	-140,1
mesurée		-361,6		-341,8	-332,7	-365,7	-405,3
	calculée	-360,0		-334,7	-325,8	-359,9	-402,2

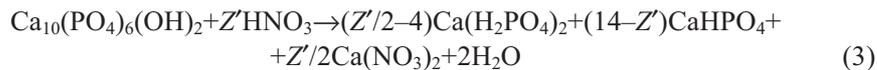
L'examen de ce tableau montre que les valeurs calculées ne s'éloignent de celles mesurées expérimentalement que de 4% au maximum ; ceci confirme les mécanismes proposés. Nous avons alors cherché à déterminer par le calcul l'enthalpie de dissolution de ces produits dans des solutions plus diluées en acide (pH compris entre 3 et

6,9). Au delà de $\text{pH}=4,65$, le diagramme de distribution fait apparaître l'entité HPO_4^{2-} , de ce fait il faut alors envisager les schémas de dissolution suivants :

Pour le (*TriCa*)



Pour la (*CaHap*)



Les manipulations complémentaires ont montré que l'enthalpie de formation dans les solutions d'acide de CaHPO_4 , du phosphate monocalcique et du nitrate de calcium sont constantes dans ce domaine de pH. Le calcul a conduit à la représentation graphique de la variation de l'enthalpie de dissolution en fonction du pH aussi bien pour le (*TriCa*) que pour la (*CaHap*) (Figs 1 et 2 respectivement). Cette variation est due, d'une part à la variation des enthalpies de formation des produits de la réaction dans les solutions acides lorsqu'il s'agit du même mécanisme, et d'autre part au changement de la nature de l'entité phosphatée selon la valeur du pH. On peut remarquer sur ces deux courbes un changement d'allure aux alentours de $\text{pH}=2$. Ce point particulier correspond au changement de la prépondérance entre $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et H_3PO_4 pour le premier mécanisme. Enfin, à partir de ces courbes, nous avons déduit les enthalpies de dissolution de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique dans l'eau ($\text{pH}=7$). Les valeurs trouvées sont respectivement : $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(298\text{ K}) = -393,6$ et

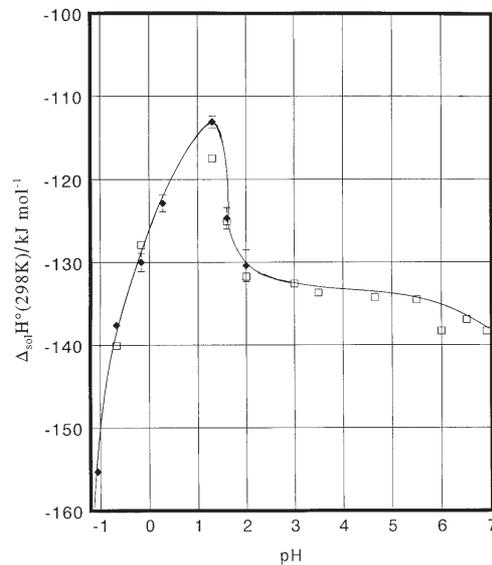


Fig. 1 Enthalpies de dissolution de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dans HNO_3 en fonction du pH ;
 □ – valeur calculée ; ◆ – valeur mesurée

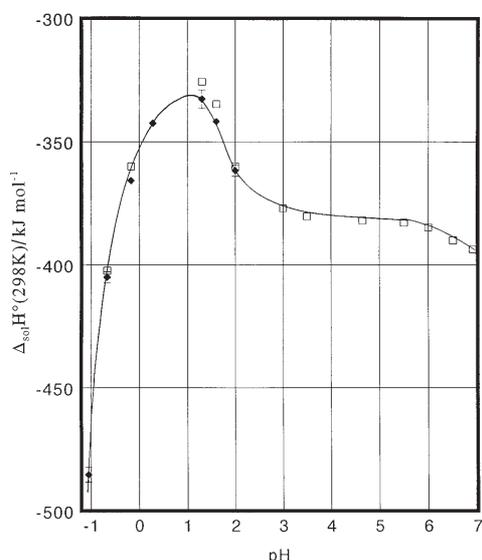


Fig. 2 Enthalpies de dissolution de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dans HNO_3 en fonction du pH ;
 □ – valeur calculée ; ♦ – valeur mesurée

$-138,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ces grandeurs ne sont pas mesurables expérimentalement à cause de la faible solubilité de ces produits dans l'eau [4–5].

Les composés apatitiques ont une grande importance dans des domaines variés comme les sciences de la terre, les sciences de la vie ou l'environnement. Le comportement vis à vis de l'eau pure de ces composés est difficilement accessible par une méthode directe car les cinétiques des réactions sont très lentes. En l'occurrence, l'enthalpie de dissolution qui est une part importante de la force motrice est inaccessible directement. Ce travail montre sur le cas particulier de l'hydroxyapatite que l'extrapolation des mesures de dissolution supportée par la modélisation permet d'atteindre cette importante donnée. La méthode est applicable à de nombreux autres composés.

Références

- 1 T. Kanazawa and T. Umegaki, *Nippon Kagaku Kaishi*, 2 (1972) 335.
- 2 A. Ben Cherifa and M. Jemal, *Ann. Chim. Fr.*, 10 (1985) 543.
- 3 S. Elasri, A. Ben Cherifa, A. Bouhaouss, M. Ferhat and M. Jemal, *Thermochim. Acta*, 249 (1995) 121.
- 4 T. M. Gregory, E. Moreno, J. Patel and W. E. Brown, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 78A (1974) 667.
- 5 McDowell, T. M. Gregory and W. E. Brown, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 81A (1977) 273.
- 6 J. C. Heughebeart and J. C. Montel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8–9 (1970) 2923.
- 7 A. Ben Cherifa, I. Kattech and M. Jemal, *Ann. Chim. Fr.*, 13 (1988) 57.
- 8 A. Ben Cherifa, B. Omezzine and M. Jemal, *J. Soc. Chim. Tun.*, 11 (1984) 53.
- 9 J. O. Hill, G. Ojelund and I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics*, 1 (1969) 118.

- 10 G. E. Vanderzee, D. H. Waugh, N. C. Haas and D. A. Wigg, *J. Chem. Thermodynamics*, 12 (1980) 27.
- 11 M. Ganteaume, M. Coten and M. Decressac, *Thermochim. Acta*, 178 (1991) 81.
- 12 G. Dennis, M. Hayes and M. Hiefge, *Chemical Separation and Measurement*, Saunders, Golden Sunburst Series Editors, 1974, p 232.
- 13 S. Ben Abdelkader, A. Ben Cherifa, I. Kattech and M. Jemal, *Thermochim. Acta*, 334 (1999) 123.
- 14 M. Jemal, A. Ben Cherifa, I. Khattech and I. Ntahomvukiye, *Thermochim. Acta*, 259 (1995) 13.
- 15 B. Parker, D. Wagman and H. Evans, *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Tech. Note 270-6, N.B.S Circular 500, U.S Dept. Commerce (1971) Table 4.