

Etude cinétique et thermodynamique de la dissolution de la fluorapatite dans l'acide phosphorique

K. Brahim, I. Khattech, J.P. Dubès¹, M. Jemal*

Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, Laboratoire Thermodynamique Appliquée, 2092 Tunis El Manar, Tunisia

Received 15 September 2004; received in revised form 3 May 2005; accepted 7 June 2005

Abstract

A modification on the reversal cells of a C-80 SETARAM calorimeter allows a Joule effect in the reaction cells to determine a transfer function in experimental conditions close to those of dissolution of a solid in a liquid. The calorimeter was then used to determine in isothermal conditions both thermodynamic and kinetic parameters associated with dissolution of synthetic fluorapatite in phosphoric acid solutions. Due to the rapidity of reaction, the heat flow recordings were deconvoluted and the resulting curves were analyzed iteratively to obtain the rates of digestion and the enthalpy of dissolution at 298 K of fluorapatite in phosphoric acid solution containing 10, 18 or 30 wt% P₂O₅. The results agree with a two-step dissolution mechanism. The first step is the dissolution of the solid in phosphoric acid, and the second is the formation of the complex Ca(H₂PO₄)⁺.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Kinetics; Dissolution; Fluorapatite; Calorimetry; Deconvolution

1. Introduction

La fabrication des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique par voie humide s'effectue par attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique et/ou l'acide phosphorique. Ces acides peuvent être introduits soit simultanément, soit successivement [1]. L'attaque par le mélange de deux acides se fait en deux étapes. La première permet de dissoudre les produits phosphatés dans l'acide phosphorique, la seconde est la réaction de l'acide sulfurique avec les produits de la dissolution. Cette dernière étape conduit entre autres à la précipitation du sulfate de calcium. Plusieurs études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées pour proposer un mécanisme réactionnel de la dissolution des phosphates [2–8]. Les techniques utilisées dans ces travaux sont l'analyse par ICP [6], la conductimétrie, la calorimétrie isopéribolique [2] et la microscopie [8]. A notre

connaissance, l'étude par calorimétrie de la dissolution des phosphates en vue de déterminer les grandeurs cinétiques n'a fait l'objet jusqu'ici d'aucune étude systématique. Par contre, cette technique a été utilisée pour déterminer l'enthalpie de dissolution de certains produits phosphatés dans des solutions acides [7,9]. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'aspect calorimétrique de la dissolution de la fluorapatite synthétique (Fap) dans l'acide phosphorique à différentes concentrations en P₂O₅ et pour de faibles rapports solide/liquide. L'utilisation de la calorimétrie comme moyen d'investigation cinétique repose sur l'exploitation des thermogrammes enregistrés. Ces derniers ne représentent pas toujours la thermogenèse du processus. La déformation est d'autant plus importante que la vitesse du phénomène est élevée [10,11]. L'attaque des phosphates par des solutions acides est une réaction rapide. De ce fait, pour l'étude cinétique, la déconvolution des thermogrammes est indispensable [10–12]. Cette procédure permet de retrouver la thermogenèse à partir du thermogramme enregistré. La première étape du processus de déconvolution consiste à déterminer la fonction de l'appareil. Pour ce faire, on déclenche dans la cellule un effet thermique de forme connue

* Corresponding author. Tel.: +216 98702771; fax: +216 188 5008.

E-mail address: jemal@planet.tn (M. Jemal).

¹ MADIREL (thermochimie), UMR 6121-Université de Provence 3 place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 03, France.

(échelon), et on analyse la réponse obtenue en fonction du temps. Les paramètres de la fonction d'appareil alors obtenus permettent de restituer la thermogénèse. Généralement, on procède par effet Joule en faisant débiter dans la cellule une puissance électrique constante pendant une période de temps proche de celle du processus à étudier [10].

2. Adaptation d'un calorimètre C-80 SETARAM à l'étude des cinétiques rapides

Les expériences de dissolution ont été effectuées dans un calorimètre C-80 SETARAM. Cet appareil est type Tian-Calvet et présente une grande sensibilité. Malheureusement, il déforme considérablement le signal qui lui est soumis [10], c'est-à-dire la thermogénèse du phénomène étudié. De ce fait, ce type d'appareil ne peut pas donner directement l'allure de cette thermogénèse. Il est donc généralement utilisé pour des mesures de bilan thermique.

2.1. Détermination de la fonction de transfert d'un système calorimétrique

La déformation du signal est causée par une fonction d'appareil qui peut être approchée par une fonction de distribution $h(t)$ telle que si $e(t)$ et $s(t)$ sont respectivement les signaux d'entrée et de sortie de l'appareil, on a :

$$s(t) = h(t) \times e(t)$$

Si le signal d'entrée est assimilable à un Dirac ($e(t) = \delta(t)$), la réponse impulsionnelle $s_{\delta}(t)$ est assimilable à la fonction de transfert: $s_{\delta}(t) = h(t)$.

Laville [13] a proposé pour $s_u(t)$ une expression de la forme:

$$s_u(t) = \sum_i^n C_i (1 - e^{-t/\tau_i})$$

Si $n = 2$, ce qui convient à la majorité des calorimètres [10,12], et du fait que les dérivées premières successives du signal $s_u(t)$ sont nulles, on montre [10,14] que:

$$s_u(t) = \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} (1 - e^{-t/\tau_1}) + \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} (1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (1)$$

Le signal d'entée représentant la courbe déconvoluée est alors donné par l'expression (2) [10,15]:

$$e(t) = s(t) + (\tau_1 + \tau_2) \frac{ds(t)}{dt} + (\tau_1 \tau_2) \frac{ds^2(t)}{dt^2} \quad (2)$$

La fonction optimisation du tableur Quattro Pro Windows permet de calculer les paramètres τ_1 et τ_2 , par ajustement sur les valeurs expérimentales obtenues par acquisition numérique du signal calorimétrique correspondant à un échelon.

Pour réaliser l'attaque acide, nous avons utilisé les cellules à retournement dont la conception est très différente de celle des cellules d'étalonnage. Celles-ci sont en effet constituées d'un cylindre métallique creux à l'intérieur duquel plonge

une résistance enroulée en spirale sur toute la longueur de la cellule, environ 6 cm, alors que les cellules à retournement comportent deux compartiments séparés par un couvercle et destinés à recevoir les réactifs de départ. De ce fait une modification des cellules à retournement était nécessaire par l'adjonction d'une résistance électrique, afin de déterminer la fonction de transfert dans les mêmes conditions que le phénomène chimique étudié. Grâce à ce système nous avons pu vérifier que la fonction de transfert déterminée par les cellules d'étalonnage ne permet pas de retrouver le signal échelon développé dans les cellules à retournement.

2.2. Conduite d'une expérience

Dans le compartiment inférieur de la cellule à retournement modifiée, on introduit une quantité bien déterminée du réactif solide. La solution acide est introduite dans le compartiment supérieur et l'étanchéité entre les deux compartiments est assurée par un joint de mercure. Pour des raisons de symétrie, les mêmes quantités d'acide et de mercure sont placées dans la cellule de référence. La mise en place des cellules ainsi remplies engendre, dans le calorimètre, un déséquilibre thermique important. Pour retrouver un état d'équilibre du système, une période de 14 heures est nécessaire avant de procéder à toute mesure calorimétrique [16]. La mise en contact des deux réactifs est déclenchée par retournement du système. La durée de l'expérience varie de 2 à 6 heures selon la cinétique du phénomène. Après quoi, une période de 3 heures est nécessaire pour retrouver l'équilibre thermique, qui se traduit par le retour à la ligne de base. Ensuite, une opération d'étalonnage est réalisée en développant dans la cellule de mesure, une puissance proche de celle produite par le phénomène chimique étudié pendant une période de temps variable.

Nous avons effectué, avec le système ainsi modifié, plusieurs manipulations de dissolution de la fluorapatite synthétique dans des solutions acides, et ceci en faisant varier le rapport solide/liquide. Pour cela, le volume du solvant est fixé à 4,5 mL et la masse du soluté est modifiée. Suite à chaque dissolution, une fonction de transfert à deux constantes est déterminée. Le **Tableau 1** présente les constantes de temps pour différentes masses de solide dissous et les **Figure 1** (a) et (b) en donnent les représentations graphiques.

L'examen de ce tableau et des **Figure 1** permet de dégager les observations suivantes:

- La constante τ_1 ne semble pas très affectée par le contenu de la cellule. En effet, elle ne varie que de 4,5% au maximum dans la gamme des masses explorées. Ceci n'est pas surprenant car cette constante est plutôt liée à la capacité calorifique totale de la cellule qui est pratiquement celle des 4,5 mL de solvant, la masse de soluté restant relativement faible [10,17].
- Par contre, la constante τ_2 qui dépend de l'emplacement de la source de la chaleur dans la cellule et des contacts thermiques de celle-ci avec le porte cellule [18], varie d'une

Table 1
Variation des constantes de temps en fonction de la masse de solide introduite

τ_1	11,89	25,01	32,86	50,31	92,08	102,51	117,57	137,76	163,26	188,88	195,99	208,51	215,96	265,03
	(m/mg)													
τ_2	407	398	396	404	402	424	414	403	381	416	409	398	414	423
	31	31	31	30	38	48	33	39	33	39	35	47	33	45

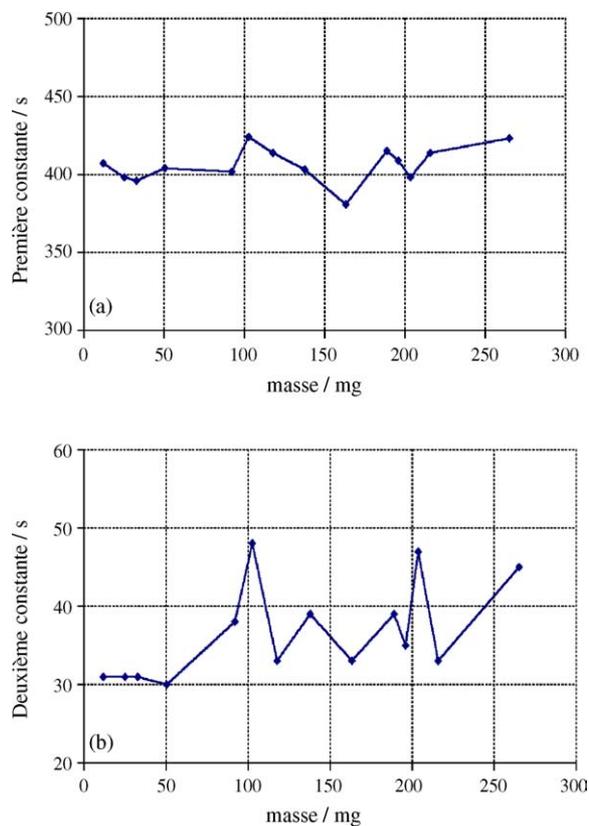


Fig. 1. (a) Variation de la première constante de temps en fonction de la masse de fluorapatite présente dans la cellule. (b) Variation de la deuxième constante de temps en fonction de la masse de fluorapatite présente dans la cellule.

manière significative qui ne dépend pas de la masse de solide présente dans la cellule.

Il est donc illusoire d'utiliser un seul couple (τ_1 , τ_2) pour l'ensemble des manipulations. Par contre il est indispensable de déterminer la fonction de transfert à la suite de chaque expérience de dissolution.

2.3. Fiabilité du montage pour l'étude cinétique

Dans le but de contrôler la fiabilité du montage calorimétrique ainsi modifié pour l'étude cinétique, nous avons repris, dans les mêmes conditions de température et de concentration des réactifs, l'étude de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle, effectuée par calorimétrie par Willson, Beezer et al. [19]. Ces auteurs ont suivi cette réaction à 25 °C dans un calorimètre de type TAM, Thermometric AB, pendant huit heures, en partant d'un mélange de réactifs dont les concentrations en acétate d'éthyle et en soude sont 0,01 et 1 mol L⁻¹, respectivement. Ils ont interprété leurs résultats en attribuant à l'ester un ordre de 1 ou 2 selon l'intervalle de temps considéré et ont déduit pour chaque intervalle les valeurs de la constante de vitesse et de l'enthalpie de la réaction. Dans notre cas, la recherche de ces paramètres a été réalisée par optimisation sur le thermogramme déconvolué. Le Tableau 2 rassemble les valeurs de la constante de vitesse

Table 2

Paramètres de l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) par l'hydroxyde de sodium (1 mol L^{-1})

Temps (h)	Valeurs publiées			Présent travail	
	Constante apparente de vitesse ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$\Delta_r H_{\text{calculée}}$ (J mol^{-1})	Ordre	Constante de vitesse ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$\Delta_r H_{\text{calculée}}$ (kJ mol^{-1})
1–5	$7,9 \times 10^{-2}$ [19]	-29,9 [19]	2 [19]	$8,0 \times 10^{-2}$	-29,5
6,2–7	$5,3 \times 10^{-4}$ [19]	-29,0 [19]	1 [19]	$5,0 \times 10^{-4}$	-29,0
7–8	$6,0 \times 10^{-4}$ [19]	-28,5 [19]	1 [19]	$5,0 \times 10^{-4}$	-29,0

apparente et de l'enthalpie de la réaction, calculées au cours de ce travail, et celles publiées par Beezer et ses collaborateurs. On peut constater que l'accord est parfait. Il faut toutefois noter que, dans l'intervalle de temps 5–6 heures, l'ordre partiel par rapport à l'ester et l'enthalpie molaire de la réaction sont variables et ne peuvent pas être optimisés. De ce fait, ces auteurs n'ont pas attribué une valeur numérique à l'enthalpie molaire dans cet intervalle [19].

3. Dissolution de la fluorapatite dans l'acide phosphorique

3.1. Synthèse de la fluorapatite

La fluorapatite (ou Fap) est préparée par la méthode de double décomposition [20], qui consiste à verser goutte à goutte pendant 3 heures, 200 mL d'une solution de nitrate de calcium tétrahydraté de concentration 2 mol L^{-1} dans deux litres d'une solution portée à l'ébullition de fluorure d'ammonium et de phosphate diammonique de concentration 2×10^{-2} et $3,44 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, respectivement. Pour éviter la formation d'autres entités phosphatées, le pH est maintenu entre 8 et 9 par des ajouts successifs d'une solution d'ammoniac à 28% en masse. Après précipitation, le solide en suspension est laissé pendant une heure au contact de la solution-mère portée à l'ébullition. Ensuite, il est filtré à chaud et lavé. Le précipité obtenu est séché à l'étuve à 70°C . Afin d'améliorer sa cristallinité, le produit est calciné à 900°C pendant 1 heure sous atmosphère d'argon.

La pureté de la Fap ainsi préparée est vérifiée par diffraction des rayons X et spectroscopie IR. Le diagramme de diffraction des rayons X et le spectre infrarouge ne relèvent pas la présence d'impuretés susceptibles d'exister dans ce type de matériaux et cela à la limite de détection près de ces techniques (Figures 2 et 3). Les paramètres cristallographiques de la Fap sont consignés dans le Tableau 3.

3.2. Résultats expérimentaux

Les solutions d'acide phosphorique utilisées contiennent 10, 18 ou 30% en masse de P_2O_5 .

3.2.1. Loi de vitesse

La connaissance des paramètres de la fonction de transfert déterminée après chaque opération de dissolution a permis de

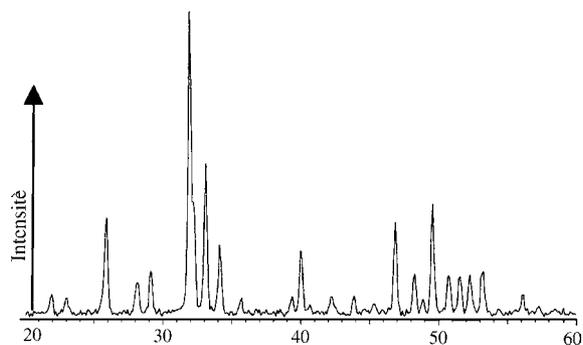


Fig. 2. Diagramme de diffraction des rayons X de la Fap.

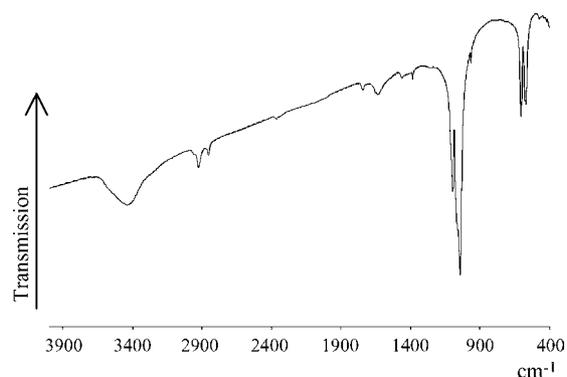


Fig. 3. Spectre d'absorption infrarouge de la Fap.

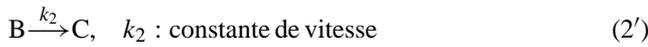
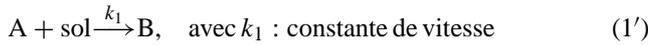
calculer la courbe déconvoluée pour chaque masse d'apatite dissoute. Pour chercher la loi de vitesse, les hypothèses suivantes ont été envisagées: l'attaque s'effectue en une seule réaction, en deux réactions opposées ou en deux réactions successives. Les schémas réactionnels qui consistent à admettre que l'attaque se fait selon une seule réaction, ou en deux réactions opposées, ont été rejetés, car, dans ces deux cas, l'itération des équations cinétiques a conduit à des courbes théoriques qui ne coïncident pas avec les données expérimentales. De plus, les enthalpies mesurées et calculées pour le processus d'attaque sont très différentes. En revanche, l'hypothèse de deux réactions successives a été retenue car, comme on le verra, elle a conduit à des résultats cohérents.

Table 3

Paramètres cristallographiques de la Fap

	a (Å)	c (Å)
Présent travail	$9,370 \pm 0,005$	$6,881 \pm 0,005$
Valeurs tirées de la littérature [21]	$9,373 \pm 0,005$	$6,882 \pm 0,003$

Dans cette hypothèse, l'attaque se fait selon le schéma général suivant:



Si on suppose que ces réactions sont d'ordre 1 par rapport aux réactifs A et B respectivement, les équations de vitesse sont de la forme:

$$r_1 = k_1 c(A) \quad (3)$$

$$r_2 = k_2 c(B) \quad (4)$$

La première réaction n'étant pas perturbée par la seconde, la concentration du réactif A est donnée par la relation:

$$c(A) = c_0(A) \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

Par contre, le constituant B formé dans la première réaction est consommé par la seconde.

Sa vitesse de transformation est donc:

$$r(B) = r_1 - r_2 \quad (6)$$

d'où:

$$\frac{-dc(B)}{dt} = k_2 c(B) - k_1 c(A) \quad (7)$$

L'intégration de cette équation conduit à l'expression de la concentration de B:

$$c(B) = c_0(A) \frac{k_1}{k_1 - k_2} (\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)) \quad (8)$$

La conservation de la masse implique qu'à tout instant la somme des concentrations des espèces A, B et C soit égale à la concentration initiale du réactif A:

$$c(A) + c(B) + c(C) = c_0(A)$$

d'où:

$$c(C) = c_0(A) \left(1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} \right) \quad (9)$$

Si on désigne par q_1 la quantité de chaleur dégagée lors de la transformation d'une quantité de matière de A en B, on a alors:

$$q_1 = [c_0(A) - c(A)] V \Delta_1 H \quad (10)$$

avec V , volume du milieu réactionnel; $\Delta_1 H$, l'enthalpie molaire de la réaction (1').

La quantité de chaleur q_2 mise en jeu au cours de la transformation d'une quantité de B en C s'écrit sous la forme:

$$q_2 = c(C) V \Delta_2 H \quad (11)$$

avec $\Delta_2 H$, l'enthalpie molaire de la réaction (2').

La quantité de chaleur globale (q) mesurée au cours de l'expérience est la somme:

$$q = q_1 + q_2$$

Par ailleurs, les expressions de $c(A)$ et $c(C)$, données respectivement par les relations (5) et (9), permettent d'écrire le flux thermique $\frac{dq}{dt}$ sous la forme:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{m_A}{M_A} \left[\frac{\Delta_2 H k_1 k_2}{k_1 - k_2} (\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)) + \Delta_1 H k_1 \exp(-k_1 t) \right] \quad (12)$$

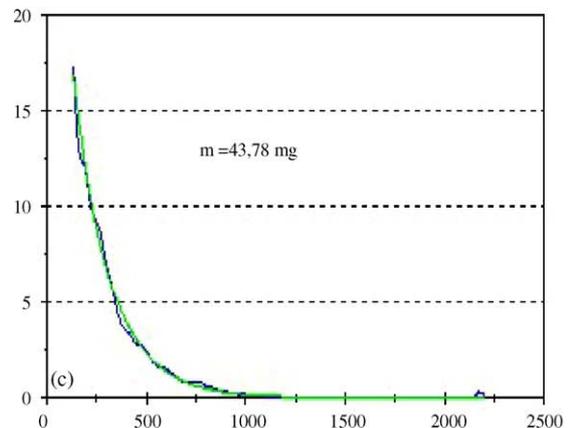
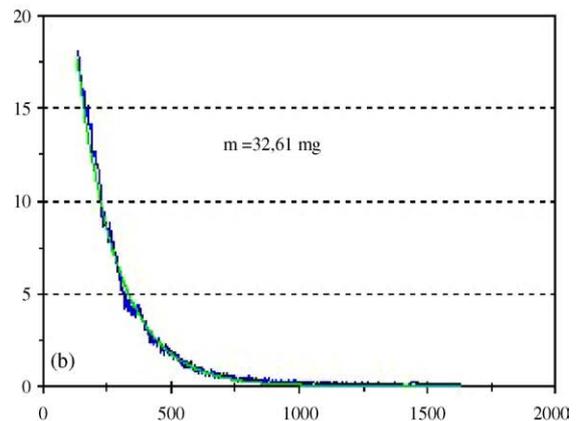
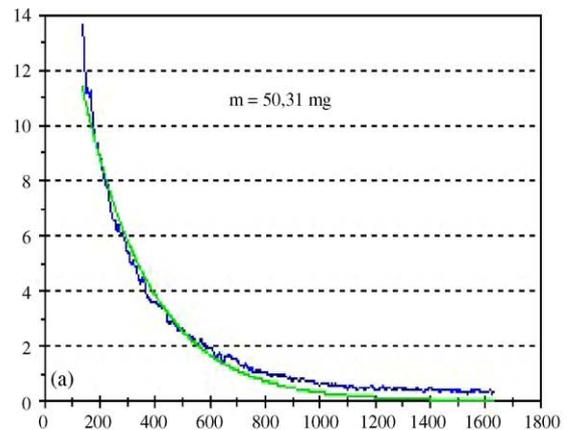


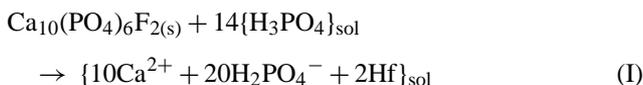
Fig. 4. Résultat de l'itération de l'équation (12) et des thermogenèses déterminées pour une masse de Fap dissoute dans une solution de H_3PO_4 : (a) 10% P_2O_5 , (b) 18% P_2O_5 et (c) 30% P_2O_5 .

avec M_A masse molaire de la Fap et m_A sa masse initialement introduite.

La Figure 4 montre des exemples de résultats de l'itération avec les trois concentrations d'acide phosphorique utilisées pour une masse de 50,31 mg (a), 32,61 mg (b) et 43,78 mg (c) de Fap dissoute. On peut constater que les courbes théoriques données par l'équation (12) et les courbes expérimentales déconvoluées coïncident.

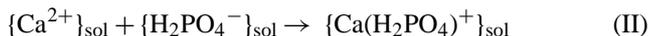
3.2.2. Mécanisme réactionnel

Dans les conditions où nous avons travaillé, le pH initial est compris entre 0,5 et 1,4. De ce fait, compte tenu du diagramme de distribution des entités phosphatées [22], l'entité qui peut exister en solution à côté de H_3PO_4 , est l'ion $H_2PO_4^-$. On peut donc penser que la première étape du processus est l'attaque de la Fap schématisée par la réaction suivante:

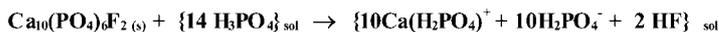
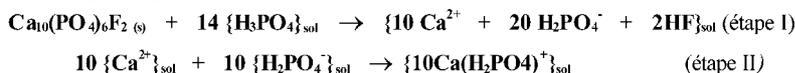


La deuxième étape aurait pour réactif les ions $H_2PO_4^-$ et Ca^{2+} . La précipitation du phosphate monocalcique hydraté $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ est à écarter, car nous n'avons pas observé la formation de solide en fin manipulation.

D'autres hypothèses doivent être envisagées, telle que la formation du complexe $Ca(H_2PO_4)^+$ [23] ou du dimère $H_5P_2O_8^-$ signalé par Cherif [24]. Les travaux effectués par Gregory et Moreno [25] ont montré que ce complexe est relativement stable, et sa concentration augmente lorsque le pH diminue. Sa constante de stabilité est égale 5,1 à 25 °C. Il y a donc tout lieu de penser que la deuxième étape serait une réaction de formation de ce complexe par combinaison des ions Ca^{2+} formés au cours de la première étape et des ions $H_2PO_4^-$ présents en grande quantité dans le milieu réactionnel:



Dans ce cas, la réaction globale de l'attaque de la Fap par l'acide phosphorique serait:



3.2.3. Grandeurs cinétiques

Récemment, Beezer et al. [19,26–29] ont utilisé la méthode d'itération pour déterminer des grandeurs thermodynamiques et cinétiques à partir des données calorimétriques. Nous avons appliqué cette méthode pour le calcul des constantes de vitesse et des enthalpies molaires des étapes (I) et (II). Dans le Tableau 4, sont consignées les valeurs de ces grandeurs, déterminées pour différentes masses de Fap introduites, et cela pour les trois concentrations d'acide utilisées. L'examen de ce tableau permet de faire

les remarques suivantes:

- Les résultats de l'itération conduisent à une première étape exothermique suivie d'une réaction endothermique. En travaillant à un pH proche de 3, A Chughtai et al. [30] ont montré que la réaction de formation du complexe $Ca(H_2PO_4)^+$ à 25 °C, à partir des ions Ca^{2+} et $H_2PO_4^-$ engendre un effet endothermique de $14,22 \pm 7,11 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- A une exception près, l'enthalpie molaire de la première réaction ainsi que celle de la seconde gardent la même valeur pour chaque concentration d'acide phosphorique. Ce résultat permet d'affirmer que le mécanisme est le même pour les trois concentrations.
- La constante de vitesse de la première réaction varie légèrement avec la masse de Fap attaquée et cela pour chacune des concentrations en acide phosphorique. Ce résultat est en accord avec les résultats observés par Huffman et coll. [2] qui ont suivi, par conductimétrie et calorimétrie isopéribolique, l'attaque de la fluorapatite dans des solutions d'acide phosphorique de molalité $1,12 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ (soit 1% P_2O_5). Ces auteurs ont remarqué que la constante de vitesse de la dissolution est comprise entre $0,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- La constante de vitesse de la première réaction est bien plus faible que celle de la deuxième réaction. Ainsi, l'attaque de la Fap est contrôlée par la première étape.
- Pour les solutions à 18 et 30% P_2O_5 , la constante de vitesse de la deuxième réaction est indépendante de la masse de solide dissous. Ce résultat est attendu car la quantité de $H_2PO_4^-$ provenant de la dissolution de la Fap est négligeable devant la quantité de $H_2PO_4^-$ présente dans la solution acide. Par contre, pour la solution à 10% en masse de P_2O_5 , cette constante augmente avec la masse de la Fap dissoute. Cela peut s'expliquer par le fait que la quantité de $H_2PO_4^-$ provenant de la dissolution de la Fap n'est pas négligeable devant la quantité de $H_2PO_4^-$ présente dans cette solution. La dissolution de la Fap entraîne probablement une variation importante du pH, engendrant ainsi une nouvelle distribution des entités phosphatées et, par

suite, une variation de la concentration de $H_2PO_4^-$. Pour étayer ces hypothèses, nous avons mesuré la variation du pH de la solution à la suite de la dissolution de la Fap. Les résultats trouvés montrent que, pour les concentrations 18 et 30% en P_2O_5 , le pH reste pratiquement constant. La variation maximale décelée est de 0,04 unités. Par contre, pour la concentration 10% en P_2O_5 , le pH subit une variation appréciable. Ainsi, pour des masses dissoutes allant de 10 mg à 50 mg dans 4,5 mL de solution acide, cette variation est comprise entre 0,16 et 0,7.

Table 4
Constantes de vitesse et Enthalpies molaires de la première et la deuxième réaction, déterminées par itération

	Concentration d'acide phosphorique											
	10% P ₂ O ₅				18% P ₂ O ₅				30% P ₂ O ₅			
	Masse (mg)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	$-\Delta_1 H$ (kJ mol ⁻¹)	Masse (mg)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	$-\Delta_1 H$ (kJ mol ⁻¹)	Masse (mg)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	$-\Delta_1 H$ (kJ mol ⁻¹)
<i>m</i>	10,05	25,01	25,29	32,61	50,31	32,61	51,13 × 10 ⁻³	41,18 × 10 ⁻³	12,18	18,01	26,47	37,27
k_1 (s ⁻¹)	5,04 × 10 ⁻³	4,14 × 10 ⁻³	6,64 × 10 ⁻³	5,13 × 10 ⁻³	5,14 × 10 ⁻³	5,13 × 10 ⁻³	4,18 × 10 ⁻³	4,18 × 10 ⁻³	7,22 × 10 ⁻³	9,22 × 10 ⁻³	6,44 × 10 ⁻³	6,71 × 10 ⁻³
k_2 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	21,12 × 10 ⁻³	34,00 × 10 ⁻³	35,00 × 10 ⁻³	41,18 × 10 ⁻³	123,00 × 10 ⁻³	123,00 × 10 ⁻³	123,00 × 10 ⁻³	123,00 × 10 ⁻³	1783	1783	1783	1783
$-\Delta_1 H$ (kJ mol ⁻¹)	182,8	182,8	182,6	182,5	182,8	182,5	182,8	182,8	158,6	158,6	158,5	158,6
$\Delta_2 H$ (kJ mol ⁻¹)	10,33	10,32	10,33	10,30	10,23	10,33	10,33	10,33	10,33	10,33	10,33	10,33

Table 5

Comparaison de l'enthalpie déterminée par itération et l'enthalpie mesurée par intégration du signal

Concentration de la solution acide	10% P ₂ O ₅	18% P ₂ O ₅	30% P ₂ O ₅
$\Delta_r H_{\text{calculée}} = (\Delta_1 H + \Delta_2 H)$ (kJ mol ⁻¹)	-172,5	-172,2	-148,3
$\Delta_r H_{\text{mes}}$ (kJ mol ⁻¹)	-180,0 ± 4,2	-171,0 ± 2,0	-147,0 ± 1,7

Enfin, pour confirmer le mécanisme proposé, nous avons comparé l'enthalpie molaire globale $\Delta_r H$ déterminée par la somme de $\Delta_1 H$ et $\Delta_2 H$ trouvées par itération, à l'enthalpie molaire de la réaction mesurée expérimentalement par l'intégration du signal calorimétrique (Tableau 5). Les valeurs trouvées dans le cas des concentrations 18% P₂O₅ et 30% P₂O₅ sont très proches. Alors que les valeurs trouvées dans le cas de la concentration 10% en P₂O₅ s'écartent de 4,5%. Ce résultat confirme le comportement particulier de cette solution par rapport aux deux autres.

3.3. Discussion

Les auteurs qui ont étudié la cinétique de l'attaque des phosphates par des solutions acides s'accordent à admettre que l'étape limitante est la diffusion des ions de ou vers la solution. Mais ils ne sont pas d'accord sur la nature du cation qui diffuse. Ainsi, Huffman [2], Sluis [6] et Serdyuk [31] considèrent que la cinétique de l'attaque des phosphates est contrôlée par la diffusion du cation Ca²⁺. Par contre, Gioia [4] et Bloise [32] supposent que la diffusion de l'ion H⁺ de la solution vers la surface du grain est plutôt l'étape limitante de l'attaque. Quoi qu'il en soit, quel que soit l'ion qui diffuse, la vitesse de l'attaque est proportionnelle au flux des cations qui diffusent à travers une couche dont l'épaisseur dépend des conditions opératoires en particulier la viscosité du milieu et la vitesse d'agitation [33,34]. Mais le modèle diffusionnel ne semble pas rendre compte des résultats expérimentaux. De ce fait, Huffman et al. [2] ont été amenés à corriger ce modèle par l'introduction d'une concentration à la saturation, variable en fonction du temps.

Le modèle de Gioia et al. [4] a été proposé dans le cas de l'attaque de phosphates avec des solutions d'acide sulfurique. Elnashaie et al. [35] ont contrôlé la validité de ce modèle et ont noté une grande différence entre les valeurs obtenues expérimentalement du taux de conversion et celles calculées par l'application de ce modèle. Dorozhkin [36] propose un modèle déterminé à partir des travaux réalisés sur un monocristal.

En conclusion, la plupart des auteurs qui ont suivi la cinétique de l'attaque des phosphates par des solutions acides, en particulier l'acide phosphorique, ont tenté d'expliquer leurs résultats expérimentaux par un phénomène diffusionnel. Ce dernier semble insuffisant, ce qui a contraint ces auteurs à corriger leurs modèles, soit à l'aide des relations empiriques soit par l'introduction de paramètres d'ajustement. Nos résultats permettent de penser que l'attaque de la fluorapatite

synthétique par l'acide phosphorique comporte, dans un premier temps, un phénomène physique à caractère diffusif, qui est suivi par un phénomène chimique qui serait vraisemblablement la réaction de formation du complexe $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$.

References

- [1] P. Becker, *Phosphates and Phosphoric acid*, Marcel Deker, 1989.
- [2] E.O. Huffmann, W.E. Cate, M.E. Deming, K. Elmore, *J. Agric. Food Chem.* 5 (4) (1957) 266.
- [3] T. Kanazawa, T. Umegaki, *Nippon Kagaku Kaishi*. 2 (1972) 335.
- [4] F. Gioia, G. Mura, A. Viola, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (3) (1977) 390.
- [5] K. Shakourzadeh, R. Bloise, F. Baratin, *Ind. Miner. Tech.* 9 (1984) 443.
- [6] S.V. Sluis, Y. Meszaros, M. Gerda, V. Rosmalen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2501.
- [7] K. Ardhaoui, A. Ben Cherifa, M. Jemal, *J. Therm. Anal. Cal.*, 81 (2005), sous presse.
- [8] S.V. Dorozhkin, *J. Prakt. Chem.* 338 (1996) 620.
- [9] S. Ben Abdalkader, A. Ben Cherifa, J. Rogez, M.V. Coulet, M. Jemal, *J. Therm. Anal. Cal.* 77 (2004) 863.
- [10] J.P. Dubès, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Provence, 1985.
- [11] A. Ivernel et coll., *Représentations analogiques et homologiques dans les techniques de la chaleur*, Dunod éd., Paris, 1965 (cité par réf [10]).
- [12] E. Calvet, F.M. Camia, *J. Chim. Phys.* 55 (1958) 818.
- [13] G. Laville, *C.R. Acad. Sci.* 240 (1955) 1060.
- [14] J.-P. Dubès, M. Barrès et, H. Tachoire, *C.R. Acad. Sci., Série C* 283 (1976) 163.
- [15] Y. Thouvenin, C. Hinnen, A. Rousseau, *Actes du colloque international de microcalorimétrie et de thermogénèse*, Marseille, 1965 (CNRS éd., Paris 1967).
- [16] K. Ardhaoui, A. Ben Cherifa, M. Jemal, *SETARAM News* 10 (2003) 7.
- [17] J. Rodriguez, C. Rey, V. Perz-Villar, J.-P. Dubès, H. Tachoire, V. Torra, *Thermochim. Acta* 75 (1984).
- [18] V. Torra, C. Auguet, J. Lerchner, P. Marinelli, H. Tachoire, *J. Therm. Anal. Cal.* 66 (2001) 255.
- [19] R.J. Willson, A.E. Beezer, J.C. Mitchell, W. Loh, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7108.
- [20] J. C. Heughebaert, Thèse de Doctorat d'état, I.N.P. Toulouse, 1977.
- [21] Fiche A.S.T.M. no. 15–876.
- [22] G. Dennis, M. Hayes, M. Hiefije, *Chemical Separation and Measurement*, Saunders, Golden Sunburst Series Editors, 1974.
- [23] E.C. Moreno, T.M. Gregory, W.E. Brown, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 72A (6) (1968) 773.
- [24] M. Cherif, A. Mgaidi, G. Vallée, W. Furst, *J. Sol. Chem.* 29 (2000) 256.
- [25] T.M. Gregory, E.C. Moreno, W.E. Brown, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 74A (4) (1970).
- [26] G. Simon, K.A. Hills, A.E. Beezer, *Thermochim. Acta* 328 (1999) 39.
- [27] A.K. Hills, A.E. Beezer, *Thermochim. Acta* 380 (2001) 19.
- [28] A.K. Hills, A.E. Beezer, *Thermochim. Acta* 6844 (2001) 1.
- [29] M.A.A. O'Neill, A.E. Beezer, *Thermochim. Acta* 397 (2003) 163.
- [30] A. Chughtai, R. Marshall, G.H. Nancollas, *J. Phy. Chem.* 72 (1968) 208.
- [31] V.V. Serdyuk, V.L. Tereshchenko, Y. Panov, *Prikl. Khim.* 55 (1982) 2191.
- [32] R. Bloise, K. Shakourzade, F. Baratin, *Ind. Miner. Tech.* 9 (1984) 721.
- [33] A. Yartasi, M. Muhtar, S. Yapici, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1994) 2220.
- [34] Y. Abali, S. Colak, A. Yartasi, *Hydrometallurgy* 46 (1997) 13.
- [35] S.S. Elnashaie, S.M. Abdelrazik, H.A. Ibrahim, *Ind. Eng. Chem.* 29 (1990) 2389.
- [36] S.V. Dorozhkin, *J. Prakt. Chem.* 338 (1996) 620.