

Corrigé exercice 15

SOLUBILITÉ DE L'HYDROXYAPATITE

1) L'hydroxyapatite est électriquement neutre. On a donc :

$$5z + 3 \times (-3) + 1 \times (-1) = 0$$

On en déduit :

$$5z - 10 = 0$$

$$z = \frac{10}{5} = 2$$

L'ion du calcium présent dans l'hydroxyapatite est

l'ion Ca^{2+}

2) On réalise le tableau d'avancement de la réaction de dissolution, en quantité de matière :

	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{(s)}$	$\text{Ca}_{(aq)}^{2+}$	$\text{HPO}_4^{2-}_{(aq)}$	$\text{HO}^-_{(aq)}$
apporté	n_0	0	0	0
état final	$n_0 - \xi$	5ξ	3ξ	4ξ

L'énoncé indique qu'« on dissout de l'hydroxyapatite (...) jusqu'à obtention d'une solution saturée », ce qui signifie qu'on apporte une **quantité suffisante** pour atteindre l'**état d'équilibre chimique** de la réaction de dissolution (il reste de l'hydroxyapatite dans l'état final).

L'état final est donc un état d'équilibre chimique, pour lequel on peut appliquer la loi de Guldberg et Waage. En notant $x = \frac{\xi}{V}$ l'avancement volumique (V étant le volume de la solution), on obtient :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{HPO}_4^{2-}]^3 [\text{HO}^-]^4}{(c^\circ)^{12}} = \frac{(5x)^5 (3x)^3 (4x)^4}{(c^\circ)^{12}} = 2,16 \cdot 10^7 \left(\frac{x}{c^\circ}\right)^{12}$$

On trouve donc à l'équilibre :

$$\frac{x}{c^\circ} = \left(\frac{K^\circ}{2,16 \cdot 10^7}\right)^{\frac{1}{12}} = 1,46 \cdot 10^{-6}$$

Conclusion : les concentrations des ions dans la solution saturée sont :

$[\text{Ca}^{2+}] = 5x = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{HPO}_4^{2-}] = 3x = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{HO}^-] = 4x = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

3) La solubilité est la quantité d'hydroxyapatite qui s'est dissoute pour atteindre la saturation (c'est-à-dire l'avancement ξ de la question précédente), divisée par le volume V de la solution. C'est donc l'avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$ que l'on a calculé précédemment :

La solubilité de l'hydroxyapatite dans l'eau pure vaut $s = x = 1,46 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4) Dans chacun des cas, on commence par calculer le quotient réactionnel dans l'état initial :

$$Q_0 = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_0^5 [\text{HPO}_4^{2-}]_0^3 [\text{HO}^-]_0^4}{(c^\circ)^{12}} = \left(\frac{C_0}{c^\circ}\right)^{12}$$

En le comparant ensuite à la valeur de K° , on en déduit l'évolution attendue.

Cas a)

On trouve :

$$Q_0 = 10^{-72} < K^\circ$$

Le critère d'évolution prévoit donc une évolution spontanée dans le sens direct. Mais la solution initialement limpide, il n'y a pas de solide ionique à dissoudre !

a) rien ne se passe, la solution reste limpide.

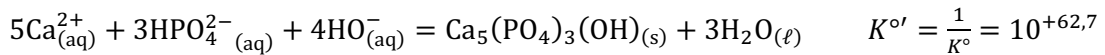
Cas b)

On trouve :

$$Q_0 = 10^{-48} > K^\circ$$

Le critère d'évolution prévoit donc une évolution spontanée dans le sens indirect, c'est-à-dire celui de la précipitation.

Si on réécrit la réaction dans le sens de la précipitation, on obtient :



On réalise le tableau d'avancement de la précipitation, en notant ξ l'avancement final et $n_0 = C_0V$ la quantité initiale commune de chacun des ions :

	$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{HPO}_{4(\text{aq})}^{2-}$	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{(\text{s})}$
apporté	n_0	n_0	n_0	0
état final	$n_0 - 5\xi$	$n_0 - 3\xi$	$n_0 - 4\xi$	ξ

Le réactif limitant est $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$: comme il s'agit d'un soluté, il ne peut disparaître totalement. L'état final est nécessairement un état d'équilibre. On peut donc trouver la valeur de ξ en appliquant la loi de Guldberg et Waage et en résolvant l'équation :

$$K'^{\circ} = Q'_{eq} = \frac{(c^\circ)^{12}}{[\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{HPO}_4^{2-}]^3 [\text{HO}^-]^4}$$

$$10^{+62,7} = \frac{(c^\circ)^{12}}{(C_0 - 5x)^5 (C_0 - 3x)^3 (C_0 - 4x)^4}$$

La résolution de cette équation permettrait de trouver l'avancement volumique x à l'équilibre. Mais elle n'est pas possible analytiquement (polynôme de degré 12 au dénominateur).

Par ailleurs, une résolution numérique ne semble pas pertinente ici. En effet, on remarque que le quotient réactionnel initial $Q'_0 = 10^{+48}$ semble très éloigné de la valeur de K'° (près de 15 ordres de grandeur...). On s'attend donc à une **réaction de précipitation quasi-totale à l'équilibre**.

Dans le cadre de cette hypothèse, on trouverait : $x \approx x_{max} = \frac{C_0}{5} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (quasi-épuisement du réactif limitant Ca^{2+}). Le bilan de matière en concentration deviendrait :

	$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{HPO}_{4(\text{aq})}^{2-}$	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$
apporté	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
état final	traces ϵ	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

On utilise alors la loi de Guldberg et Waage pour calculer la valeur de la concentration ϵ :

$$K'^{\circ} = \frac{1}{\epsilon^5 \times (4 \cdot 10^{-5})^3 \times (2 \cdot 10^{-5})^4}$$

On trouve alors :

$$\epsilon^5 = \frac{1}{K^{o'} \times 1,024 \cdot 10^{-32}}$$

$$\epsilon \approx 7 \cdot 10^{-7}$$

On trouve bien que $\epsilon \ll 1 \cdot 10^{-4}$. **L'hypothèse d'une réaction quasi-totale est donc validée.**

Conclusion :

b) une précipitation quasi-totale se produit, conduisant à la formation d'une quantité $\xi \approx x_{max}V = \frac{C_0V}{5}$ d'hydroxyapatite.

Remarque : le volume de la solution n'étant pas fourni, on ne peut faire l'application numérique.

Cas c)

On trouve :

$$Q_0 = 10^{-60} > K^o$$

Le critère d'évolution prévoit donc une évolution spontanée dans le sens indirect, c'est-à-dire celui de la précipitation.

On se retrouve donc dans la même situation que dans le cas précédent. Toutefois, l'écart entre la valeur initiale de $Q'_0 = 10^{-60}$ et la valeur de $K^{o'} = 10^{-62,7}$ est bien moins grand. Si on tente malgré tout de faire à nouveau l'hypothèse d'une réaction de précipitation quasi-totale à l'équilibre, on trouve : $x \approx x_{max} = \frac{C_0}{5} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le bilan de matière en concentration devient :

	$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{HPO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$
apporté	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
état final	traces ϵ	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

On utilise alors la loi de Guldberg et Waage pour calculer la valeur de la concentration ϵ :

$$K^{o'} = \frac{1}{\epsilon^5 \times (4 \cdot 10^{-6})^3 \times (2 \cdot 10^{-6})^4}$$

On trouve alors :

$$\epsilon^5 = \frac{1}{K^{o'} \times 1,024 \cdot 10^{-39}}$$

$$\epsilon \approx 2 \cdot 10^{-5}$$

Cette valeur n'est pas du tout négligeable devant $1,0 \cdot 10^{-5}$ (elle est même supérieure). **L'hypothèse d'une réaction quasi-totale est donc invalidée.**

L'avancement final recherché n'est donc pas trop proche de x_{max} . Une résolution numérique est alors nécessaire pour obtenir le résultat.

On peut le faire par la méthode de la dichotomie, en recherchant la solution de l'équation $f(x') = 0$, où $f(x') = \frac{1}{(10^{-5}-5x')^5(10^{-5}-3x')^3(10^{-5}-4x')^4} - 10^{-62,3}$ dans l'intervalle, par exemple $[0; 1,9 \cdot 10^{-6}]$.

On exécute pour cela le script Python suivant (on rappelle que la fonction `bisect(f, a, b)` du module `scipy.optimize` renvoie le zéro de la fonction f dans l'intervalle $[a, b]$).

```

3
4 import scipy.optimize as opt
5
6 #fonction calculant le quotient réactionnel Q_r pour un avancement volumique x
7
8 def Q_r(x):
9     return (1/(((1E-5-5*x)**5)*((1E-5-3*x)**3)*((1E-5-4*x)**4)))
10
11 #resolution par dichotomie
12
13 def f(x):
14     return Q_r(x)-10**62.7
15
16 print("La solution est x_eq = {} mol/L".format(opt.bisect(f,0,1.9E-6)))

```

L'exécution du script donne :

La solution est x_eq = 9.58876895904541e-07 mol/L

L'avancement à l'équilibre est donc :

$$x = 0,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Conclusion :

c) une précipitation se produit, conduisant à la formation d'une quantité $\xi = xV = (0,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times V$ d'hydroxyapatite.

Remarque : le volume de la solution n'étant pas fourni, on ne peut faire l'application numérique.