

Etude du mécanisme cinétique de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté en hydroxylapatite*

Par ROLAND LEMP

Institut d'Electrochimie et de Radiochimie, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Summary

The general theory of precipitation and of dissolution is applied to the hydrolysis of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to hydroxyapatite. A kinetic model is proposed. The results of the simulation and of the experimental data allow to determine the mechanisms of the hydrolysis, the structure of the calcic apatites and the existence of a compound $\text{Ca}_6(\text{HPO}_4)_6$.

1 Introduction

Parmi les sels minéraux, les orthophosphates alcalino-terreux basiques, à structure apatitique, présentent un intérêt majeur. En effet, constituants minéraux principaux des os et des dents, ils occupent une place privilégiée en biochimie, en physiologie et en pathologie des tissus calcifiés. Par ailleurs, l'industrie les emploie dans plusieurs domaines : dans la fabrication des tubes luminescents, car ils sont doués de fluorescence ; comme supports de catalyseurs, pour la déshydrogénation des oléfines par exemple, à cause de l'extrême finesse de leurs cristaux ; comme base de phase stationnaire en chromatographie, parce qu'ils se comportent comme des échangeurs d'ions ; en agriculture, enfin, comme engrais calciques et phosphatés.

Si la structure des fluorapatites et hydroxylapatites calciques est universellement admise actuellement, l'unanimité est loin d'être faite quant à la structure des composés moins basiques ; l'existence de certains d'entre eux est même contestée. Pour mettre en œuvre les moyens d'investigation généralement utilisés, il apparaît nécessaire de disposer de variétés d'orthophosphates alcalino-terreux, dont la composition est bien connue et reproductible¹.

L'hydrolyse du $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vers les pH basiques, moyen apparemment simple pour obtenir ces substances à l'état pur, se révèle conduire plutôt à des composés en constante évolution, d'où la nécessité d'étudier la cinétique de cette réaction, préalablement à son emploi à des fins préparatives. En outre, la connaissance de la cinétique de la réaction d'hydrolyse doit apporter des éléments utiles à la meilleure compréhension du mécanisme des réactions de double décomposition avantageusement

utilisées à des fins préparatives, mais difficiles à étudier, parce que plus complexes (concentrations élevées, plus grand nombre d'ions entrant en réaction).

Pour établir un modèle cinétique qui tienne compte, au plus proche, des résultats expérimentaux, le problème de la nucléation et de la croissance des microcristaux formés doit être abordé de manière générale ; le problème de la dissolution et de la transformation topochimique des composés apatitiques est traité de manière plus particulière.

La comparaison des résultats expérimentaux et de la théorie permet de conclure à l'existence d'un composé apatitique hexacalcique ; c'est un exemple de la contribution de l'étude de la cinétique à un problème considéré jusqu'ici comme purement morphologique.

2 Cinétique de la précipitation

2.1 Définitions

La précipitation englobe tous les phénomènes par lesquels un corps de fond prend naissance à partir d'une solution. Elle englobe à la fois la nucléation et la croissance des noyaux ou cristaux. La *nucléation* désigne l'apparition d'un germe, soit au sein même de la solution sursaturée (nucléation homogène), soit sur les parois du récipient ou sur une impureté (nucléation hétérogène). Un germe qui atteint une taille critique donnée prend le nom de noyau ; au sens thermodynamique, ce dernier doit croître spontanément rangée par rangée, puis couche par couche pour former un cristal. La *croissance* est déterminée par les phénomènes d'amorçage des rangées (nucléation linéique) ou des couches (nucléation superficielle) d'une part, et par l'apport des ions depuis le sein de la solution vers la surface du noyau (diffusion spatiale), puis en surface vers le front de croissance (diffusion superficielle) d'autre part.

L'étude de la cinétique de précipitation déterminée par la diffusion thermique est négligée ; ces phénomènes n'interviennent que lors de la solidification des métaux.

Dans ce chapitre, nous rappelons de façon synthétique un certain nombre de résultats classiques de la théorie de la précipitation^{2,3}, résultats auxquels nous nous

* Reçu le 13 juillet 1971.

¹ P. LERCH, A. DELAY et R. LEMP, *Proceeding of the Second International Conference on Methods of preparing and storing labelled Compounds*, Brussels, November 28 - December 3, 1966/1145 ; P. LERCH, *Chimia* 21 (1967) 548 ; P. LERCH, A. DELAY, J.-J. GERING et R. LEMP, *Bull. Soc. Chim.* 1968, n° spécial, p. 1705.

² A. E. NIELSEN, *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press Ltd., 1964.

³ R. F. STRICKLAND-CONSTABLE, *Kinetics and Mechanism of crystallization*, Academic Press, London/New York 1968.

référons ensuite pour établir la cinétique de précipitation des apatites calciques.

2.2 Nucléation spatiale

De manière tout à fait générale, à pression et température constantes, l'enthalpie libre de formation d'un germe de surface s , contenant n ions ou molécules, vaut :

$$\Delta G = \sigma s - \sigma n. \quad (1)$$

σ est l'affinité du changement de phase et σ la tension interfaciale. ΔG présente un maximum pour une valeur de n , notée n^* , et telle que si $n < n^*$ le germe est instable et tend à disparaître, et si $n > n^*$ le germe est stable et peut croître (noyau). En d'autres termes, cela signifie qu'une solution sursaturée est thermodynamiquement métastable et que, pour qu'elle précipite, il est nécessaire que des germes assez gros s'y forment, que seules les fluctuations statistiques d'amplitude suffisante peuvent produire (chocs en série). L'enthalpie libre ΔG^* , qui correspond à la taille critique n^* , constitue l'énergie d'activation de la nucléation. Elle est minimum pour des germes sphériques et vaut :

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma^3 v^2}{3 \sigma^2} \bar{F} = \frac{n^* \sigma}{2}. \quad (2)$$

v est le volume ionique ou moléculaire moyen et F le facteur d'homogénéité. Lors de la nucléation homogène, $F = 1$. Par contre, lorsque, par exemple, le germe apparaît sur une surface plane et forme une calotte sphérique :

$$F = \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}. \quad (3)$$

θ est l'angle de contact du germe et de la surface plane. F peut prendre toutes les valeurs entre 0 et 1, mettant en évidence l'effet « catalytique » de l'impureté lors de la nucléation hétérogène. Remarquons que tant pour la nucléation homogène qu'hétérogène, le rayon critique R^* du germe vaut :

$$R^* = \frac{2 \sigma v}{\sigma}. \quad (4)$$

Par la suite, nous exprimons l'affinité de changement de phase σ en fonction du coefficient de sursaturation Σ , rapport entre les concentrations des solutions sursaturée et saturée respectivement. En première approximation (solutions diluées), on peut écrire :

$$\sigma = kT \ln \Sigma. \quad (5)$$

Pour établir la loi cinétique de la nucléation spatiale, les points suivants doivent successivement être considérés :

a) La formation ou la désagrégation des germes se fait ion par ion ou molécule par molécule.

b) En régime stationnaire et en négligeant les réactions de désagrégation bimoléculaires, la vitesse de précipitation J par nucléation spatiale s'écrit :

$$J = - \frac{dc_1}{dt} = k_{n-1,n} c_1 c_{n-1} - k_{n,n-1} c_n \quad (\text{mole cm}^{-3} \text{s}^{-1}). \quad (6)$$

c_i représente la concentration en germes de dimension i dans la solution.

c) (6) peut se noter :

$$J = -k_{n,n-1} c_n^e \frac{d}{dn} \left(\frac{c_n}{c_n^e} \right). \quad (7)$$

Car à l'équilibre (indice e), $J = 0$, et :

$$c_1^e = \frac{k_{n,n-1}}{k_{n-1,n}} \frac{c_n^e}{c_{n-1}^e}. \quad (8)$$

d) Parce que la vitesse de désagrégation d'un germe est limitée par la diffusion des produits de réaction, nous utilisons la première loi de FICK et exprimons $k_{n,n-1}$ en fonction de la constante de diffusion D et de la distance minimum λ entre deux positions successives du ion diffusant :

$$k_{n,n-1} = \frac{D}{\lambda^2}. \quad (9)$$

e) Une expression de c_n^e est obtenue en annulant à l'équilibre la relation (1) développée autour de n^* jusqu'à la dérivée seconde. Le terme $kT \ln x_n^e$ tient compte de la dispersion des germes jusqu'à une fraction molaire $x_n^e = c_n^e V_s$; V_s est le volume molaire du solvant ; en utilisant (5) :

$$c_n^e = \frac{1}{V_s} \exp \left[\left(\frac{n^*}{2} - \frac{(n-n^*)^2}{6n^*} \right) \ln \Sigma \right]. \quad (10)$$

f) (7) est intégré entre n et ∞ en utilisant les approximations :

$$c_n/c_n^e = 0, \text{ pour } n > n^* ;$$

$$c_n/c_n^e = 1 \text{ et } \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{\ln \Sigma}{6n^*}} (n-n^*) \right] = 2, \text{ pour } n \ll n^*.$$

L'expression générale de la cinétique de nucléation spatiale s'écrit :

$$J = \frac{D}{V_s \lambda^2} \sqrt{\frac{\ln \Sigma}{6\pi n^*}} \exp \left[-\frac{n^* \ln \Sigma}{2} \right]. \quad (11)$$

n^* et σ sont liés par la relation (2). D'autre part, dans un domaine de Σ pas trop étendu :

$$(\partial \ln J / \partial \ln \Sigma)_\sigma = 2 / \ln \Sigma + n^* \cong n^*. \quad (12)$$

(12) permet de poser :

$$J \sim \Sigma^{n^*} \sim c^{n^*}. \quad (13)$$

La cinétique de la nucléation spatiale peut être considérée comme d'ordre n^* .

2.3 Nucléation superficielle

A la suite d'une nucléation spatiale par exemple, lorsqu'un certain nombre de noyaux sont présents, une nucléation superficielle prend le pas qui conduit à la formation de germes sur les noyaux déjà formés.

Par référence à la nucléation hétérogène, la relation :

$$\sigma_{\alpha\beta} \cos \theta + \sigma_{\beta p} - \sigma_{\beta p} = 0 \quad (14)$$

sert à définir l'angle de contact θ entre la phase précipitée α et l'impureté p (β est la phase liquide). Lorsque p est de même nature que α , l'angle de contact est nul. La nucléation superficielle conduit à l'apparition d'un germe d'épaisseur monoionique ou monomoléculaire.

Les étapes successives de l'étude de la nucléation superficielle sont analogues à celles de la nucléation spatiale déjà considérée. L'enthalpie libre de formation du germe vaut :

$$\Delta G_{\text{sup}} = l\sigma' - n_{\text{sup}}\theta. \quad (15)$$

l est le périmètre du germe et σ' la tension linéique mesurable sur le bord du germe.

Le maximum de ΔG_{sup} permet de définir les valeurs critiques et vaut, par exemple, pour un germe de forme circulaire :

$$\Delta G_{\text{sup}}^* = \pi v \sigma'^2 / d\theta = n_{\text{sup}}^* \theta. \quad (16)$$

La vitesse de nucléation superficielle est donnée par l'expression générale :

$$J' = \frac{D}{A_s \lambda^2} \sqrt{\frac{\ln \Sigma}{4\pi n_{\text{sup}}^*}} \exp[-n_{\text{sup}}^* \ln \Sigma] \quad (\text{mole cm}^{-2} \text{s}^{-1}). \quad (17)$$

A_s est l'aire d'une couche monomoléculaire de solvant. La cinétique de la nucléation superficielle peut être considérée comme étant d'ordre n_{sup}^* :

$$J' \sim \Sigma^{n_{\text{sup}}^*} \sim c^{n_{\text{sup}}^*}. \quad (18)$$

Car dans un domaine du coefficient de sursaturation Σ pas trop étendu :

$$(\partial \ln J' / \partial \ln \Sigma)_{\sigma'} = \frac{3}{2 \ln \Sigma} - n_{\text{sup}}^* \cong n_{\text{sup}}^*. \quad (19)$$

2.4 Croissance des noyaux amorcée par nucléation superficielle

La croissance d'un noyau a lieu couche par couche et la croissance d'une couche rangée par rangée.

Chaque couche est amorcée par nucléation superficielle, chaque rangée par nucléation linéique ; l'étude de cette dernière montre qu'il n'existe pas dans ce cas de taille critique, si ce n'est pour un germe à un ion ou molécule. L'amorçage d'une rangée est quasi spontané. Le calcul de la vitesse de nucléation linéique montre que celle-ci varie peu avec le coefficient de sursaturation Σ .

La vitesse de croissance de chaque couche est limitée par la diffusion spatiale des ions de la solution vers la surface du cristal et, ensuite, par la diffusion superficielle des ions le long de la surface du cristal vers le front de croissance. La diffusion en une seule étape est peu probable. Les deux étapes s'enchaînent. La comparaison des vitesses nous montre que la diffusion superficielle est déterminante, parce que plus lente.

La croissance des cristaux résulte de la compétition entre la diffusion et la nucléation superficielles. Cela revient à comparer le temps moyen de nucléation superficielle τ_1 et le temps τ_2 qu'il faut au noyau superficiel pour atteindre l'aire A_i de la face cristalline :

$$\tau_1 = 1/(NJ'A_i), \quad (20)$$

$$\tau_2 = A_i^{1/2}/4k_r. \quad (21)$$

k_r est la vitesse d'avance du front et N le nombre d'Avogadro. Lorsque la vitesse de croissance est telle que le front atteint les bords du cristal avant qu'une nouvelle nucléation se produise, nous parlons de croissance monocouche. Dans ce cas : $\tau_1 > \tau_2$.

La vitesse de précipitation est proportionnelle à celle de la nucléation superficielle J' et au rapport de la surface A_i d'une couche à celle d'un noyau superficiel.

$$J'_{\text{mono}} = \frac{A_i D}{A_s d^2 \lambda^2} \sqrt{\frac{\ln \Sigma}{4\pi n_{\text{sup}}^*}} \exp[-n_{\text{sup}}^* \ln \Sigma]. \quad (22)$$

d est la dimension des ions ou molécules précipités.

La cinétique correspondante est d'ordre n_{sup}^* si l'on tient compte de l'approximation (19).

Lorsqu'au contraire la vitesse de croissance d'une couche est inférieure à la fréquence des nucléations, ces dernières peuvent avoir lieu sur une couche encore en croissance. L'examen microscopique de la surface du précipité montrerait alors l'apparition de petites pyramides en gradin et nous parlons dans ce cas de croissance multicouche : $\tau_2 \geq \tau_1$.

L'étude de la croissance multicouche par la géométrie statistique est compliquée. C'est pourquoi nous l'étudions en la simulant à l'aide d'une méthode du type Monte-Carlo. La vitesse de précipitation par croissance multicouche est plus lente que la croissance monocouche.

$$J'_{\text{multi}} = J'_{\text{mono}}/\theta_3. \quad (23)$$

Les résultats de la simulation permettent d'établir une relation empirique liant θ_3 aux dimensions de la face cristalline en croissance. Par exemple, dans le cas d'une face carrée :

$$\theta_3 = 0,557 \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} - \frac{1}{2} \right)^{0,878} + 1. \quad (24)$$

La cinétique de croissance multicouche peut être considérée d'ordre n_{sup}^* comme dans le cas monocouche.

La vitesse de croissance est minimale lorsque la croissance d'un cristal ne se produit plus que par nucléation superficielle, par enrobage progressif du cristal par de nombreux noyaux superficiels.

2.5 Croissance des noyaux par dislocation⁴

On observe qu'un cristal peut croître même aux faibles sursaturations. Une telle chose est possible si l'on considère que le cristal croît au rythme de la diffusion par avance du front de croissance en spirale à partir d'une dislocation émergeant de la face du cristal. Les calculs de la vitesse de croissance tiennent compte des points suivants :

- la ligne du front de croissance s'appuie sur une spirale d'ARCHIMÈDE d'équation: $\varrho = a\varphi$.
- le rayon de courbure à l'origine r_0 est égal au rayon critique d'un germe superficiel r_{sup}^* :

$$r_0 = r_{\text{sup}}^* = d^2 \sigma' / kT \ln \Sigma. \quad (25)$$

- A une certaine distance de l'origine, les spires peuvent être considérées comme parallèles. Leur croissance est assimilée à celle de gradins parallèles de hauteur d , pour lesquels un flux I'_{disl} sur la face du cristal peut se calculer en tenant compte des différents courants de diffusion.

$$I'_{\text{disl}} = 2D \sqrt{\frac{d}{\delta}} \frac{(c - c_s)}{\Delta r} \text{th} \left[\frac{\Delta r}{2\sqrt{d\delta}} \right]. \quad (26)$$

c_s est la concentration de la solution à saturation, δ est l'épaisseur de la couche de diffusion spatiale. Ce calcul n'est évidemment valable que si l'écartement des spires Δr :

$$\Delta r = 4\pi d^2 \sigma' / kT \ln \Sigma \quad (27)$$

est plusieurs fois supérieur à δ . C'est-à-dire si $\Delta r > \sqrt{d\delta}$, ce qui a lieu aux faibles sursaturations. Dans ce cas la cinétique est dite parabolique car :

$$I'_{\text{disl}} \cong \frac{D \sqrt{d/\delta} kT}{2\pi d^2 \sigma' c_s} (c - c_s)^2. \quad (28)$$

3 Cinétique de dissolution

La cinétique de dissolution en régime stationnaire est relativement aisée à traiter, si l'on considère le système globalement. Elle découle de la première loi de FICK :

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot s(V) \cdot \vec{\text{grad}} c. \quad (29)$$

m s'exprime en mole, D en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $s(V)$ en cm^2 , $\vec{\text{grad}} c$ en mole cm^{-4} . Pour exploiter cette relation et analyser des résultats expérimentaux, une difficulté majeure appa-

raît lorsque l'on cherche quelle forme donner à la fonction liant la surface $s(V)$ au volume V du solide à dissoudre. Ce dernier est en effet lui-même fonction du degré d'avancement de la dissolution.

Lorsque les particules à dissoudre ont toutes même dimension et que leur attaque est isotrope, des relations simples peuvent être établies qui ne dépendent que de la géométrie ; par exemple :

$$s = 6(V)^{2/3} \quad (\text{cube}), \quad (30)$$

$$s = (36\pi)^{1/3} (V)^{2/3} = 4,835 V^{2/3} \quad (\text{sphère}). \quad (31)$$

pour les parallélépipèdes rectangles de hauteur H et de base carrée $4R^2$:

$$s = (2 + 4\alpha) \left(\frac{V}{\alpha} \right)^{2/3}, \quad (32)$$

avec $\alpha = H/2R$; lorsque $\alpha \gg 1$, la dissolution est bi-dimensionnelle :

$$s = 4(HV)^{1/2} \quad (\text{aiguille à base carrée}), \quad (33)$$

$$s = (4\pi HV)^{1/2} = 3,544 (HV)^{1/2} \quad (\text{aiguille cylindrique}). \quad (34)$$

Lorsque $\alpha \ll 1$, la dissolution se fait dans une direction et ne dépend plus que de son degré d'avancement :

$$s = 8R^2 \quad (\text{plaquette carrée}), \quad (35)$$

$$s = 2\pi R^2 = 6,283 R^2 \quad (\text{disque}). \quad (36)$$

Nous distinguons deux cas limites : a) les plaquettes dont la surface massique est la plus grande se dissolvent le plus vite ; b) les sphéroïdes, dont la surface massique est la plus petite, se dissolvent le plus lentement. La comparaison est faite à dimension R égale. En réalité, il faut tenir compte encore de l'émiettement d'un cristal devenu trop mince en cours de dissolution.

Nous tenons compte d'un gradient de concentration (moyen), moteur de la dissolution, noté sous la forme :

$$|\vec{\text{grad}} c| = (c - c_s) / \delta. \quad (37)$$

Une agitation efficace de la solution est en général une condition suffisante pour créer de manière continue des courants de convection, au-delà de la couche de diffusion δ .

4 Méthodologie*

4.1 Technique de l'hydrolyse de $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

Les $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPH) du commerce ne conviennent pas, car presque tous ont apparemment subi un début d'hydrolyse au cours du lavage ou de pyrolyse

⁴ W.K.BURTON, N.CABRERA et F.C.FRANK, *Philos. Trans. Roy. Soc. A* 243 (1951) 299.

* Pour des détails voir R.LEMP, thèse (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) 1970.

au cours du séchage. Nous le préparons nous-mêmes par double décomposition de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ par $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$ à 30°C ⁵. Toutes les hydrolyses sont effectuées selon le même schéma : 2 g de DCPH sont rapidement introduits dans 1 litre d'eau à 50°C . Le pH est ajusté, puis maintenu à une valeur de consigne par addition de NaOH N/2 à l'aide d'une burette automatique asservie par impulsions à l'électrode de pH. En cours d'hydrolyse, des prélèvements sont effectués sous agitation, centrifugés et séchés sous vide à température ambiante. L'absence de lavage évite une hydrolyse subséquente du corps de fond; la quantité d'eau-mère résiduelle est trop faible pour influencer les analyses.

Ces dernières comportent le dosage de P et Ca, la mesure de la surface massique, le spectre d'absorption IR, la diffraction aux rayons X, parfois la thermogravimétrie. Elles permettent d'établir les bilans et d'identifier le corps de fond.

4.2 Mesure de l'avance de la réaction par l'étude de l'équilibre des ions en solution⁶

Les ions présents lors de l'hydrolyse du DCPH sont Ca^{++} , Na^+ , PO_4^{---} , HPO_4^{--} , H_2PO_4^- , OH^- , H^+ , et parfois NO_3^- , lorsque HNO_3 est utilisé pour maintenir le pH au début de l'hydrolyse. En considérant les trois équilibres de dissociation de H_3PO_4 , le bilan des ions orthophosphates et celui des charges, une relation simple est établie qui permet le calcul de la concentration en orthophosphate P.

$$P = A'R + B' \quad (38)$$

où :

$$R = [\text{Na}^+] + 2[\text{Ca}^{++}] - [\text{NO}_3^-], \quad (39)$$

$$A' = \frac{h^4 + K_1' h^3 + K_1' K_2' h^2 + K_1' K_2' K_3' h}{K_1' h^3 + 2 K_1' K_2' h^2 + 3 K_1' K_2' K_3' h}, \quad (40)$$

$$B' = \frac{h^5 + K_1' h^4 + (K_1' K_2' - p_e) h^3 + (K_1' K_2' K_3' - p_e K_1') h^2 - p_e K_1' K_2' h - p_e K_1' K_2' K_3'}{K_1' h^3 + 2 K_1' K_2' h^2 + 3 K_1' K_2' K_3' h}. \quad (41)$$

h est l'activité des H^+ , p_e le produit ionique de l'eau.

Les constantes de dissociation K_1 , K_2 et K_3 de H_3PO_4 sont liées aux constantes K_1' , K_2' et K_3' par les coefficients d'activité ionique individuels $\gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, $\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, $\gamma_{\text{HPO}_4^{--}}$ et $\gamma_{\text{PO}_4^{---}}$.

$$K_1' = K_1 \gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4} / \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}, \quad (42)$$

$$K_2' = K_2 \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} / \gamma_{\text{HPO}_4^{--}}, \quad (43)$$

$$K_3' = K_3 \gamma_{\text{HPO}_4^{--}} / \gamma_{\text{PO}_4^{---}}. \quad (44)$$

Les coefficients γ_i sont calculés par l'approximation linéaire de DEBYE et HÜCKEL parce que la force ionique μ de la solution d'hydrolyse ne dépasse pas 15 mM/litre :

$$\ln \gamma_i = - \frac{Z_i^2 e^2}{2 \epsilon k T} \sqrt{\frac{8 \pi e^2 N}{1000 \epsilon k T}} \sqrt{\mu} = -0,5428 Z_i^2 \sqrt{\mu}. \quad (45)$$

Z_i est le nombre de charges de l'ion i , e la charge de l'électron, $\epsilon = 69,47$ la constante diélectrique de l'eau, k la constante de BOLTZMANN, T la température absolue.

Entre pH = 6 et 9,5, B' est négligeable et l'expression (40) se simplifie :

$$A' = \frac{h + K_2'}{h + 2 K_2'}. \quad (46)$$

Un calcul simple de μ peut être établi par bilan :

$$\mu = P(2/A' - 1) + [\text{Ca}^{++}] + [\text{NO}_3^-]. \quad (47)$$

Une valeur approchée de A' , obtenue en omettant les coefficients γ_i est suffisante pour (47).

Au cours de l'hydrolyse, $[\text{Ca}^{++}]$ devient vite négligeable par rapport à NaOH (éventuellement HNO_3) ajouté. P devient strictement proportionnel à la base ajoutée (moins HNO_3). Le bilan du calcium et du phosphore permet d'exprimer le Ca/P molaire du corps de fond :

$$(\text{Ca/P}) = \text{Ca}_0 / (P_0 - A' [\text{Na}^+]). \quad (48)$$

La cinétique de l'hydrolyse peut aisément être suivie en enregistrant le débit de NaOH ajouté pour maintenir le pH. Les courbes obtenues sont appelées courbes d'hydrolyse.

4.3 Analyses chimiques

L'établissement des bilans et leur vérification impliquent une grande précision des analyses de Ca et P effectuées sur les prélèvements. Un grand nombre de méthodes ont été comparées; les suivantes nous paraissent les plus précises :

- les orthophosphates sont mesurés par une méthode inspirée de A. GEE et V. R. DEITZ⁷. La concentration du complexe jaune molybdivanadophosphaté, en milieu perchlorique, est mesurée par spectrométrie différentielle à 390 nm. Les références sont préparées à partir de solutions standards de KH_2PO_4 . La précision atteint 1,4 ‰ SD en valeur relative pour 0,5 à 10 μM de P—V.
- le dosage du calcium doit être effectué par titrage complexométrique en retour, parce qu'aux pH supérieurs à 5, l'anion orthophosphate, en excès dans les échantillons, précipite. L'étude comparative des différentes constantes de complexation apparentes, en présence d'une base aminée, nous mène à choisir l'EDTA/noir ériochrome T/ Zn^{++} ou l'EDTA/pourpre

⁵ M. A. AIA, R. L. GOLDSMITH et R. W. MOONEY, *Ind. Eng. Chem.* 53 [1] (1961) 55.

⁶ P. LERCH, R. LEMP, U. KRÄHENBÜHL et J. BOSSET, *Chimia* 20 (1966) 430.

⁷ A. GEE et V. R. DEITZ, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1320.

de phtaléine/Ba⁺⁺. La précision atteinte est 2,5 %/SD pour 1 à 10 µM Ca⁺⁺ dans les 2 cas.

4.4 Analyses structurales pour l'identification du corps de fond

L'identification des différentes variétés d'orthophosphates de calcium et l'appréciation de leur cristallinité sont rendues possibles grâce à la diffraction des rayons X à l'aide d'une caméra de GUINIER^{8,9}. L'analyse qualitative et semi-quantitative nécessite l'emploi de diffractogrammes-types^{10,11}. L'appréciation de la cristallinité, de l'eau de cristallisation ou adsorbée, la présence des groupes OH⁻ libres (caractéristiques de l'hydroxylapatite) entre autre, est effectuée par analyse du spectre d'absorption infrarouge. La technique employée est celle de la pastille de KBr ou CsBr. Des spectres-types sont établis.

5 Application à l'hydrolyse de CaHPO₄ · 2H₂O et discussion

5.1 Modèle envisagé

Les courbes d'hydrolyse et les résultats des analyses nous permettent de proposer un modèle cinétique à cinq compartiments, (fig. 1), représentant successivement les quantités molaires Y₁ de CaHPO₄ · 2H₂O (DCPH) solide engagé dans l'hydrolyse, Y₂ de DCPH dissous dans l'eau-mère, Y₃ de Ca₃H₂(PO₄)₆ (OCP) précipité à partir de l'eau-mère, Y₄ de Ca₉(PO₄)₆ · 2H₂O (TCPH) résultant de la transformation topochimique de l'OCP et, enfin, Y₅ d'hydroxylapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HA) formée à partir de TCPH.

Le modèle comprend 3 phénomènes distincts : la dissolution, la précipitation et les réactions topochimiques. La transformation à l'état solide des pseudoapatites en composés plus basiques a lieu avec libération d'H₃PO₄ représentée sur la fig. 1 par les retrocouplages. L'opportunité de distinguer des composés définis (OCP, TCPH, HA) comme stades de l'hydrolyse est discutée plus loin. On montrera aussi que les compartiments OCP, TCPH, HA

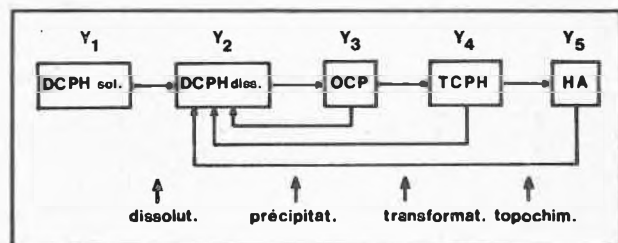


Fig. 1

⁸ P. LERCH et C. VUILLEUMIER, *Chimia* 19 (1965) 598.

⁹ C. VUILLEUMIER et P. LERCH, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 663.

¹⁰ J. V. SMITH et coll., *Powder diffraction file*, American Society for Testing and Materials, 1966.

¹¹ A. O. MCINTOSH et W. L. JALLONSKI, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1424.

doivent être complétés par un compartiment Ca₆(HPO₄)₆ (HCP).

5.2 La cinétique de dissolution

Observés au microscope, les cristaux de DCPH, utilisés à des fins d'hydrolyse, peuvent être considérés comme des plaquettes rectangulaires de dimensions moyennes : 33 × 21 × 1 µm³. Ces dimensions sont en accord avec les mesures de surface massique. Une fonction de surface est calculée sous forme paramétrique :

$$F(Y_1) = \begin{cases} s/s_0 = 1 - 0,1473\Delta + 0,0040\Delta^2, \\ V/V_0 = 1 - 1,0779\Delta + 0,0794\Delta^2 - 0,0014\Delta^3. \end{cases} \quad (49)$$

Δ est la profondeur de l'attaque en micromètre.

La désagrégation des plaquettes de DCPH en cours de dissolution ne peut être décrite par une expression mathématique simple. Cette difficulté ne porte pas à conséquence dans le cas de l'hydrolyse du DCPH, car l'émission intervient assez tard pour être masqué par les réactions de précipitation de l'OCP et de transformations topochimiques subséquentes. Nous nous autorisons à simplifier en considérant que la désagrégation débute lorsque l'avancement de la dissolution vaut 0,88 et en joignant la fonction de surface (49) en ce point à l'origine. Ce choix est dicté en grande partie par la structure du générateur de fonction utilisé pour la simulation. Le gradient de concentration (37) est exprimé en fonction de Y₂, de V, volume total de la solution et de c_s, concentration à saturation d'une solution de DCPH.

(29) devient :

$$\begin{aligned} \dot{Y}_1 &= \frac{dY_1}{dt} = - \frac{D \cdot s_0 \cdot F(Y_1) [c_s V - Y_2]}{\delta V (\text{DCPH})} \\ &= - A \cdot F(Y_1) \cdot (S - Y_2). \end{aligned} \quad (50)$$

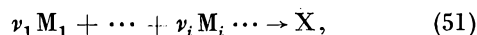
A est la constante de dissolution, c_s le nombre de mole de DCPH par litre de solution saturée. Nous adoptons une valeur moyenne^{12,13} considérée indépendante de la température et du pH, dans le domaine où se déroule l'hydrolyse : c_s = 0,1 mole. Pour normaliser, nous posons en effet Y₁₀ = 1 et V = 86,1 litre, ce qui correspond aux dilutions expérimentales de 2 g de DCPH par litre.

5.3 Calcul du coefficient de sursaturation et cinétique de précipitation

Le coefficient de sursaturation Σ_x d'une solution saturée de DCPH par rapport à un corps apatitique X peut être déduit des produits de solubilité L_x et L_{DCPH} des diverses entités et en tenant compte de l'équilibre des ions en présence. Pour la réaction de formation de X :

¹² C. D. HODGEMAN, *Handbook of Chemistry and physics*, 41st Ed. Chemical Rubber, Cleveland 1960.

¹³ J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its compounds*, Interscience, New York 1958, vol. I, p. 517 et suivantes.



$$\log \Sigma_x = \frac{1}{\nu_x} [\sum_i \nu_i \log c_i - \log L_x]. \quad (52)$$

$\nu_x = \sum_i \nu_i$; c_i représente la concentration de chaque entité ionique M_i participant à la précipitation :

$$[Ca^{++}] = (L_{DCPH} \cdot K)^{1/2}, \quad (53)$$

$$[HPO_4^{--}] = (L_{DCPH} / K)^{1/2}, \quad (54)$$

$$[PO_4^{--}] = (L_{DCPH} / K)^{1/2} K'_3 / h, \quad (55)$$

$$K = K'_3 / h + 1 + h / K'_2 + h^2 / K'_1 K'_2. \quad (56)$$

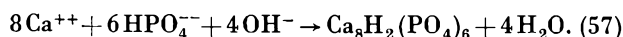
K'_1 , K'_2 , K'_3 et h sont définis à l'alinéa (4.2).

Les calculs montrent clairement que les coefficients Σ_x des apatites les plus basiques sont les plus grands pour tout pH supérieur à 4. Ils confirment que la précipitation des apatites calciques, donc l'hydrolyse du DCPH, ne peut avoir lieu en dessous de pH = 4.

Les cinq principaux mécanismes de précipitation se classent en trois modes : a) la nucléation spatiale ; b) la nucléation et croissance superficielles ; c) la croissance par dislocation ; caractérisées par leur ordre de réaction : n^* , n_{sup}^* et 2 respectivement.

En comparant les vitesses de précipitation dans les conditions expérimentales de l'hydrolyse du DCPH (pH en particulier), il apparaît que :

a) le second mode est toujours déterminant ; b) la nucléation spatiale initialise toutefois toute précipitation ; elle se manifeste aussi aux pH supérieurs à 10, par la formation d'un précipité gélatineux et en raison de la très forte sursaturation ; c) le troisième mode n'intervient qu'à la fin de la précipitation, à un moment où le phénomène est masqué par les transformations topochemiques ; par contre, la cinétique parabolique est observée aux pH inférieurs à 7 ; d) l'ordre de la cinétique est inférieur à 20 ; il doit être égal à un multiple entier du nombre d'ions minimum participant à la précipitation et nécessaire à définir l'entité précipitée : 18 pour l'OCP, 21 pour TCPH, 24 pour HA ; en admettant par exemple que la réaction de précipitation de l'OCP soit :



L'ordre de réaction est proportionnel à l'enthalpie libre critique ΔG^* de formation d'un germe, mesure de l'énergie d'activation de la précipitation ; on doit s'attendre à ce que la précipitation des orthophosphates moins basiques soit plus facile en dépit de leur solubilité supérieure. La vitesse de précipitation de l'OCP se déduit de ce qui précède, de (18) et de la fig. 1.

$$H = K_l [Ca^{++}]^8 [HPO_4^{--}]^6 [OH^-]^4, \quad (58)$$

ou encore :

$$H = L Y_2^8 (Y_2 + 2 Y_3 + 3 Y_4 + 4 Y_5)^6, \quad (59)$$

avec :

$$L = K_l K^{-6} V^{-14} [OH^-]^4. \quad (60)$$

K_l est une constante de proportionnalité.

5.4 Cinétique des réactions topochemiques

La structure de HA est bien connue ; celle de l'OCP ressort de la projection de la maille élémentaire sur le plan de base (001)¹⁴ : on y relève une lacune centrale où le Ca^{++} est en défaut et le Ca/P molaire vaut 1 ; la zone située de part et d'autre du plan (100) possède la structure et le Ca/P de HA dont la maille peut s'y greffer sans grande distorsion. Cette structure confirmerait le caractère non stoechiométrique des composés apatitiques de Ca/P compris entre 4/3 et 5/3.

L'existence du composé TCPH de Ca/P = 3/2 fait l'objet de controverses. Certains le considèrent comme une entité chimique distincte de formule $Ca_9(PO_4)_6 \cdot 2H_2O$ ^{15,16}. Sans prendre parti, morphologiquement parlant nous considérons le TCPH comme une entité distincte, étape de l'hydrolyse des apatites, parce qu'un changement net de cinétique apparaît au cours de l'hydrolyse de DCPH, lorsque le corps de fond accuse un Ca/P = 3/2 et en l'absence des raies caractéristiques de l'OCP sur les diffractogrammes aux rayons X.

Nous montrons plus loin que l'existence et la précipitation première d'un composé $Ca_6(HPO_4)_6$, (HCP) est presque certaine, à cause a) de l'examen des résultats d'expérience et de simulation, b) de la possibilité de greffer une maille HA au réseau cristallin de DCPH¹⁷ et c) de l'existence d'apatites de Ca/P inférieurs à 4/3, mais bien moins solubles que DCPH. Une structure continue de HCP à HA peut être envisagée. Cependant nous ne possédons pas encore de diffractogrammes aux rayons X de HCP, contrairement à OCP et HA. Ceci tient à la labilité probable du composé aux pH où se déroule l'hydrolyse de DCPH.

Dans notre modèle, nous ramenons l'évolution du précipité à plusieurs étapes distinctes : d'OCP en TCPH et de TCPH en HA, ajoutant ultérieurement l'étape d'HCP en OCP.

La manière dont les pseudoapatites (parce qu'elles constituent l'ébauche de la maille de HA) se transforment en composés plus basiques n'est pas une redissolution suivie d'une nouvelle précipitation, car elle est contraire aux conclusions sur l'énergie d'activation de la précipitation. Les mécanismes sont de nature topochemique : soit par rétention de Ca, soit par élimination de H_3PO_4 .

¹⁴ H. NEWESELY, *Mh. Chem.* 95 (1963) 94-101.

¹⁵ S. HENDRICKS, *Z. Kristallogr.* 81 (1932) 352.

¹⁶ R. WALLEYS, thèse, Paris 1952.

¹⁷ M. D. FRANCIS et N. C. WEBB, *Calc. Tiss. Res.* 6 (1971) 335.

Les analyses de calcium et d'orthophosphate en solution, effectuées en cours d'hydrolyse du DCPH montrent une forte prédominance du second mécanisme. En effet, les quantités de calcium en solution sont insuffisantes à assurer la transformation d'une quantité non négligeable de précipité, alors que le bilan de l'orthophosphate concorde. La cinétique de la transformation topochimique par élimination de H_3PO_4 est du premier ordre; la diffusion de H_3PO_4 dans le précipité n'intervient pas à cause de la très grande surface massique des apatites (10 à 100 m^2/g); la diffusion au sein de la solution est très rapide comparée aux vitesses de précipitation et à fortiori des réactions topochimiques.

5.5 Technique de simulation

Tout ce qui a été vu, permet de poser le système différentiel du modèle cinétique de la fig. 1 :

$$\dot{Y}_1 = \frac{dY_1}{dt} = -AF(Y_1)(S - Y_2), \quad (61)$$

$$\dot{Y}_2 = \frac{dY_2}{dt} = -\dot{Y}_1 - LY_2^8(Y_2 + 2Y_3 + 3Y_4 + 4Y_5)^6, \quad (62)$$

$$\dot{Y}_3 = \frac{dY_3}{dt} = \frac{L}{8} Y_2^8(Y_2 + 2Y_3 + 3Y_4 + 4Y_5)^6 - BY_3, \quad (63)$$

$$\dot{Y}_4 = \frac{dY_4}{dt} = \frac{8}{9} BY_3 - DY_4, \quad (64)$$

$$\dot{Y}_5 = \frac{dY_5}{dt} = \frac{9}{10} DY_4. \quad (65)$$

A et S ont été définis, L est la constante de vitesse de précipitation, B la constante de vitesse de transformation topochimique de l'OCP en TCPH, D celle de TCPH en HA.

Pour vérifier le modèle proposé, attribuer des valeurs aux constantes et comparer les résultats théoriques aux résultats d'expérience, nous recherchons les solutions du système différentiel. Les conditions à l'origine sont toutes nulles, sauf $Y_1 = 1$.

5.6 Comparaison des résultats de la simulation et de l'expérience

Pour comparer les courbes d'hydrolyse simulées et expérimentales, ces dernières sont exprimées en «équivalence-orthophosphate libéré» Z et normalisées à 86,1 litre de solution $[(DCPH)/2]$:

$$Z(t) = 86,1 [NaOH] A' - Z_0. \quad (66)$$

A' est tiré de (40). Z_0 correspond à l'ajustage initial du pH. Il tient compte du facteur de dilution B' (41), du CO_2 dissous et du titrage du DCPH dissous. L'unité de temps est le temps de latence T correspondant au temps où $Z = 1/4$. L'analyse mathématique du système diffé-

rentiel représentatif du modèle permet d'établir des abaques, qui, superposés aux courbes expérimentales normalisées, donnent une première estimation des paramètres A , L , B et D de la cinétique.

Une meilleure détermination des paramètres est obtenue par approches successives sur un ordinateur équipé d'un traceur et travaillant en simulateur (programme CSMP 1130)¹⁸. La figure 2 montre l'un des résultats obtenus à $pH = 9$. Le tableau 1 permet de comparer les valeurs des paramètres obtenus pour différents pH.

Tableau 1

pH	=	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
A	=	30	35	120	40	10
S	=	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$L \cdot 10^{-14}$	=	5	5	0,17	0,3	0,19
B	=	1,1	1,7	2	4,5	30
D	=	0,03	0,03	0,015	0,03	0,035

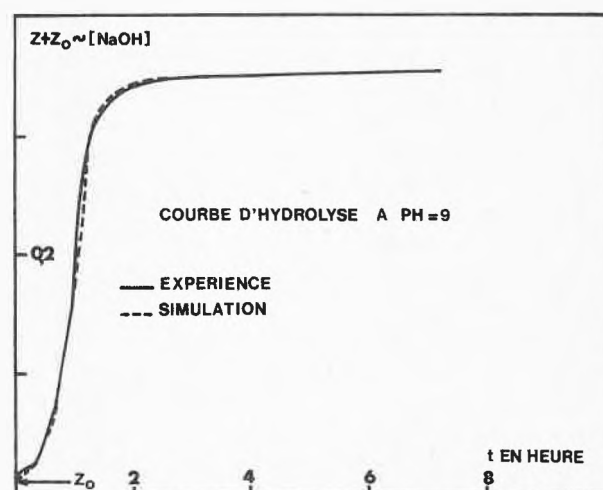


Fig. 2

5.7 Interprétation et conséquences

L'augmentation de B avec celle du pH confirme un résultat attendu : l'augmentation de la vitesse de transformation d'OCP en TCPH aux hauts pH.

En ce qui concerne le paramètre D , l'augmentation de la vitesse de transformation de TCPH en HA ne peut se déduire des expériences à moins que ces dernières aient pu être poursuivies sous atmosphère d'azote des jours, voire des semaines durant, ce que l'appareillage conçu pour effectuer des prélèvements rapides et fréquents, ne nous a pas permis. La présence du CO_2 est, en effet, gênante parce qu'il réagit lentement avec la solution d'hydrolyse basique et provoque une importante consommation de soude nécessaire pour maintenir le pH, mais masquant celle titrant l'orthophosphate libéré par

¹⁸ IBM Application Program, Program Reference Manual H 20-0282-1, 1968.

la transformation du TCPH en HA. Les problèmes techniques liés à la mesure précise du paramètre D étant hors de proportion avec les résultats intéressants le présent travail, ils ne seront abordés qu'ultérieurement. On peut cependant dire que même dans l'optique d'une structure continue des apatites calciques de $\text{Ca/P} = 1$ à $5/3$, le composé TCPH correspond à un changement de structure (triclinique $\rightarrow$ hexagonale), consécutif à des distorsions critiques dans la maille cristalline. La lenteur de l'hydrolyse au-dessus de $\text{Ca/P} = 3/2$, liée au paramètre D , doit s'expliquer par la structure de la maille où une libération de H_3PO_4 provenant du centre de la maille est très difficile¹⁹.

Les calculs d'erreur montrent que les variations de A aux pH inférieurs à 9 ne sont pas significatives. Au-dessus de $\text{pH} = 9$, une diminution significative s'explique, parce que la forte sursaturation de la solution aux pH élevés et la présence du grand nombre de cristaux de DCPH, favorisent la nucléation hétérogène. Un précipité gélatineux en résulte, comme nous l'avons déjà montré^{8,9}. Ce précipité enrobe le DCPH et diminue conséquemment la surface active de dissolution en même temps que le paramètre A , qui en dépend. Cette interprétation est confirmée par d'autres^{17,20}. Ainsi s'explique par ailleurs, les difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés lorsque nous avons cherché à appliquer notre modèle cinétique à certaines courbes d'hydrolyse obtenues aux pH supérieurs. Ces courbes comportaient en effet plusieurs points d'inflexion, qui sont impossibles à obtenir par simulation. Aux pH supérieurs à 10, l'étude de l'hydrolyse de DCPH doit ultérieurement être entreprise en reconsidérant les trois points suivants : a) diminution de la surface active de dissolution du DCPH à la suite de l'enrobage de ce dernier par le précipité gélatineux formé d'apatite ; b) opportunité de conserver les compartiments 3 (OCP) et 4 (HA) de notre modèle ; c) ordre de la réaction de précipitation au cas où celle-ci s'avérerait être déterminée par nucléation spatiale.

Toutes les hydrolyses effectuées à ce jour ont montré un maximum du paramètre L entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 8$. L'explication ne peut être trouvée dans l'expression (60), établie en considérant que l'OCP précipite en premier. Cette expression présente un maximum à $\text{pH} = 12$, dû au terme $[\text{OH}^-]^4$, conséquence directe des 4 OH^- nécessaires pour précipiter l'OCP. Cette basicité de l'OCP par rapport à celle du DCPH nous conduit à reprendre l'hypothèse de la précipitation première d'un composé $\text{Ca}_6(\text{HPO}_4)_6$ (HCP) pseudoapatitique comme l'OCP. Ce

composé explique d'autre part la très faible solubilité de certains orthophosphates de calcium, obtenus par double décomposition et dont le Ca/P est compris entre 1 et $4/3$. Ces composés doivent avoir une structure apatitique continue de HCP à HA et non pas être des mélanges apatite/DCP¹⁹.

A cet effet, un compartiment X (représentant le nombre de mole d'HCP précipité) doit être inséré entre les compartiments 2 et 3 du modèle cinétique vu jusqu'ici (fig.1). Avec un tel modèle, tout ce qui a été dit de la dissolution reste valable ; il en va de même des transformations d'OCP en TCPH et de TCPH en HA. La transformation topochimique d'HCP en OCP est vraisemblable, l'argumentation étant semblable à celle développée pour l'OCP. Enfin la précipitation d'HCP est semblable à celle de l'OCP. Nous relevons cependant 2 points essentiels : a) la cinétique de précipitation d'HCP doit être d'ordre 12 ($6 \text{Ca}^{++} + 6 \text{HPO}_4^-$) ; b) l'expression du paramètre L en fonction du pH présente un maximum (fig.3) en bon accord avec l'expérience.

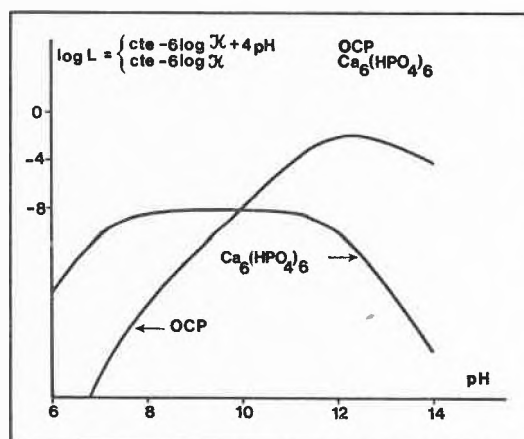


Fig. 3

Cette constatation fournit un argument de poids en faveur de l'existence d'HCP.

Remarquons au passage, que la courbe de L (fig.3), fixe, en bon accord avec l'expérience, les limites du domaine de pH hors duquel la précipitation n'a pas lieu et dans lequel l'hydrolyse se déroule conformément au modèle.

Ce travail a été réalisé à l'institut d'électrochimie et de radiochimie de l'EPF-Lausanne, sous la direction du Professeur P. LERCH et dans le cadre des recherches sur les réactions de formation et structure des apatites calciques. Nous tenons à remercier le Fonds National pour l'aide financière qu'il accorde à ces recherches et dont nous avons ainsi bénéficié.

¹⁹ A. DELAY, thèse (EPF, Lausanne) à paraître.

²⁰ A. S. MIKHAILOV, Russ. J. Inorg. Chem. 13 [9] (1968) 1215.