

ENTHALPIE DE FORMATION DE LA WHITLOCKITE $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$

*S. Ben Abdelkader*¹, *A. Ben Cherifa*¹, *M. V. Coulet*², *I. Khattech*¹,
J. Rogez^{2*} et *M. Jemal*¹

¹Laboratoire de Thermodynamique Appliquée, Faculté des Sciences de Tunis-Département de Chimie, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

²Laboratoire TECSEN, UMR 6122-CNRS, Université Aix-Marseille III, Faculté des Sciences de St. Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20, France

(Received May 14, 2004)

Abstract

Pure and well crystallised whitlockite $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ has been synthesized by precipitation from the magnesium and calcium nitrates and the diammonic phosphate. The product of the reaction has been characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy and chemical analysis. Using differential conduction calorimeters the enthalpies of solution of the whitlockite and of a mixture of the solid reactants – the tricalcium, the trimagnesium and the dicalcium phosphates – have been measured at 25°C for various concentrations of solid in a 46 wt% nitric acid solution. A combination of the enthalpies of solution with the enthalpies of formation of the reactants allows us to determine the standard enthalpy of formation of the whitlockite. The value deduced, $-27,93 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, is compared to the standard enthalpies of formation of the trimagnesium and the tricalcium phosphates.

Keywords: enthalpy of formation of whitlockite, solution calorimetry, thermodynamics

Introduction

Plusieurs travaux s'accordent à montrer que l'incorporation du magnésium dans les phosphates apatitiques est limitée [1–3]. A une certaine teneur en ions Mg^{2+} , la croissance de l'apatite est inhibée [4] et une autre phase apparaît, la whitlockite, de formule $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ [1, 5–7]. Cette dernière est également observée dans les calcifications anormales des tissus des vertébrés tels que les tartres dentaires, les calculs des glandes salivaires, les calculs rénaux, et les caries arrêtées.

Peu d'études de la stabilité thermodynamique à partir des fonctions ou des diagrammes de phases de systèmes phosphatés sont accessibles [8, 9]. La stabilité thermodynamique d'une phase est donnée par sa fonction enthalpie libre. Celle-ci contient un terme prépondérant dans les conditions ambiantes, son enthalpie. Cette

* Author for correspondence: E-mail: j.rogez@univ.u-3mrs.fr

grandeur fondamentale est rarement obtenue directement, mais par dissolution des divers termes de la réaction de formation dans un solvant bien choisi [10].

Dans un travail antérieur [1], nous avons montré que la whitlockite se dissout lentement dans l'acide nitrique dilué rendant impossible son étude thermochimique par calorimétrie isopéribolique [11, 12]. Pour déterminer des grandeurs thermochimiques relatives à ce composé, nous avons synthétisé la whitlockite par précipitation dans un milieu aqueux. Après caractérisation, le solide a été dissous dans l'acide nitrique concentré. Son enthalpie de dissolution dans ce solvant a été déterminée à l'aide de calorimètres à conduction différentiels.

Synthèse

La préparation de la whitlockite a été réalisée selon la méthode de précipitation mise au point par Rowles [7], légèrement modifiée. Cette méthode utilise une solution de chlorures de calcium et de magnésium (avec un rapport atomique Mg/Ca = 0,3) ainsi qu'une solution d'hydrogénophosphate disodique. Ces deux solutions sont ajoutées simultanément dans un volume équivalent d'eau distillée portée à ébullition. Les produits obtenus dans ce cas contiennent des impuretés. Nous avons repris la même méthode en utilisant les nitrates de magnésium et de calcium au lieu des chlorures correspondants, et ceci afin d'éviter l'introduction éventuelle des ions alcalins dans le produit final; l'hydrogénophosphate disodique Na_2HPO_4 a été également substitué par son homologue ammoniacé $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Après précipitation, le pH de la solution mesuré à 100°C est de 5,6. Le précipité ainsi obtenu est lavé puis séché à l'étuve à 70°C . Pour une préparation la masse obtenue ne dépasse pas quelques dizaines de milligrammes, quantité insuffisante pour la réalisation des tests de caractérisation et pour l'étude calorimétrique. De ce fait, les produits résultant de plusieurs préparations successives ont été mélangés et homogénéisés par un broyage prolongé dans l'alcool.

Caractérisation

Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge a été enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1} en utilisant un spectrophotomètre PARAGON 1000 PC à transformée de Fourier. Le spectre d'absorption (Fig. 1) présente les bandes relatives à la whitlockite [13] et montre que le produit obtenu est exempt d'entités susceptibles d'exister dans ce genre de produits (CO_3^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$).

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée au moyen d'un diffractomètre à compteur courbe CPS 120 INEL. Le diffractogramme (Fig. 2) présente des raies fines caractéristiques d'une phase unique bien cristallisée, la whitlockite. Cette dernière

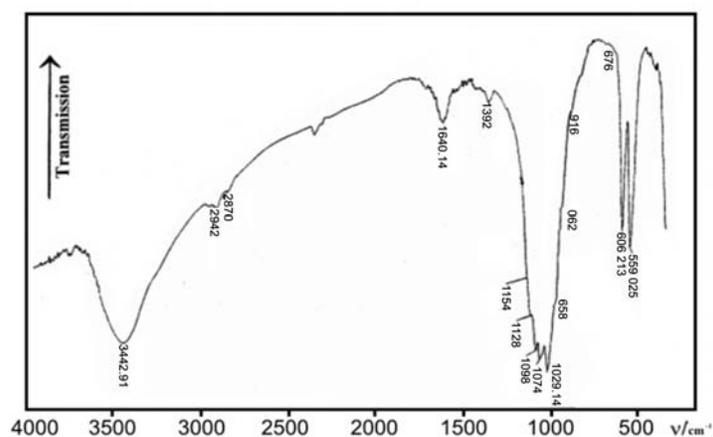


Fig. 1 Spectre infrarouge de la whitlockite précipitée

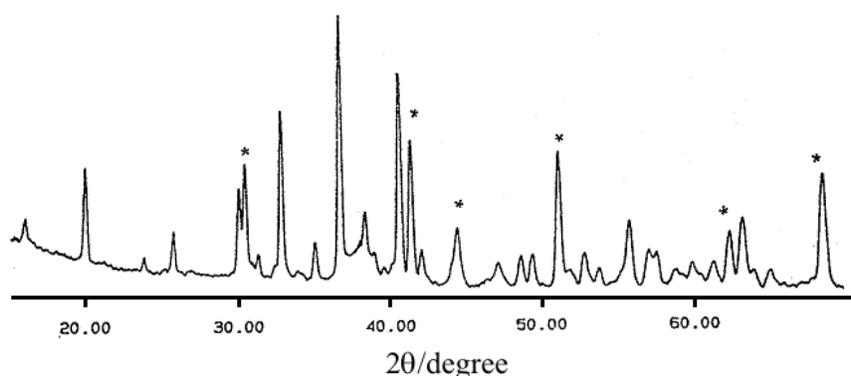


Fig. 2 Diagramme de diffraction des rayons X de la whitlockite précipitée (*) raies de l'étalon ($\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$), $\lambda=1,78892 \text{ \AA}$

possède la même structure que le phosphate tricalcique. Elle cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $R3c$. Les distances interréticulaires et les intensités relatives des raies sont présentées dans le Tableau 1. Ces résultats sont très proches de ceux de l'échantillon de whitlockite de la carrière de Palermo [14]. Les paramètres cristallographiques sont consignés dans le Tableau 2, et comparés à ceux de la littérature [16–19].

Analyse chimique

Le calcium et le magnésium ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique. La teneur en phosphore a été déterminée selon la méthode de Gee et Deitz [15]. Le Tableau 2 donne le rapport atomique métal/phosphore. Ce rapport est très proche de la valeur théorique (1, 42).

Tableau 1 Principales raies de diffraction des rayons X de la whitlockite naturelle (14) et de la whitlockite précipitée (présent travail)

<i>h, k, l</i>	whitlockite naturelle		whitlockite précipitée	
	<i>d/Å</i>	<i>I/I_o</i>	<i>d/Å</i>	<i>I/I_o</i>
1 1 0	5,218	45	5,136	30
0 2 4	4,020	30	4,009	14
1 0 10	3,407	55	3,450	32
2 1 4	3,160	65	3,165	55
3 0 0	2,974	10	2,973	14
0 2 10	2,837	100	2,844	100
1 2 8	2,719	25	2,723	25
2 2 0	2,572	80	2,576	75
2 1 10	2,491	10	2,490	10
1 2 11	2,379	20	2,361	20
1 0 16	2,243	10	2,235	9
4 0 4	2,171	20	2,170	14
3 0 12	2,143	30	2,140	15
2 3 2	2,048	10	2,043	10
0 4 8	2,011	30	2,009	15
3 1 11	1,980	10	1,975	6
4 0 10	1,913	50	1,911	29

Tableau 2 Paramètres cristallins de la whitlockite et rapport atomique *M/P* déterminé par analyse chimique

	<i>a/Å</i>	<i>c/Å</i>	<i>M/P</i>
whitlockite (présent travail)	10,343±0,010	37,100±0,002	1,43 ₂
whitlockite (13)	10,375±0,005	37,120±0,005	–
whitlockite synthétique (14)	10,350±0,005	37,085±0,012	–
whitlockite de Palermo (15)	10,330±0,002	37,103±0,005	–
phosphate tricalcique (16)	10,427±0,003	37,380±0,004	1,50 ₄

Étude thermochimique

Techniques calorimétriques

La mesure de l'enthalpie de dissolution a été effectuée à l'aide de deux calorimètres à conduction (calsol et calset). En plus de leur grande sensibilité, ces appareils permettent de suivre des phénomènes à cinétique lente.

Le calorimètre calsol est un appareil à conduction, différentiel et rotatif [20]. Les éléments détecteurs sont deux piles thermoélectriques montées en opposition. Chacune d'elles est constituée de 660 thermocouples chromel-constantan. La cellule calorimétrique est un cylindre de capacité 100 mL contenant un godet fixé au bouchon par une tige rigide qui contient une 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 testée par la dissolution dans HCl 0,12 M à 25°C du THAM cristallisé. L'enthalpie de dissolution mesurée ($-30,19 \pm 0,05 \text{ kJ mol}^{-1}$) est en bon accord avec les résultats de la littérature.

La configuration du calorimètre calset est semblable à celle du calsol. La cellule de mesure est un cylindre de capacité 10 mL et les piles thermoélectriques sont environ cinq fois plus sensibles. L'intérêt de cet appareil réside dans la plus faible quantité d'échantillon nécessaire que dans le cas du calorimètre calsol pour atteindre une concentration finale de soluté identique. Le calsol par contre permet d'atteindre des dilutions beaucoup plus faibles que le calset.

Enthalpie de dissolution de la whitlockite

Une étude préliminaire a montré que la whitlockite ne se dissout ni complètement ni rapidement dans les solutions aqueuses HF-HCl, quelle que soit la concentration. Par contre elle est partiellement soluble dans des solutions diluées d'acide nitrique et sa dissolution devient totale dans l'acide nitrique concentré (46% en poids), dans HClO₄ (36% en poids) et dans un mélange (HCl+HNO₃). Toutefois, dans le cas de ce dernier solvant, l'étude calorimétrique de la dissolution a montré que celle-ci présente deux effets qui se chevauchent; le premier est endothermique et le second exothermique. Nous avons alors opté pour une solution HNO₃ à 46% en poids.

Les résultats de la mesure de l'enthalpie de dissolution pour différentes concentrations en produit dissous sont regroupés dans le Tableau 3.

Détermination de l'enthalpie standard de formation

Comme pour la plupart des produits, la mesure directe de l'enthalpie standard de formation de la whitlockite Ca₁₈Mg₂H₂(PO₄)₁₄ n'est pas accessible par les techniques calorimétriques utilisées. Par contre, il est possible d'accéder à cette grandeur en combinant l'enthalpie de dissolution de la whitlockite et l'enthalpie obtenue en dissolvant, dans le même solvant, un mélange de solides dont la combinaison, dans des proportions convenablement choisies, conduit à la whitlockite proprement dite. Plusieurs réactions peuvent être écrites. Nous avons choisi celle faisant intervenir les solides dont l'enthalpie standard de formation a été l'objet d'une récente détermination à savoir, le phosphate tricalcique et le phosphate trimagnésien. La réaction envisagée s'écrit:



Le mélange des solides a été préparé en ajoutant les trois réactifs: Ca₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂ et CaHPO₄ dans les proportions stoechiométriques indiquées par la réaction (R). Le mélange préparé de masse totale 200 mg, a été broyé et homogénéisé dans un mortier en présence d'alcool. Les réactifs utilisés Ca₃(PO₄)₂ et Mg₃(PO₄)₂ ont été synthétisés et caractérisés dans des travaux antérieurs [16]. Le CaHPO₄ est un produit Aldrich de pureté 99%.

Tableau 3 Enthalpies de dissolution à 25°C de la whitlockite dans l'acide nitrique (46% en poids)

Expérience N°	Masse/ mg	Concentration X·10 ⁻⁴ mol l ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}}H/$ J g ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}}H/$ kJ mol ⁻¹
1	2,27	1,350	-341,6	-717,7
3	2,12	1,261	-312,1	-655,6
4	2,21	1,314	-351,3	-737,8
5	2,55	1,516	-347,1	-729,1
6	2,28	1,356	-327,8	-688,6
7	2,43	1,445	-321,1	-674,4
9	1,60	0,951	-325,4	-683,5
10	1,64	0,975	-345,6	-726,0
11	1,41	0,838	-331,6	-696,6
12	2,53	0,241	-280,2	-588,5
16	5,02	0,478	-339,0	-712,2
19	9,67	0,920	-337,3	-708,6
21	9,25	0,880	-337,4	-708,7
22	9,50	0,904	-365,3	-767,4
23	2,54	0,242	-259,7	-545,6
25	2,04	0,194	-299,0	-628,1

La dissolution du mélange des trois réactifs $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ et CaHPO_4 a été réalisée dans les mêmes conditions que pour la whitlockite. Les résultats des mesures sont regroupés dans le Tableau 4.

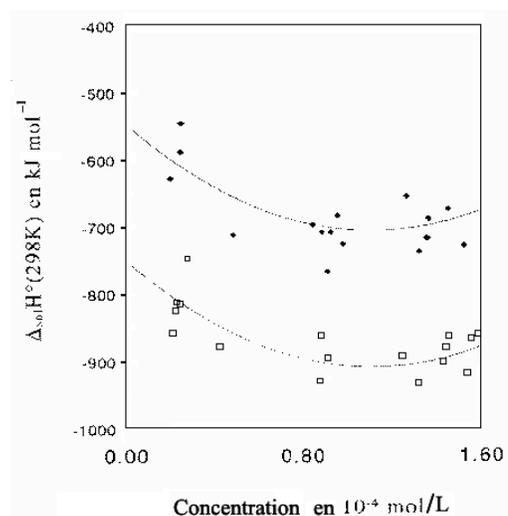
Nous avons porté sur la même Fig. 3 la variation des enthalpies de dissolution en fonction de la concentration en solide dissous de la whitlockite et du mélange des solides de référence.

Malgré une dispersion apparemment importante, les résultats présentent une évolution semblable, pour les deux séries de mesures, en fonction de la concentration de soluté dans l'acide. Cette constatation n'est pas surprenante dans la mesure où l'enthalpie de formation déduite par différence de ces deux séries est indépendante de la concentration en soluté. En d'autres termes, à toute concentration, le dépouillement doit conduire à la même valeur de l'enthalpie de formation. En tenant compte de cette contrainte, le traitement des résultats par la méthode des moindres carrés conduit, pour les deux séries de points, à des polynômes de la forme ax^2+bx+c où les coefficients a et b sont identiques. La différence des valeurs de c fournit la valeur de l'enthalpie de formation. Le choix du degré du polynôme est justifié par le meilleur coefficient de corrélation.

Les valeurs des coefficients calculées sont $a = -127,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $b = -282,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $c = -752,4 \pm 16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le mélange des réactifs et $c = -549,1 \pm 20,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la whitlockite. L'enthalpie de la réaction (R) est alors de

Tableau 4: Enthalpies de dissolution à 25°C du mélange des solides de référence dans l'acide nitrique (46% en poids)

Expérience N°	Masse/ mg	Concentration $X \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$\Delta_{\text{sol}}H /$ J g^{-1}	$\Delta_{\text{sol}}H /$ kJ mol^{-1}
1	2,20	1,308	-444,1	-932,9
2	2,39	1,421	-429,2	-901,6
3	2,43	1,445	-411,1	-863,5
4	2,69	1,600	-409,7	-860,6
5	2,60	1,546	-413,0	-867,6
6	2,08	1,237	-424,9	-892,6
7	2,57	1,528	-437,6	-919,2
8	2,41	1,433	-418,6	-879,4
9	1,46	0,868	-441,7	-927,9
10	1,50	0,892	-441,4	-927,3
12	2,64	0,251	-389,5	-818,2
13	2,13	0,202	-408,4	-857,9
14	2,47	0,235	-387,8	-814,6
16	9,49	0,903	-426,3	-895,5
17	9,19	0,874	-410,5	-862,4
18	2,47	0,235	-390,7	-820,8
19	2,79	0,265	-356,1	-748,1
20	4,36	0,415	-417,1	-876,2

**Fig. 3** Variation de l'enthalpie de dissolution de la whitlockite et du mélange des solides de référence, en fonction de la concentration en solide dissous

$-203,3 \pm 26,2$ kJ mol⁻¹. L'intervalle de définition de cette grandeur est déterminé en calculant l'erreur statistique selon la procédure développée par Guedens *et col.* [21].

L'enthalpie standard de formation de la whitlockite est calculée à partir de cette dernière valeur et des enthalpies de formation de Ca₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂ et CaHPO₄. Ces différentes grandeurs sont rassemblées dans le Tableau 5.

Tableau 5 Enthalpies standard de formation des solides de référence et de la whitlockite

	$\Delta_f H^\circ(298\text{K})/\text{kJ mol}^{-1}$	Réf.
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-4056	[19]
Mg ₃ (PO ₄) ₂	-3706	[19]
CaHPO ₄	-1814	[22]
Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	$-27,93 \cdot 10^3$	présent travail

Discussion et conclusion

La dispersion des points observée dans le cas de la whitlockite et du mélange de réactifs (Fig. 3) peut avoir trois origines distinctes : l'erreur aléatoire de mesure propre au calorimètre, l'erreur de pesée, l'erreur liée aux échantillons dissous bad caesura on imputable à la réaction de dissolution même. La première est de 0,6% dans ce type de mesure [20]. L'erreur relative de pesée est d'autant plus importante que la masse de l'échantillon est plus petite. Elle est comprise entre $\pm 0,5$ et $\pm 2,5\%$. Une erreur d'homogénéité de l'échantillon est peu probable car la dispersion est identique pour le mélange des réactifs et pour la whitlockite, or les divers constituants ont des origines diverses. De plus, la caractérisation de la whitlockite montre un produit bien cristallisé. Il semblerait que la réaction de dissolution ne conduise pas à un seul état final de manière reproductible. Cette supposition est confortée par le fait que la whitlockite se dissout difficilement dans d'autres compositions acides. La dissolution est sans doute relativement complexe. Elle met en jeu la destruction du réseau cristallin qui n'est sans doute pas congruente. Des réactions de complexation et parfois de recristallisation en milieux concentrés au voisinage immédiat des grains en dissolution peuvent localement inhiber ou retarder certaines étapes de la dissolution. A cause de ces phénomènes complexes, les produits de la réaction n'atteignent sans doute pas un état d'équilibre unique mais divers états proches. Ce phénomène a déjà été très nettement observé dans les milieux fluorés lors d'une étude récente de la dissolution d'apatites silicatées au néodyme qui sera prochainement publiée.

L'examen du Tableau 5 montre que la whitlockite possède une enthalpie standard de formation environ sept fois plus faible que celle du phosphate tricalcique. Or ces deux composés possèdent la même structure cristalline hexagonale de groupe d'espace R3c. Pour une meilleure comparaison des enthalpies standard de formation de ces phosphates, les données structurales et géométriques doivent être prises en considération. En effet, la whitlockite et le phosphate tricalcique ont des multiplicités

très différentes, 3 motifs par maille pour la whitlockite et 21 pour le phosphate tricalcique. Ce rapport des multiplicités est donc de sept et correspond également à celui des charges cationiques des deux composés. Si l'on admet que les enthalpies de liaisons dans le phosphate tricalcique sont du même ordre de grandeur que celles dans la whitlockite, l'enthalpie standard de formation de cette dernière serait 7 fois inférieure à celle du phosphate tricalcique soit $-28,4 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cette valeur s'écarte légèrement de la valeur déterminée expérimentalement $-27,93 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$. L'écart pourrait être dû à la substitution de trois cations Ca^{2+} par deux cations Mg^{2+} et deux protons.

Références

- 1 S. Ben Abdelkader, I. Khattech, C. Rey and M. Jemal, *Thermochim. Acta*, 376 (2001) 25.
- 2 R. Z. Legeros, *Tooth Enamel IV*, Ed. par R. W. Fearnhead et S. Sugas, Elsevier, 1984, pp. 32–6.
- 3 E. R. Kreidler and F. A. Hummel, *Am. Mineral.*, 55 (1970) 170, cité par J. C. Elliott, *Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier 1994.
- 4 M. H. Salimi, J. C. Heughebaert et G. H. Nancollas, *Langmuir*, 1 (1985) 119, cité par la réf. 13.
- 5 M. Hamad et J. C. Heughebaert, *J. Chim. Phys.*, 84 (1987) 985.
- 6 E. Hayek et H. Newsely, *Mn. Chem.*, 89 (1958) 88, cité par la réf. 5.
- 7 S. L. Rowles, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 1797, cité par la réf. 5.
- 8 K. S. Gavritchev, G. A. Sharpataya, A. A. Smagin, E. N. Malyi and V. A. Matyukha, *J. Therm. Anal. Cal.*, 73 (2003) 71.
- 9 C. Marhag, H. Said, P. Satre, C. Favotto and J. Rogez, *J. Therm. Anal. Cal.*, 74 (2003) 275.
- 10 L. Zhihong, H. Mancheng and G. Shiyang, *J. Therm. Anal. Cal.*, 75 (2004) 73.
- 11 A. Ben Cherifa, B. Omezzine and M. Jemal, *J. Soc. Chim. Tun.*, 11 (1984) 53.
- 12 A. Ben Cherifa and M. Jemal, *Ann. Chim. Fr.*, 10 (1985) 543.
- 13 M. Hamad, Thèse de Doctorat, I. N. P., Toulouse 1987.
- 14 Fichier ASTM n°13-404: $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, whitlockite.
- 15 A. Gee et V. R. Deitz, *Ann. Chim. Fr.*, 25 (1953) 1320.
- 16 M. Hamad and J. C. Heughebaert, *J. Cryst. Growth*, 79 (1986) 192.
- 17 R. Gopal and C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 1155, cité par la réf. 5.
- 18 C. Calvoc and R. Gopal, *Am. Miner.*, 60 (1975) 120, cité par la réf. 10.
- 19 S. Ben Abdelkader, A. Ben Cherifa, I. Khattech and M. Jemal, *Thermochim. Acta.*, 334 (1999) 123.
- 20 M. Ganteaume, M. Coten and M. Decressac, *Thermochim. Acta*, 178 (1991) 81.
- 21 W. J. Guedens, J. Yperman, J. Mullens, L. C. Van Poucke and E. J. Pauwels, *J. Chem. Educ.*, 70 (1993) 776.
- 22 V. B. Parker, D. D. Wagman and W. H. Evans, Selected values of chemical thermodynamic properties, Technical note 270-6, NBS circular 500, US Department of Commerce (1971).