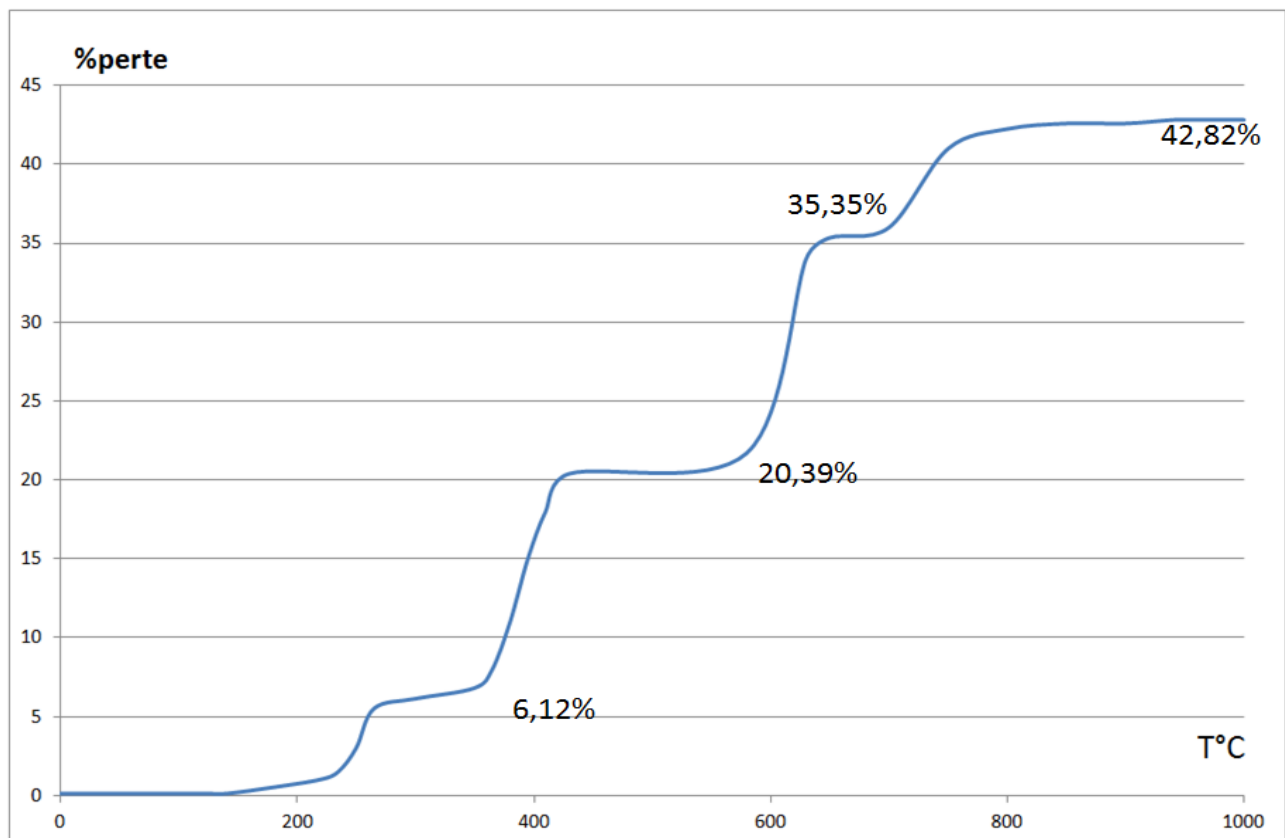


Analyse thermique
Examen final (durée 45 min)

L'analyse thermique ATG (figure ci-dessous) de l'oxalate de néodyme hydraté $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ se fait en plusieurs étapes et conduit au produit final de formule Nd_2O_3 .

Masses molaires (g/mol) : Nd = 144,24 H = 1 O = 16

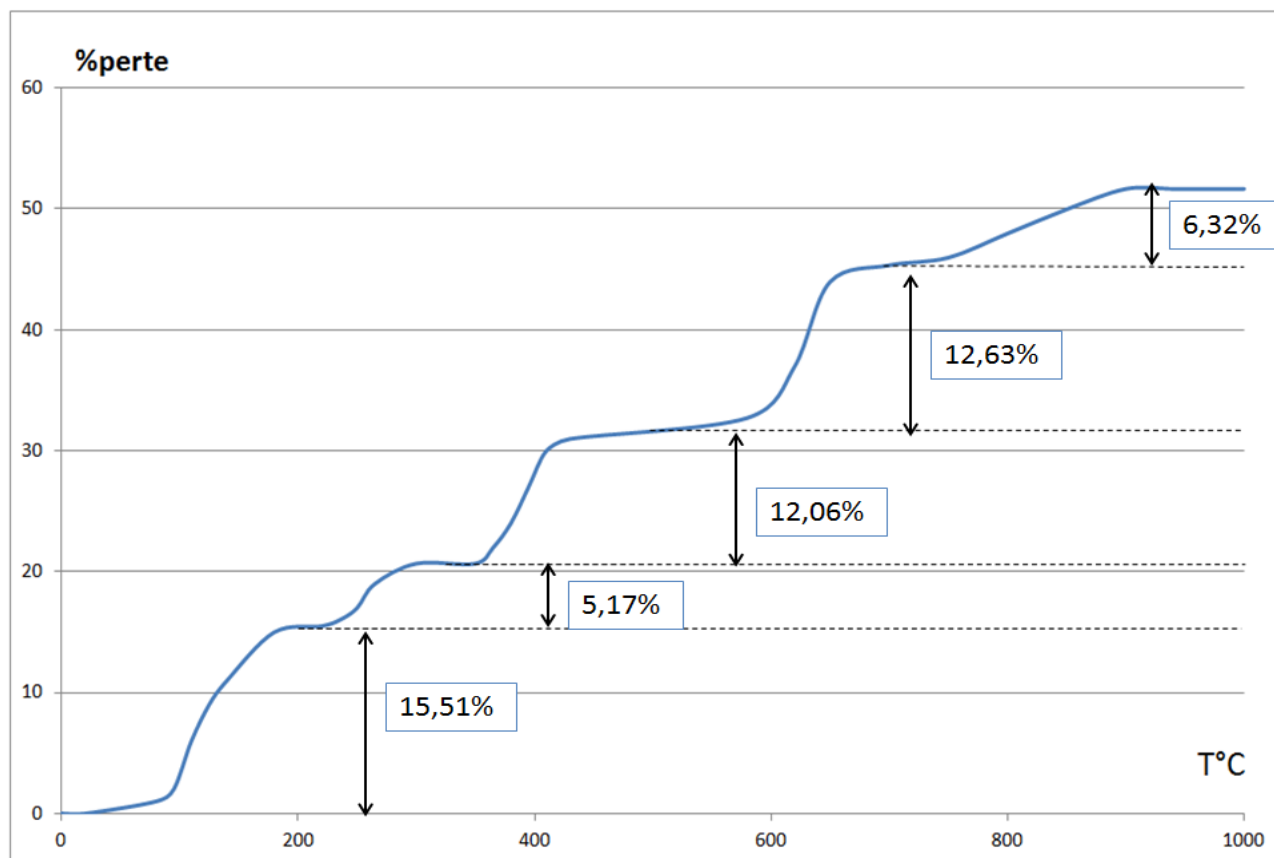


- 1°) Calculer le taux d'hydratation y .
- 2°) Lors de la décomposition de cet oxalate, calculer le % théorique correspondant au départ de chacune des molécules perdues.
- 3°) Pour chaque étape, préciser les réactions de déshydratation et de décomposition ainsi que domaine de température. Tracer aussi la courbe ATD

Analyse thermique
Examen final (durée 60 min)

L'analyse thermique ATG (figure ci-dessous) de l'oxalate de néodyme hydraté $Nd^{3+}_2(C_2O_4)_3 \cdot yH_2O$ se fait en plusieurs étapes et conduit au produit final de formule Nd_2O_3 .

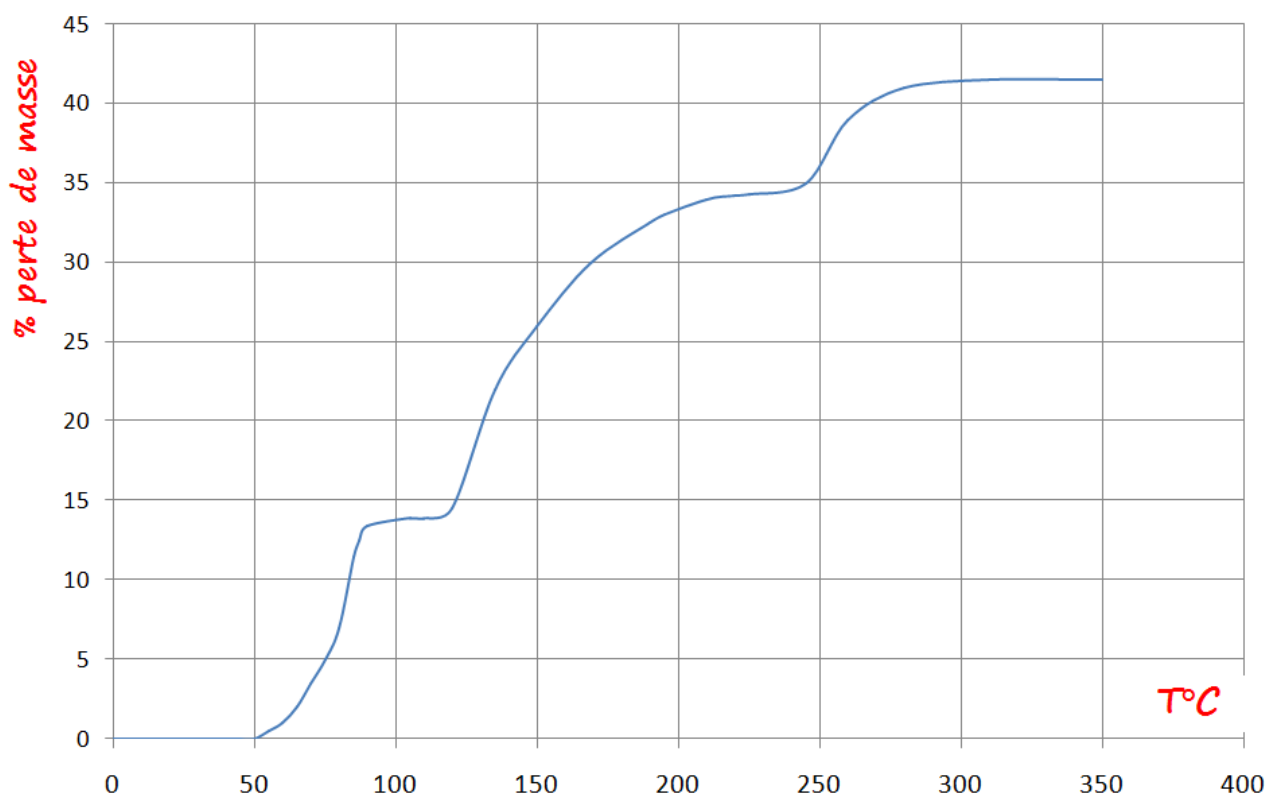
Masses molaires (g/mol) : Nd = 144,24 H = 1 O = 16



- 1°) Calculer le taux d'hydratation y .
- 2°) Lors de la décomposition de cet oxalate, calculer le % théorique correspondant au départ de chacune des molécules perdues.
- 3°) Pour chaque étape, préciser le nombre de molécules perdues ainsi que la réaction de déshydratation et le domaine de température.

Analyse thermique
Contrôle continu (durée 45 min)

L'analyse thermique ATG (figure ci-dessous) du sulfate de fer hydraté $FeSO_4 \cdot x H_2O$ se fait en plusieurs étapes et conduit au produit final de formule $FeSO_4$.



- 1°) Donner le principe d'analyse thermogravimétrique (max. 2lignes). Citer deux techniques complémentaires qui permettent d'expliquer aisément les courbes ATG (max. 2 lignes).
- 2°) Calculer le taux d'hydratation x .
- 3°) Calculer le % théorique correspondant au départ de chacune des molécules perdues.
- 4°) Pour chaque étape, préciser le nombre de molécules H_2O perdues ainsi que la réaction de déshydratation et le domaine de température.
- 5°) Remplir le tableau suivant :

| | Fe | S | O | H |
|------------|----|---|---|---|
| % massique | | | | |

Masses molaires (g/mol) : $H = 1$, $O = 16$, $S = 32,06$, $Fe = 55,85$

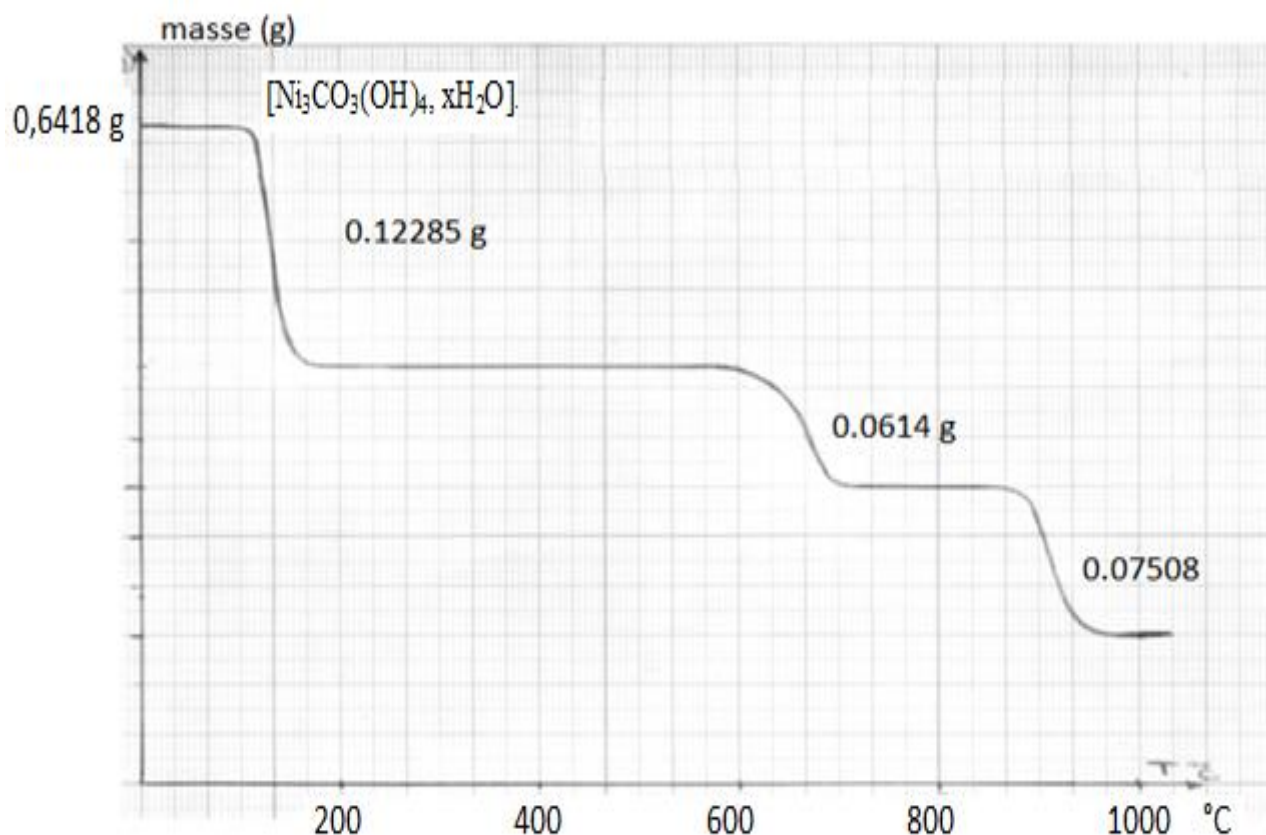
Examen Master CV- GPMQ -2011/2012

I- Le mode de synthèse et le traitement de poudre d'un composé peuvent avoir, dans certains cas, une influence notable sur les propriétés physico-chimiques et/ou physiques du composé.

En vue de traitement et de mesures ultérieures, nous avons entrepris la synthèse et l'analyse du spinelle NiFe_2O_4 . Généralement, ce spinelle est préparé par chauffage à haute température d'un mélange d'oxydes simples NiO et Fe_2O_3 .

Dans cette étude, la synthèse se fait à partir d'un mélange de Fe_2O_3 et d'un hydroxycarbonate de nickel $[\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4, x\text{H}_2\text{O}]$. Ce dernier peut s'écrire sous la forme $[\text{NiCO}_3, 2\text{Ni}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}]$.

Au départ nous avons examiné la décomposition de l'hydroxycarbonate de nickel par analyse thermogravimétrique (voir figure ci-dessous, $m_0 = 0,6418 \text{ g}$).



Exploitation du thermogramme :

- Décrire brièvement le principe de la méthode
- Exploiter le thermogramme obtenu en indiquant les différentes réactions de décomposition du mélange initial. Quelle est la valeur de x ? Justifier votre réponse.

2°) Afin de préparer le spinelle NiFe_2O_4 , nous avons pris mélange homogène en quantités stœchiométriques de Fe_2O_3 et de $[\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4, x\text{H}_2\text{O}]$. A 1000°C , l'analyse par DRX du résidu de pyrolyse montre qu'il s'agit du composé recherché.

- Calculer la masse de Fe_2O_3 réagissant avec $m_0 = 0,6418 \text{ g}$ $[\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4, x\text{H}_2\text{O}]$.
- Sachant que l'allure de la courbe ATG de ce mélange ressemble à celui de l'hydroxycarbonate de nickel, calculer les nouvelles pertes de masse.

Données : masses molaires Ni : 58,71 Fe : 55,85 O : 16

Table 1. Comparison between the experimental and theoretical mass losses for the calcination of neodymium oxalate under argon at 10°C/min

| Proposed reaction step | Temperature range (°C) | Theoretical mass loss (%) | Experimental mass loss (%) |
|---|------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1 $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 90 – 200 | 15.51 | 15.46 |
| 2 $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ | 200 – 350 | 5.17 | 5.19 |
| 3 $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ | 350 – 480 | 12.06 | 11.93 |
| 4 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ | 480 – 650 | 12.63 | 11.85 |
| 5 $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$ | 650 – 850 | 6.32 | 3.79 |

| $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 720,48 | | | |
|---|---------------|-------|-----------|--|
| % 6 H ₂ O | 14,99 | 14,69 | 80-180°C | |
| % 2 H ₂ O | 5,00 | 19,99 | 220-300°C | |
| % 3CO | 11,66 | 31,65 | 350-430°C | |
| % 2CO ₂ | 12,21 | 43,86 | 580-650°C | |
| % CO ₂ | 6,11 | 49,97 | 700-850°C | |

Table 1. Comparison between the experimental and theoretical mass losses for the calcination of neodymium oxalate under argon at 10°C/min

| Proposed reaction step | Temperature range (°C) | Theoretical mass loss (%) | Experimental mass loss (%) |
|---|------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1 $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 90 – 200 | 15.51 | 15.46 |
| 2 $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ | 200 – 350 | 5.17 | 5.19 |
| 3 $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ | 350 – 480 | 12.06 | 11.93 |
| 4 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ | 480 – 650 | 12.63 | 11.85 |
| 5 $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$ | 650 – 850 | 6.32 | 3.79 |