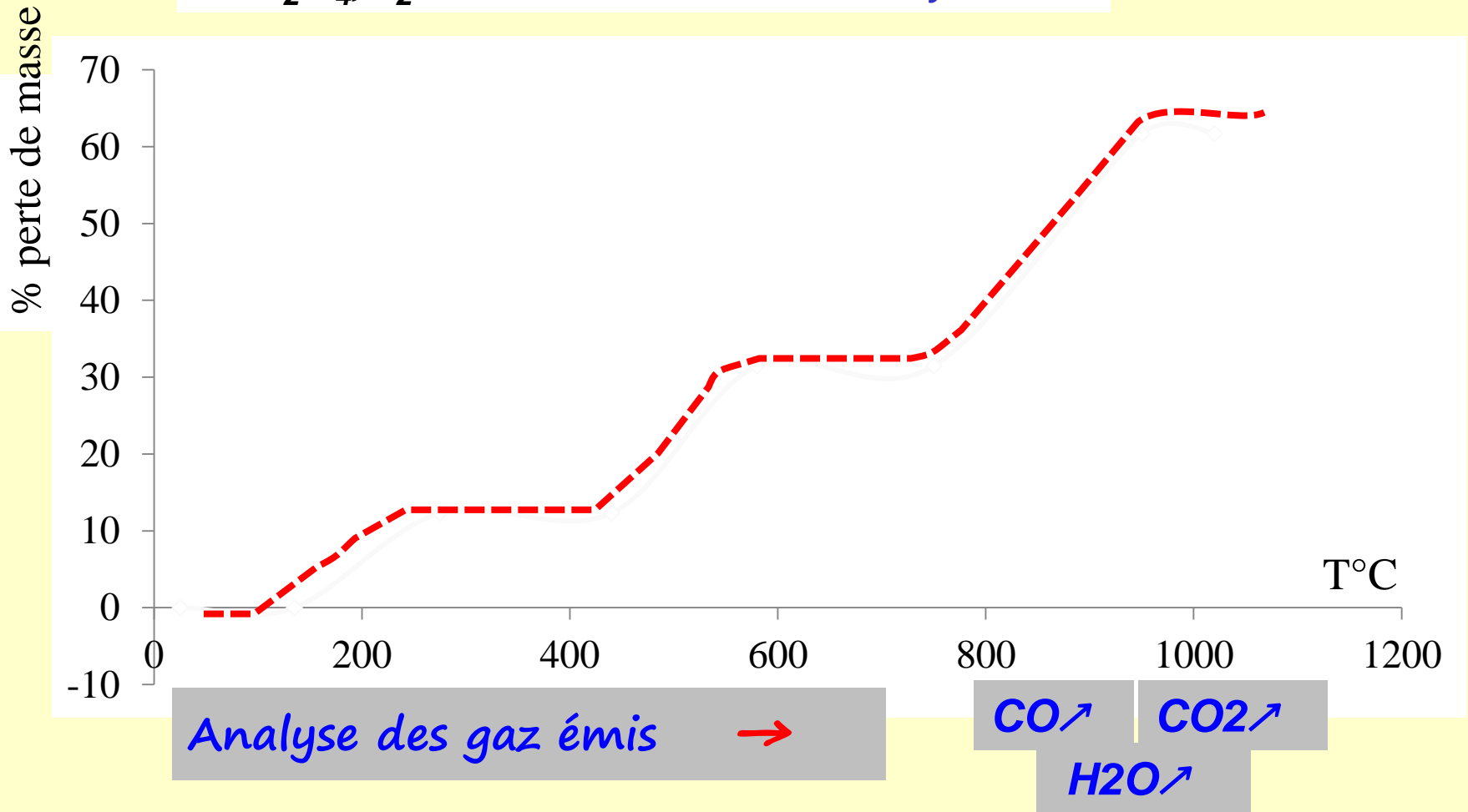


**** réactions multiples :** (plusieurs étapes)

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ « oxalate de calcium hydraté »



Analyse des gaz émis →

CO ↗
CO₂ ↗
H₂O ↗

On calcule le % théorique de chaque perte →

$$\% \text{ perte } H_2O = M(H_2O) * 100 / M (Ca C_2O_4, H_2O) = 12,31$$

$$\% \text{ perte } CO_2 = M(CO_2) * 100 / M (Ca C_2O_4, H_2O) = 30,22$$

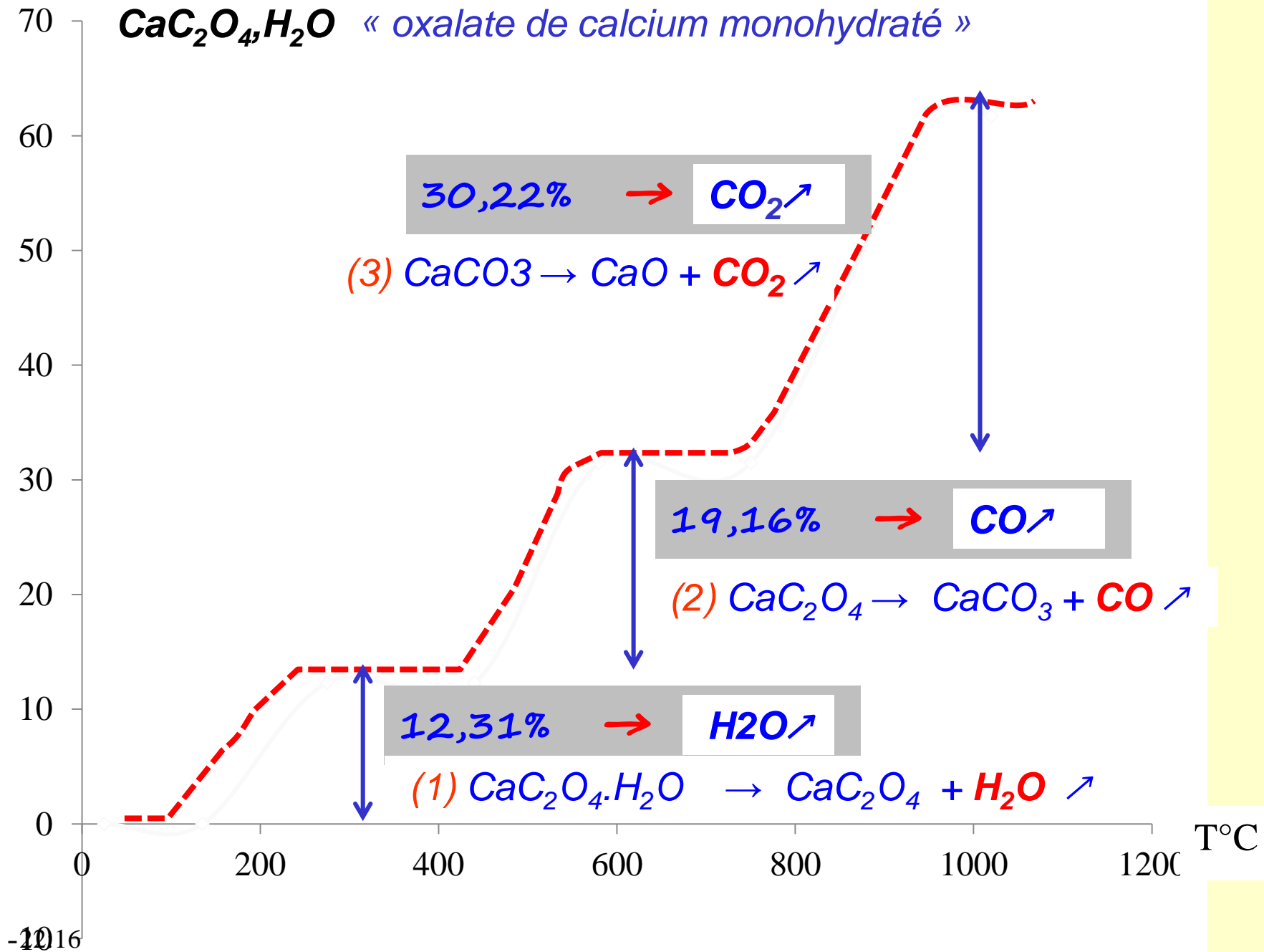
$$\% \text{ perte } CO = M(CO) * 100 / M (Ca C_2O_4, H_2O) = 19,16$$

$$\% \text{ perte Totale} = 61,69$$

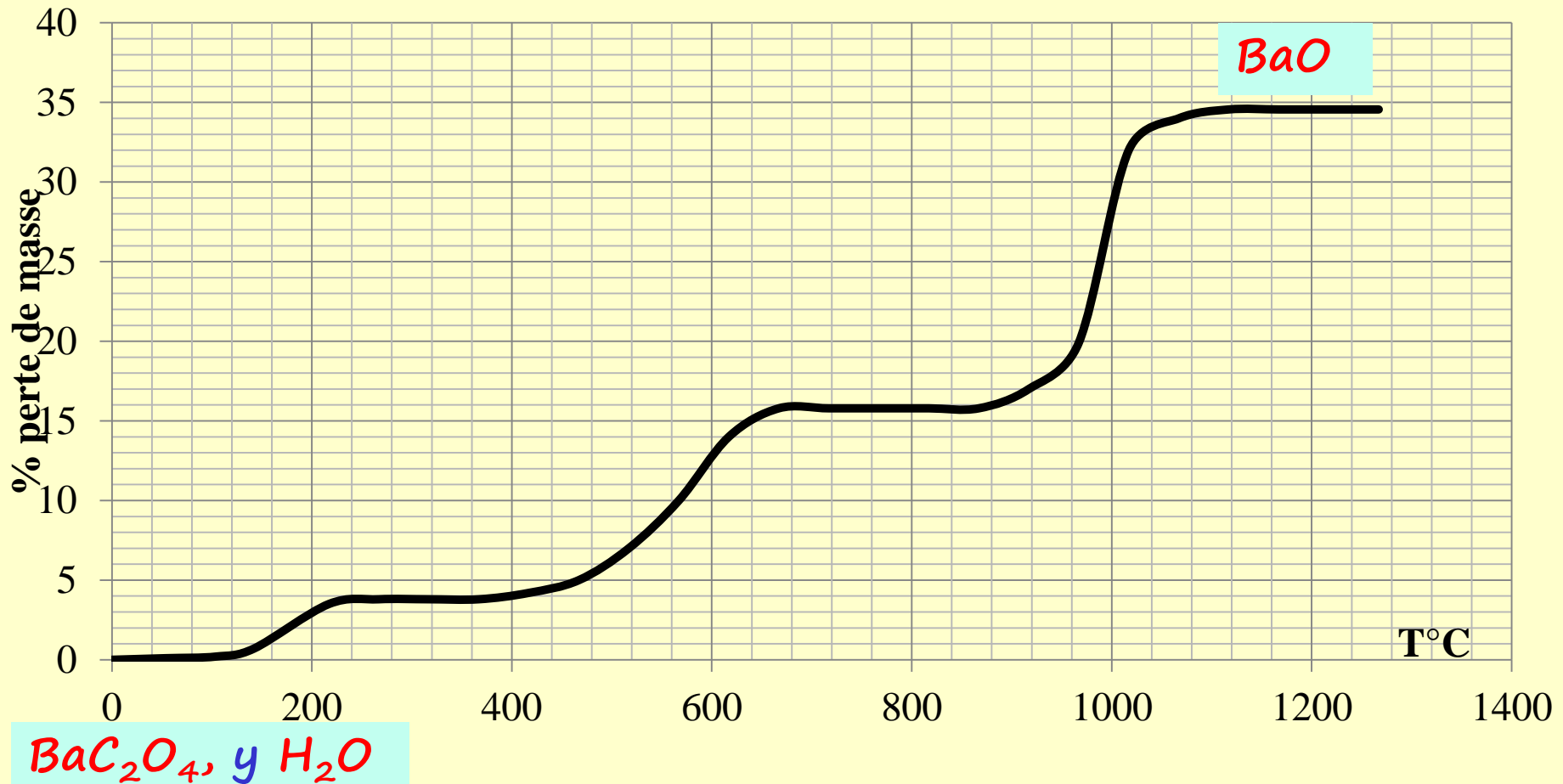
On compare ces % théoriques de perte avec les pertes enregistrées sur le thermogramme

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ « oxalate de calcium monohydraté »

% perte de masse



TD1: Décomposition de l'oxalate de Baryum hydraté



1°) Calculer y .

2°) Déterminer les différentes étapes de décomposition (réactions et températures).

Ba: 137,33

C: 12

O: 16

H: 1

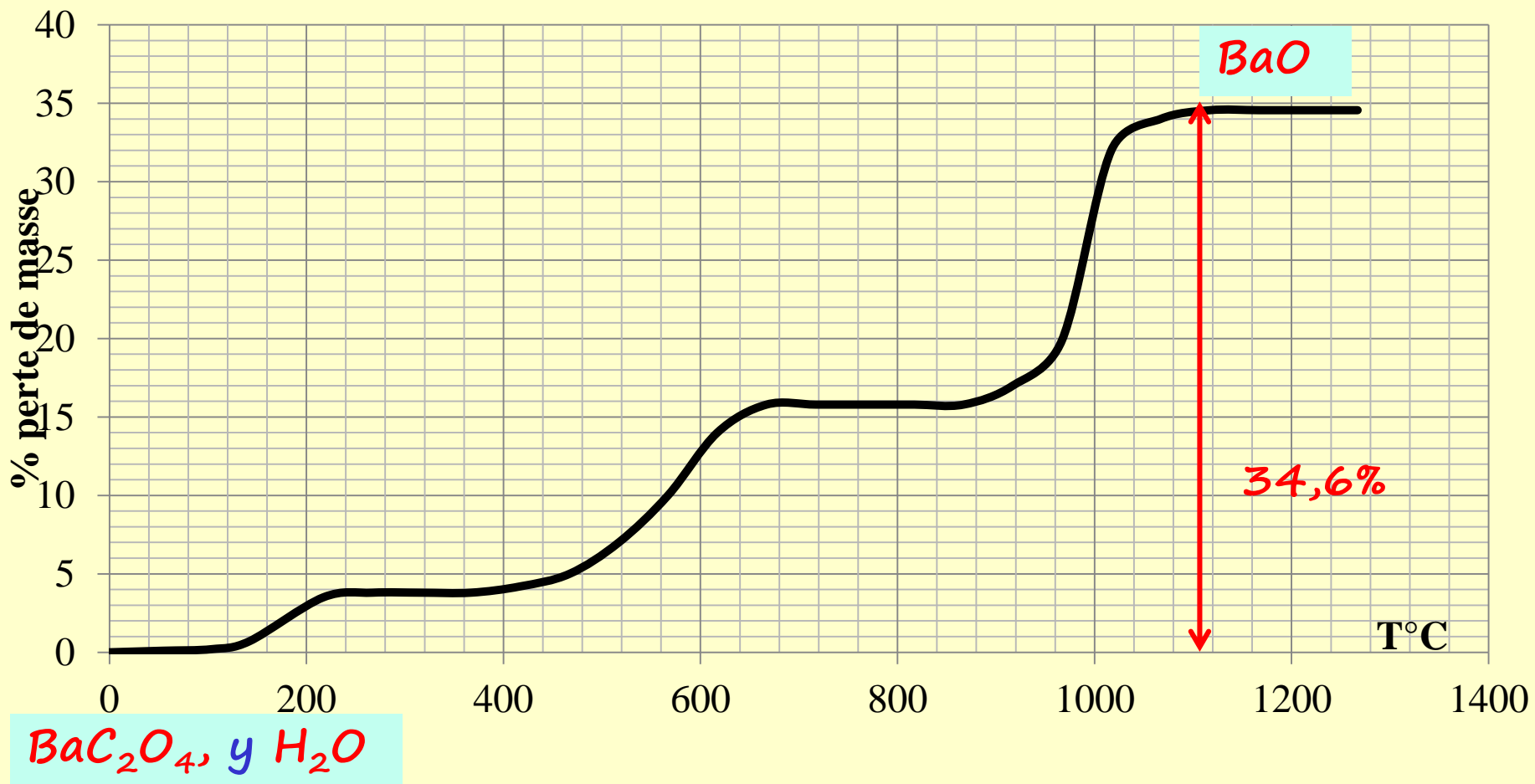


1 mole \rightarrow 1 mole

$M_{\text{BaC}_2\text{O}_4, y \text{ H}_2\text{O}}$ \rightarrow M_{BaO}

$225,33 + 18 y$ \rightarrow $153,55$

$100\% m_o$ \rightarrow $100\% m_o - \text{perte de masse}$





1 mole \rightarrow 1 mole

$M_{\text{BaC}_2\text{O}_4, y \text{ H}_2\text{O}}$ \rightarrow M_{BaO}

$225,33 + 18 y$ \rightarrow $153,55$

$100\% m_0$ \rightarrow $100\% m_0 - \text{perte de masse}$

$100\% m_0$ \rightarrow $100\% m_0 - 34,6\% m_0$

$$y \approx 0,5$$





Analyse des gaz émis →

CO ↗
CO2 ↗
H2O ↗

On calcule le % théorique de chaque perte →

$$\% \text{ perte de 1 mole H}_2\text{O} = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) * 100}{M(\text{Ba C}_2\text{O}_4, 0,5\text{H}_2\text{O})} = 7,68$$

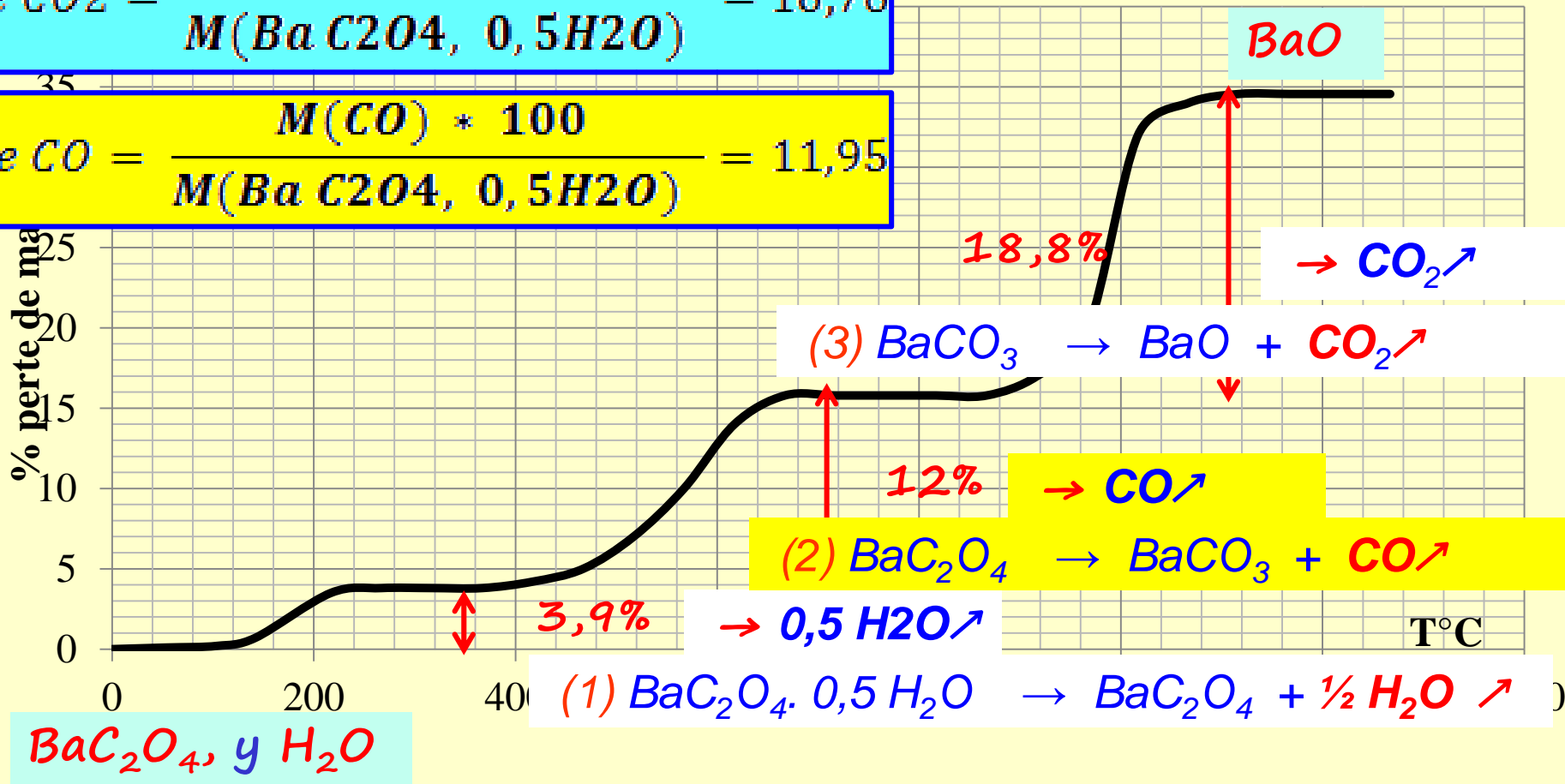
$$\% \text{ perte de 1 mole CO}_2 = \frac{M(\text{CO}_2) * 100}{M(\text{Ba C}_2\text{O}_4, 0,5\text{H}_2\text{O})} = 18,78$$

$$\% \text{ perte de 1 mole CO} = \frac{M(\text{CO}) * 100}{M(\text{Ba C}_2\text{O}_4, 0,5\text{H}_2\text{O})} = 11,95$$

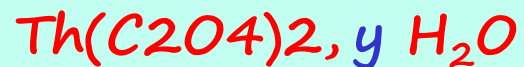
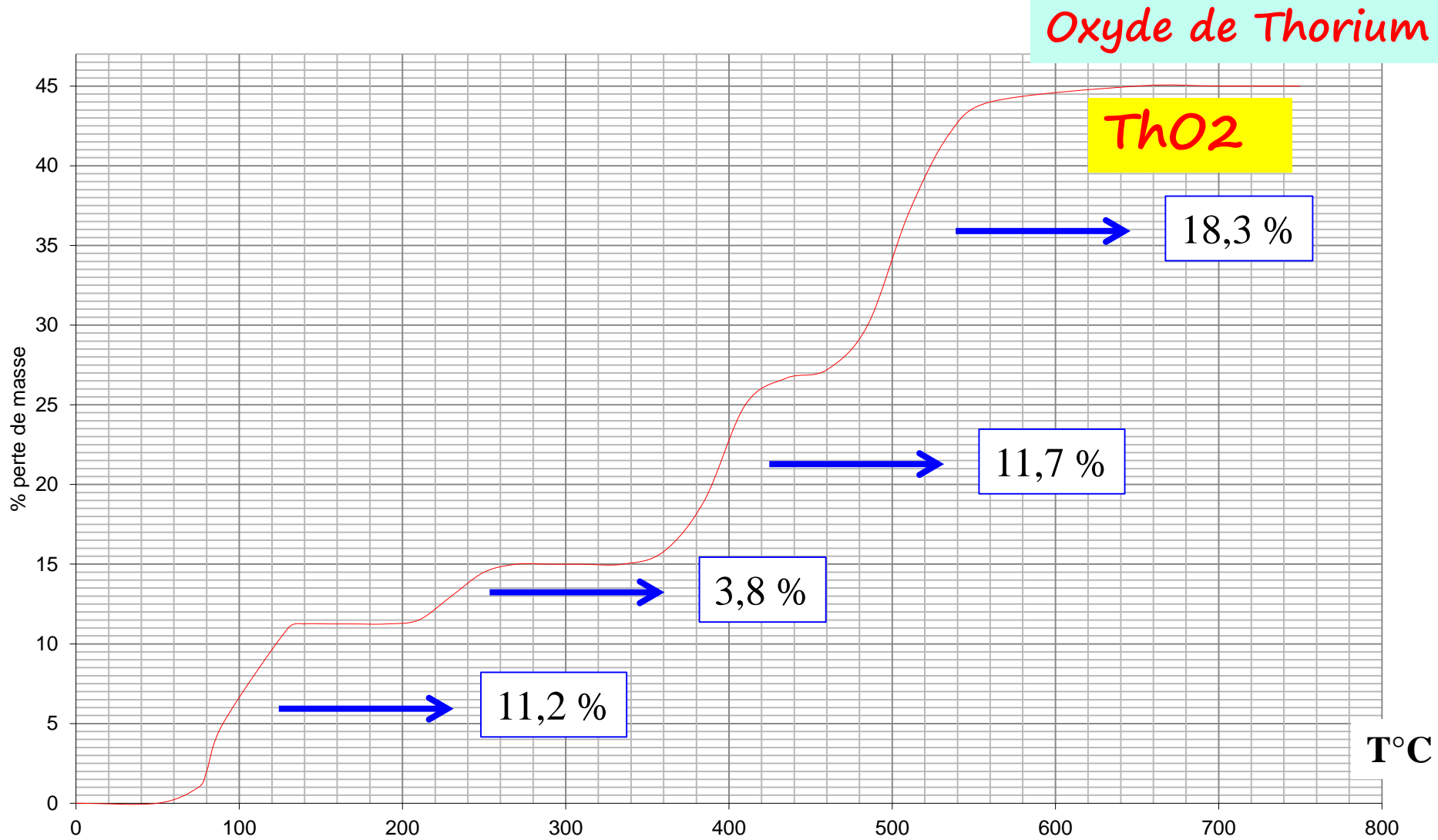
$$\text{pote H}_2\text{O} = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) * 100}{M(\text{Ba C}_2\text{O}_4, 0,5\text{H}_2\text{O})} = 7,68$$

$$\text{pote CO}_2 = \frac{M(\text{CO}_2) * 100}{M(\text{Ba C}_2\text{O}_4, 0,5\text{H}_2\text{O})} = 18,78$$

$$\text{pote CO} = \frac{M(\text{CO}) * 100}{M(\text{Ba C}_2\text{O}_4, 0,5\text{H}_2\text{O})} = 11,95$$



Autre exercice : Décomposition de l'oxalate de Thorium hydraté



Masses molaires : Th : 232 C : 12 O : 16 H : 1



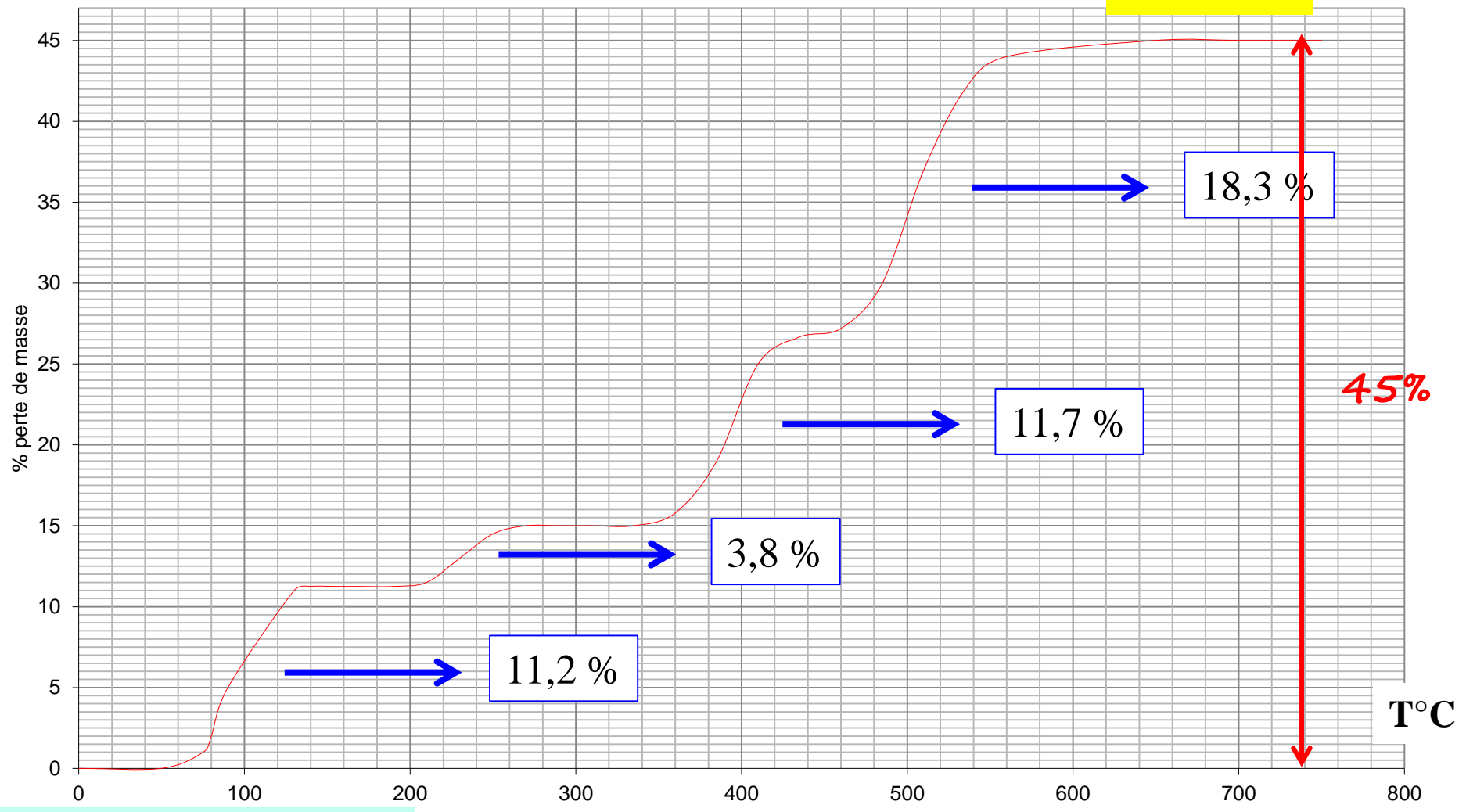
1 mole \rightarrow 1 mole

$M_{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, y\text{H}_2\text{O}}$ \rightarrow M_{ThO_2}

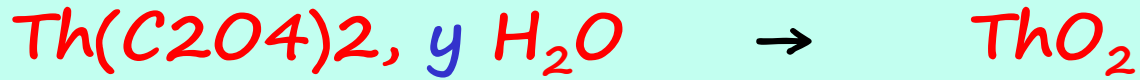
$408 + 18y$ \rightarrow 264

$100\% m_o$ \rightarrow $100\% m_o$ - perte de masse

ThO2



Th(C2O4)2, y H2O



1 mole \rightarrow 1 mole

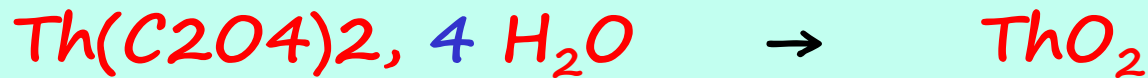
$M_{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, y \text{ H}_2\text{O}} \rightarrow M_{\text{ThO}_2}$

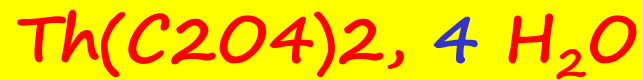
$$408 + 18 y \rightarrow 264$$

100% $m_0 \rightarrow 100\% m_0 - \text{perte de masse}$

100% $m_0 \rightarrow 100\% m_0 - 45\% m_0$

$$y \approx 4$$





Analyse des gaz émis dans le cas d'un oxalate →

H₂O ↗

CO ↗

CO₂ ↗

On calcule le % théorique de chaque perte →

$$\% \text{ perte de 1 mole H}_2\text{O} = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) * 100}{M(\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O})} = 3,75$$

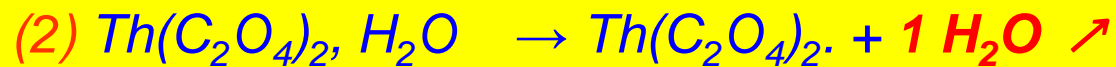
$$\% \text{ perte de 1 mole CO} = \frac{M(\text{CO}) * 100}{M(\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O})} = 5,83$$

$$\% \text{ perte de 1 mole CO}_2 = \frac{M(\text{CO}_2) * 100}{M(\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O})} = 9,17$$

$$1^{\text{ère}} \text{ perte} \quad \updownarrow 11,2\% \rightarrow \frac{11,2\%}{3,75\%} = 2,99 \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O} \nearrow$$



$$2^{\text{ème}} \text{ perte} \quad \updownarrow 3,8\% \rightarrow \frac{3,8\%}{3,75\%} = 1 \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O} \nearrow$$



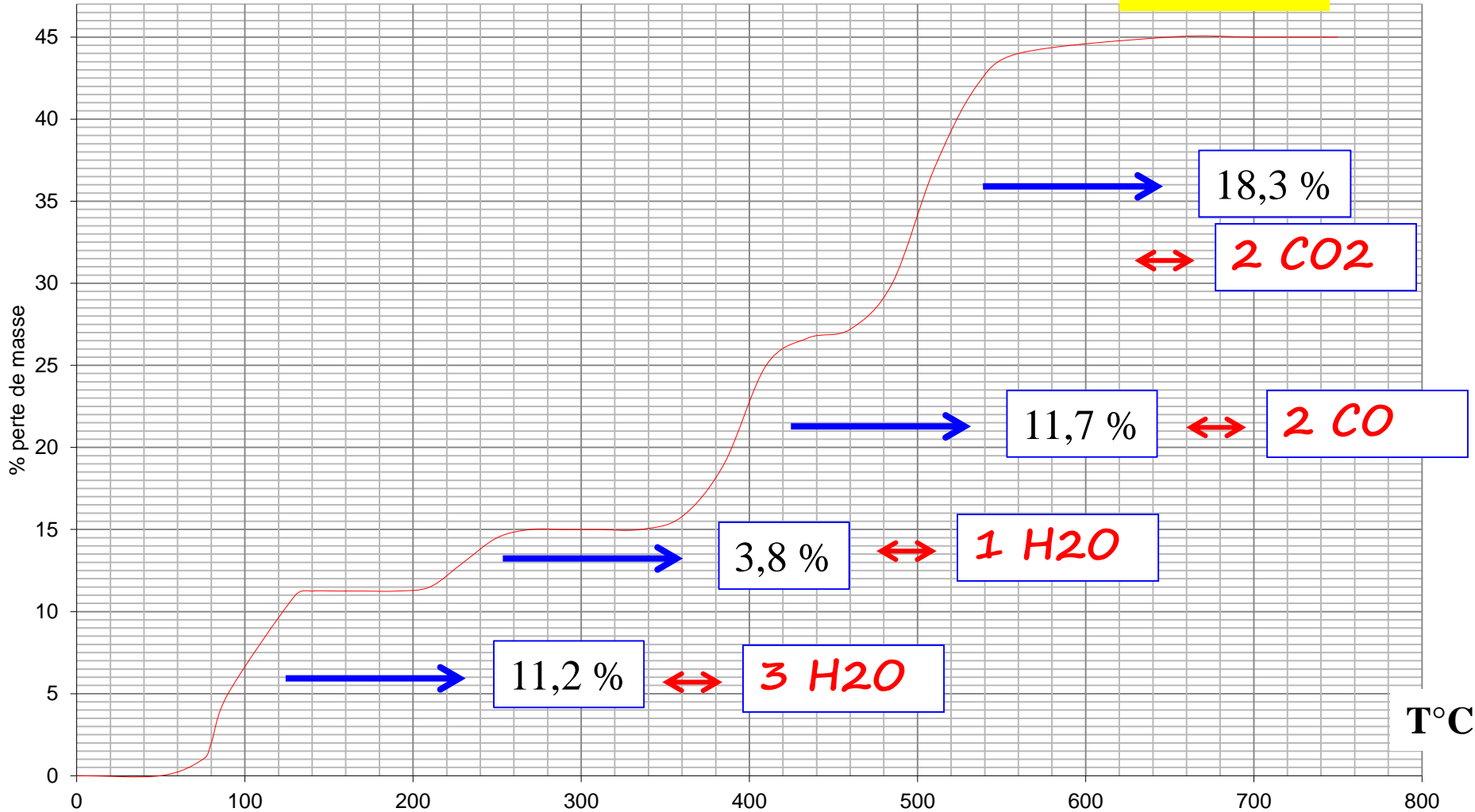
$$3^{\text{ème}} \text{ perte} \quad \updownarrow 11,7\% \rightarrow \frac{11,7\%}{5,83\%} = 2 \rightarrow 2 \text{ CO} \nearrow$$



$$4^{\text{ème}} \text{ perte} \quad \updownarrow 18,3\% \rightarrow \frac{18,3\%}{9,17\%} = 2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \nearrow$$



ThO₂



Th(C₂O₄)₂, y H₂O

Dans le but de calculer le pourcentage de **Gypse (G)** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de **calcite (CC)** CaCO_3 et de **kaolinite (K)** $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ dans un mélange, une étude thermogravimétrique a été faite sur ce mélange (sous air, vitesse de chauffage $5^\circ\text{C}/\text{min}$, figure ci-dessous).

La décomposition se déroule, en fonction de la température, dans le sens G puis K puis CC

Exploitation du thermogramme :

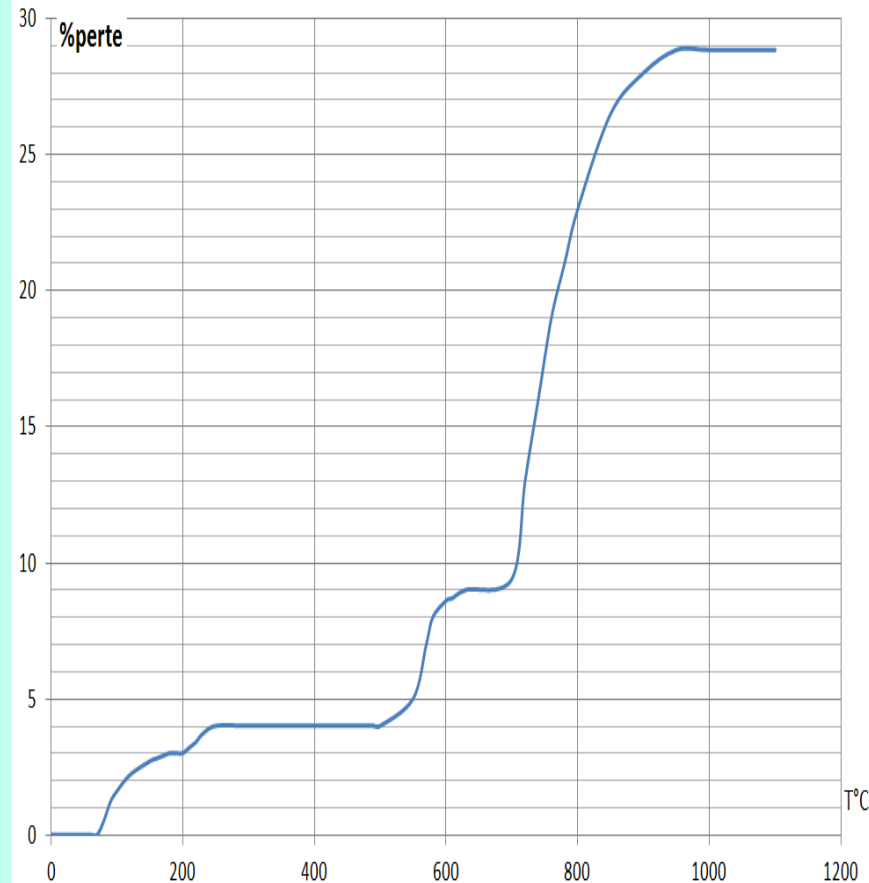
1°) Indiquer les différentes réactions de décomposition du mélange initial ainsi que les domaines de température correspondants.

2°) Calculer la masse du Gypse(G), du calcite (CC) et de la kaolinite (K) dans un mélange pesant 100 g.

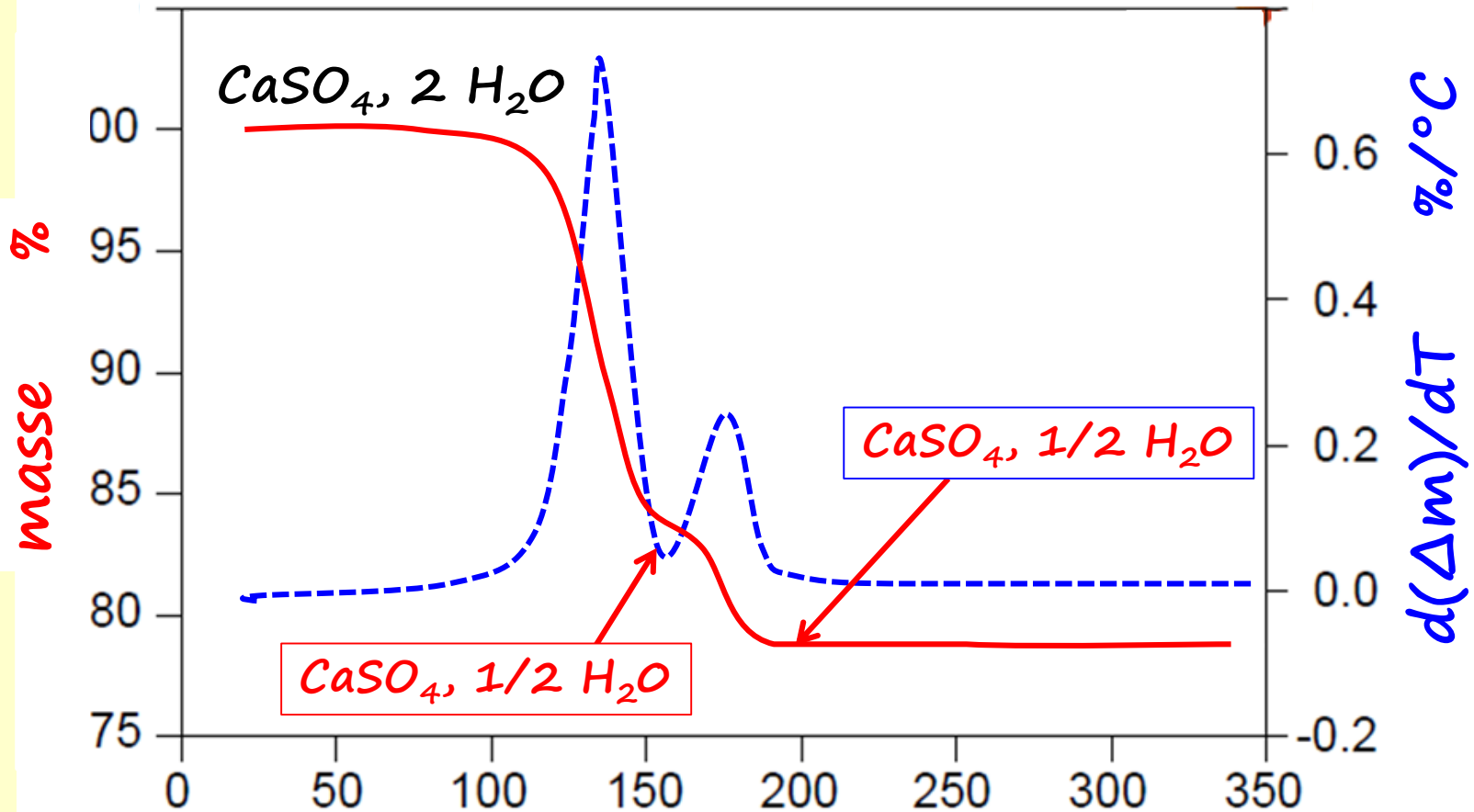
3°) En déduire le % CaO dans le mélange final

Masses molaires (g/mol):

Ca : 40, C : 12, O : 16, S : 32, Al : 27, Si : 28



Décomposition du gypse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

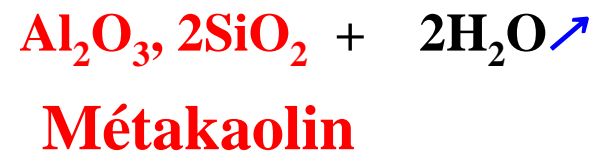
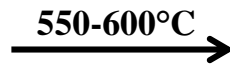
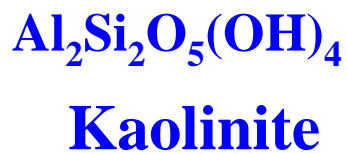
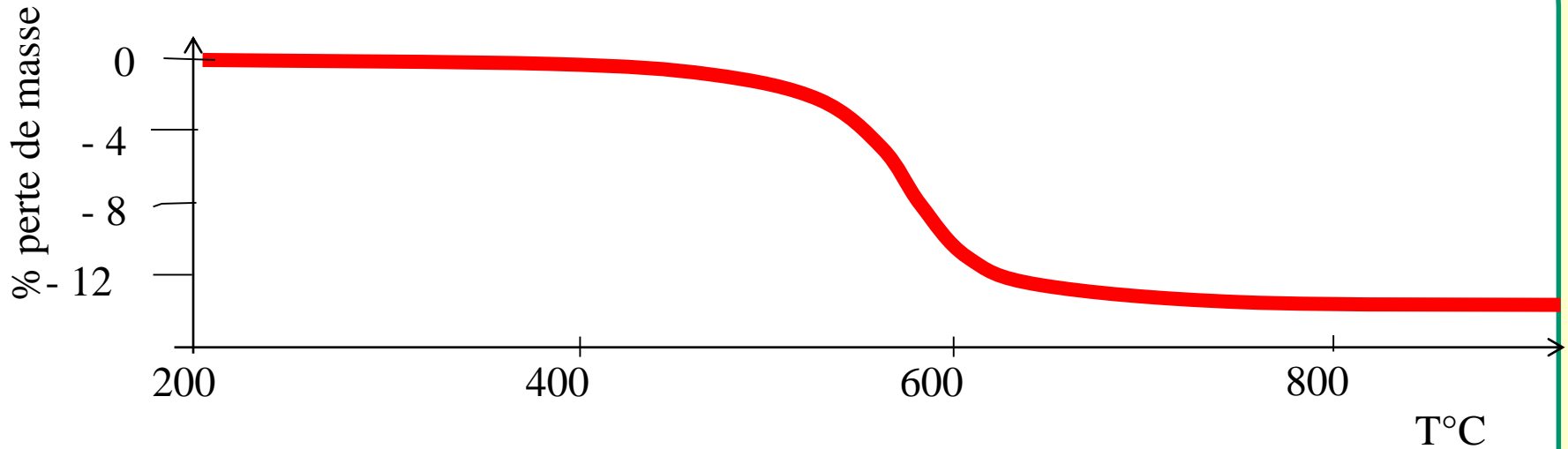


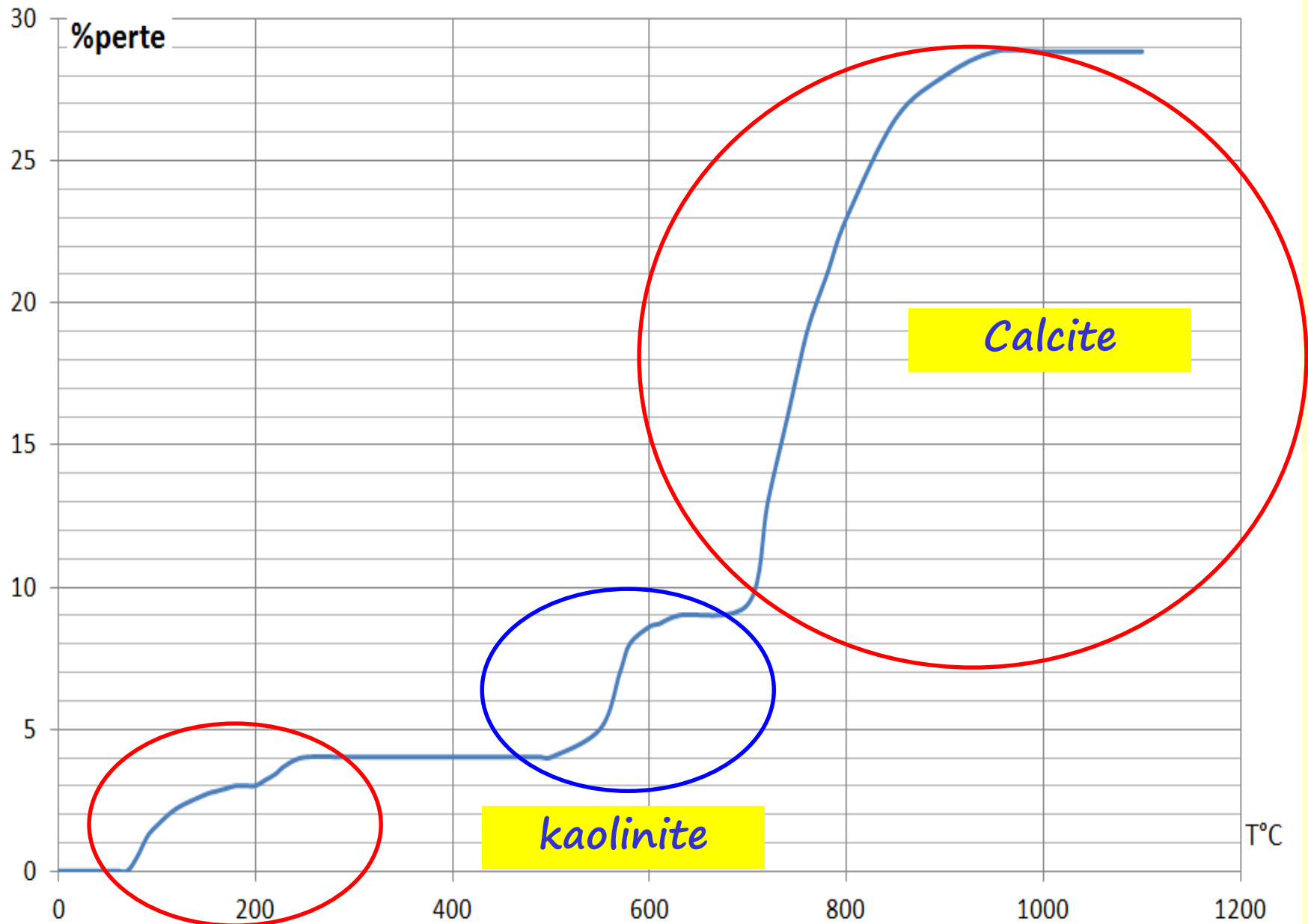
172,17 → 145,15 → 136,15 g/mol

- 15,69 %

- 5,23 %

Kaolinite





Gypse

kaolinite

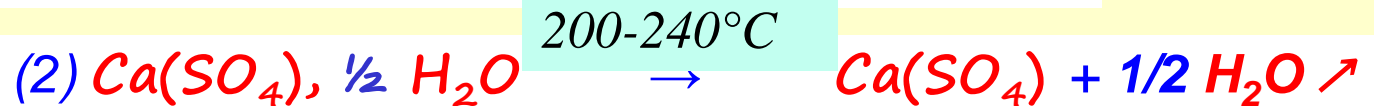
Calcite

Différentes réactions de décomposition

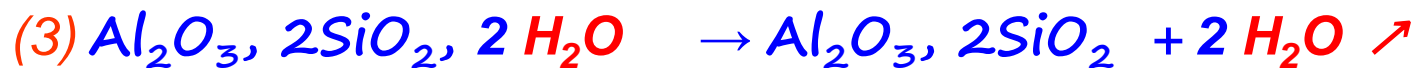
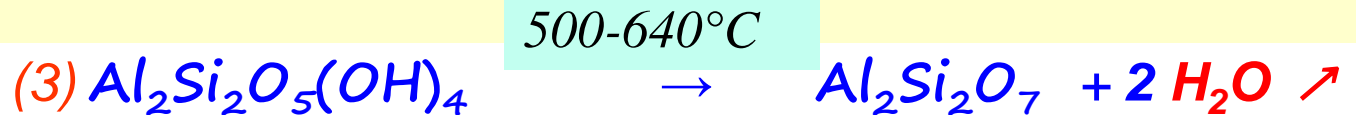
1^{ère} perte : déshydratation du gypse



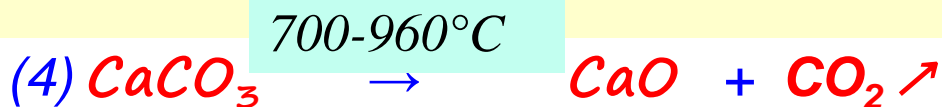
2^{ème} perte : déshydratation du plâtre



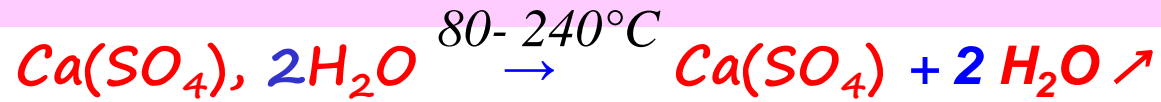
3^{ème} perte : décomposition de la kaolinite



4^{ème} perte : décomposition du calcite



1^{ère} et 2^{ème} perte : décomposition du gypse

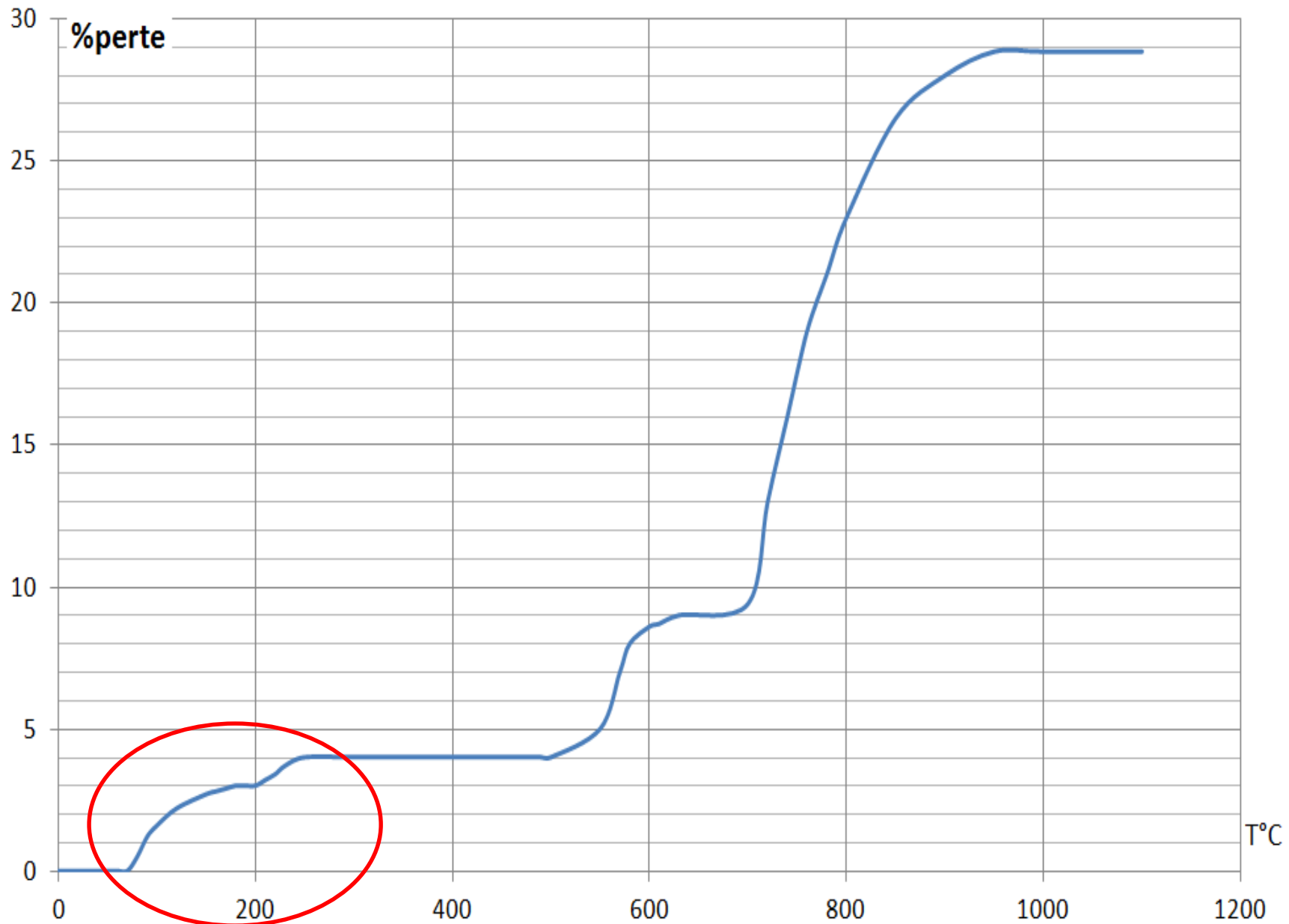


1 mole de (G) perd \rightarrow 2 H₂O

$M_{\text{Ca(SO}_4\text{)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 2 M_{\text{H}_2\text{O}}$

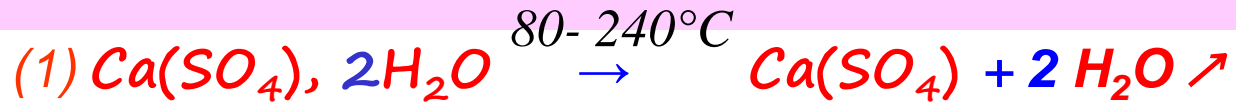
172 g \rightarrow 2 x 18 g

x g \rightarrow perte (courbe)



Gypse

1^{ère} et 2^{ème} perte : décomposition du gypse



1 mole de (G) perd \rightarrow 2 H₂O

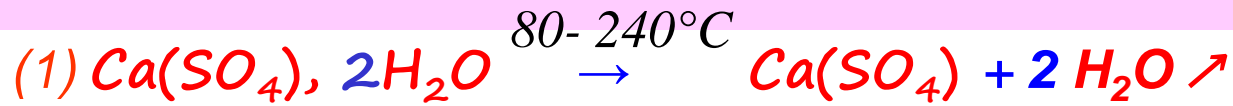
$M_{\text{Ca(SO}_4\text{)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 2 M_{\text{H}_2\text{O}}$

172 g \rightarrow 2 x 18 g

x g \rightarrow 100*4% = 4 g



x = 19,11 g de gypse



1 mole de (G) perd \rightarrow 2 H_2O

$M_{\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 2 M_{\text{H}_2\text{O}}$

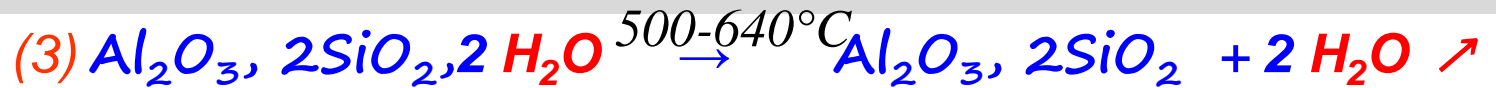
172 g \rightarrow 2 x 18 g

x (g) \rightarrow 100*4% = 4 (g)



x = 19,11 g de gypse

3^{ème} perte : décomposition de la kaolinite



1 mole de (K) perd \rightarrow 2 H_2O

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 2 M_{\text{H}_2\text{O}}$

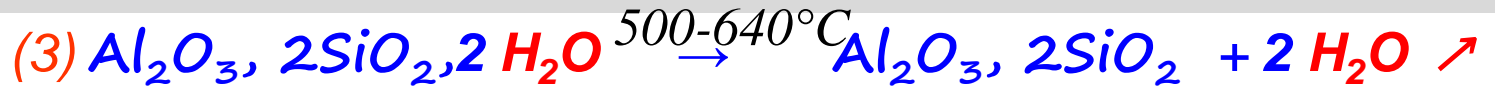
258 g \rightarrow 2 x 18 g

y (g) \rightarrow 100*5% = 5 (g)



y = 35,83 g de kaolinite

3^{ème} perte : décomposition de la kaolinite



1 mole de (K) perd \rightarrow 2 H_2O



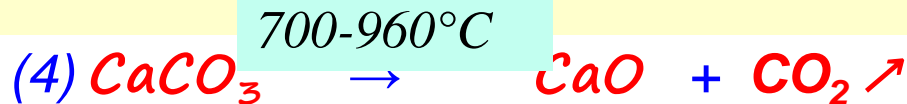
$$258 \text{ g} \rightarrow 2 \times 18 \text{ g}$$

$$y \text{ (g)} \rightarrow 100 \times 5\% = 5 \text{ (g)}$$



$$y = 35,83 \text{ g de kaolinite}$$

4^{ème} perte : décomposition de calcite (voir cours)

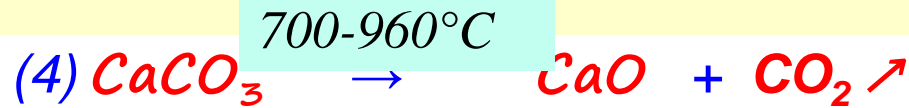


$$m_{\text{calcite}} = 100 - m_{\text{gypse}} - m_{\text{kaolinite}}$$

$$m_{\text{calcite}} = 100 - 19,11 - 35,83$$

$$m_{\text{calcite}} = 45,06 \text{ g}$$

4^{ème} perte : décomposition de la calcite (voir cours)



$$m_{\text{calcite}} = 100 - m_{\text{aubse}} - m_{\text{kaolinite}}$$

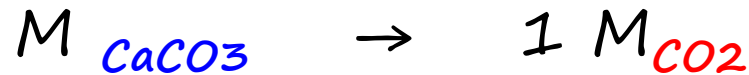
$$m_{\text{calcite}} = 100 - 19,11 - 35,83$$

$$m_{\text{calcite}} = 45,06 \text{ g}$$

4^{ème} perte : décomposition de la calcite (à partir de la courbe)



1 mole de (CC) perd $\rightarrow \text{CO}_2$



$$100 \text{ g} \rightarrow 44 \text{ g}$$

$$z \text{ (g)} \rightarrow 100 * 20\% = 20 \text{ (g)}$$



$$z = 45,45 \text{ g de la calcite}$$

7°) Principaux facteurs influençant la forme d'un thermogramme :

Avec l'ATG, l'échantillon est placé dans un creuset réfractaire de matériau inerte (ex. alumine, platine) dans un environnement défini, les facteurs qui peuvent influencer cette technique sont :

* facteurs d'origine instrumentale :

- vitesse de chauffe,
- atmosphère du four ou gaz de balayage, débit de gaz
- géométrie de la nacelle contenant l'échantillon (forme et type de nacelle)

** facteurs liés aux caractéristiques de l'échantillon lui-même :

- masse de l'échantillon
- la granulométrie (taille des particules)
- le tassement de la poudre
- la conductivité thermique de l'échantillon

8°) Principaux facteurs influençant la forme d'un thermogramme :

Avec l'ATG, l'échantillon est placé dans un creuset réfractaire de matériau inerte (ex. alumine, platine) dans un environnement défini, les facteurs qui peuvent influencer cette technique sont :

* facteurs d'origine instrumentale :

- vitesse de chauffe,
- atmosphère du four ou gaz de balayage, débit de gaz
- géométrie de la nacelle (ou creuset) contenant l'échantillon (forme et type de matériau)

** facteurs liés aux caractéristiques de l'échantillon lui-même :

- masse de l'échantillon
- la granulométrie (taille des particules)
- le tassement de la poudre
- la conductivité thermique de l'échantillon

8-a- Nature de l'atmosphère (gaz, débit) :

L'atmosphère dans laquelle se trouve l'échantillon peut avoir un effet important sur la Température de décomposition(s). Elle a normalement pour rôle d'éliminer les produits gazeux qui sont émis au cours de l'opération de chauffage.

Quelques exemples d'atmosphères utilisées :

- **Air statique** : l'air en provenance du milieu ambiant traverse le four par simple convection
- **Air dynamique** : l'air en provenance d'une bouteille d'air comprimé traverse le four avec un débit continu connu
- **Gaz inerte (N_2 , Ar, He)** pour protéger l'échantillon d'une oxydation
- **Gaz oxydant (O_2 , Air)** pour les études d'oxydation, corrosion, ...
- **Sous gaz réducteur (H_2 , CO, ...)** pour les études de réduction et autres réactions
- **Sous gaz corrosif (SO_2)** avec certains dispositifs spéciaux
- **Sous vapeur d'eau** pour les études d'hydratation