

On se propose d'étudier par **ATG** la décomposition d'un mélange $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'analyse thermogravimétrique (figure ci-dessous) jusqu'à 500°C aboutit à un mélange de NaPO_3 et $\text{Ce}^{\text{IV}}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_y$ id. par **DRX**.

- Les deux premières pertes concernent des déshydratations (départ d'eau de cristallisation).
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ perd son eau de cristallisation en premier.
- Les décompositions de ces deux phosphates se font séparément.

Exploitation du thermogramme :

- 1) Déterminer la valeur de y dans $\text{Ce}^{\text{IV}}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_y$.
- 2) Calculer les masses et le nombre de moles des phosphates de départ.
- 3) Donner la réaction de décomposition de ce mélange en tenant compte des nombres de moles.
- 4) Avant d'exploiter ces résultats, calculer les différentes pertes théoriques possibles.
- 5) Donner les réactions correspondantes à chaque perte de masse en précisant les domaines de température.

Masses molaires :

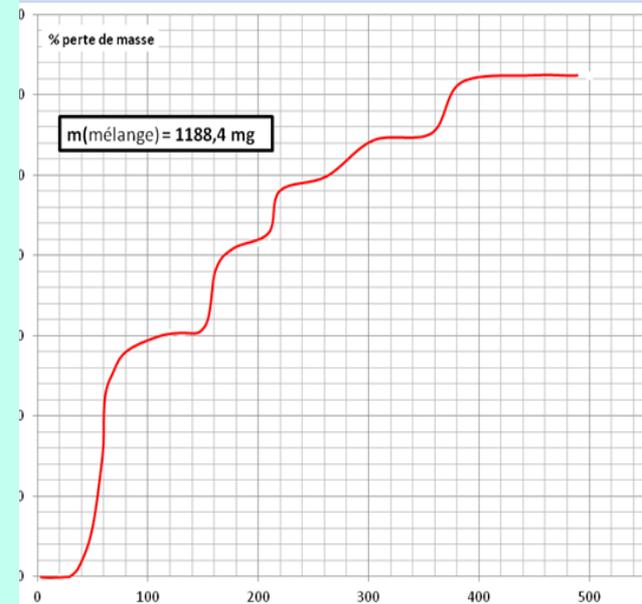
Ce : 140,12

Na : 23

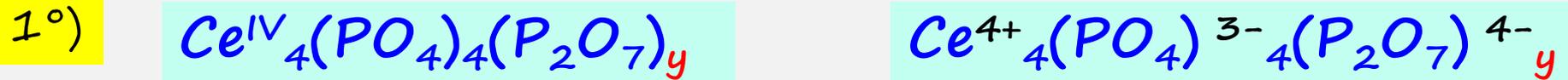
O : 16

H : 1

P : 31



Mélange $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ce}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Neutralité électrique : $4 \times 4 + 4 \times (-3) - 4 \times y \rightarrow y = 1$

2°) 1^{ère} perte de $2\text{H}_2\text{O}$ qui provient de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta m_1 = 0,06 \times 1188,4 = 71,30 \text{ mg}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 3,96 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

Or 1 mole de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ perd $\rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 3,96 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} / 2 = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$m_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1,98 \cdot 10^{-3} \cdot M = 308,88 \text{ mg}$$

$$\text{DONC } m_{\text{Ce}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)} = 1188,4 - 308,88 = 879,48 \text{ mg}$$

$$n_{\text{Ce}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)} = 879,48 / M = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\Delta m_1 = 0,06 \times 1188,4 = 71,30 \text{ mg}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 3,96 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

Or 1 mole de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ perd $\rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 3,96 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} / 2 = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$m_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1,98 \cdot 10^{-3} \cdot M = 308,88 \text{ mg}$$

$$\text{DONC } m_{\text{Ce}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)} = 1188,4 - 308,88 = 879,48 \text{ mg}$$

$$n_{\text{Ce}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)} = 879,48 / M = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

3°)

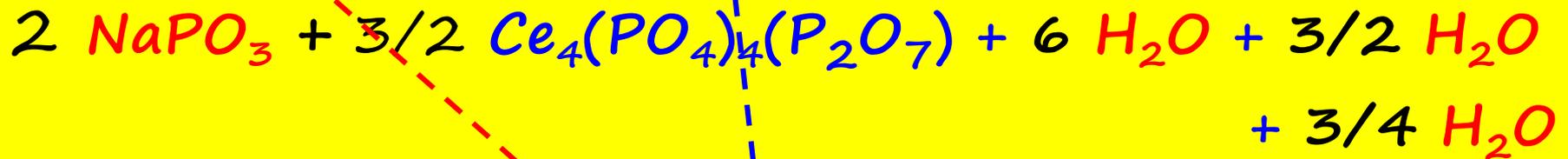
$$n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \text{ soit } \rightarrow 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n_{\text{Ce}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \rightarrow 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

3°)

$$n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}} = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \quad \text{soit} \rightarrow 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n_{\text{Ce}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \quad \rightarrow 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

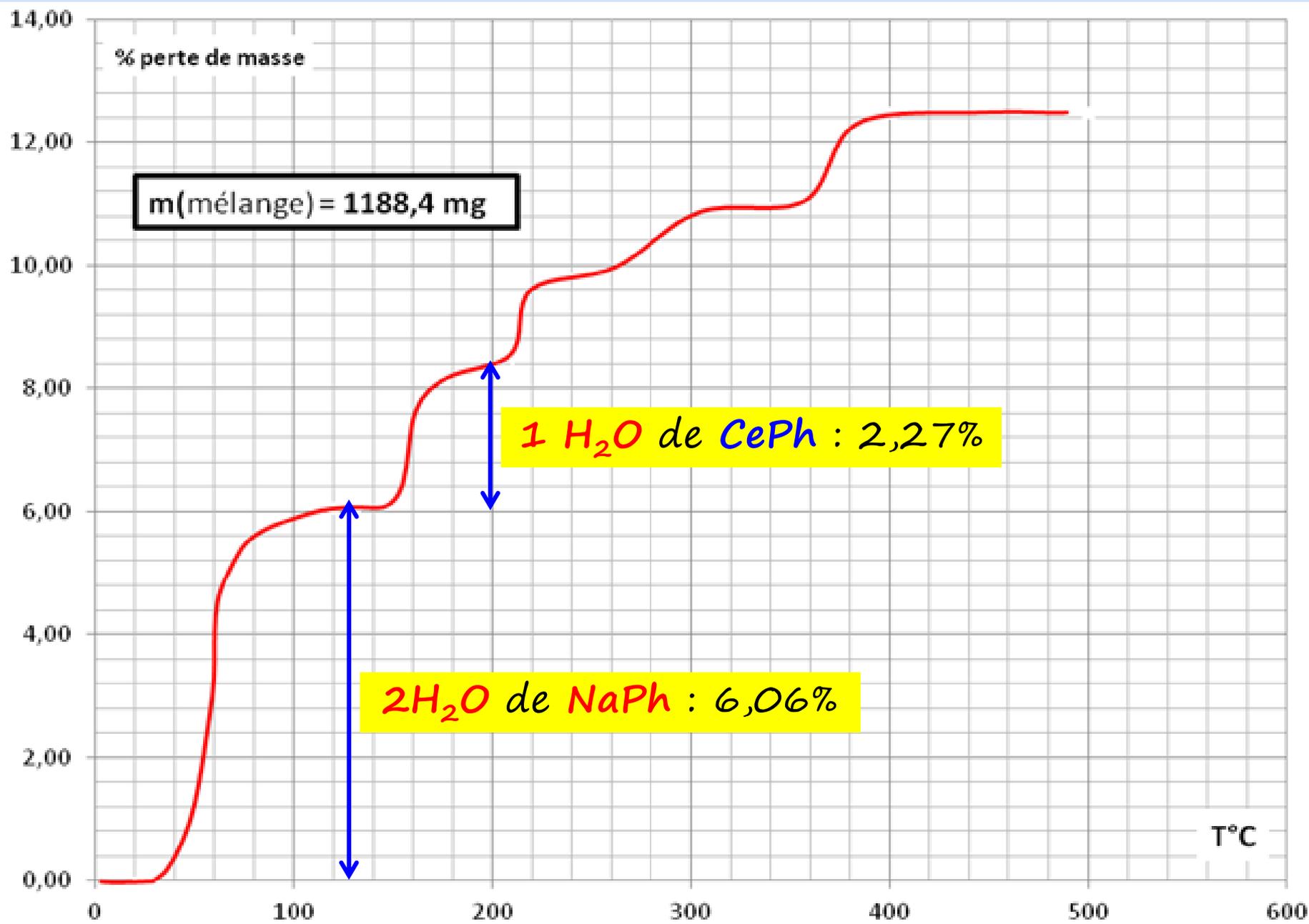


4°)

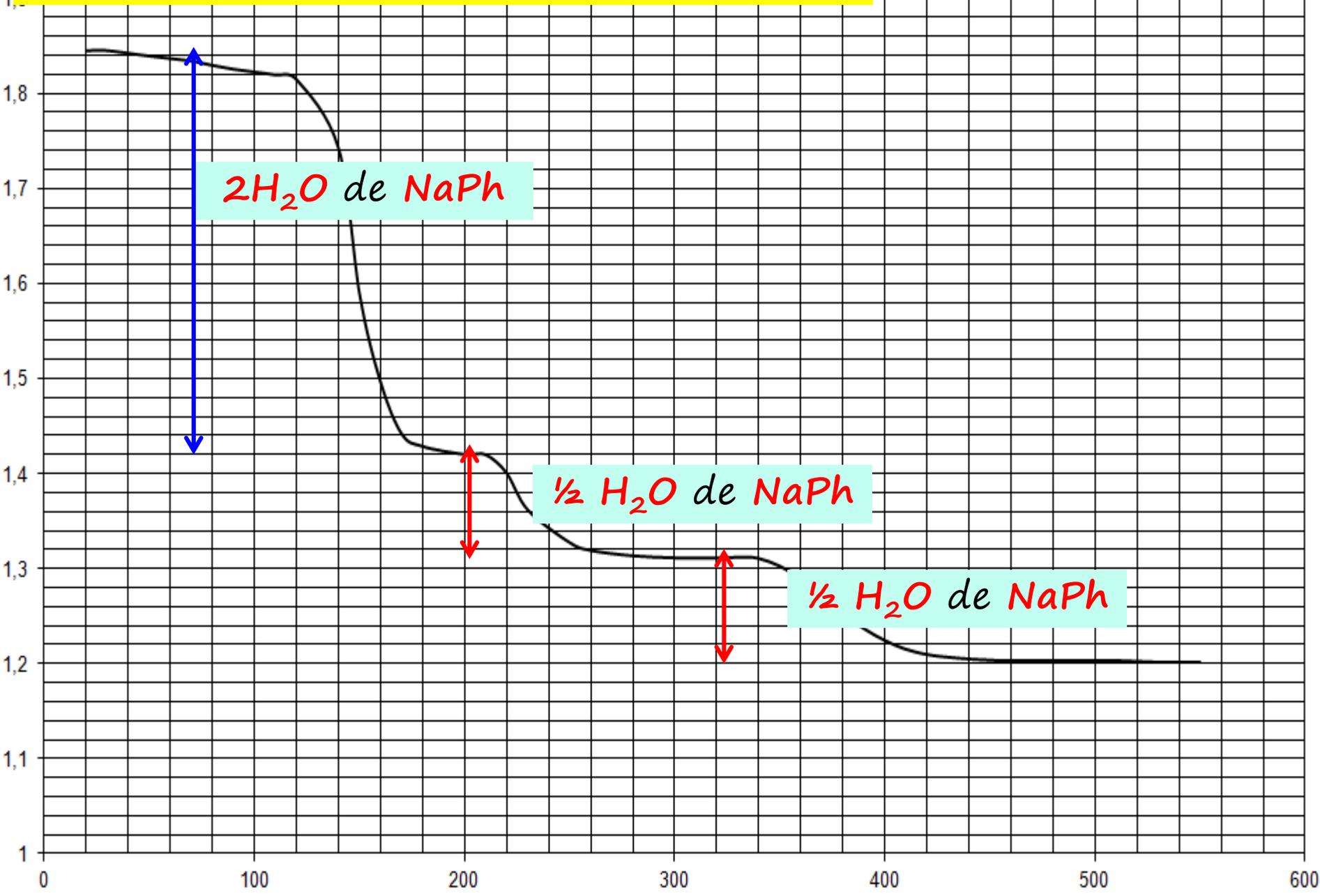
$$2 \text{ moles NaPh} + 3/2 \text{ moles CePh} \\ \rightarrow M = 2 \times 156 + 3/2 \times 584,24 = 1188,36 \text{ g}$$

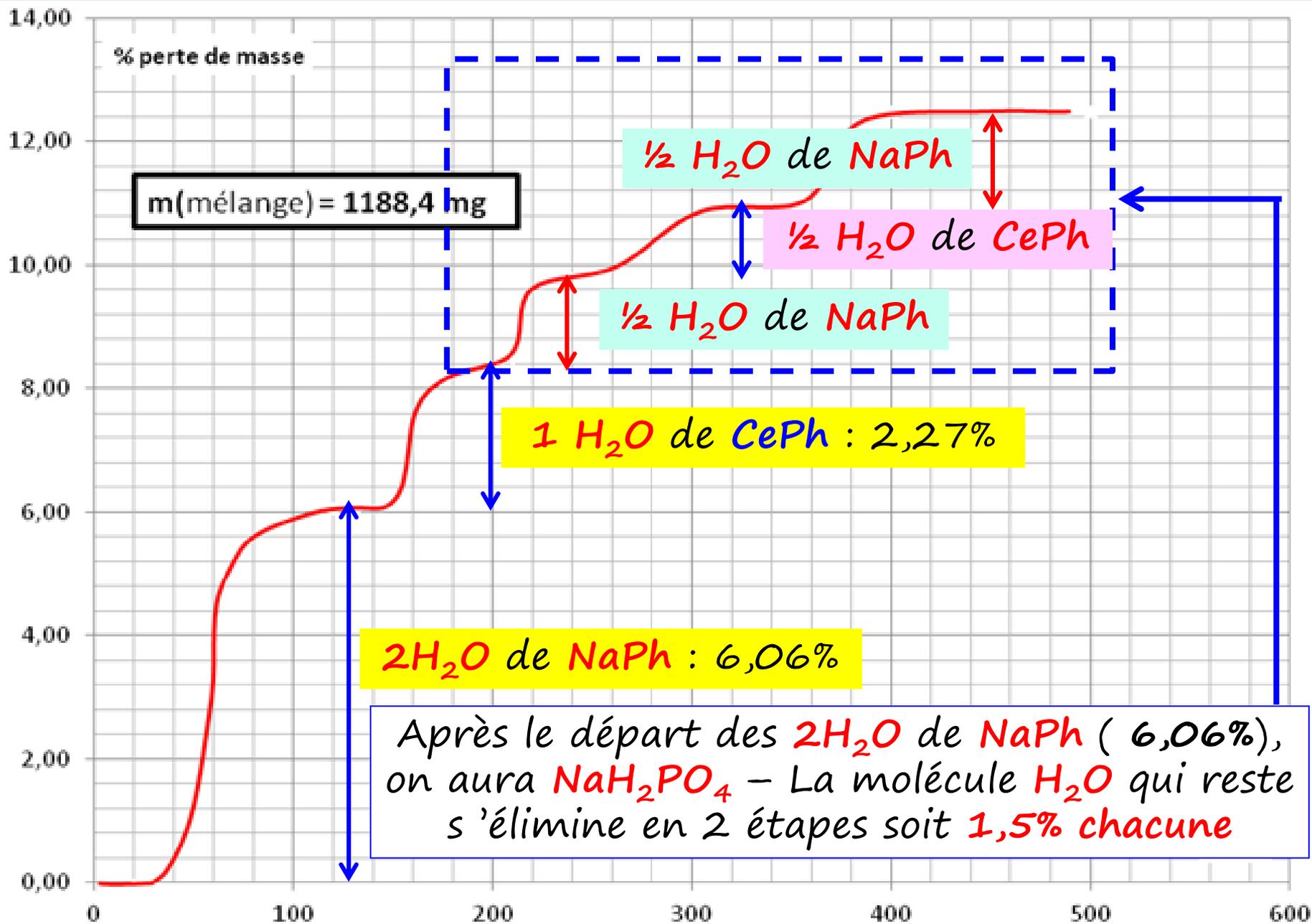
$$\text{Donc \%perte de } 2\text{H}_2\text{O} \text{ de NaPh: } 2 \times 36 \times 100 / 1188,36 \\ = 6,06 \%$$

$$\text{Donc \%perte de } 1\text{H}_2\text{O} \text{ de CePh: } 1,5 \times 18 \times 100 / 1188,36 \\ = 2,27 \%$$



Or d'après la courbe de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

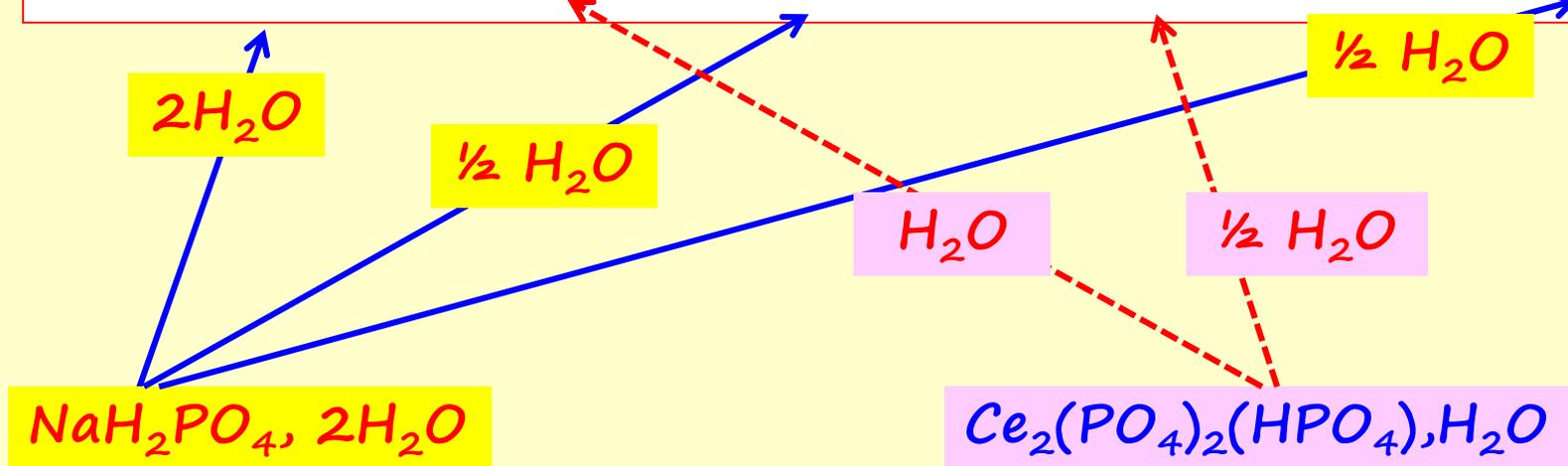




5°)

ATG : 5 pertes de masse enregistrées

6%, 2,23%, 1,65%, 1,12%, 1,53%

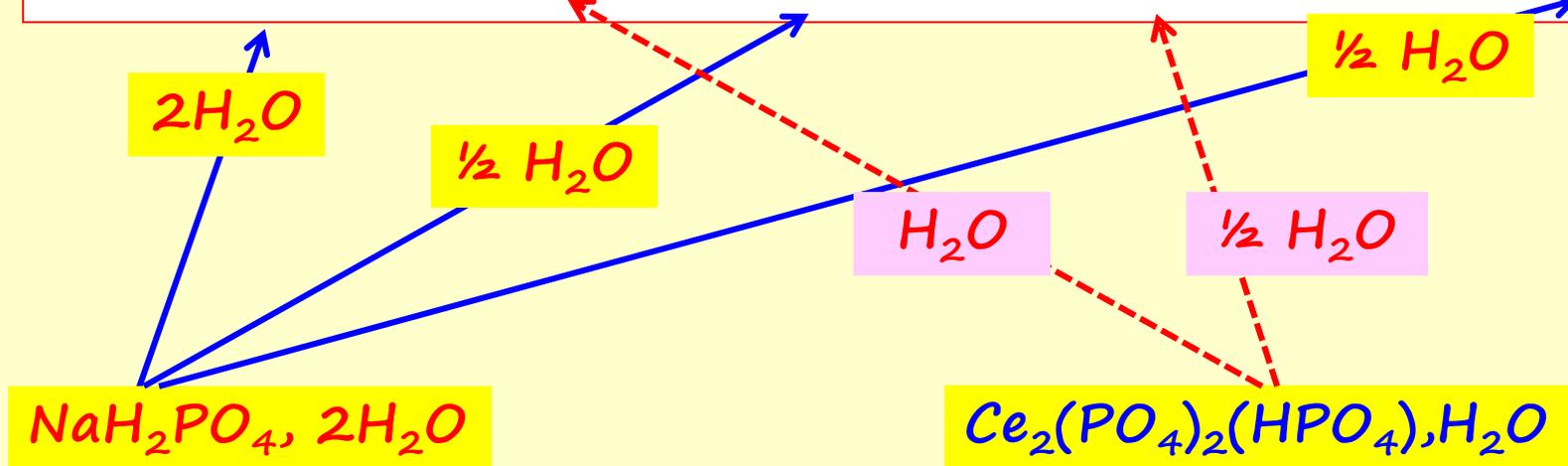


40° - 120°C



ATG : 5 pertes de masse enregistrées

6%, 2,23%, 1,65%, 1,12%, 1,53%



40° - 120°C



140° - 190°C





40° - 120°C



140° - 190°C



200° - 220°C



240° - 300°C



350° - 400°C

