

TP IV. Analyses thermiques

Partie 1. Analyse Thermogravimétrique ATG

1. Généralités :

De façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée (généralement linéaire) de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée.

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée. L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Les techniques complémentaires les plus souvent utilisées sont : – la calorimétrie (DSC) ; – l'analyse thermique différentielle (ATD) La thermogravimétrie peut donc être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. L'évaporation, la sublimation, l'oxydation font partie des transformations qui seront détectées par la thermogravimétrie. Les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse (comme une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectée par la TG et il faudra se tourner vers des méthodes d'analyse complémentaires (ATD ou DSC pour ne citer que les plus courantes).

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (de façon courante DSC Differential Scanning Calorimetry) se rapportent à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur.

2. Principe ATG :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la perte ou le gain de masse d'un échantillon de matériau en fonction du temps ou de la température de chauffe (de 20°C à 1150°C et à différentes vitesses de chauffe) sous atmosphère contrôlée.

3. Manipulation:

Etude du CaCO_3 (carbonate de calcium) Peser une quantité de 10 mg de CaCO_3 et mettre l'échantillon dans un creuset en alumine.

A 20°C/min effectuer la suite des manipulations suivantes :

- Chauffe de 25 à 1000°C
- Refroidissement

Types de questions :

1) à quoi sert l'étude de la décomposition de CaCO_3 ?

2) Interpréter le thermogramme de décomposition ? Exprimer la perte de masse totale en termes du pourcentage de CaCO_3 de votre échantillon.

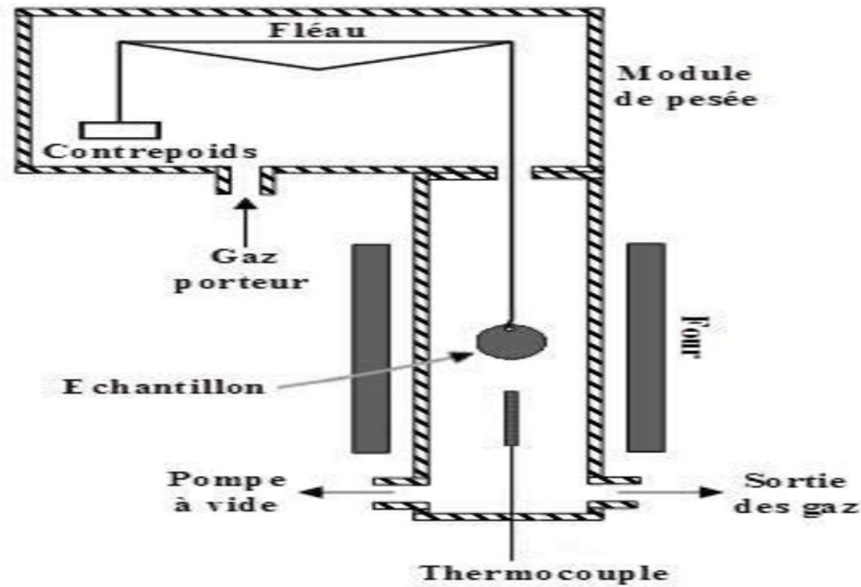


Fig.1. Schéma de principe du fonctionnement de l'ATG.

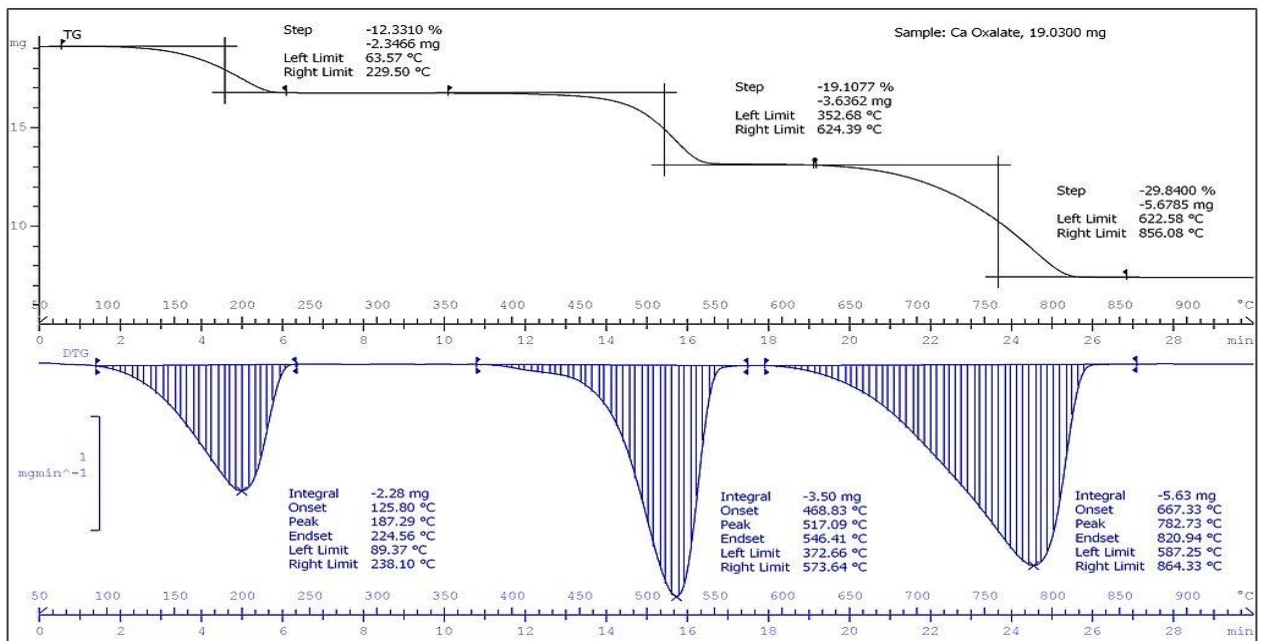


Fig.2. Type de thermogramme ATG

Partie 2. Analyse Différentielle à Balayage DSC

1. Généralités :

Les domaines d'application de la DSC sont donc très variés : mesure de la pureté d'un produit, mesure de la capacité thermique, étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc), étude du polymorphisme, étude des diagrammes de phases binaires et ternaires de produits

minéraux et organiques, étude de la stabilité thermique des composés organiques, étude des réactions d'oxydation, de réduction, de réticulation...

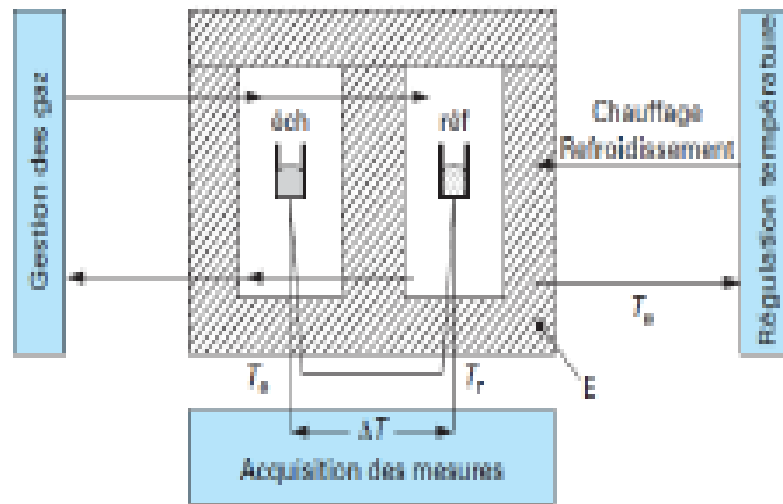


Fig.2. Schéma de principe du fonctionnement de la DSC

2. Manipulation

Peser une quantité de 10 mg d'un polymère et mettre l'échantillon dans un creuset en alumine. A 20°C/min effectuer la suite des manipulations suivantes : - Chauffe de 30 à 100°C puis maintenir à 100°C pendant 5 minutes - Refroidissement rapide à 30°C - Chauffe de 30 à 280°C (HOLD) - Refroidissement contrôlé à 30°C à 10°C/min - Deuxième chauffe de 30°C à 280°C – Refroidissement

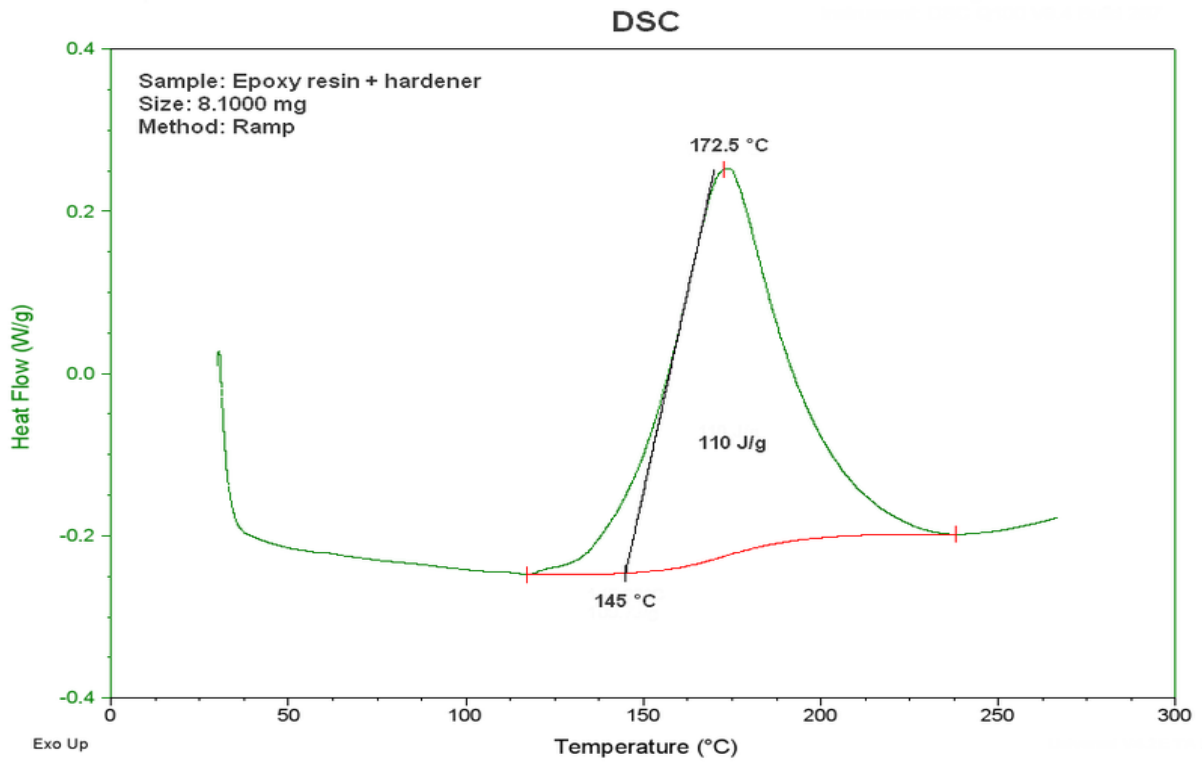
Types de questions :

- 1) Tracer les différentes transitions citer dans le polycopié
- 2) Commentez les différentes étapes.
 - 2) Comparez les valeurs des températures (T_g , T_c et T_f) avec les données de la littérature
- 3) Déterminer la chaleur de réaction ΔH .

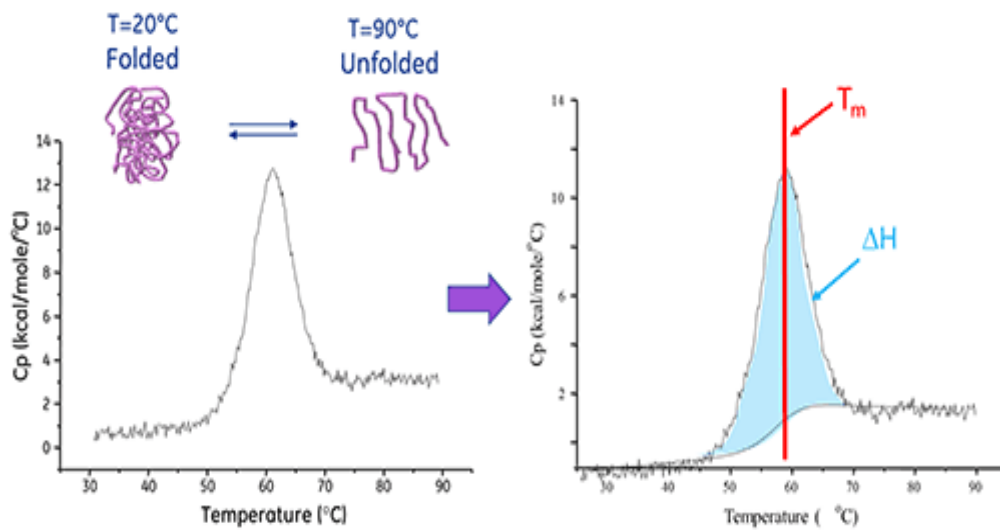
T_g : température de transition vitreuse (T_g) ; T_c : température de cristallisation et T_f : température de fusion.

transition vitreuse (T_v ou T_g) qui est une transition cinétique résultant du changement de la dynamique moléculaire entre l'état vitreux (mouvement moléculaire localisé) et l'état liquide (mouvement de grande amplitude) dans les substances qui ne peuvent pas ou peu cristalliser.

Autre types de questions : La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) est une technique utilisée pour caractériser la stabilité d'une protéine ou d'une autre biomolécule directement sous sa forme native. Cette caractérisation exploite la mesure de la variation de chaleur associée à la dénaturation thermique de la molécule lorsque celle-ci est chauffée à vitesse constante (**Courbe 2**)



Courbe 1



Courbe 2