

Analyses thermiques

Introduction

- L'analyse thermique : Effet de la température sur la matière (composition, structure, propriétés,...).

تعتمد هذه الطرق على التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية التي تطرأ على المادة نتيجة التغير في درجة الحرارة .
واهم هذه التغيرات
تغير في الكتلة
انطلاق أو امتصاص للطاقة.

Tableau récapitulatif

Propriété mesurée	Technique utilisée
Masse (Δm)	ATG (TGA) Analyse Thermo Gravimétrique Déshydratation, décomposition, pyrolyse, désorption, oxydation, adsorption, réaction, cinétique, ...
Chaleur (ΔH)	ATD (DTA) Analyse Thermique Différentielle et DSC Calorimétrie Différentielle à Balayage: Fusion, cristallisation, transition de phases, transition vitreuse, décomposition, oxydation, combustion,, adsorption, désorption, catalyse, chaleur spécifique, cinétique, ...

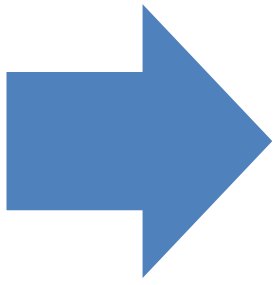
Objectif

- Ces techniques sont utilisées pour:
 - Contrôle de la pureté d'un composé, sa composition, sa stabilité, taux d'humidité, son polymorphisme, constantes thermochimiques...
 - Analyse des produits chimiques, pharmaceutiques, plastiques, sols, textiles, céramiques, verres, métaux et alliages...etc.

- Cinétique et thermodynamique de la transformation des solides en fonction de la température et de l'atmosphère utilisée (réductrice, oxydante, neutre).
- Mécanisme de sublimation, de formation d'un oxyde, d'une solution solide, d'un alliage (diagramme de phases).

Analyse thermogravimétrique (TGA)

التحليل الوزني الحراري



- Méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation de la masse peut être une perte ou un gain.

تعتمد هذه الطريقة على قياس مقدار النقص أو الزيادة في وزن المادة نتيجة التسخين

Principe

- On suit la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

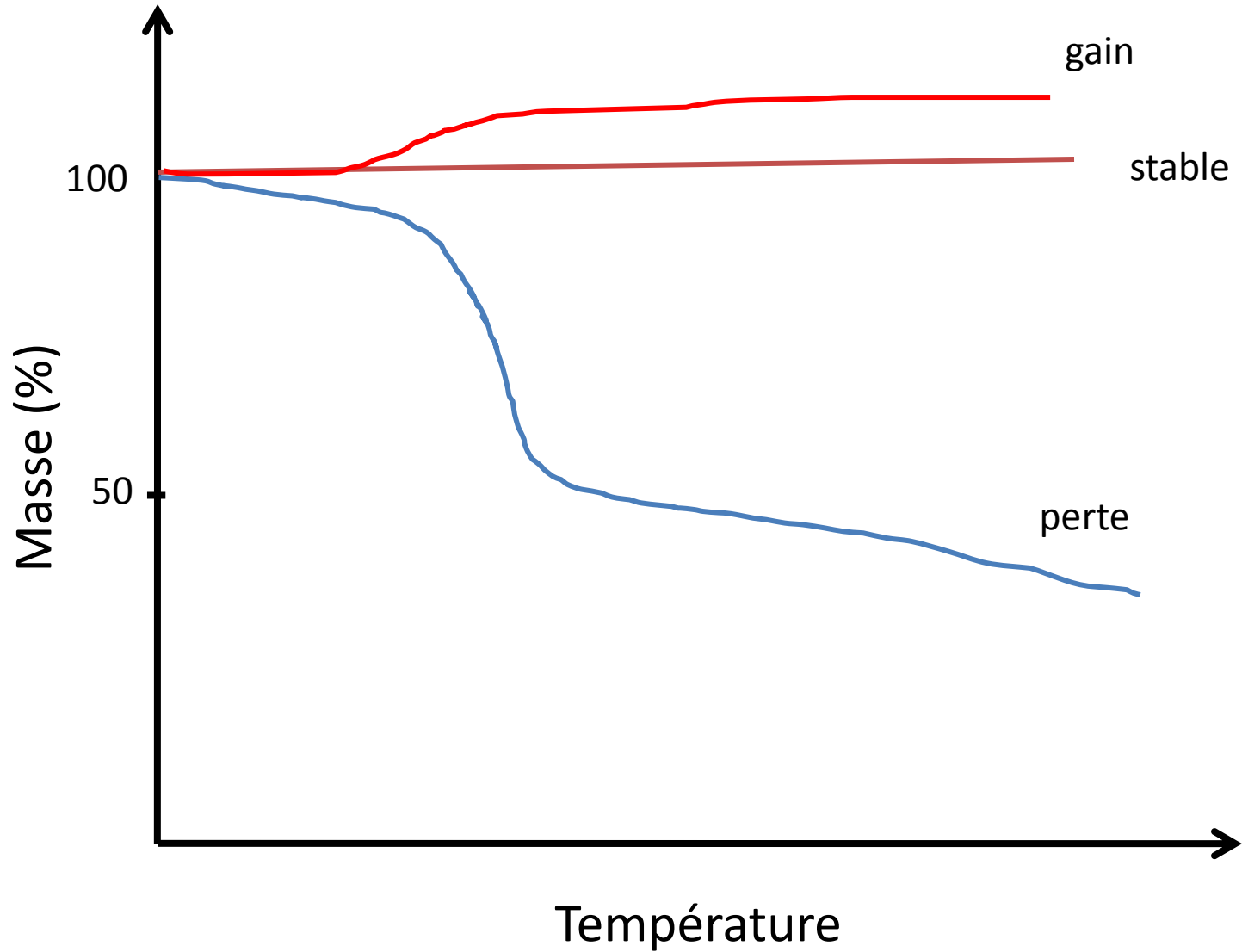
- نقوم بتتبع التغير في كتلة العينة بدلالة درجة الحرارة أو الزمن والمنحنى الناتج يسمى (Thermogramme)

Graphique

- x: Température imposée
- y: Masse ou % de masse

- % de masse est préférable: possibilité de comparaison des résultats de différentes expériences (perte ou gain normalisée)

Thermogramme



Effets observés:

❖ Diminution de la masse:

- ✓ Désorption
- ✓ Evaporation
- ✓ Décomposition
- ✓ Sublimation

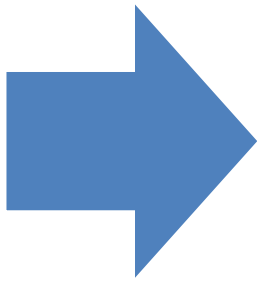
❖ Augmentation de la masse suite:

- ✓ Oxydation et absorption

Analyse thermique différentielle

ATD

التحليل التفاضلي الحراري



- Méthode permettant de déterminer les températures et les quantités de chaleur échangées (dégagées ou absorbées) correspondant aux modifications du matériau en fonction de la température.

- في هذه الطريقة تقارن درجة حرارة العينة بدرجة حرارة مادة قياسية خاملة حرارياً مثل الألومينا ويسجل الفرق في درجة الحرارة.

$$\Delta T = T_{ech} - T_{ref}$$

Principe

- La différence de températures entre l'échantillon à étudier et un composé de référence (**thermiquement inerte**) est mesurée en fonction de la température lorsque les deux composés sont soumis à la même variation de celle-ci.

$$\Delta T = T_{ech} - T_{ref}$$

DTA: Phenomena causing changes in heat/temperature

Physical

Adsorption (exothermic)

Desorption (endothermic)

A change in crystal structure
(endo – or exothermic)

Crystallization (exothermic)

Melting (endothermic)

Vaporization (endothermic)

Sublimation (endothermic)

Chemical

Oxidation (exothermic)

Reduction (endothermic)

Break down reactions
(endo – or exothermic)

Chemisorption (exothermic)

Solid state reactions
(endo – or exothermic)

Crystallization	exothermic
Melting	endothermic

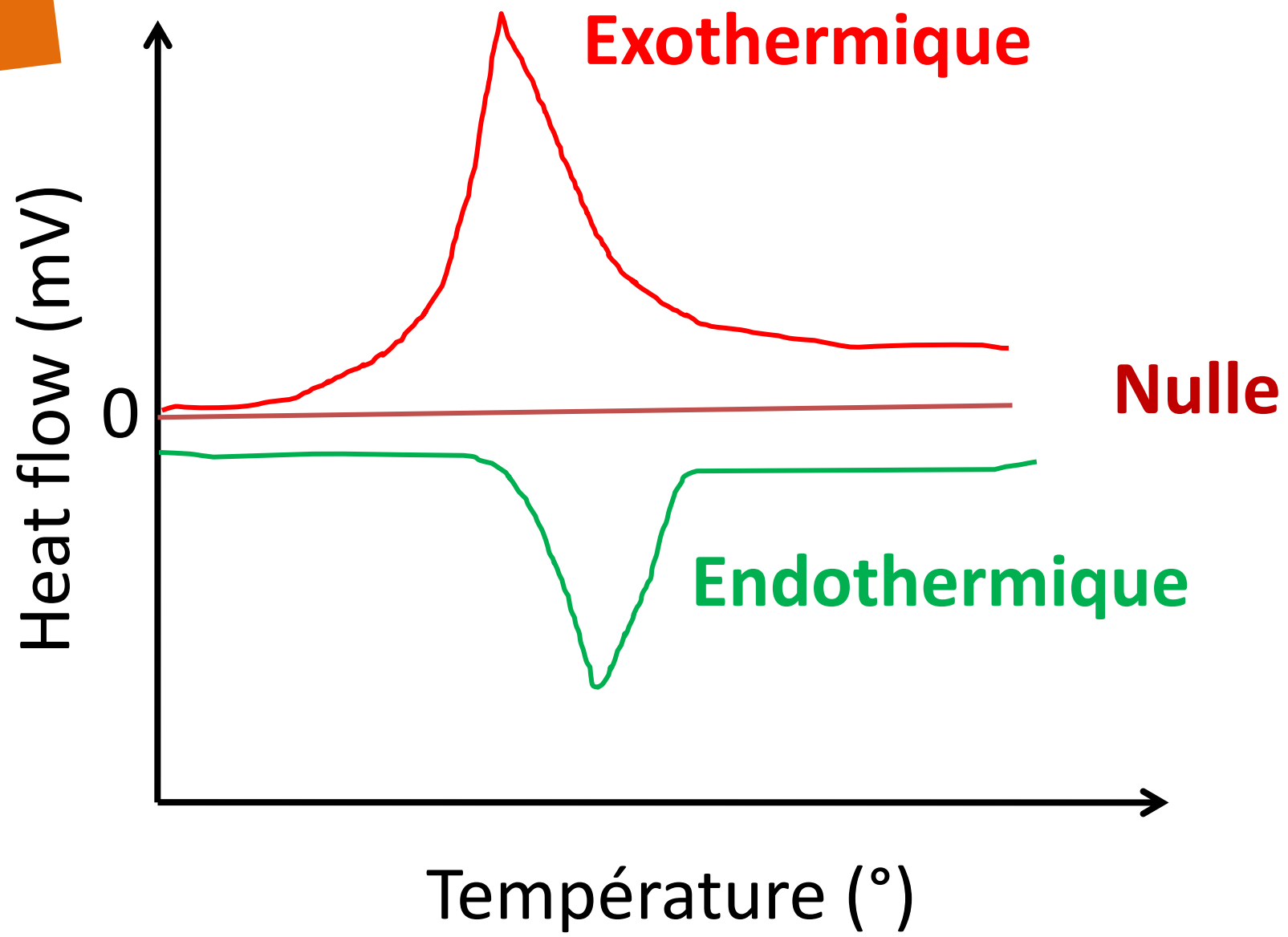
Peak orientation $\uparrow\downarrow$ in DTA thermogram depends on Instrument manufacturer

Remarques

- ATD renseigne sur les effets thermiques sur l'échantillon:
 - ✓ En l'absence de transformation, l'écart reste faible (ligne de base).
 - ✓ Si transformation, la température de l'échantillon s'écarte de la référence.

ΔT : *negative* \Rightarrow *endothermique*

ΔT : *positive* \Rightarrow *exothermique*



Effets observés

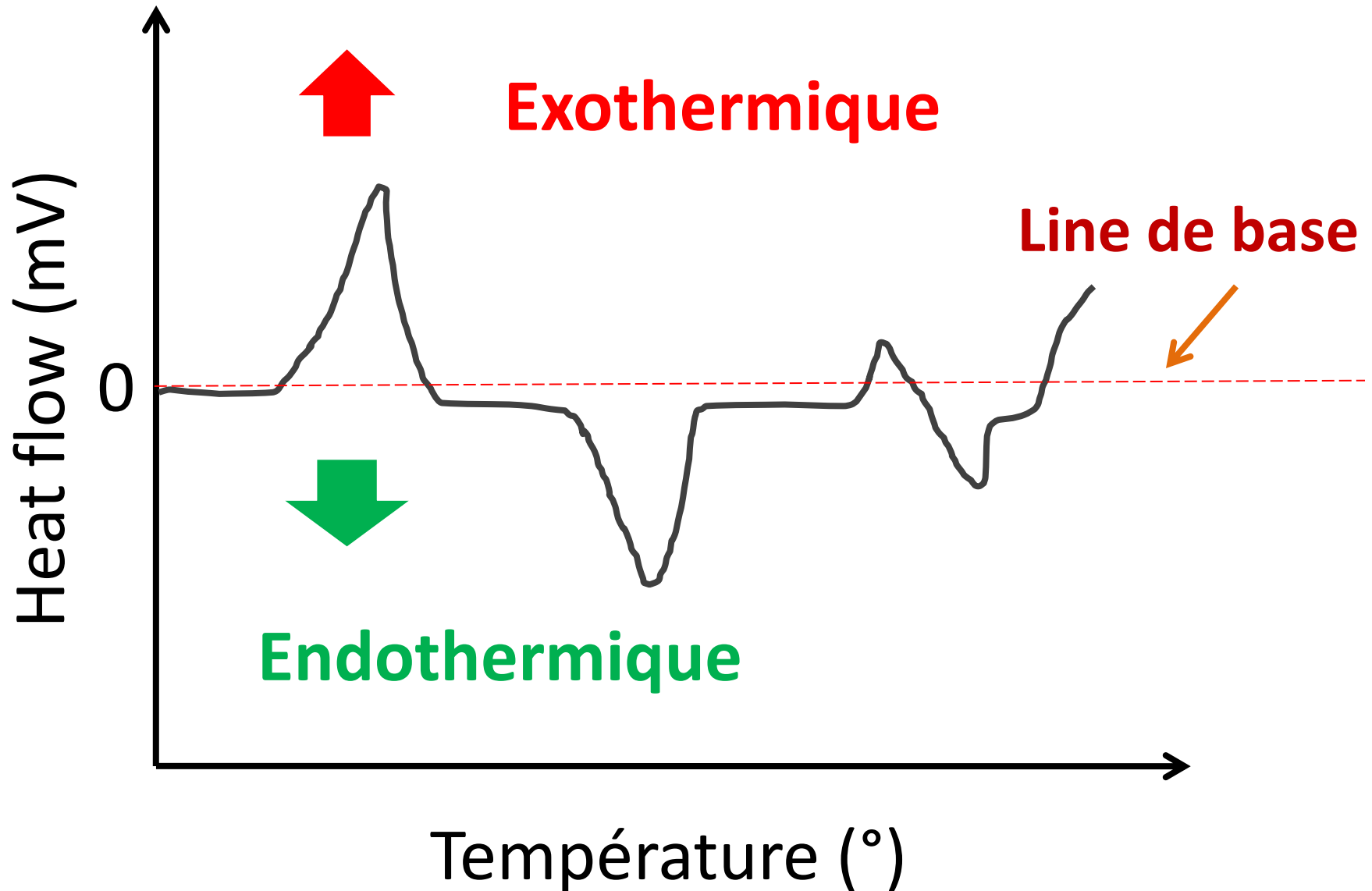
Diminution de la différence:

- ✓ fusion,
- ✓ déshydratation,
- ✓ transition vitreuse,
- ✓ pyrolyse

Augmentation de la différence:

- ✓ Cristallisation,
- ✓ Oxydation,
- ✓ Polymérisation,
- ✓ Fermentation,
- ✓ Décomposition

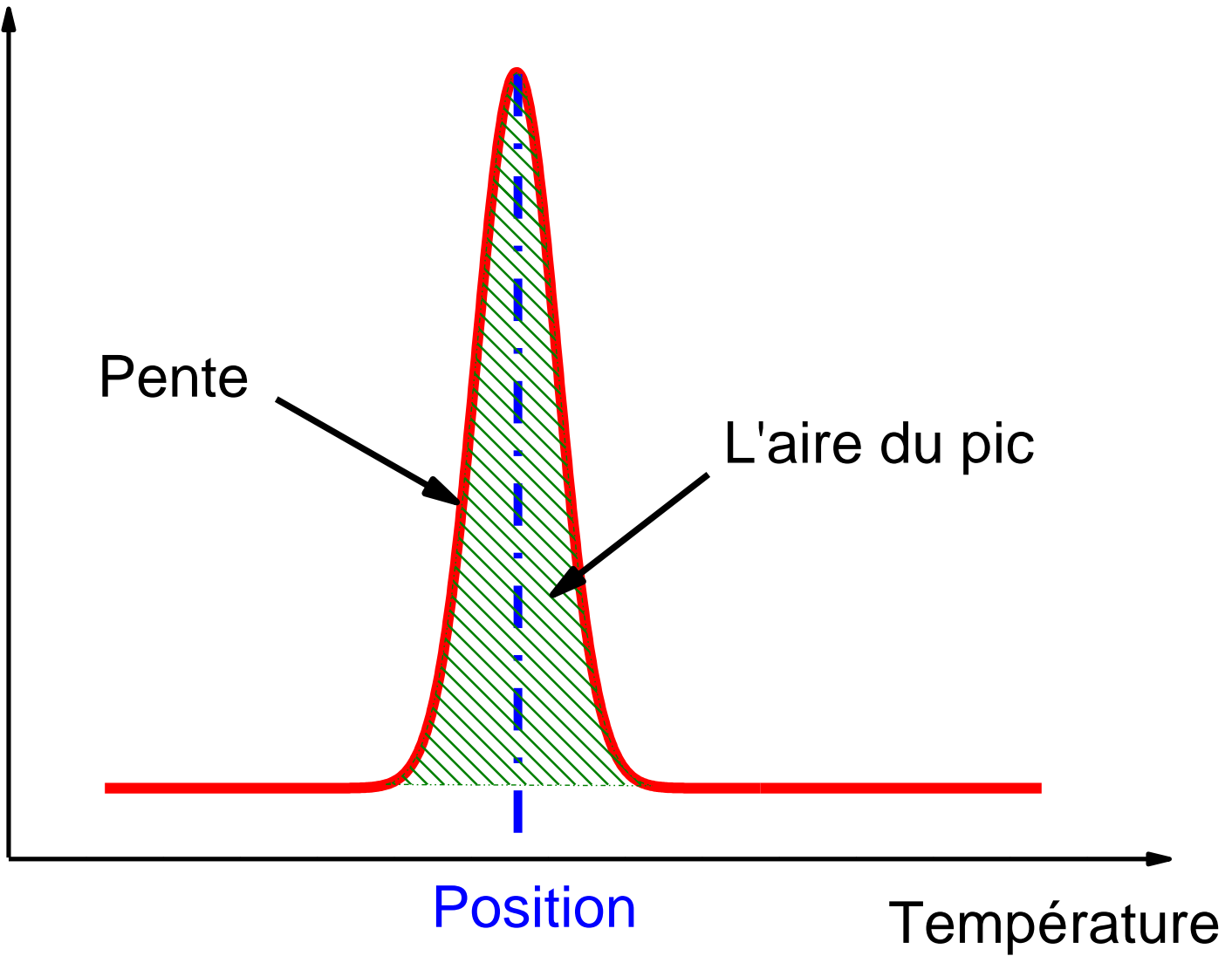
Thermogramme ATD (typique)



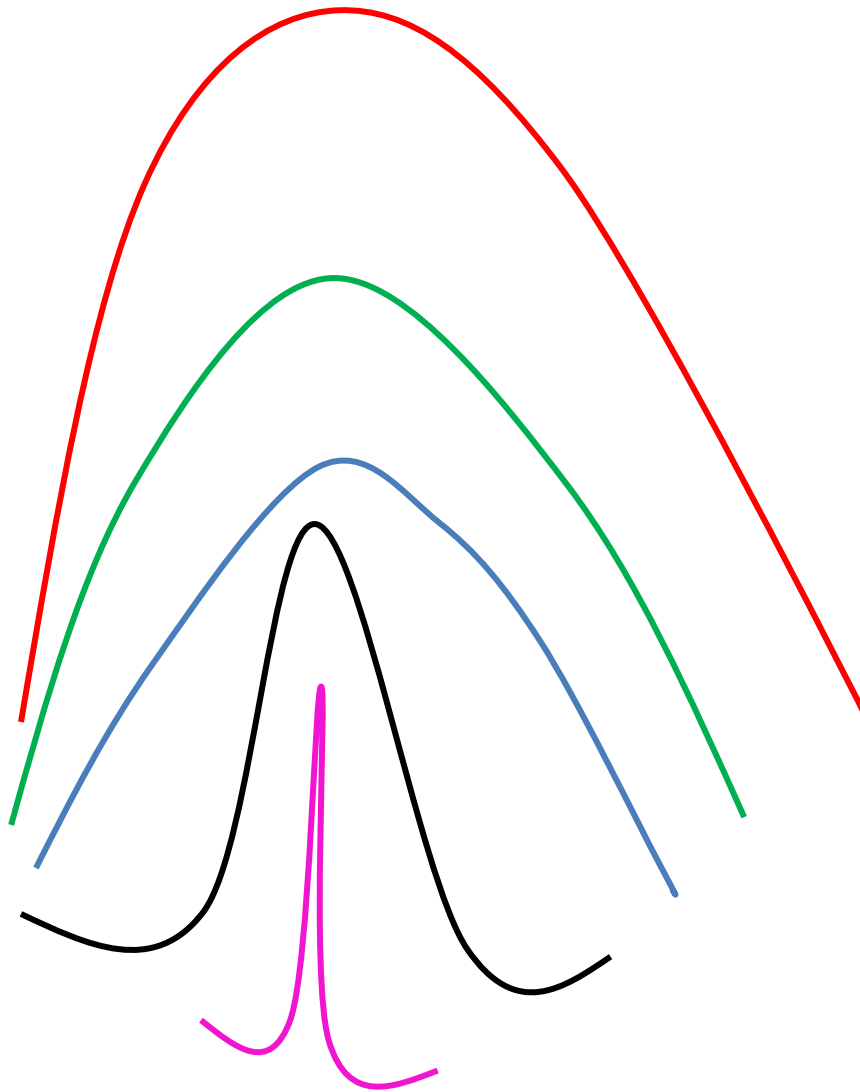
- L'étude d'un thermogramme permet d'obtenir 3 types d'informations:
 - ✓ La température à laquelle la transformation ou la réaction se produit
 - ✓ La chaleur de transformation
 - ✓ La vitesse de transformation

Ces informations peuvent être déduites à partir de:

- La position
- La hauteur de l'aire d'un pic
- La pente



profiles



Expérimental

- Ensemble monté dans un bloc-chauffant à température programmée.

Différence de température

Référence

Echantillon

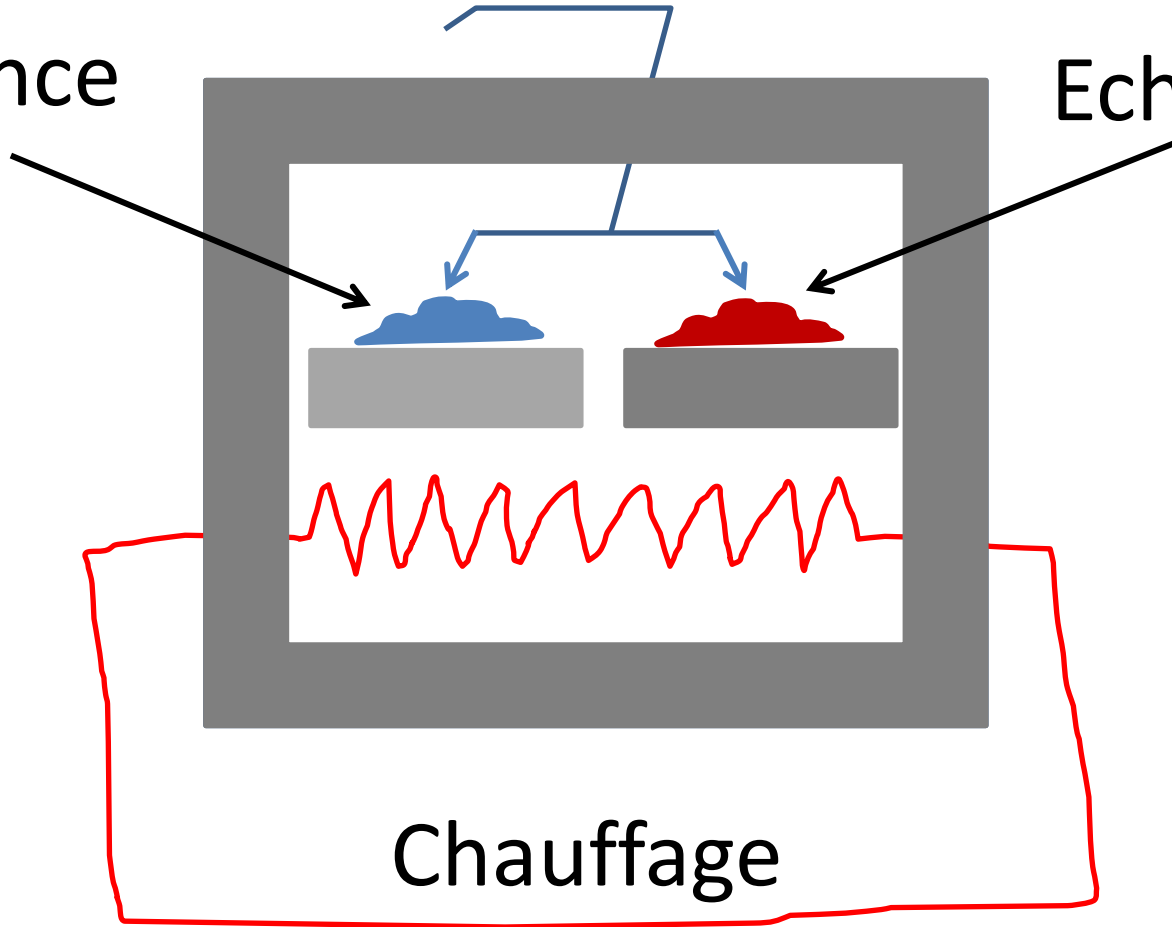
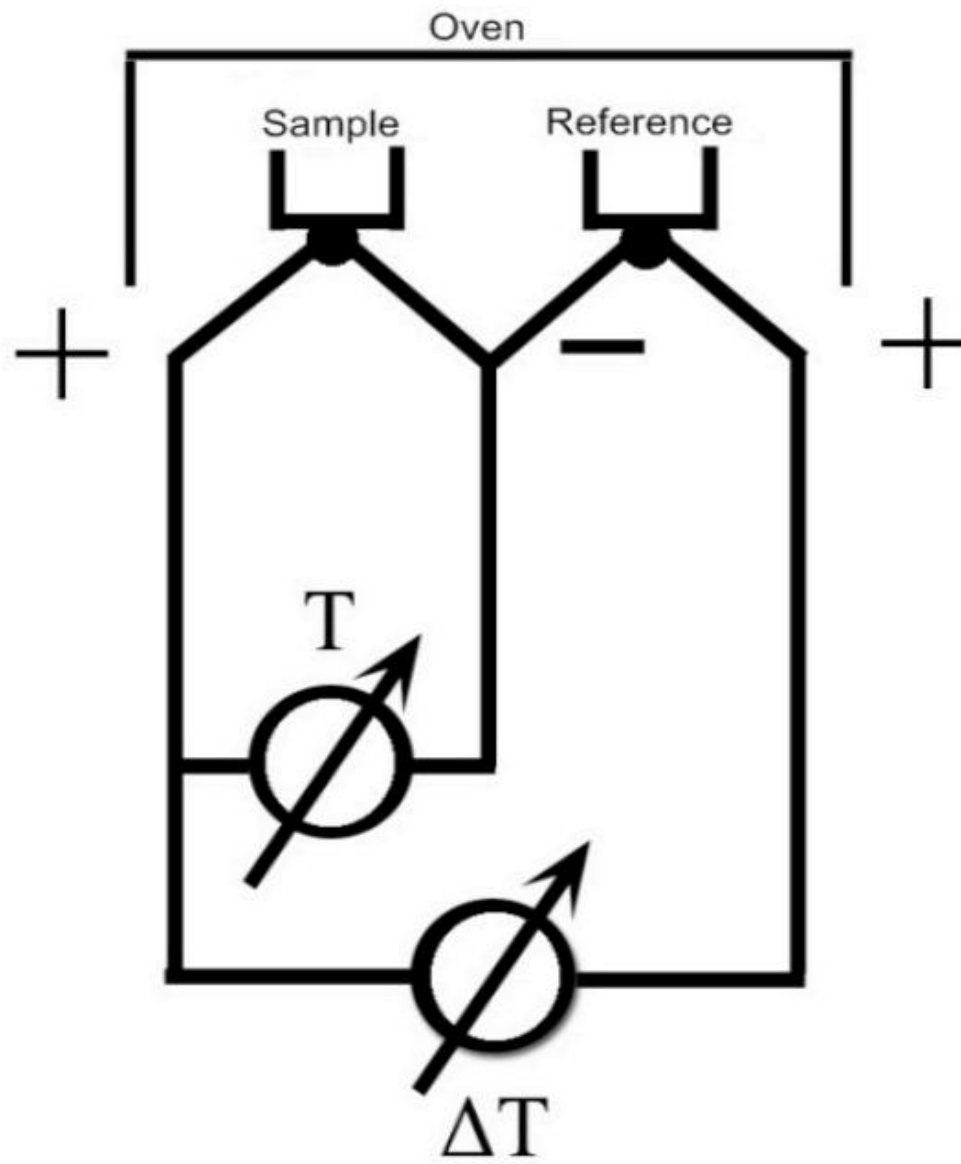
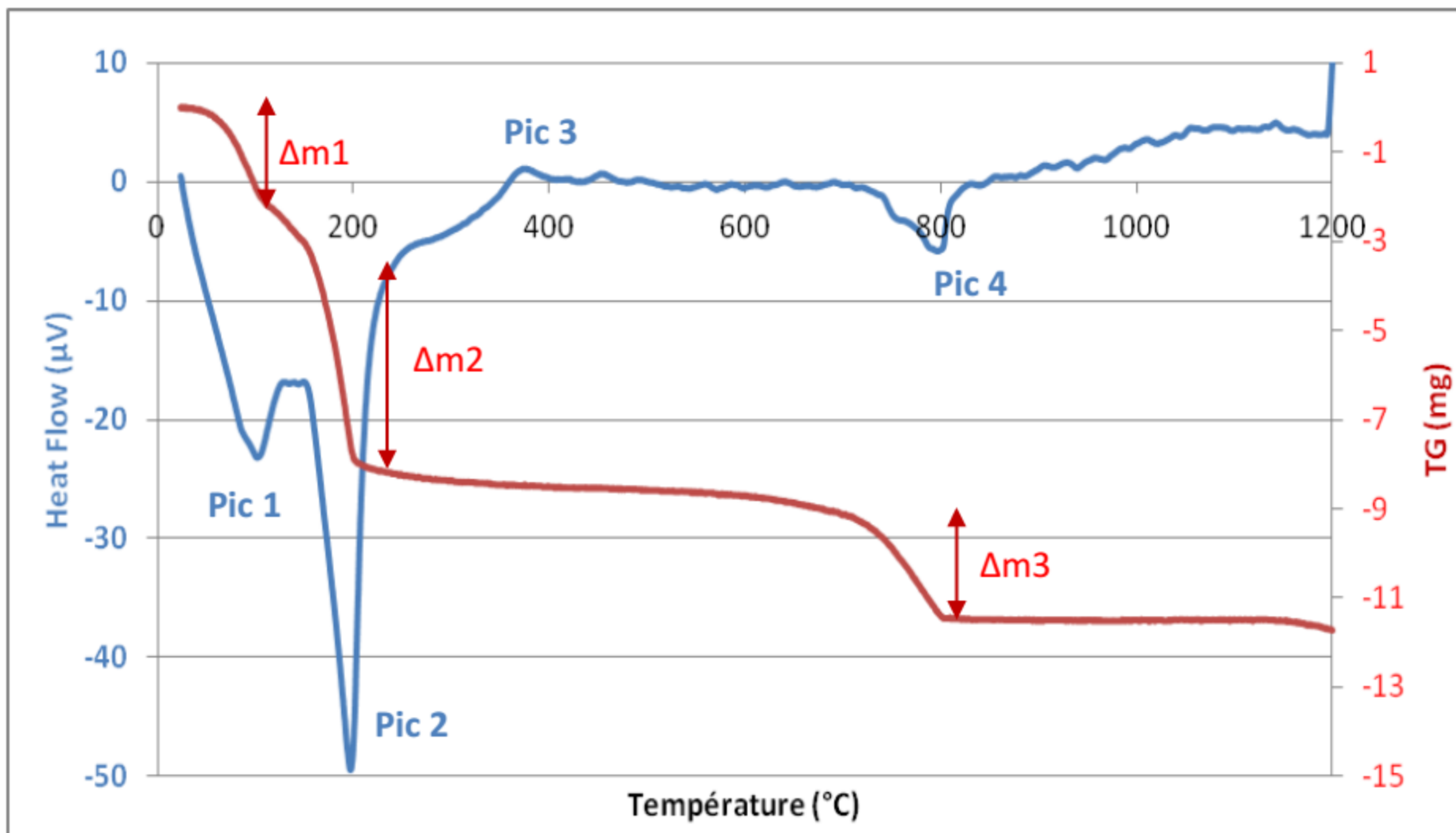


Schéma de principe ADT



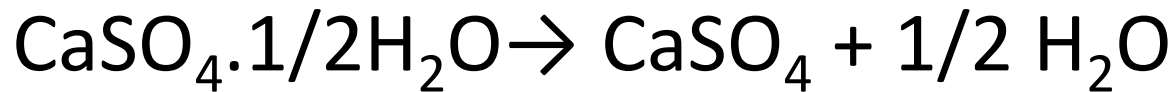
Exemple (plâtre industriel)



- à 150°C un premier pic endothermique qui est associé à une perte de masse (Δm_1). Ce phénomène correspond au départ de 3/2 moles d'eau du dihydrate résiduel dans le sulfate de calcium semihydraté.



- A 180 °C, second pic endothermique associé à une perte de masse Δm_2 , ce phénomène correspond au départ de 1/2 mole d'eau.




- A 380 °C, on observe un pic exothermique qui n'est pas associé à une perte de masse. Ce pic correspond au changement structural qui d'après la littérature correspond à la transformation de l'anhydrite III de structure hexagonale en anhydrite II de structure orthorhombique.

- A 780 °C, on observe un pic endothermique associé à une perte de masse Δm cette dernière montre la décomposition du carbonate de calcium CaCO_3 .



Calorimètre Différentiel à Balayage (DSC)

- 
- Méthode permettant de déterminer les flux de chaleur échangées (dégagées ou absorbées) par un matériau en fonction de la température (données thermodynamiques précises).

Principe

La DSC mesure la difference de flux de chaleur entre l'échantillon et un référence en fonction de la temperature.

$$\frac{dH}{dt} = DSC$$

Heat flow signal

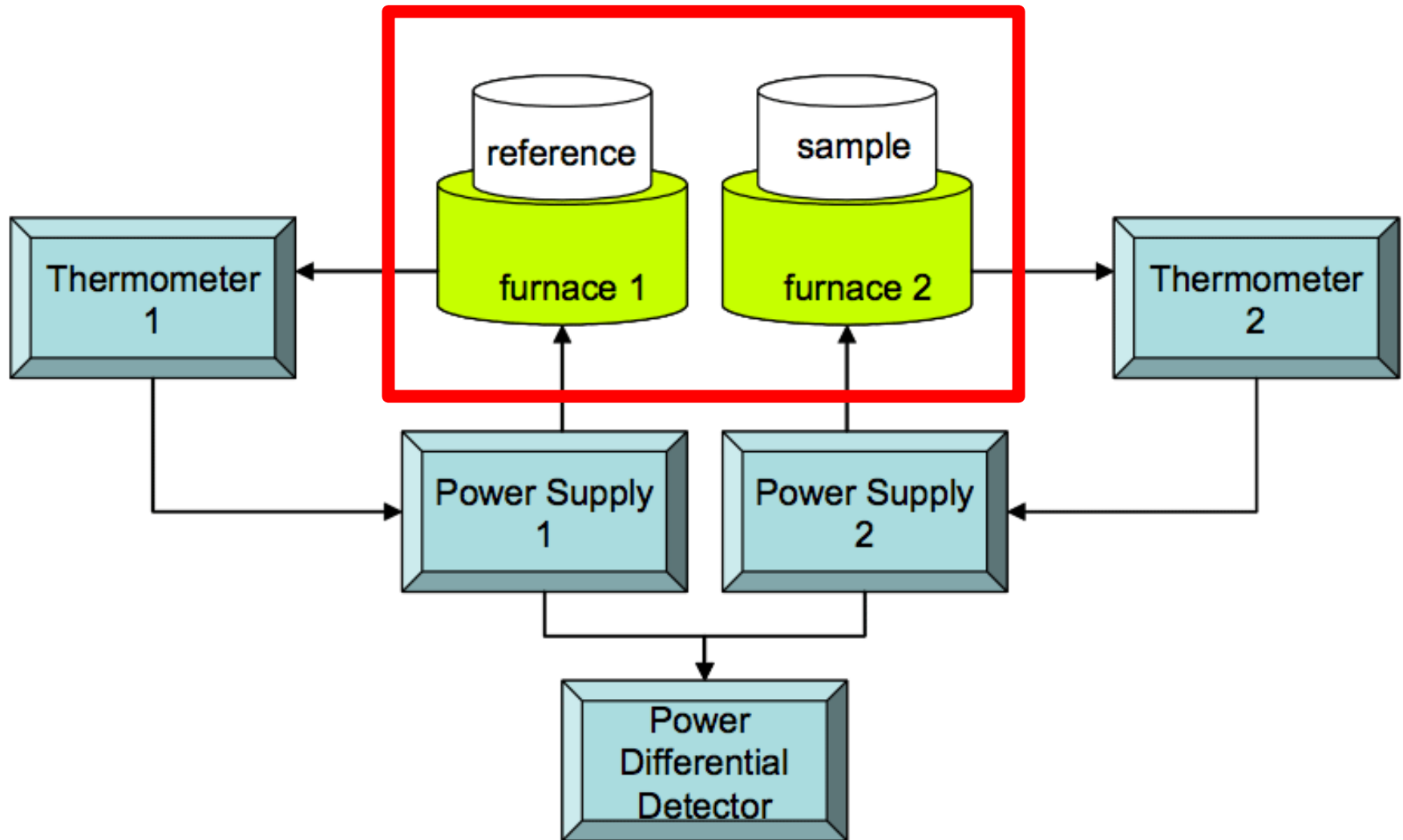
Types DSC

- Il existe 2 types:
 1. DSC à compensation de puissance « power-compensated DSC »: maintient l'alimentation constante ;
 2. DSC à flux de chaleur « heat-flux DSC »: maintient le flux de chaleur constant.

DSC à compensation de puissance

- L'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents mais dans la même enceinte calorifique.
- La température est maintenue toujours égale dans les deux fours, et varie de manière linéaire.
- Les différences des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence sont mesurées. Lorsqu'une transition se produit, l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. Un générateur de puissance fournit plus ou moins d'énergie par rapport à la référence. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.

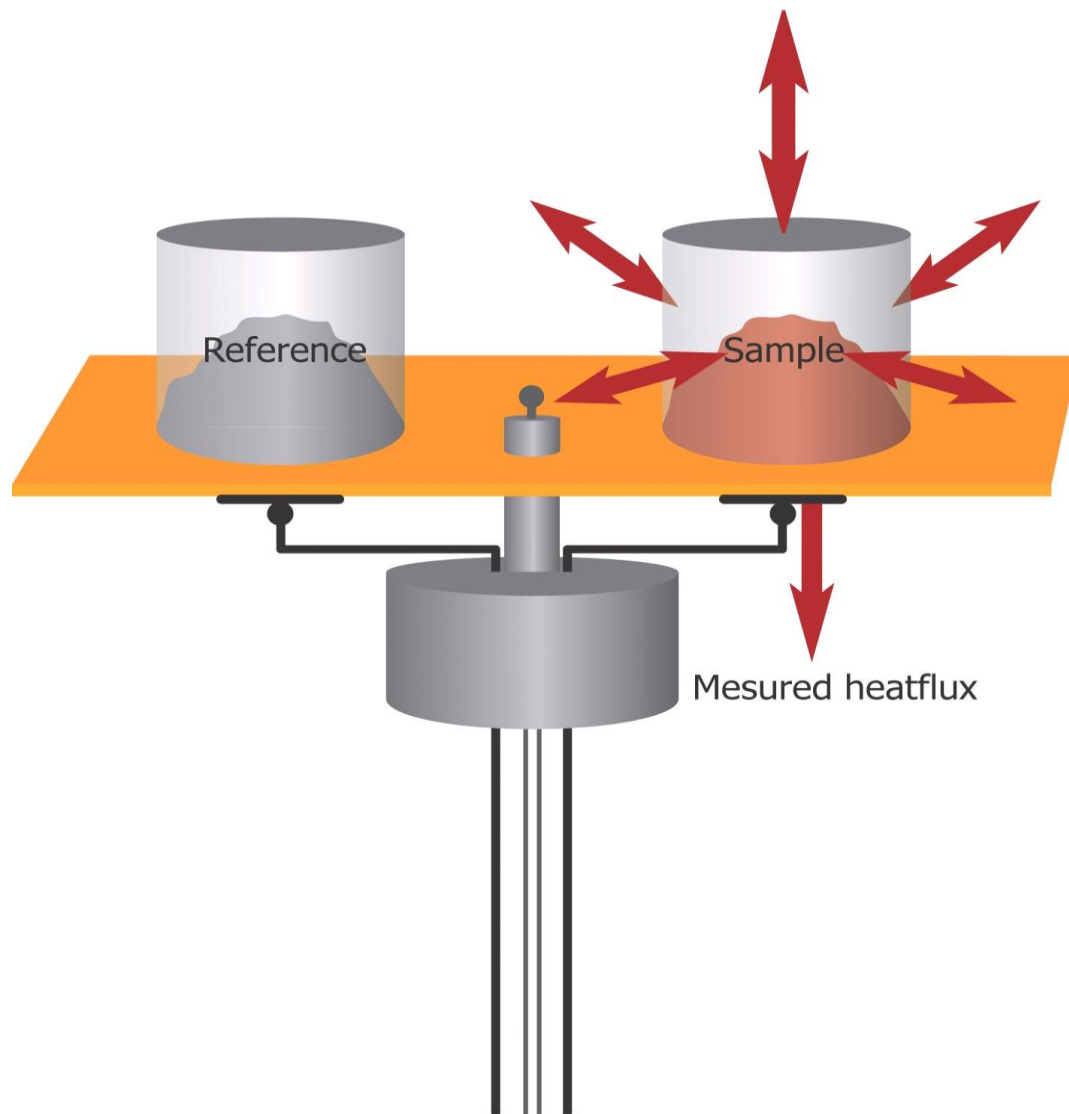
Power-compensated DSC



DSC à flux de chaleur

- L'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique.
- Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température.
- La température de chauffe, fournie par une résistance électrique, varie linéairement.

Heat-flux DSC



Echantillonnage

- $T < 500 \text{ } ^\circ \text{C}$: généralement contenu dans des récipients d'échantillonnage en aluminium pouvant être scellés par sertissage.

- * $T > 500 \text{ } ^\circ \text{C}$: utiliser des recipients en quartz, en alumine (Al_2O_3), ou en graphite
- * Le matériau de référence dans la plupart des applications DSC est simplement un récipient vide.
- * La purge de gaz dans le porte-échantillon DSC est possible, par ex. N_2 , O_2 , etc.
- * La masse de (échantillon + récipient + couvercle) doit être enregistrée avant et après une analyse afin de pouvoir en déduire des informations supplémentaires sur les processus

Thermogramme DSC (typique)

