

CALORIMETRIE

-

INTRODUCTION AUX METHODES D'ANALYSE THERMIQUE

Plan:

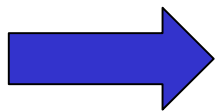
- 1. La calorimétrie « standard » (rappel?)
- 2. Principe Général des méthodes d'analyse thermique
- 3. Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD ou DSC)
- 4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

2. Principe des méthodes d'analyse thermique

L'analyse thermique désigne toute technique de mesures où le **changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée**

Dans la pratique, on peut distinguer :

- les cas où est enregistrée une grandeur suite à une évolution imposée de la température au cours du temps (échelons, rampes, sinusoïdes, et c..)
- les cas où une température constante est imposée



Effets de la température sur la matière

2. Principe des méthodes d'analyse thermique

Par exemple ...

Propriété mesurée

Technique

Chaleur

Analyse calorimétrique Différentielle
à Balayage (DSC)

Différence de Température

Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Masse

Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Dimension

Analyse Thermomécanique (ATM)

CALORIMETRIE

-

INTRODUCTION AUX METHODES D'ANALYSE THERMIQUE

Plan:

- 1. La calorimétrie « standard » (rappel?)
- 2. Principe Général des méthodes d'analyse thermique
- 3. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)
- 4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

3. Analyse Calorimétrique Différentielle Differential Scan Calorimery (DSC)

3.1 Qu'est ce que la DSC ?

Qu'est ce que l'ATD ?

3.2 Comment ça marche ?

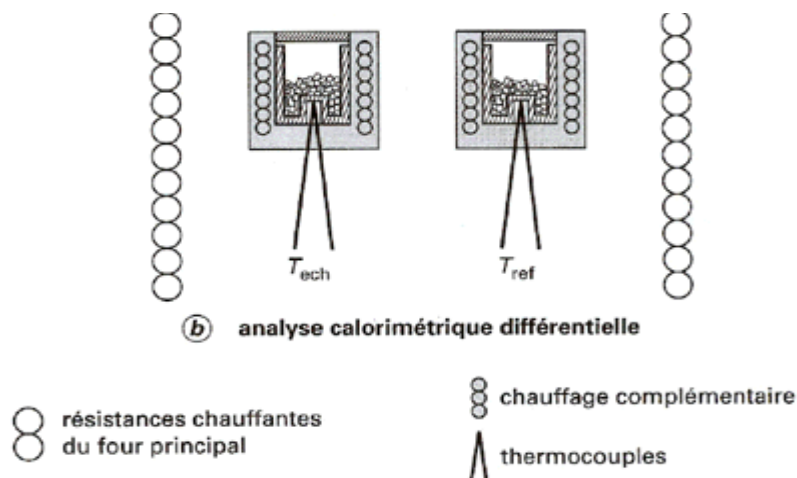
3.3 A quoi ça sert ?

Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

3.1 Qu'est ce que c'est ?

Définition DSC

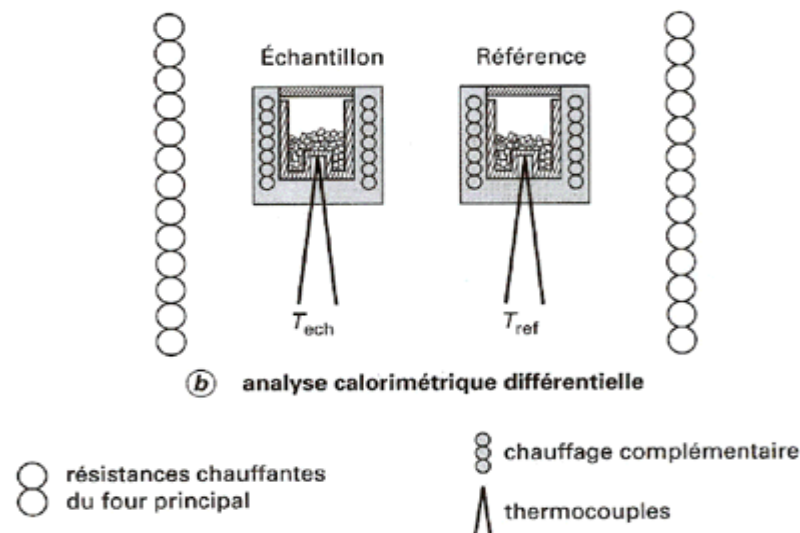
- Technique de mesure pour identifier le flux de chaleur associé à des phénomènes sur l'échantillon étudié par comparaison avec une référence (inerte) alors qu'un profil de température est imposé.
- → mesure du phénomène thermique « propre » à l'échantillon



Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Principe DSC

- On impose le même profil de température (le plus souvent linéaire) à l'échantillon et à la référence.
- On mesure le flux thermique pour maintenir les deux températures identiques. Ce flux est la compensation des effets thermiques des phénomènes sur l'échantillon étudié.



Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Définition ATD (ancêtre de la DSC)

- L'ATD (Analyse Thermique Différentielle) est une technique antérieure à la DSC qui permet de mesurer la différence de température entre une référence (inerte) et l'échantillon étudié alors qu'un profil de température est imposé.

- ➔ **mesure du phénomène thermique « propre » à l'échantillon**

mesure de $\Delta T = T_{\text{réf}} - T_{\text{échant}}$

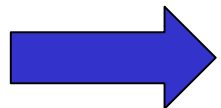
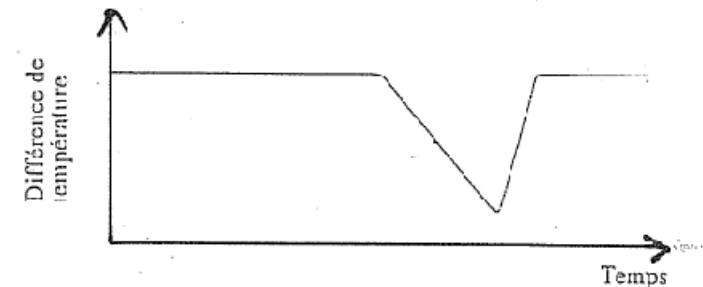
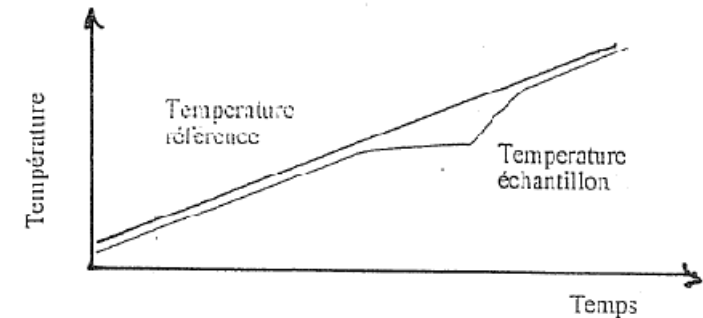
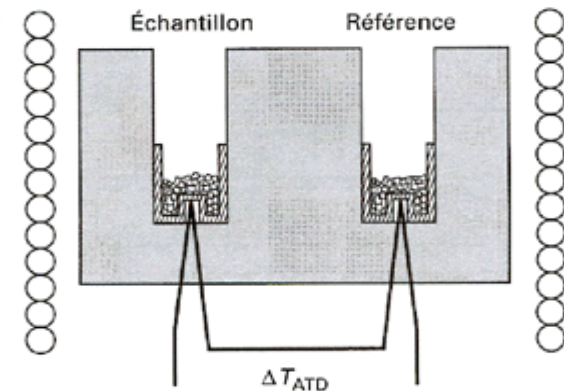
- L'ATD renseigne sur les effets thermiques des réactions de l'échantillon:
 - en l'absence de transformation, l'écart reste faible (ligne de base)
 - si transformation, la température de l'échantillon s'écarte de la référence

ATD / DSC

3.2 Comment ça marche ?

Quels sont les paramètres opératoires ?

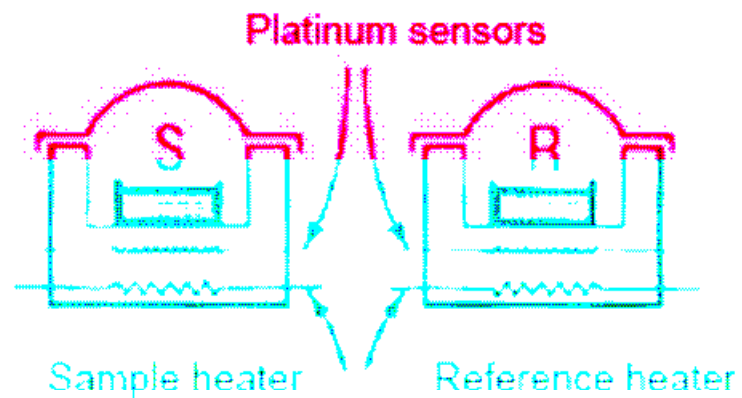
- Profil de température imposé :
vitesse de chauffe β : $T(t) = T_0 + \beta t$
 - $\beta = 0$: expérience isotherme
 - $\beta = \text{cte}$: expérience dynamique
- atmosphère
 - neutre, oxydante, réductrice
 - débit, pression
- masse échantillon
 - forte ou faible ?
- porte échantillon
- durée d'une expérience



Obtention d'un thermogramme

Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Exemple



Temperature Range:

110 K- 1000K

Heating rate 0.1 –500K/min
(normally 0.5-50 K/min)

Noise is $\pm 4\mu\text{W}$

Sample volume: up to 75 mm³

Perkin-Elmer DSC 7

Exemple Analyse Thermique Différentielle

On mesure :

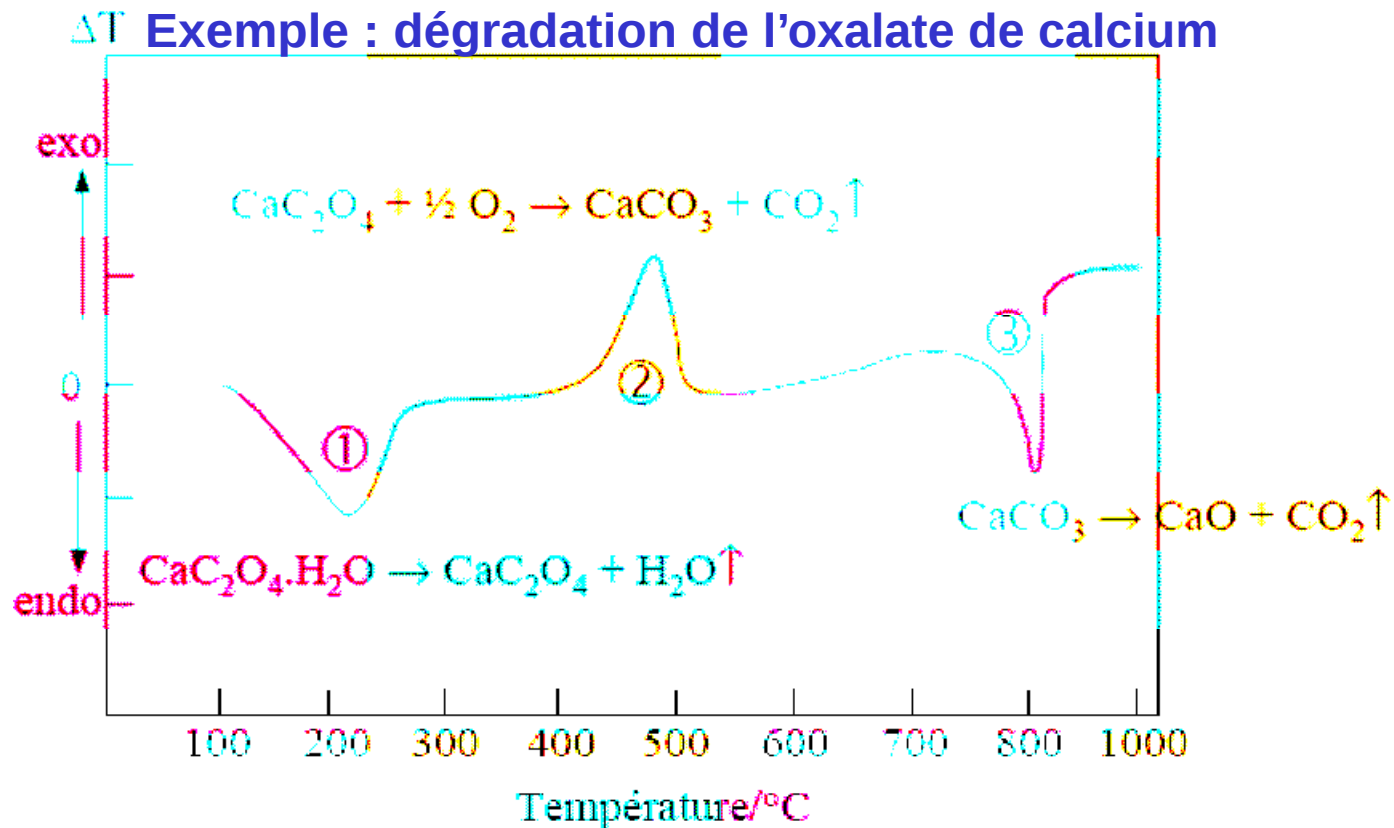
- un ΔT négatif
- et / ou
- un ΔT positif



Réaction endothermique



Réaction exothermique



Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

3.2 comment ça marche ?

Principe étalonnage

- Avec un constituant extra pur , par exemple :

Échantillon d'indium : $T_{\text{fusion}} = 156,6^{\circ}\text{C}$ $\Delta H_{\text{fusion}} = 28,45 \text{ J/g}$

Eau extra pur : $T_{\text{fusion}} = 0^{\circ}\text{C}$ $\Delta H_{\text{fusion}} = 333,0 \text{ J/g}$

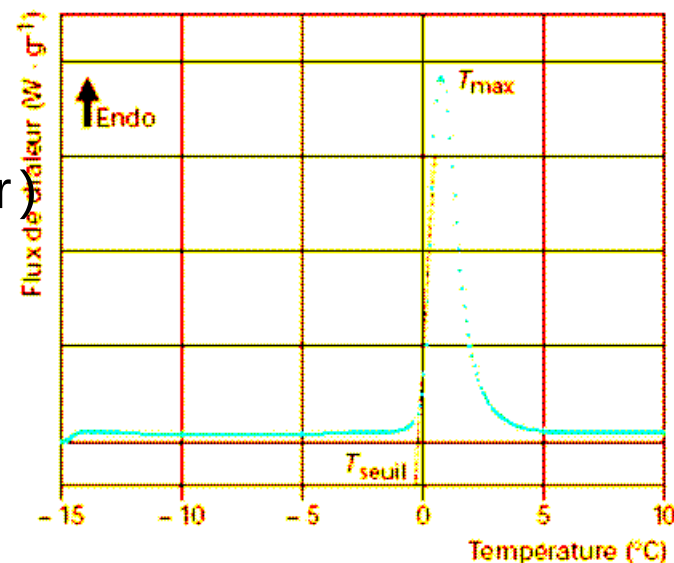
On distingue en général :

T_{seuil} = T changement de phase (corps pur)

T_{max}

T_{fin}

$$K (\text{J/unité aire}) = \frac{m \cdot \Delta H}{\text{Aire du pic}}$$



Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

3.3 A quoi ça sert ?

Aspects Qualitatifs - Informations sur la **stabilité des matériaux** (plutôt ATD) :

Détection des phénomènes tels que les **changement de phase, les transitions vitreuses, les cristallisations, les fusions.**

Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

3.3 A quoi ça sert ?

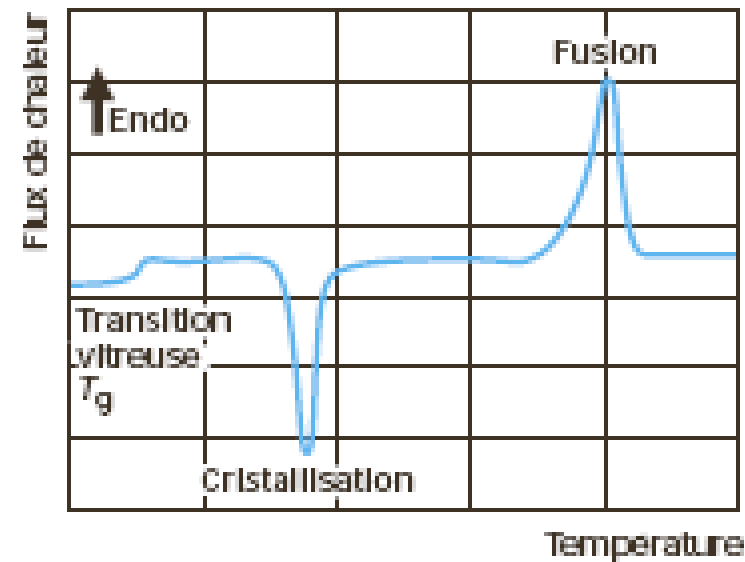
1. Détermination d'une chaleur de transformation (réaction, fusion, ..)

Principe

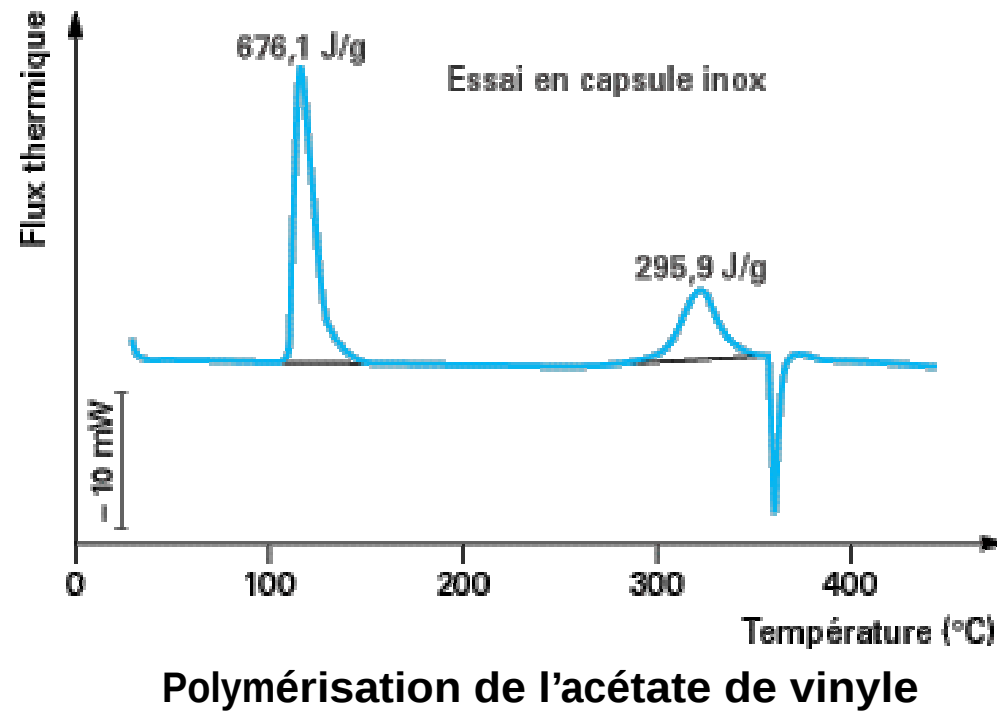
- A pression constante, la chaleur de transformation est égale à la variation d'enthalpie

→ calculée à partir de l'aire du pic

→ Besoin d'un étalonnage préalable



- Après étalonnage :
$$\Delta H = \frac{\text{Aire du pic}}{m \cdot K \text{ (J/unité aire)}}$$



Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

3.3 A quoi ça sert ?

2. Détermination de la capacité thermique: $m.C_p$

Principe (exemple)

- On impose le même profil de température (palier T_1 – rampe $T_1 \rightarrow T_2$ – palier T_2) lors de 3 expériences :

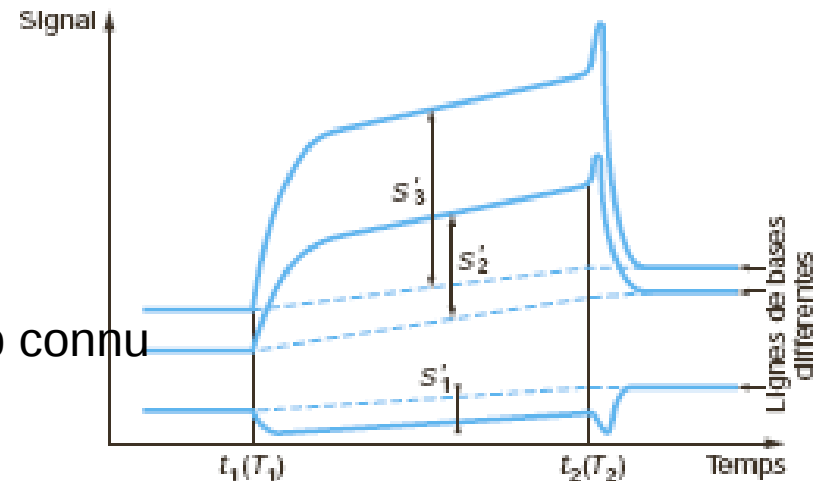
1) 2 creusets vides

2) 1 creuset vide et

1 creuset avec échantillon (masse m) avec C_p connu

3) 1 creuset vide et

1 creuset avec échantillon (masse m') avec C_p' inconnu



Measurement of Heat Capacity by DSC

Heat Capacity (C_p) is the amount of heat needed to raise the temperature of the sample by 1 K.

Example:

Given C_p (sapphire) = 0.997 J/(K*g) at 445K and 20K/min. the DSC data as shown.
Calculate C_p for PE.

$$H_p(\text{sapphire}) = 0.997 \times 133.6 \times 10^{-3} = 0.1332 \text{ J/K}$$

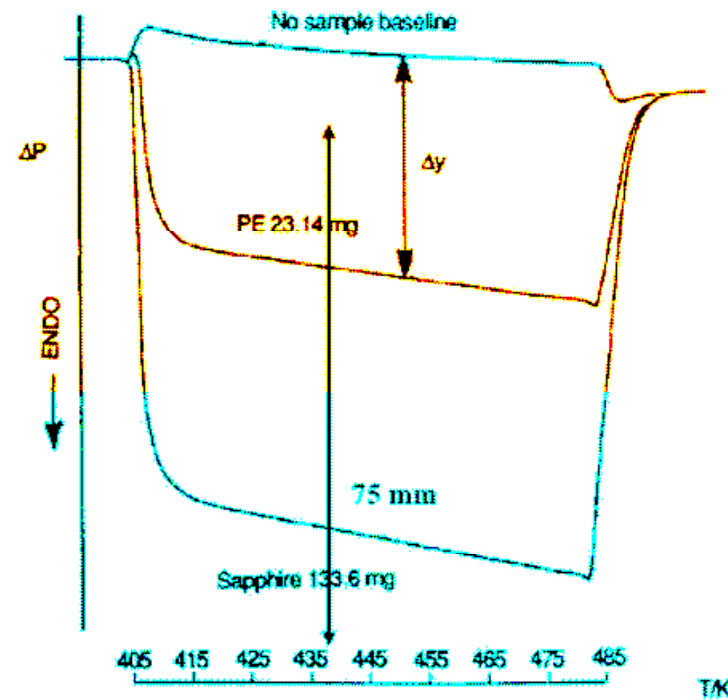
$$\Delta y(\text{sapphire}) = 75.0 \text{ mm}$$

$$\Delta H = 0.1332/75 = 1.776 \times 10^{-3} \text{ J/(K*mm)}$$

$$\text{for PE: } \Delta y = 34 \text{ mm}$$

$$H_p(\text{PE}) = 1.776 \times 10^{-3} \times 34 = 0.0604 \text{ J/K}$$

$$C_p(\text{PE}) = 0.0604/23.14 \times 10^{-3} = 2.609 \text{ J/(K*g)}$$



DSC curves for heat capacity measurement on molten polyethylene (PE).

Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

2.3 A quoi ça sert ?

3. Détermination température caractéristique

4. Identification de matériaux : thermogramme $\leftrightarrow$ base de données

5. Identification de la pureté d'un matériau :

par exemple $T_{\text{fusion}} = f(\text{pureté})$

6. Application cinétique de transformation :

A partir du signal du flux au cours du temps, on peut remonter à une cinétique de transformation en testant des modèles cinétiques

CALORIMETRIE

-

INTRODUCTION AUX METHODES D'ANALYSE THERMIQUE

Plan:

- 1. la calorimétrie « standard »
- 2. Principe Général des méthodes d'analyse thermique
- 3. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)
- 4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

4. Analyse Thermogravimétrique (ATG/ TGA)

Définition

Technique de mesure de la variation de la masse d'un échantillon subissant un régime de température sous atmosphère contrôlée

Thermobalance : mesure de la perte et/ ou gain de masse en fonction du temps et/ou de la température

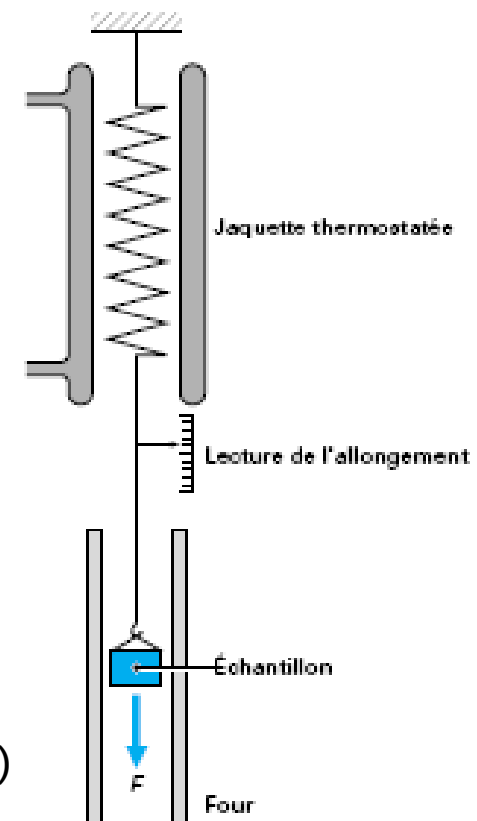
4.1 Qu'est ce que c'est ?

4.2 Comment ça marche ?

4.3 A quoi ça sert ?

4.4 Exemples

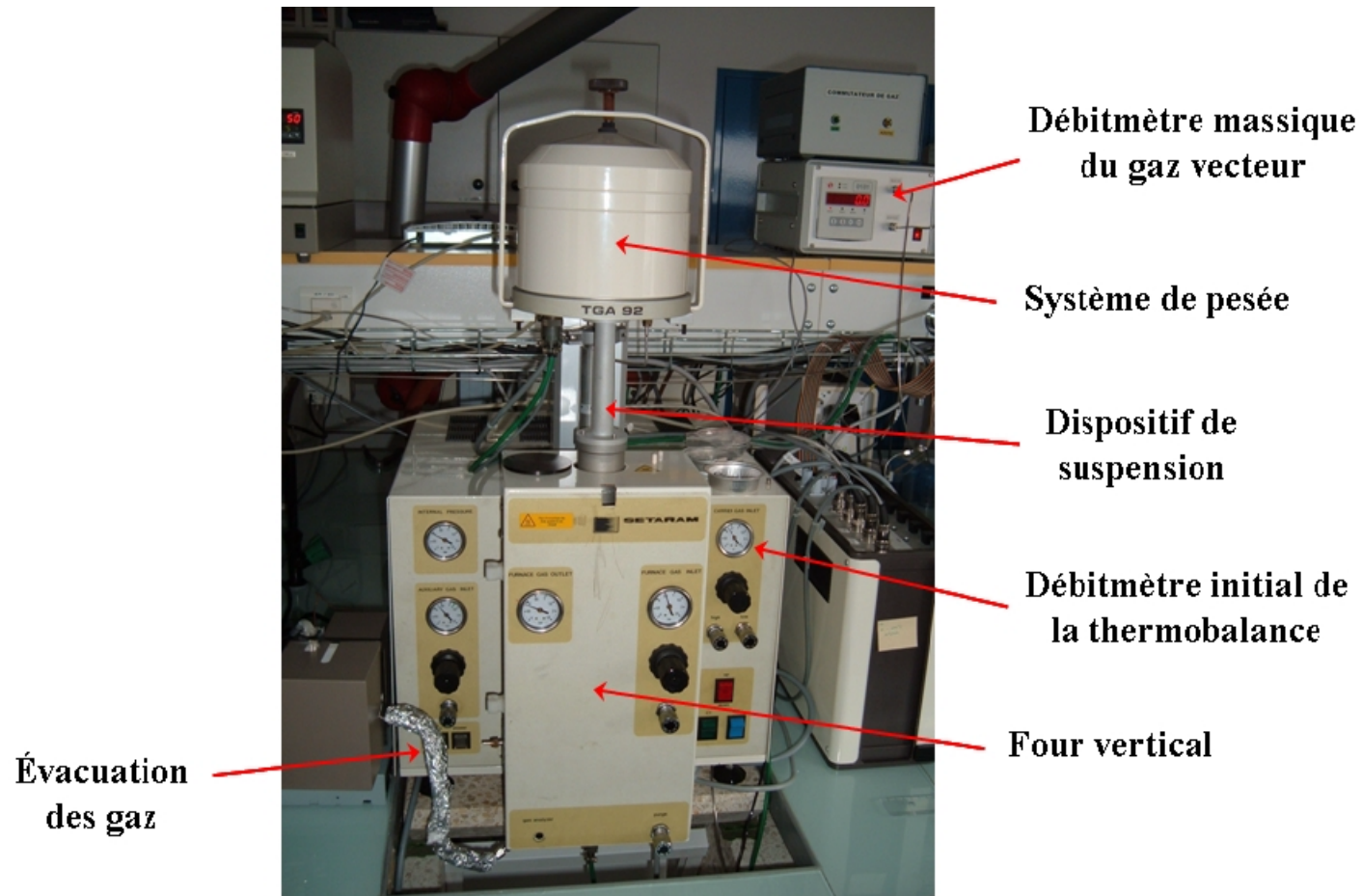
4.5 Couplages (avec d'autres techniques)



Principe d'une thermobalance (1926)

Analyse Thermogravimétrique

4.1 Qu'est ce que c'est ?



Thermobalance Setaram™ 92-16.18

Analyse Thermogravimétrique

4.1 Qu'est ce que c'est ?

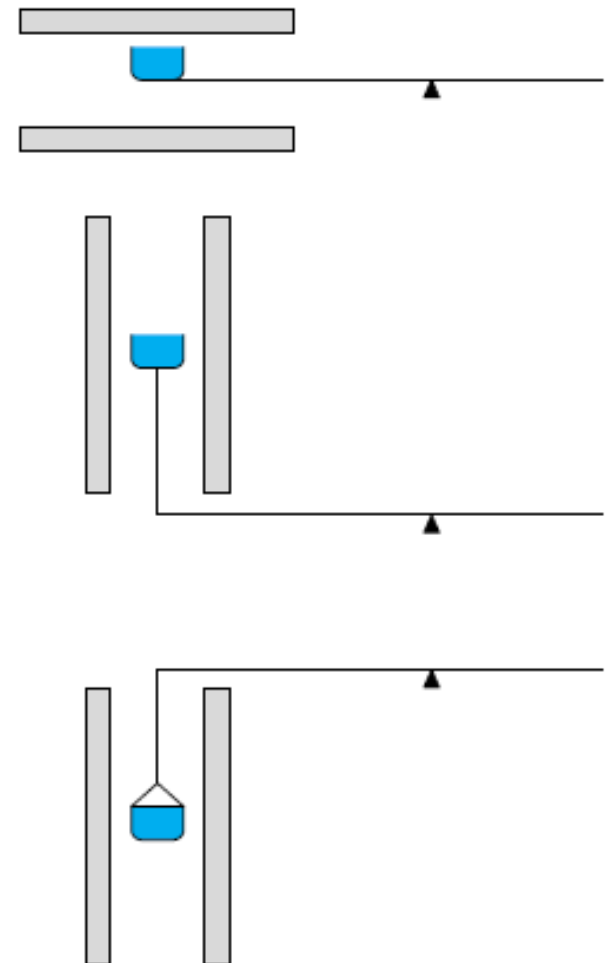
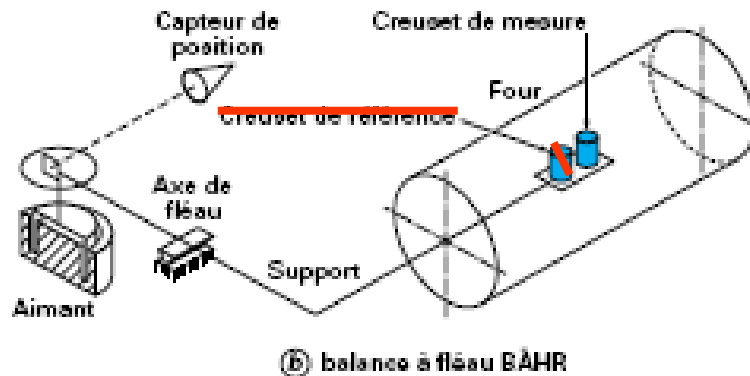
1. Balance de précision : Mesure de masse

Enregistrement en continu:

d'une indication de masse

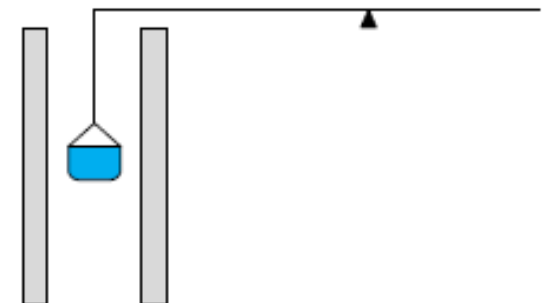
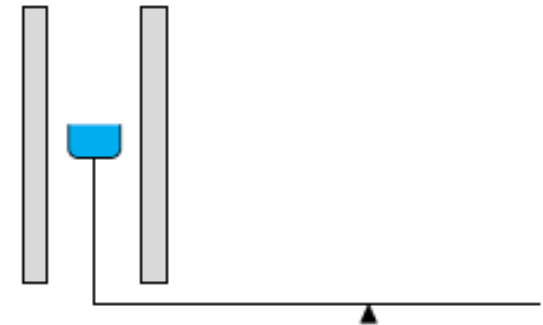
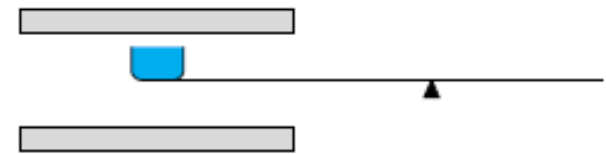
Balance à fléau:

La force nécessaire pour l'asservissement de la position est une image de la perte de masse; Nécessité de s'affranchir au maximum des effets des variations de température



2. Four - Mesure et contrôle de température

- Four électrique
- thermocouple de régulation de température
- thermocouple de mesure de la température échantillon
 - grand domaine de température couvert
 - grande zone homogène
 - montée en température rapide



3. Contrôle de l'atmosphère

- gaz : air, azote, vapeur, ...
- débit contrôlé
- éventuellement sous vide

Analyse Thermogravimétrique

4.2 Comment ça marche ?

On mesure :

- une perte de masse
- et/ ou
- un gain de masse



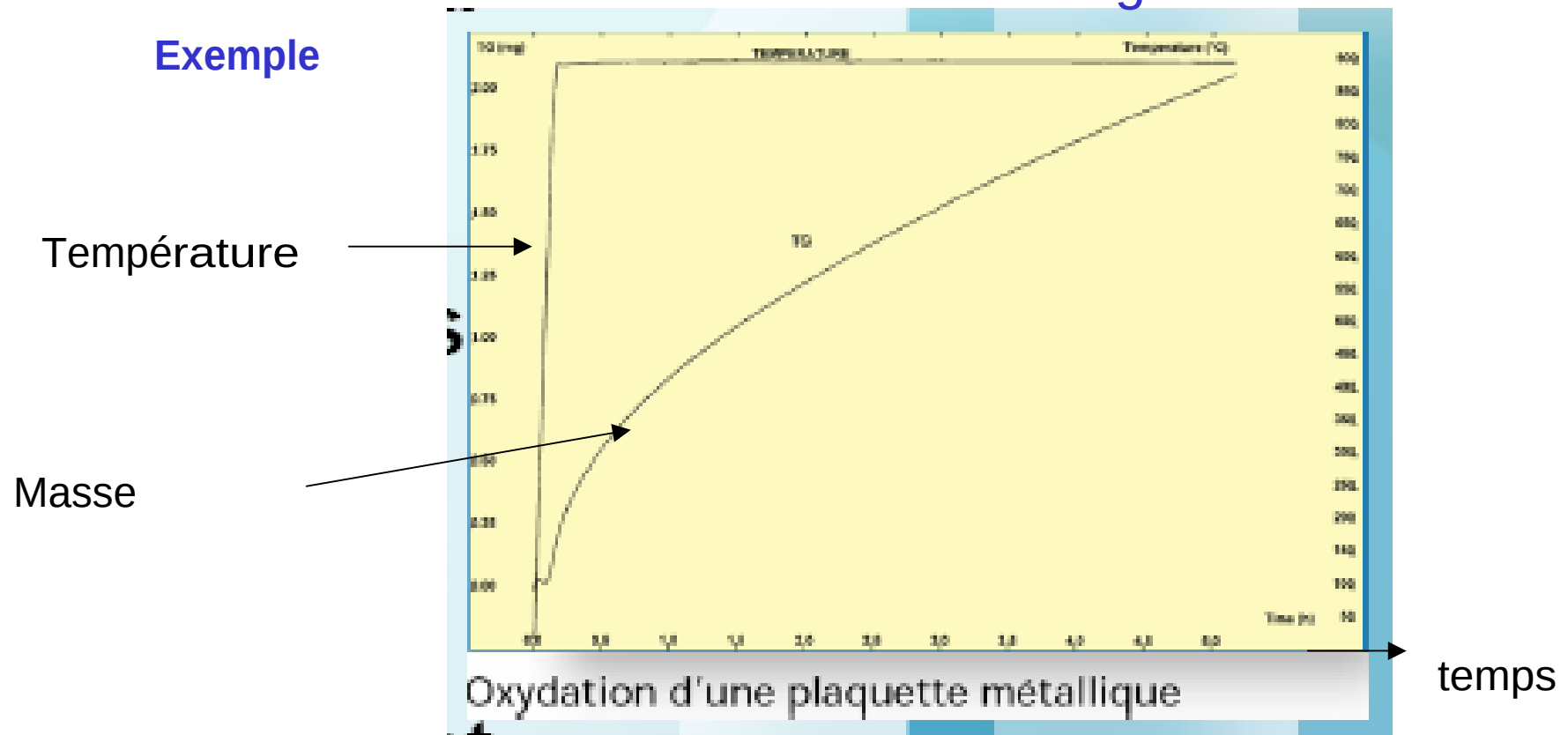
Émission de vapeur / gaz



Fixation de gaz, oxydation...

Obtention d'un thermogramme

Exemple

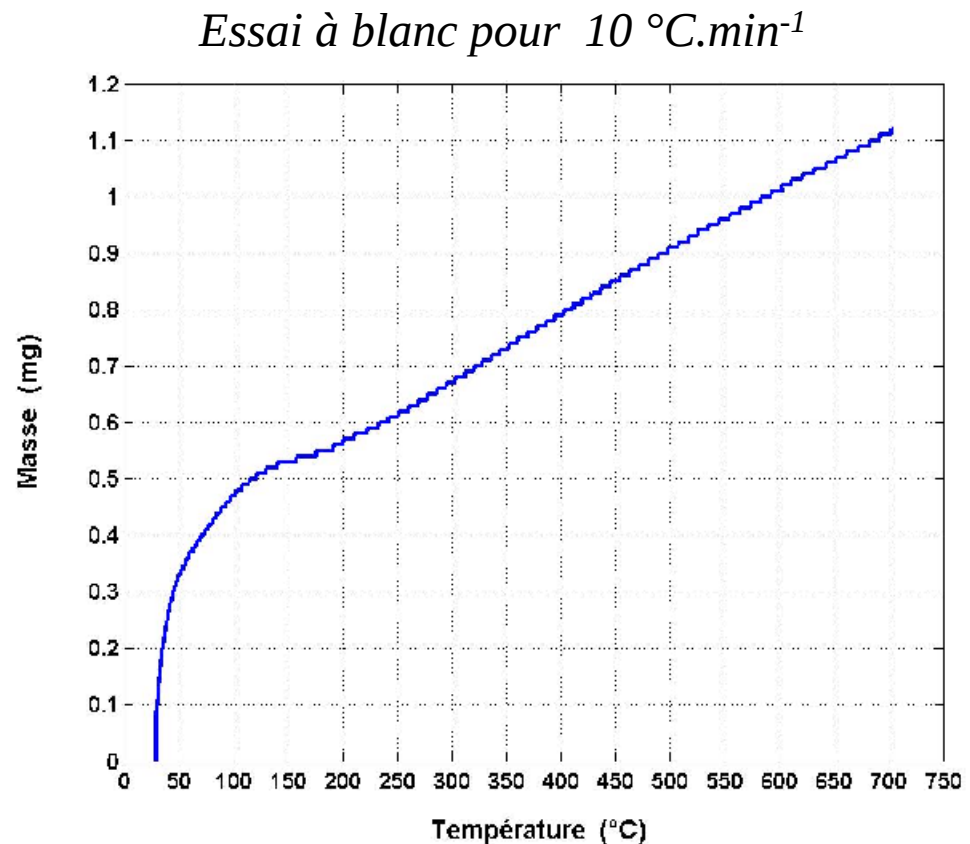


Analyse Thermogravimétrique

4.2 Comment ça marche ?

Principaux problèmes de mesure

- Forces parasites
 - poussée d'Archimède
$$\Delta m = \rho_0 V (1 - T_0/T \cdot P_0/P)$$
 - Convection gazeuse
perturbation sur les échanges
 - Dégagements gazeux
- Conditionnement de l'échantillon
 - Compacité dans le creuset
 - Contact creuset-échantillon



Analyse Thermogravimétrique

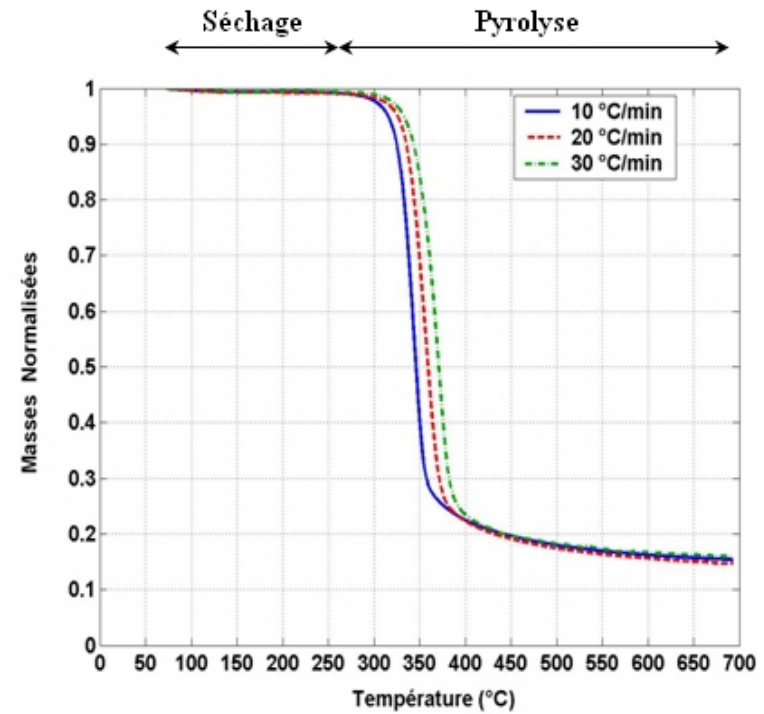
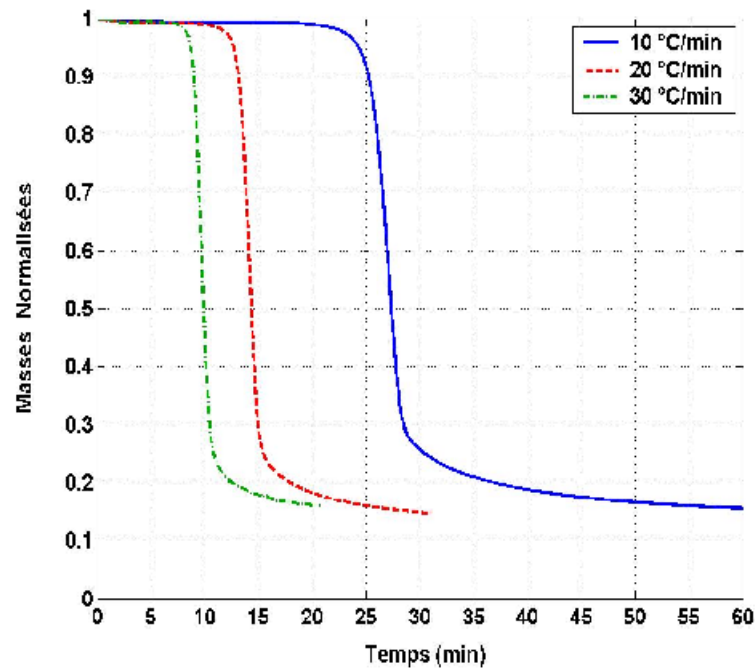
4.2 Comment ça marche ?

Quels sont les paramètres opératoires ?

- Profil de température imposée : vitesse de chauffe β
 - $\beta = 0$: expérience isotherme (jusqu'à 1000 - 1200°C)
 - $\beta = \text{cte}$: expérience dynamique (de 1°C.min⁻¹ à 50°C.min⁻¹)
- nature de l'atmosphère : neutre ou oxydante ou réductrice
- débit du gaz
- masse échantillon
- porte échantillon
- durée d'une expérience

Influence des paramètres opératoires

Pyrolyse (sous azote) de cellulose à 10, 20 et 30°C/min (même masse initiale)

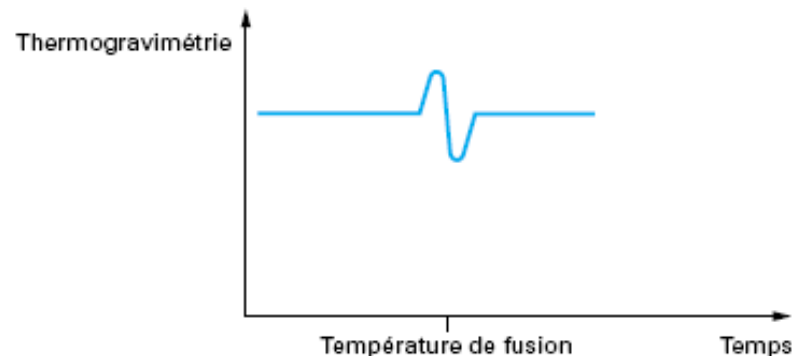


Analyse Thermogravimétrique

4.2 Comment ça marche ?

Etalonnage

- de la masse : par pesée de masse connue
- de la température : calibration avec des matériaux connus
 - matériaux magnétiques
 - ➔ Point de curie : température de perte des propriétés magnétiques : variation apparente de masse (si champs magnétique présent); ex: $T_{\text{curie}}(\text{Fer}) = 770^{\circ}\text{C}$
 - Corps purs
 - ➔ Point de fusion : variation apparente de masse (déséquilibre)



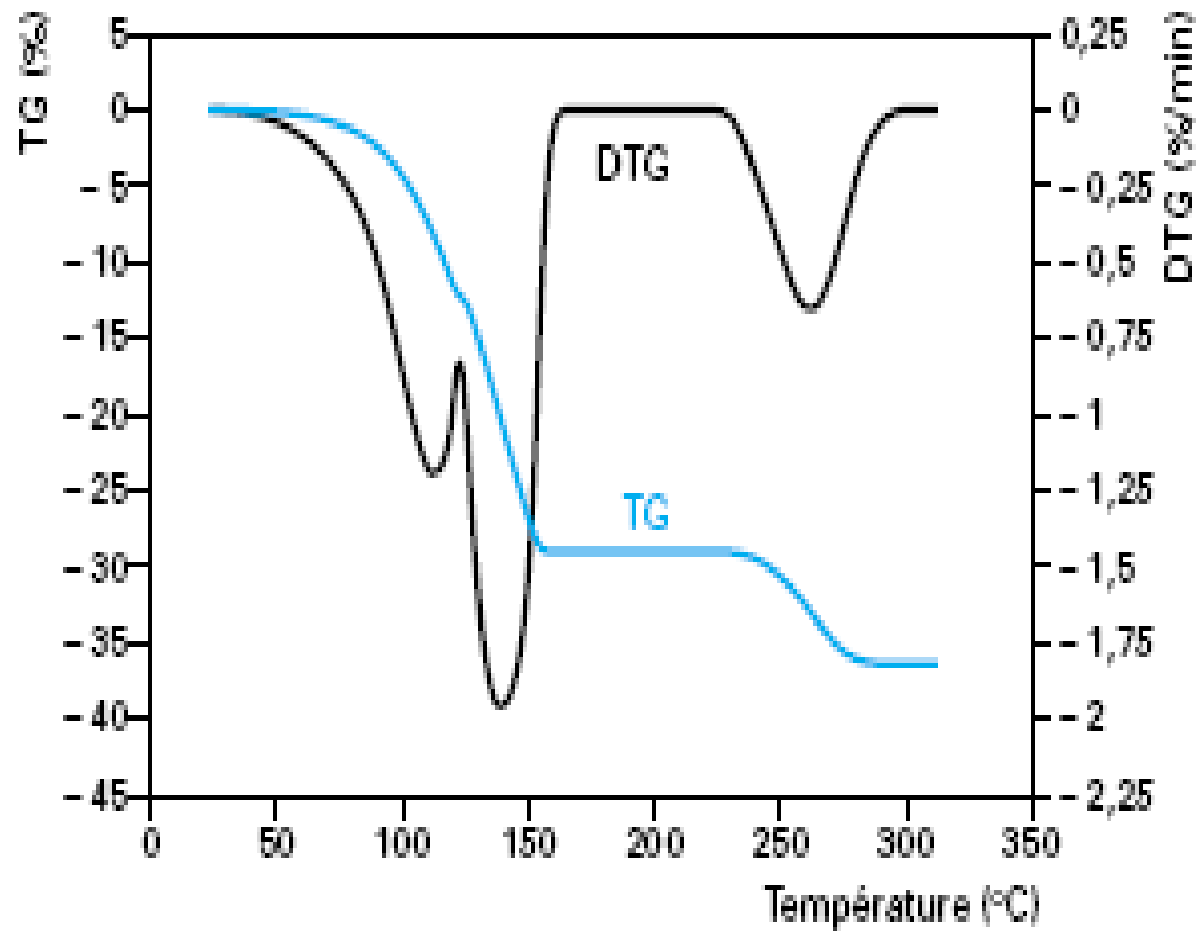
Analyse Thermogravimétrique

4.3 A quoi ça sert ?

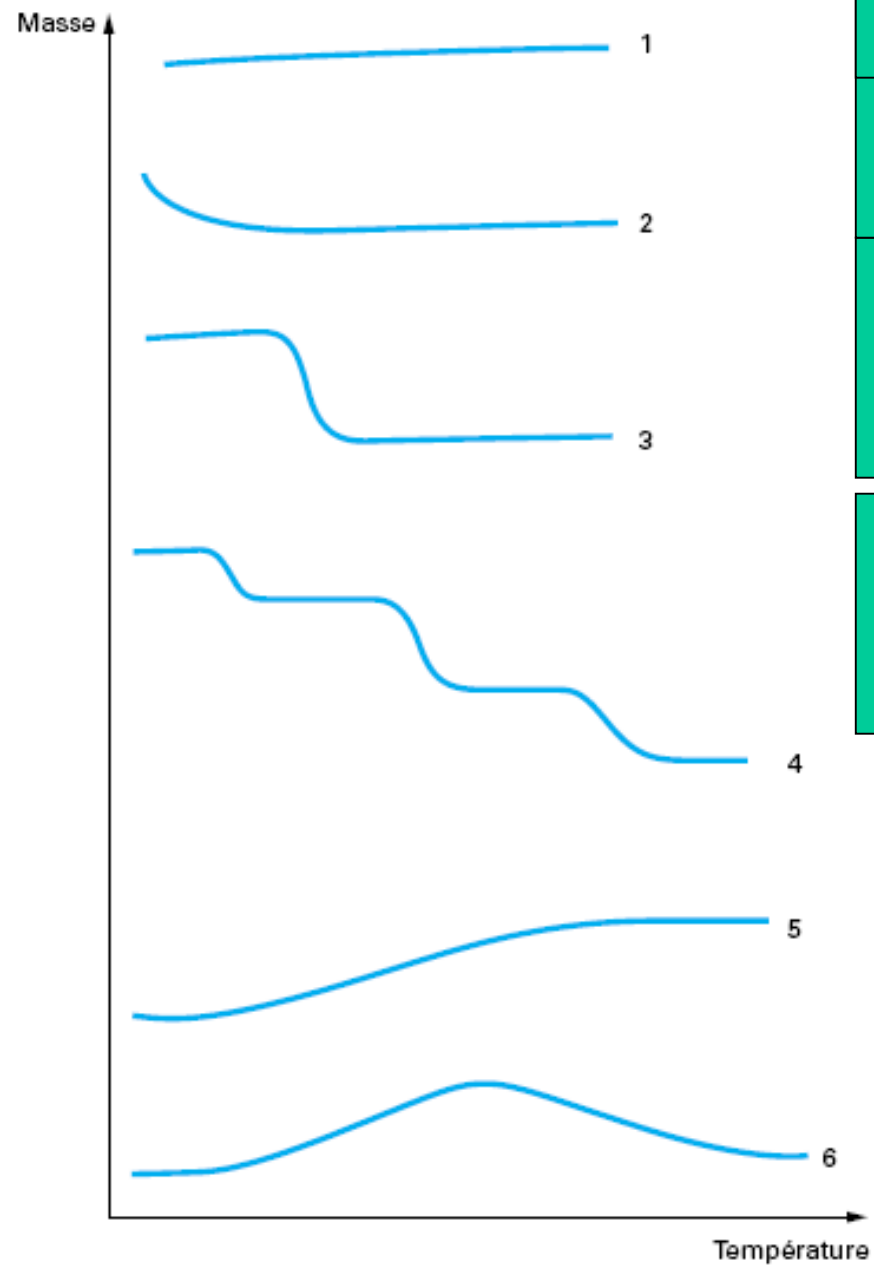
Analyse des Thermogrammes

- Evolution de la variation de masse en fonction du temps ou de la température :
 - expérience en isotherme :
T est fixée ; enregistrement : $\%m = f(\text{temps})$
 - expérience en dynamique :
T évolue ; enregistrement : $\%m = f(\text{temps})$
ou : $\%m = f(\text{température})$
- Possibilité d'avoir un signal supplémentaire :
 - la dérivée de la variation de masse (DTG) est calculée

Utilisation Thermogrammes : intérêt de la DTG



Interprétation Thermogrammes



1) Les thermogrammes permettent d'identifier les transitions de phase d'un matériau en fonction de la température. Les courbes 1 et 2 illustrent des transitions de phase exothermiques, où la masse diminue lors du passage d'un état solide à un état liquide ou gazeux.

2) Les courbes 3 et 4 illustrent des transitions de phase endothermiques, où la masse augmente lors du passage d'un état solide à un état liquide ou gazeux. La courbe 4 présente une transition de phase plus complexe, impliquant plusieurs étapes de transformation.

3) Les courbes 5 et 6 illustrent des transitions de phase réversibles, où la masse diminue lors du passage d'un état solide à un état liquide ou gazeux, et augmente lors du passage inverse. La courbe 6 présente une transition de phase plus complexe, impliquant plusieurs étapes de transformation.

4) Les courbes 1 et 2 illustrent des transitions de phase exothermiques, où la masse diminue lors du passage d'un état solide à un état liquide ou gazeux. Les courbes 3 et 4 illustrent des transitions de phase endothermiques, où la masse augmente lors du passage d'un état solide à un état liquide ou gazeux.

5) Les courbes 5 et 6 illustrent des transitions de phase réversibles, où la masse diminue lors du passage d'un état solide à un état liquide ou gazeux, et augmente lors du passage inverse. La courbe 6 présente une transition de phase plus complexe, impliquant plusieurs étapes de transformation.

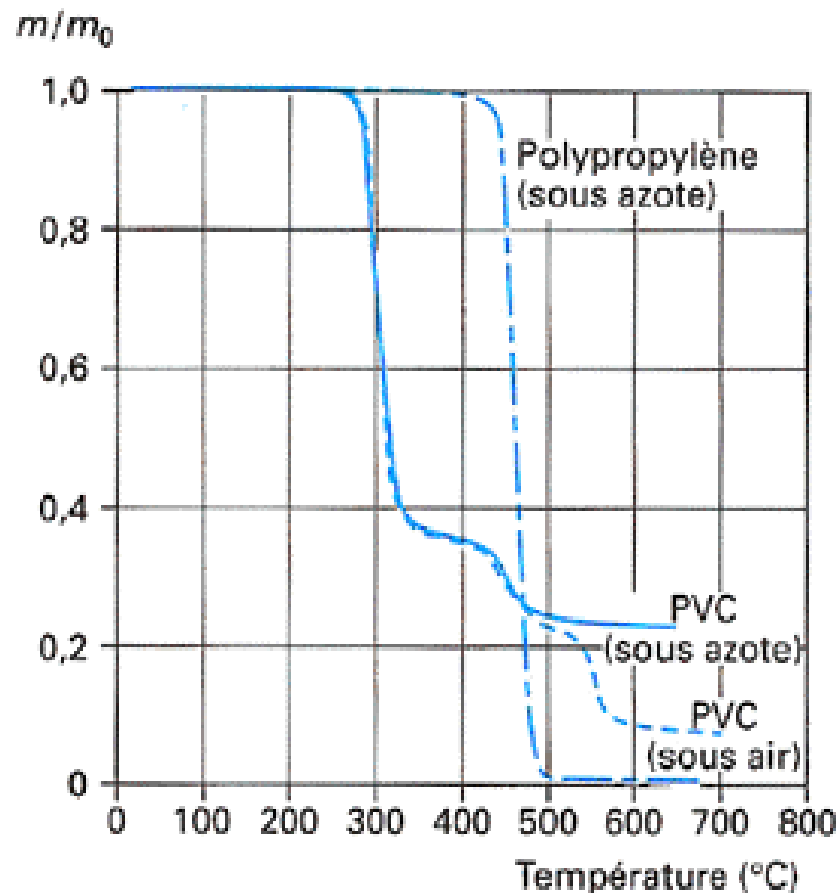
6) Les courbes 1 et 2 illustrent des transitions de phase exothermiques, où la masse diminue lors du passage d'un état solide à un état liquide ou gazeux. Les courbes 3 et 4 illustrent des transitions de phase endothermiques, où la masse augmente lors du passage d'un état solide à un état liquide ou gazeux.

Exploitation des Thermogrammes

1. Caractérisation de la dégradation thermique des matériaux Détermination de la stabilité des matériaux

Des valeurs particulières de températures peuvent être repérées:

- la température à partir de laquelle une perte de masse est observée
- la température correspondant à la pente maximale

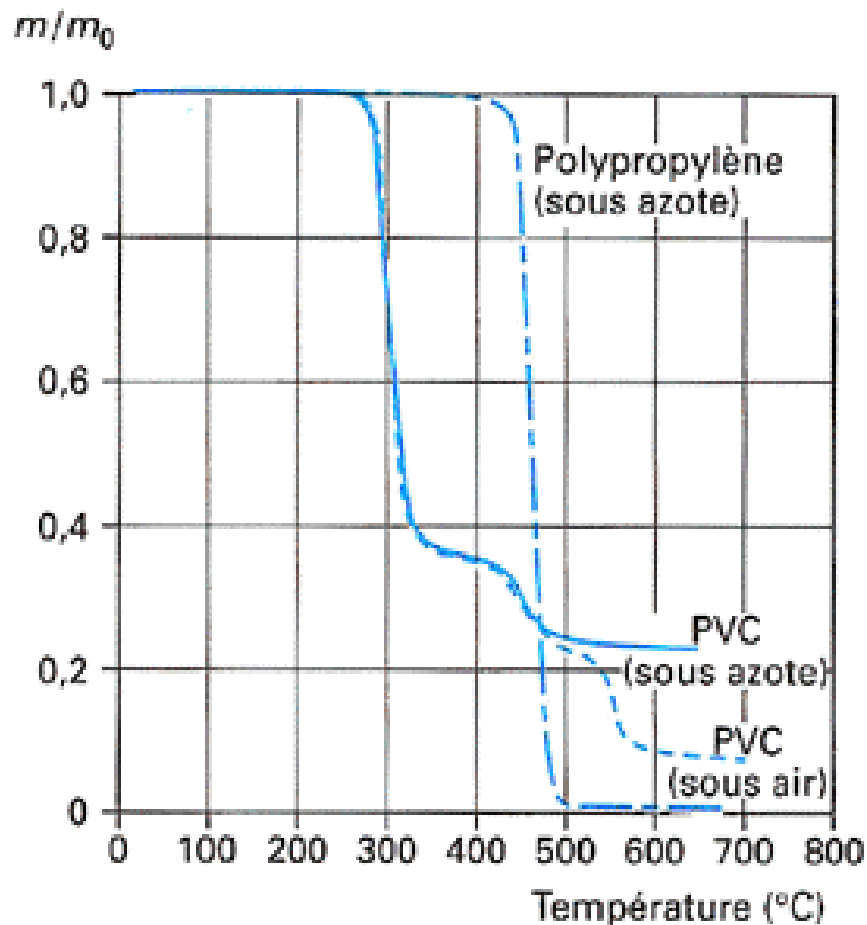


Exemple
Thermogrammes du PVC
sous air et sous azote
et du polypropylène sous
azote

1. Caractérisation de la dégradation thermique des matériaux

Détermination de la stabilité des matériaux (suite)

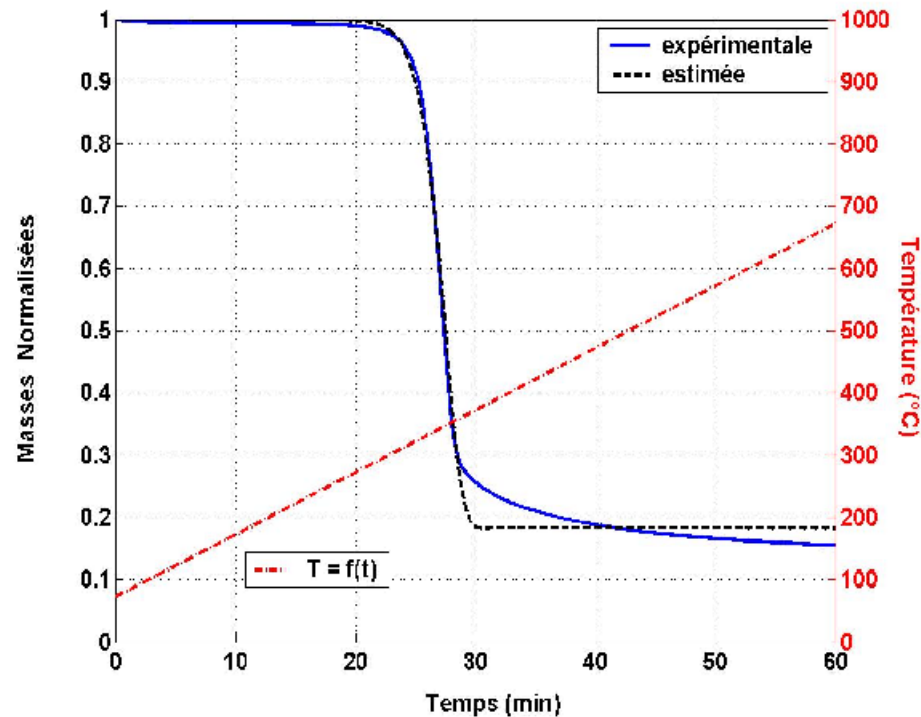
- La partie finale de la courbe permet de déterminer si la dégradation thermique est totale ou si elle conduit à la formation d'un résidu solide
- La comparaison des thermogrammes obtenus sous azote et sous air met en évidence l'influence exercée par l'oxygène



Exemple (suite)
Thermogrammes du PVC
sous air et sous azote
et du polypropylène sous
azote

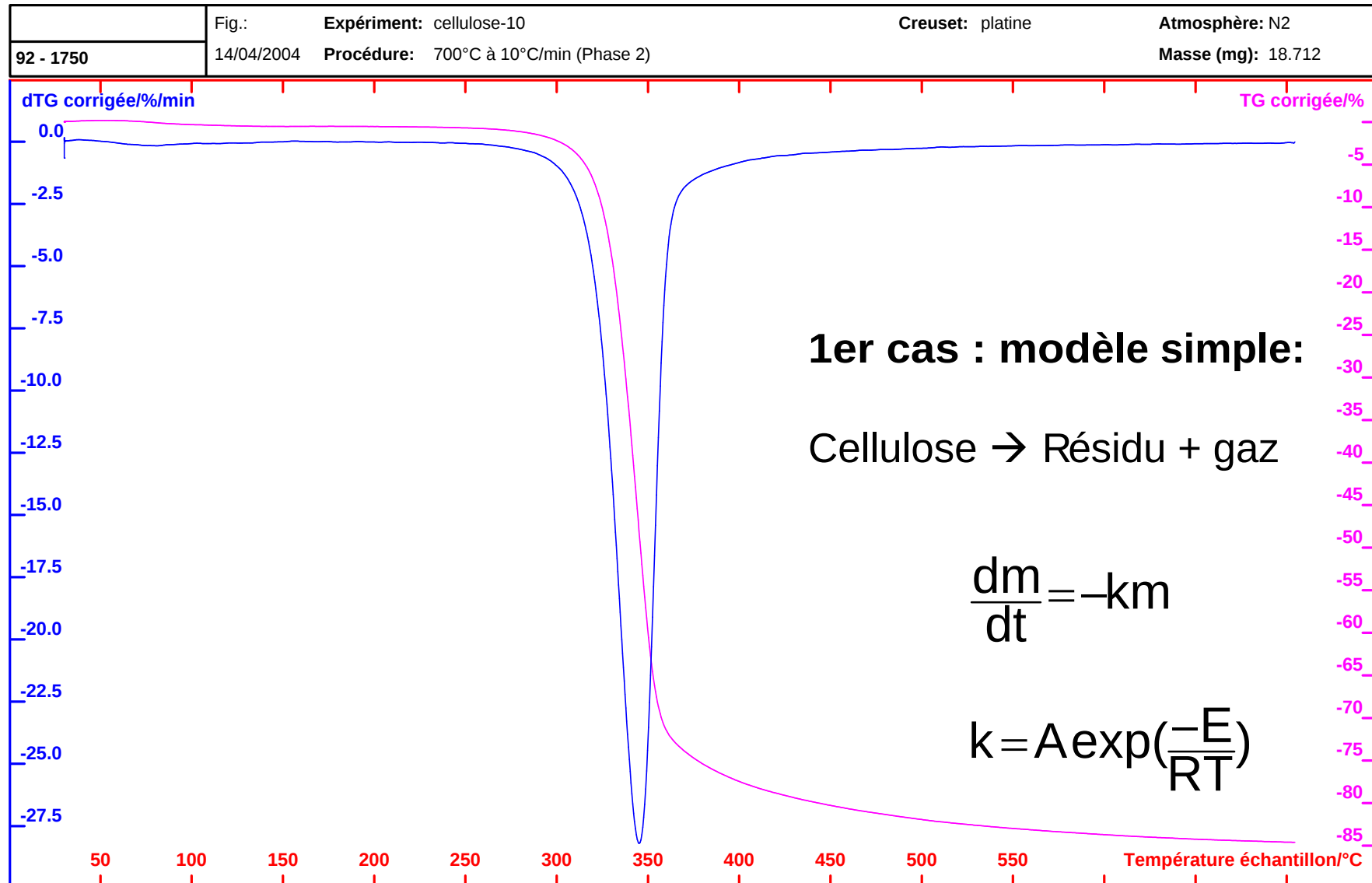
2. Modélisation des cinétiques :

Une exploitation quantitative des thermogrammes conduit à la détermination de paramètres cinétiques caractéristiques des réactions de dégradation thermique:



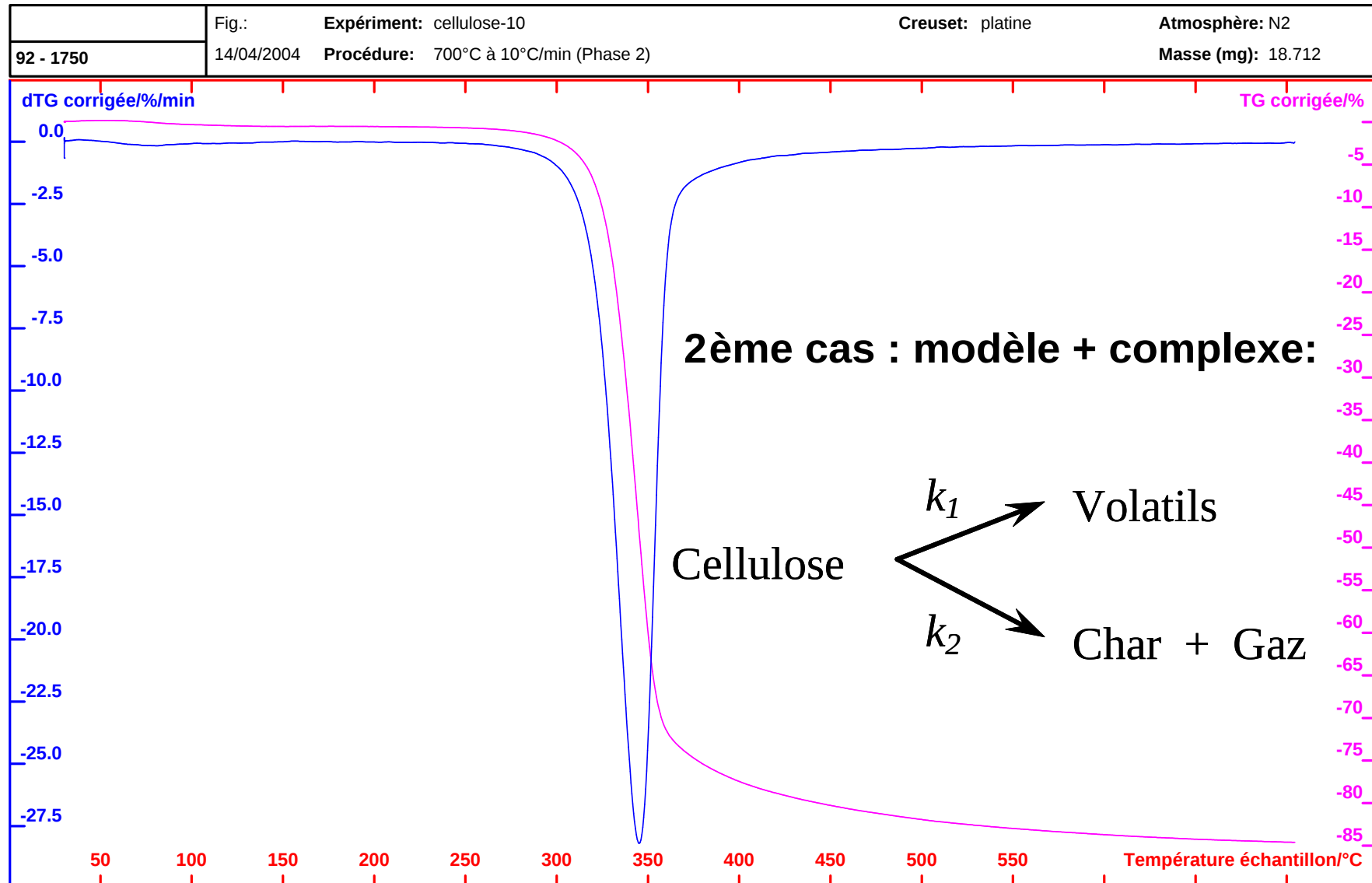
Exemple : dégradation thermique de la cellulose

Détermination d'une cinétique



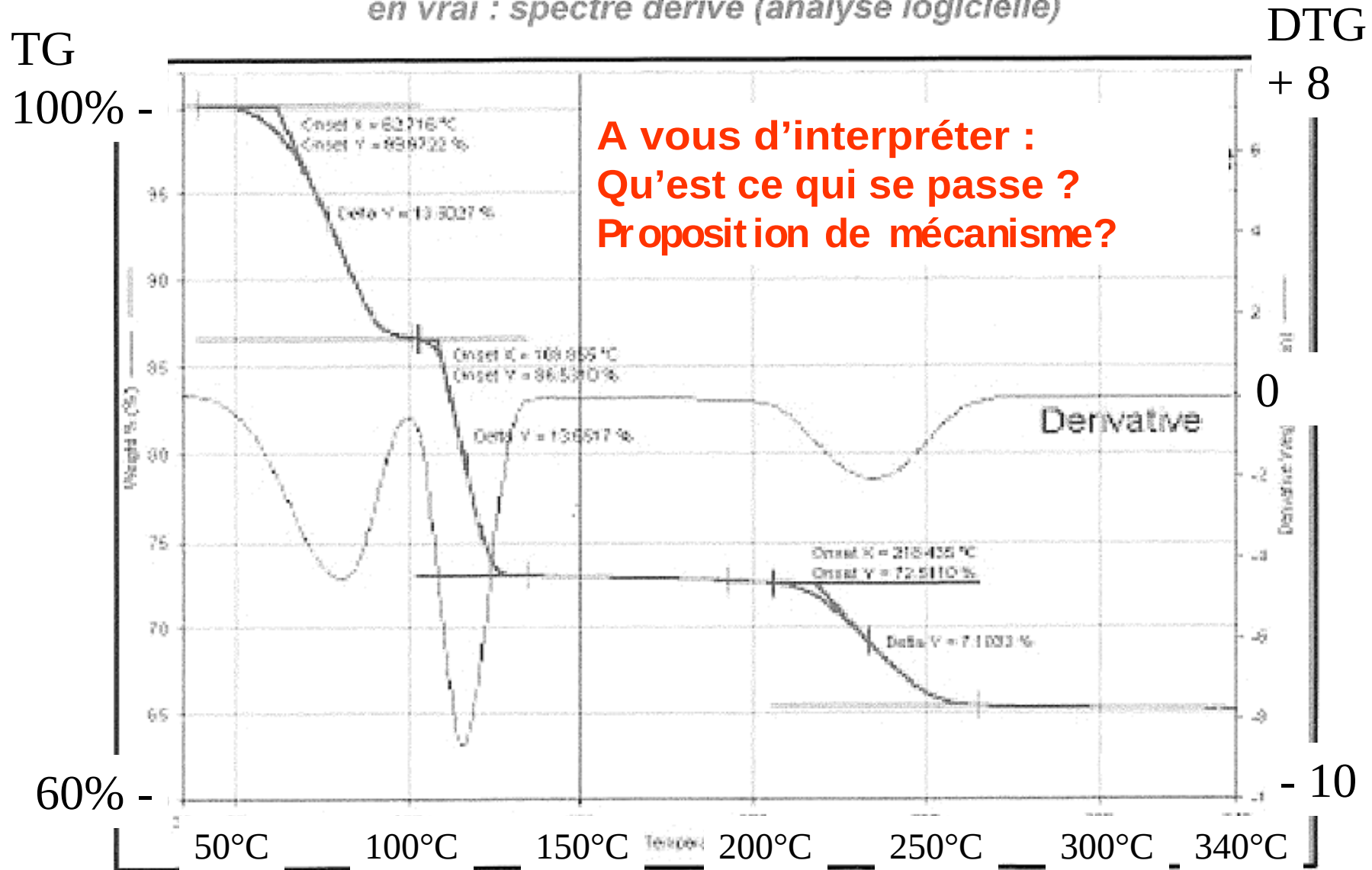
Exemple : dégradation thermique de la cellulose

Détermination d'une cinétique



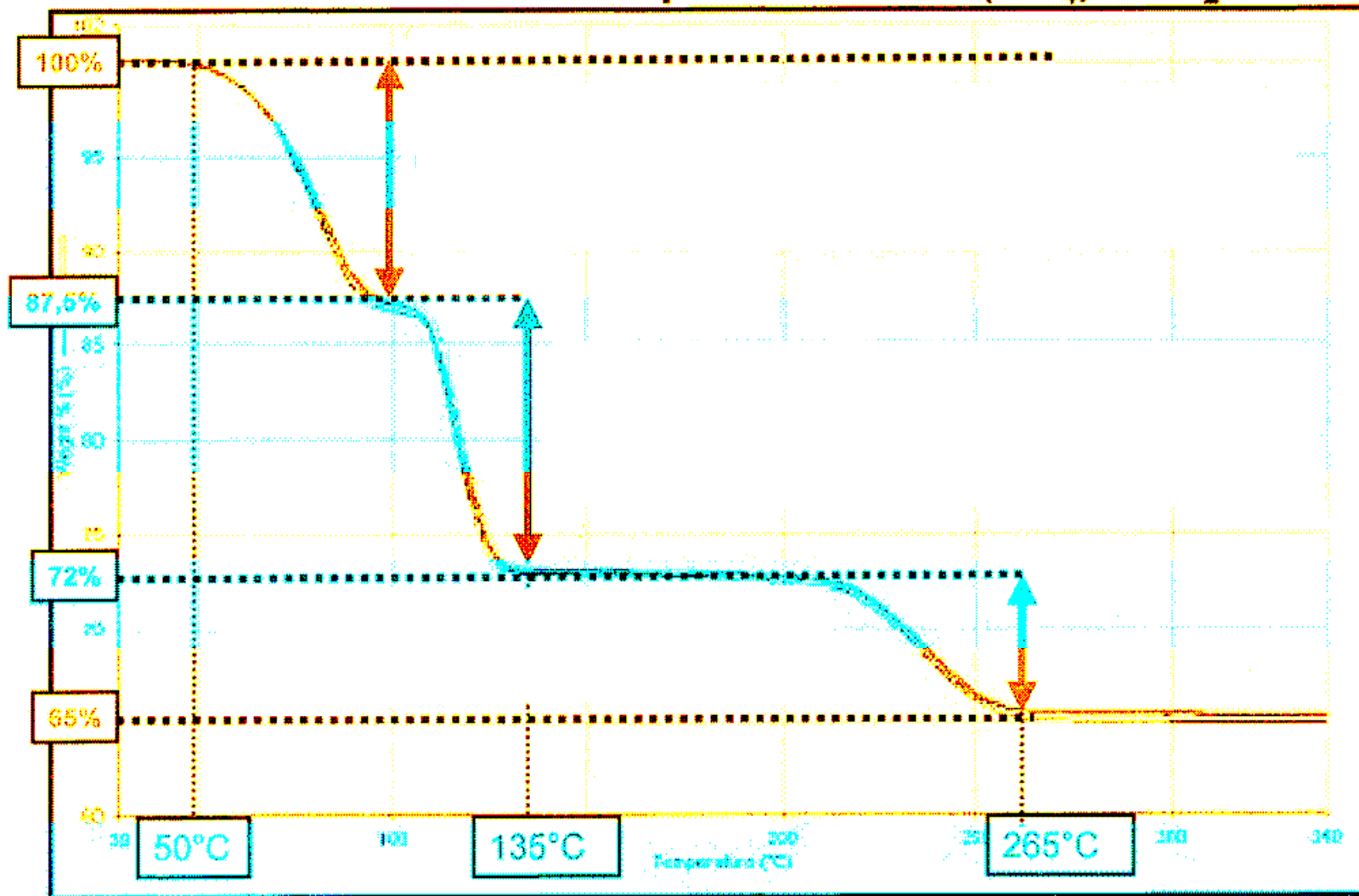
Exemple : sulfate de cuivre hydraté

Mécanisme de décomposition de $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ *en vrai : spectre dérivé (analyse logicielle)*

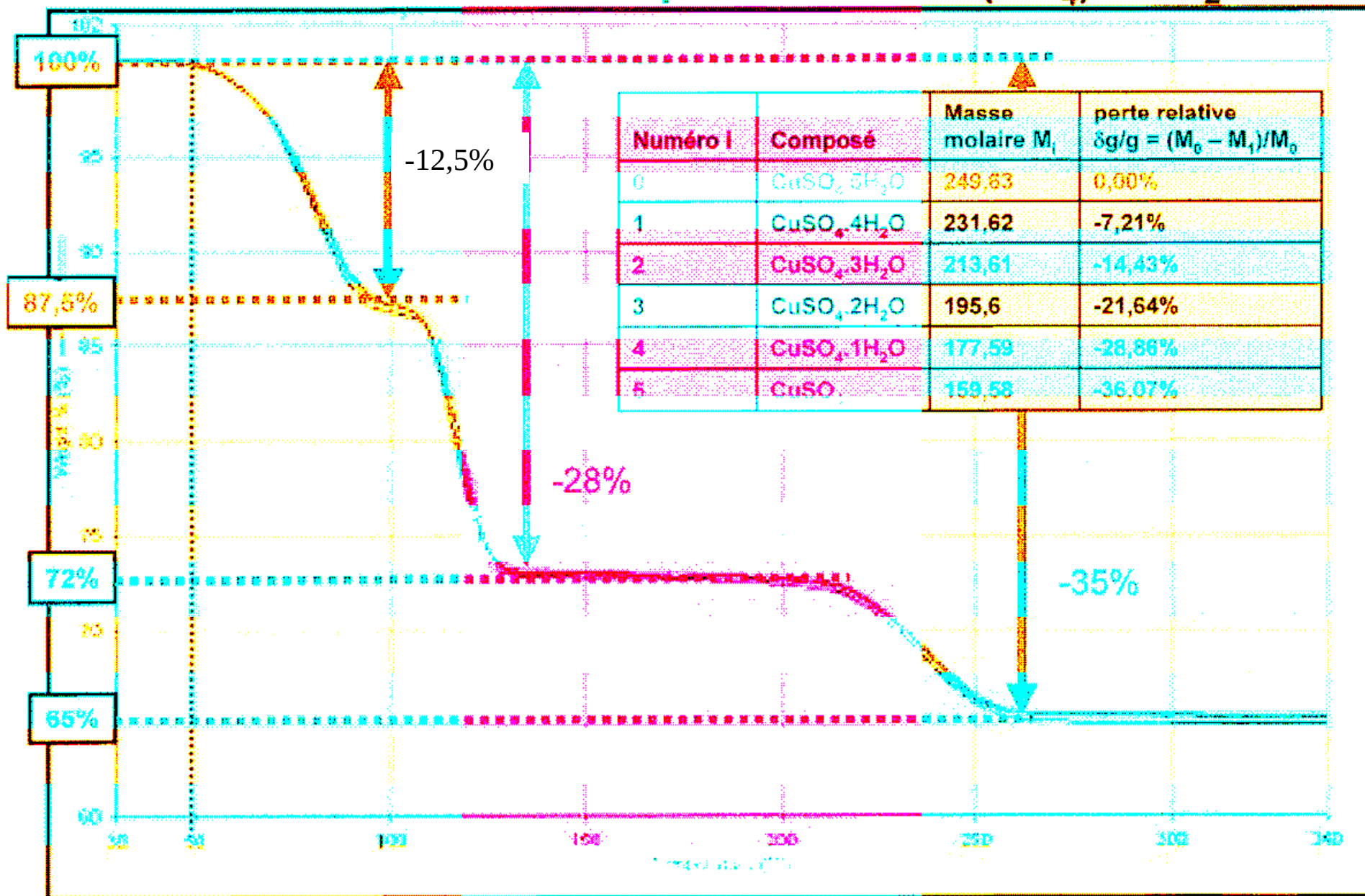


Exemple : sulfate de cuivre hydraté

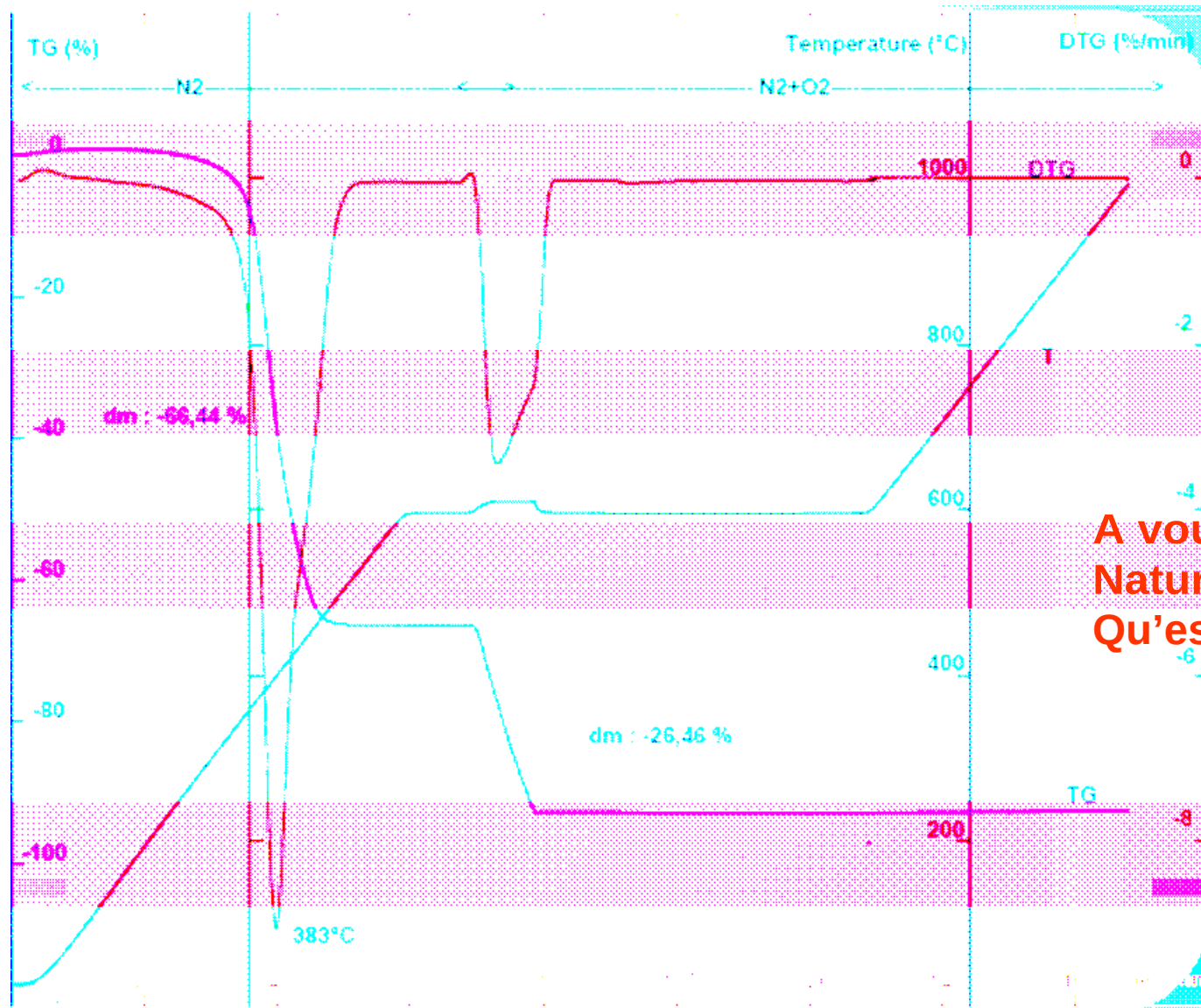
Mécanisme de décomposition de $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$



Mécanisme de décomposition de $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$



Exemple 2 : Décomposition thermique d'un pneumatique



A vous d'interpréter :
Nature de l'expérience
Qu'est ce qui se passe ?

Résultats :
Élastomère : 66,4 %
Carbone : 26,2 %
Résidus : 7,4 %

Limite de l'analyse thermogravimétrique

→ Certaines transformations ne s'accompagnent pas d'une variation de masse : fusion, cristallisation, transitions vitreuses....

Ces transformations ne sont pas détectées / quantifiées
par l'analyse thermogravimétrique

→ Pas d'information sur les gaz produits

→ Pas facile de « modéliser » : influence des paramètres opératoires

Analyse Thermogravimétrique

4.5 Couplages

Il existe des couplages :

ATG- DSC voir ci-après

ATG- ATD voir ci-après

ATG- I R

ATG- GC- MS



Analyse des gaz

I R- TF : par infra- rouge
(spectre)

GC- MS :

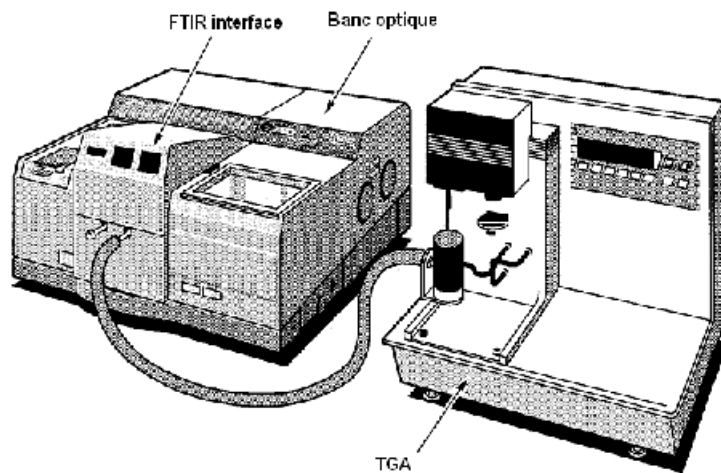
chromato gaz (séparation) +
spectro de masse (analyse)

Identification des composés gazeux

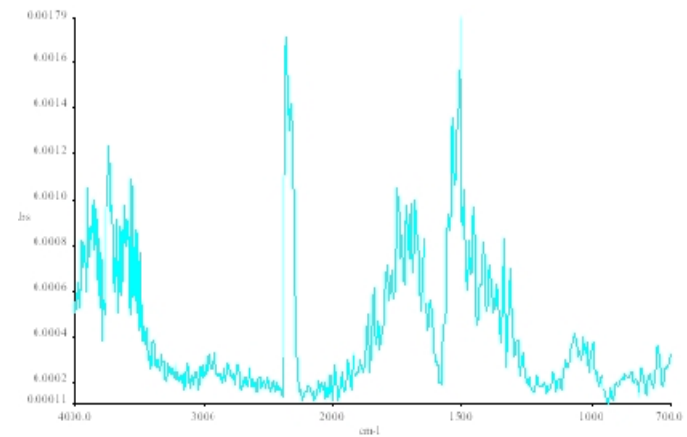
Analyse Thermogravimétrique

4.5 Exemple de Couplages

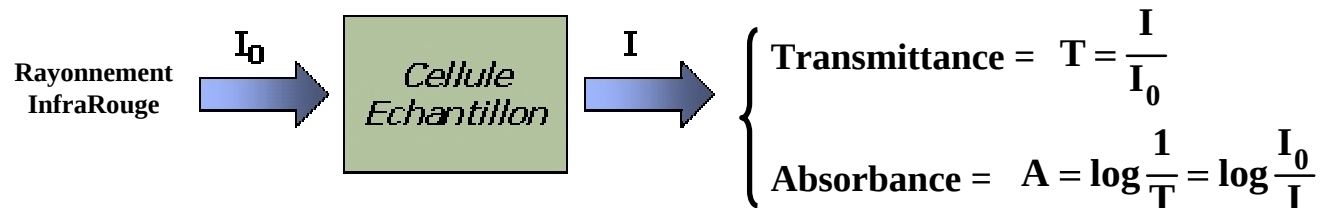
Principe de l'analyse par Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)



Couplage FTIR-TGA

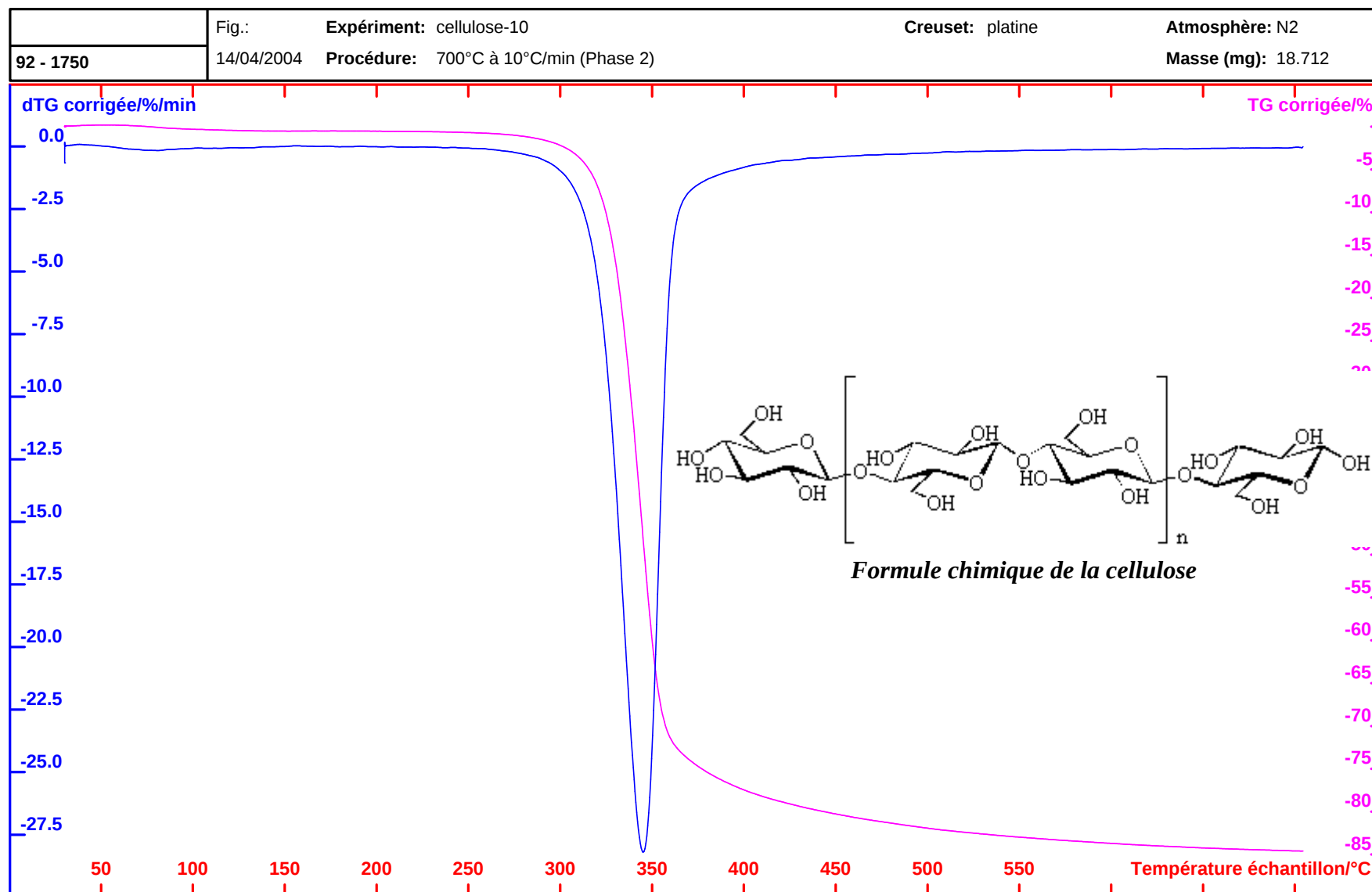


Domaine d'étude : 400 – 4000 cm⁻¹
(2.5 – 25 μm)



Exemple : dégradation thermique de la cellulose

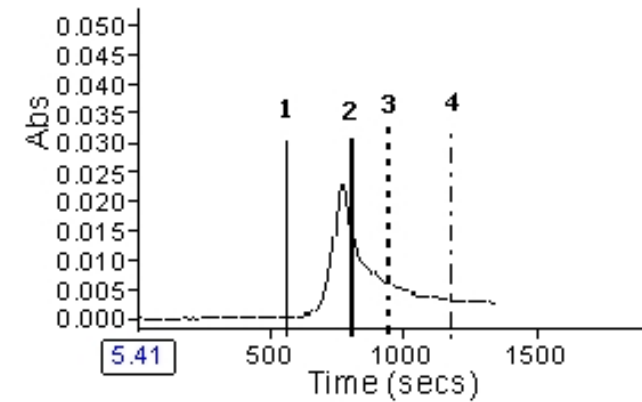
Analyse TG (et DTG)



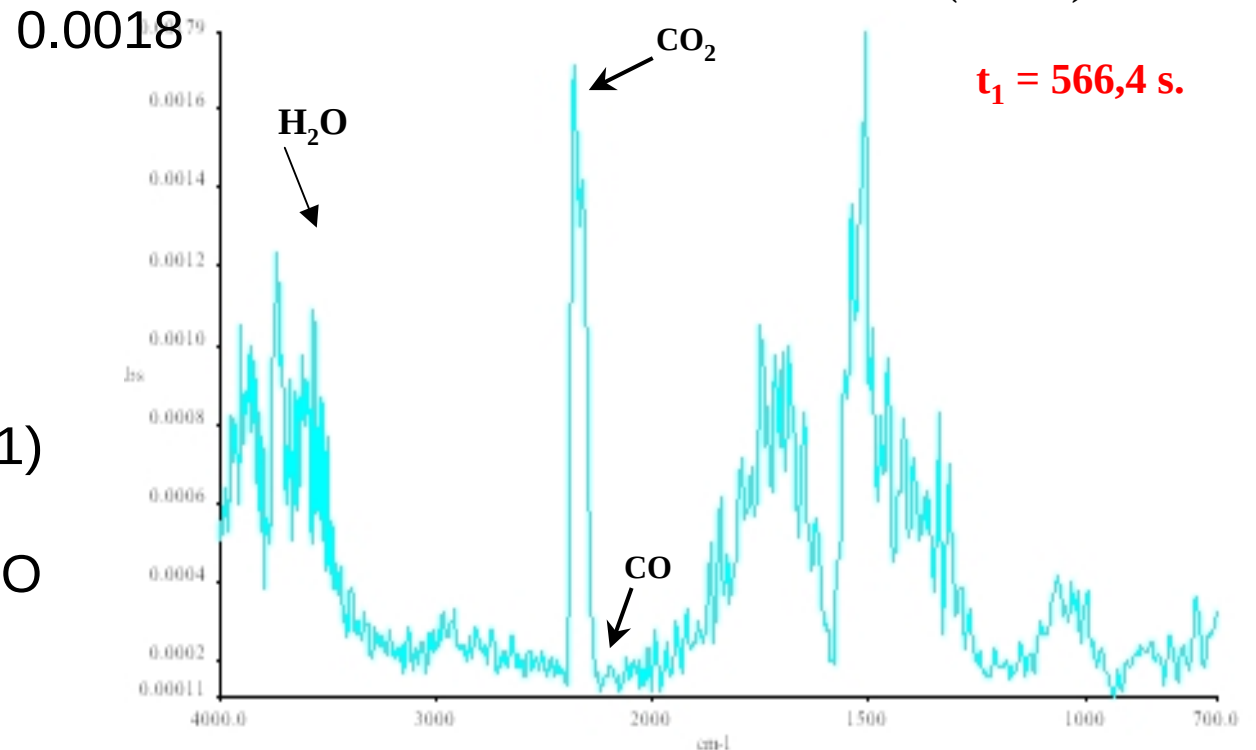
Exemple : dégradation thermique de la cellulose

Spectre temporelle IRTF

Absorbance totale



Gram Schmidt (cellulose)

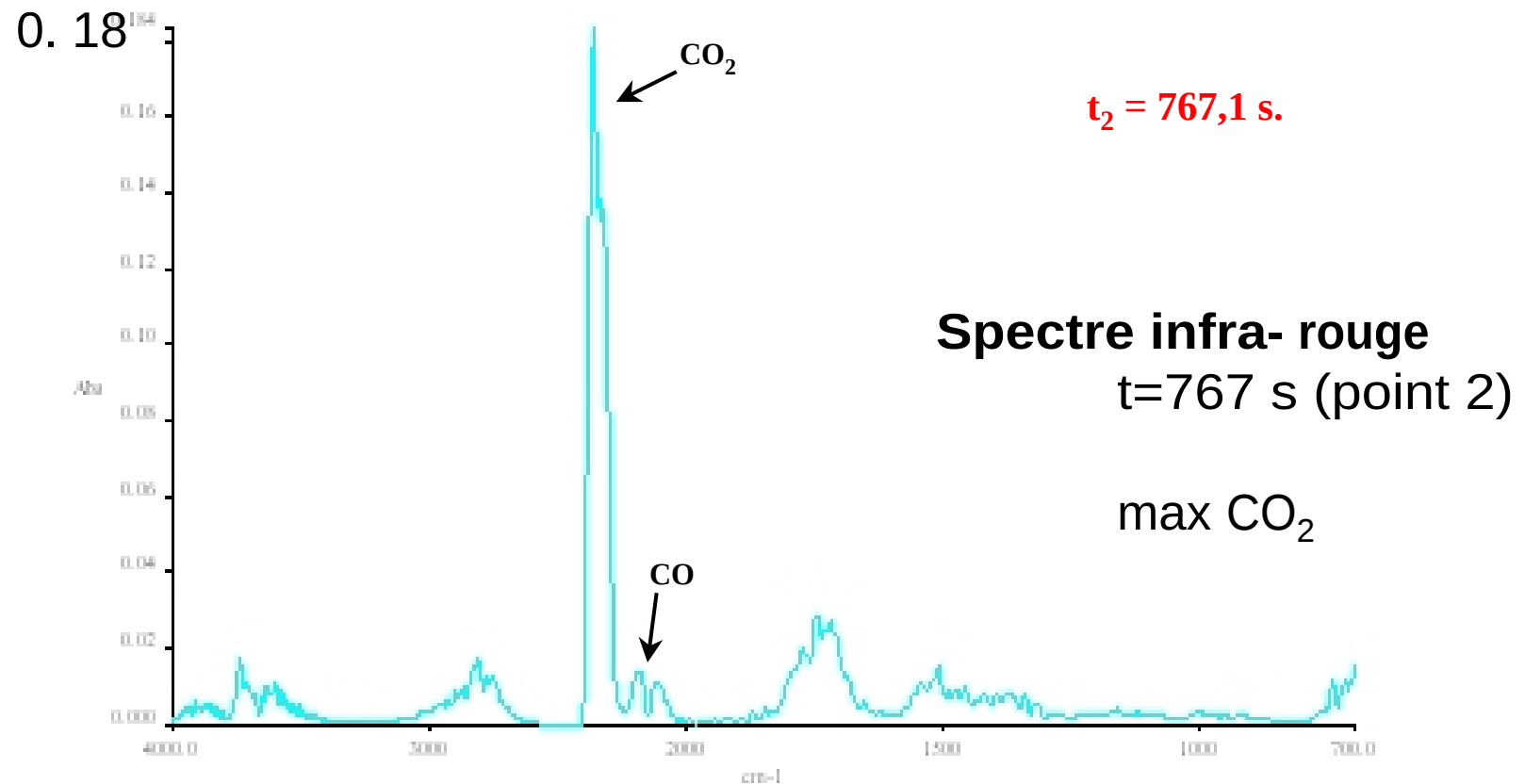
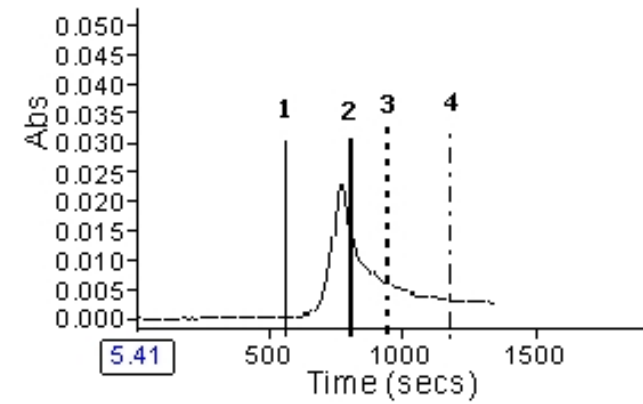


Spectre infra- rouge

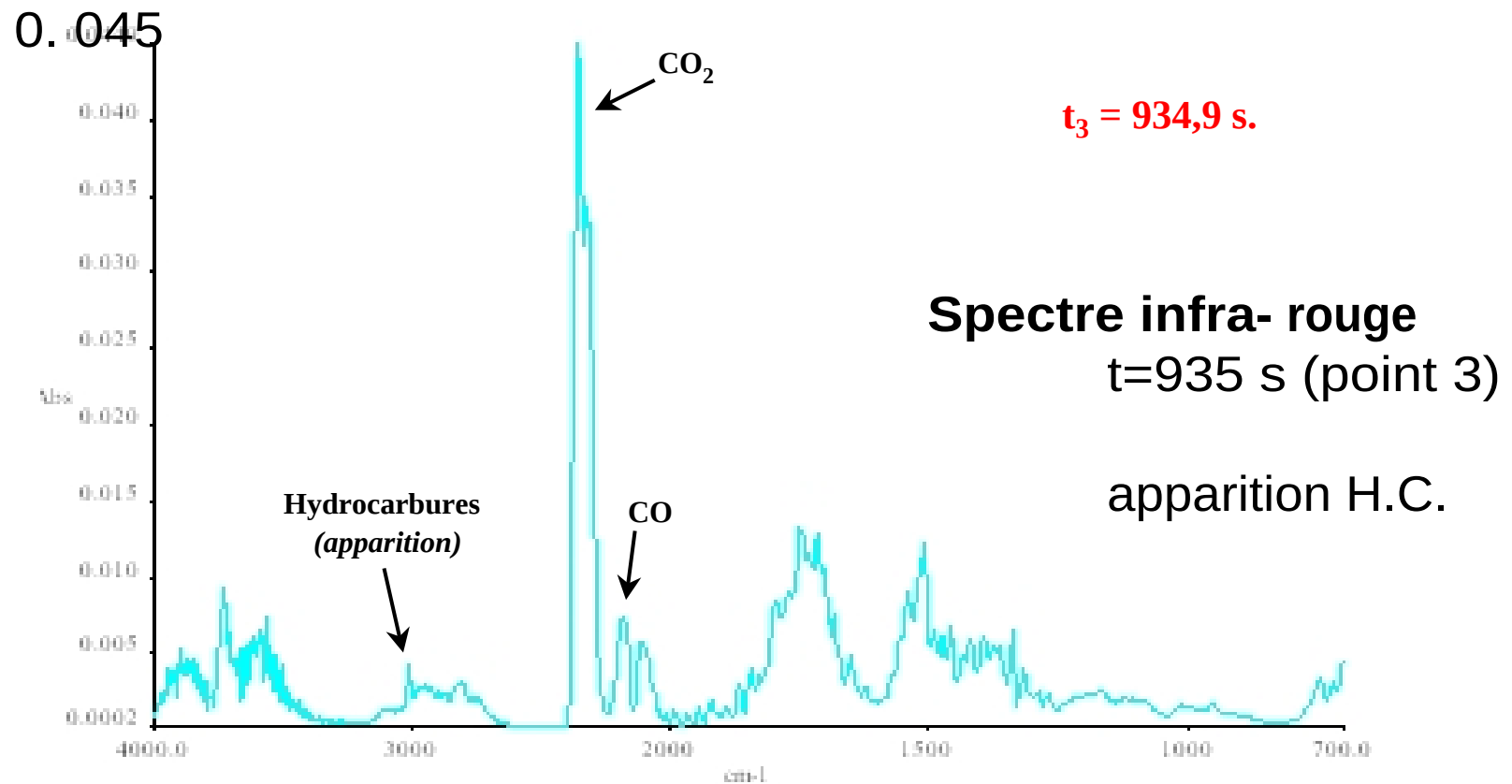
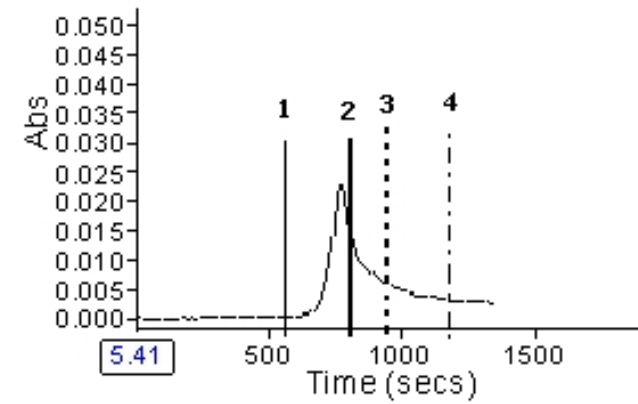
t=566,4 s (point 1)

dégagement d'H₂O

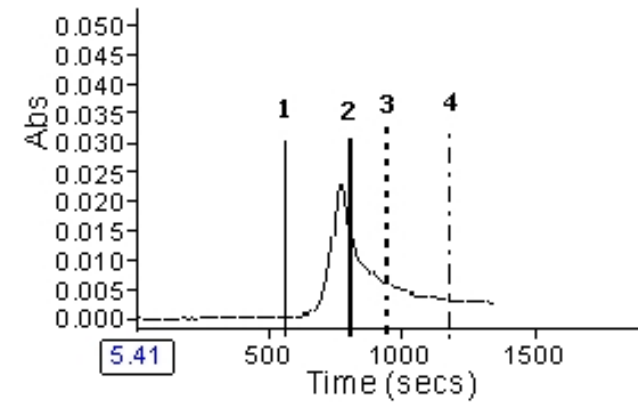
*Gram Schmidt
(cellulose)*



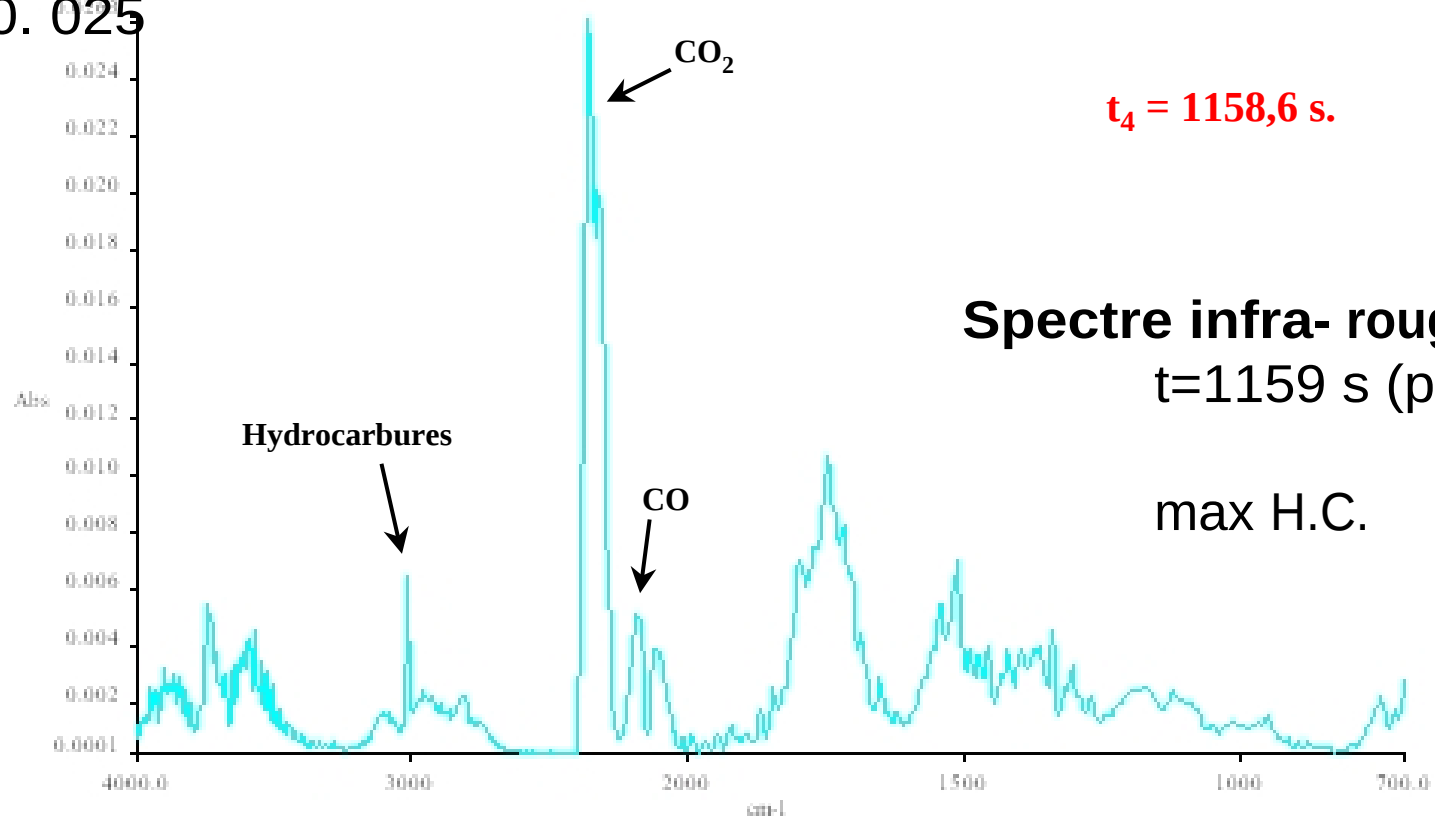
*Gram Schmidt
(cellulose)*



*Gram Schmidt
(cellulose)*



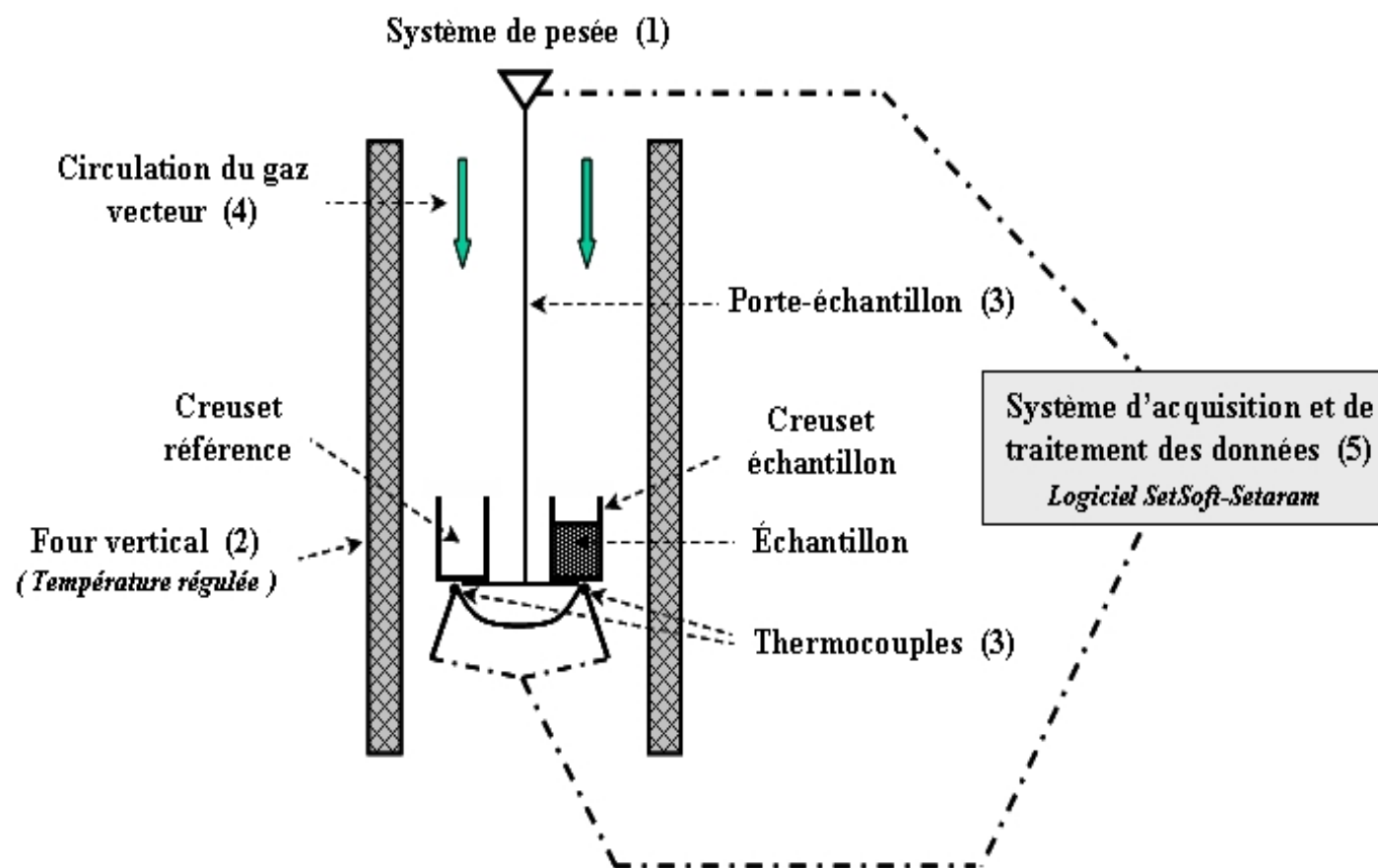
0.025



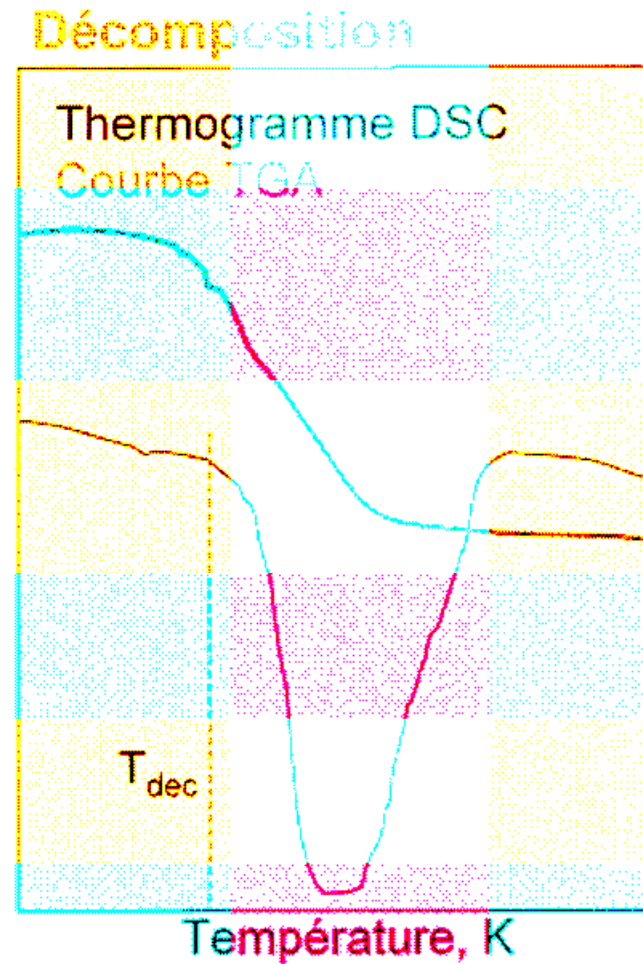
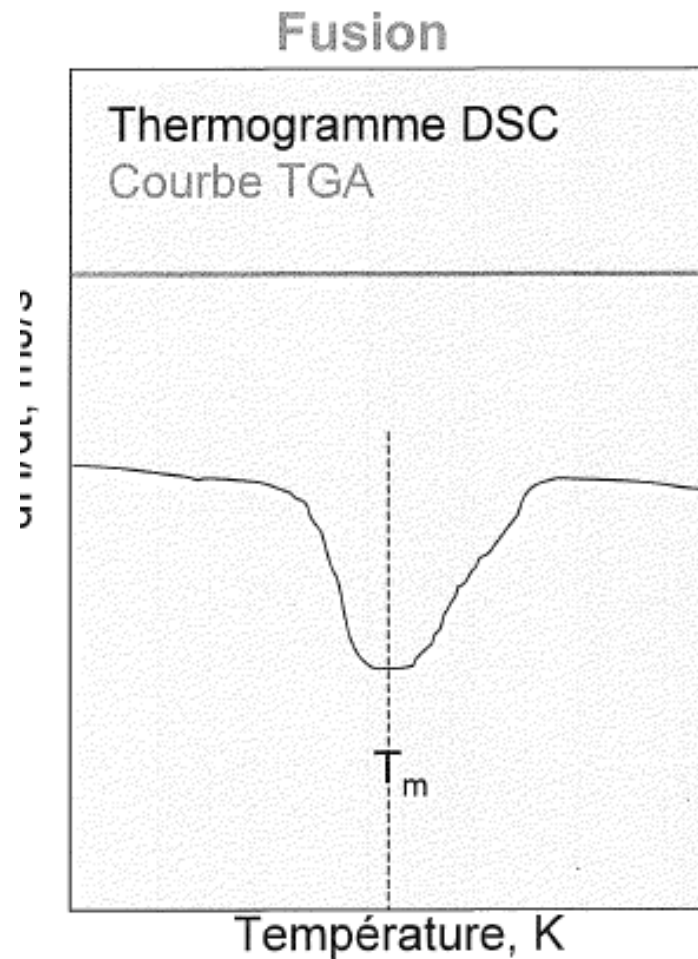
Analyse Thermogravimétrique

4.5 Exemple de Couplages

Schéma de principe : ATG/ ATD ou ATG/ DSC



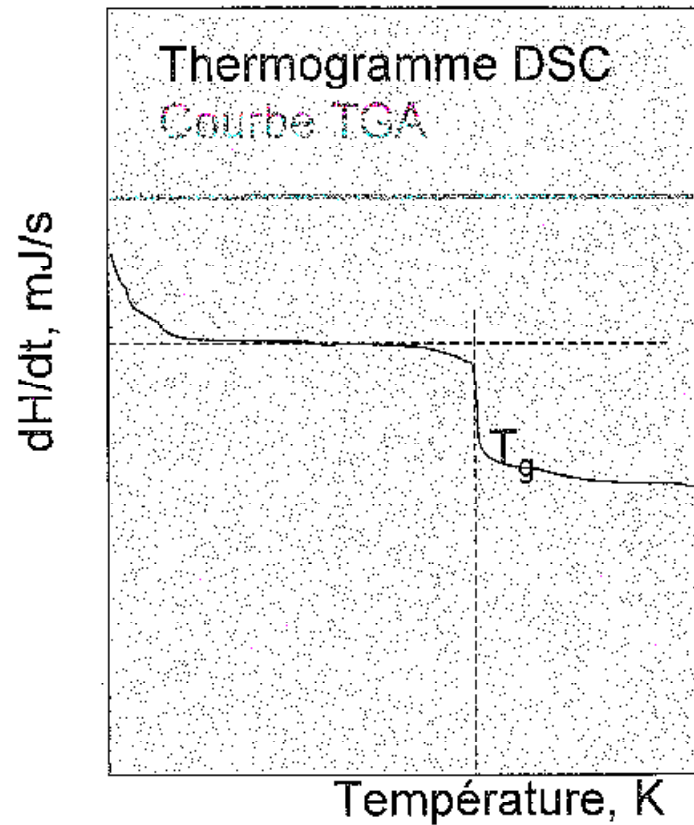
Couplage ATG DSC



Solide ordonné
→ Liquide

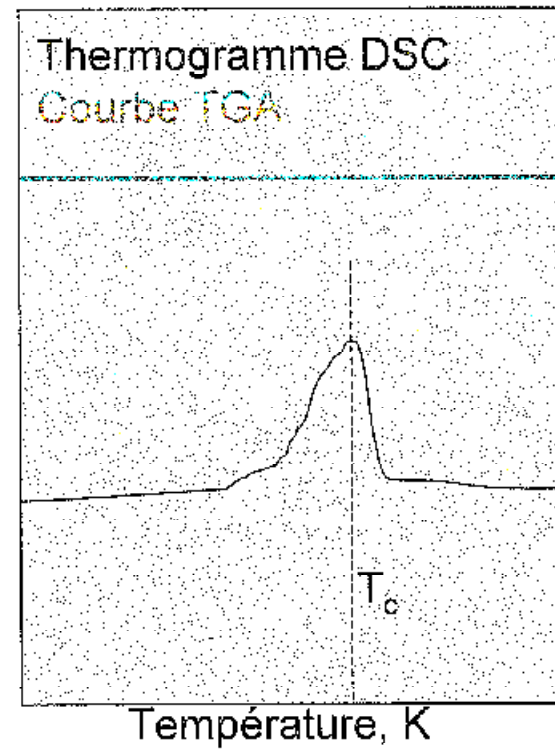
Couplage ATG DSC

Transition vitreuse



**Solide désordonné
→ Liquide**

Cristallisation



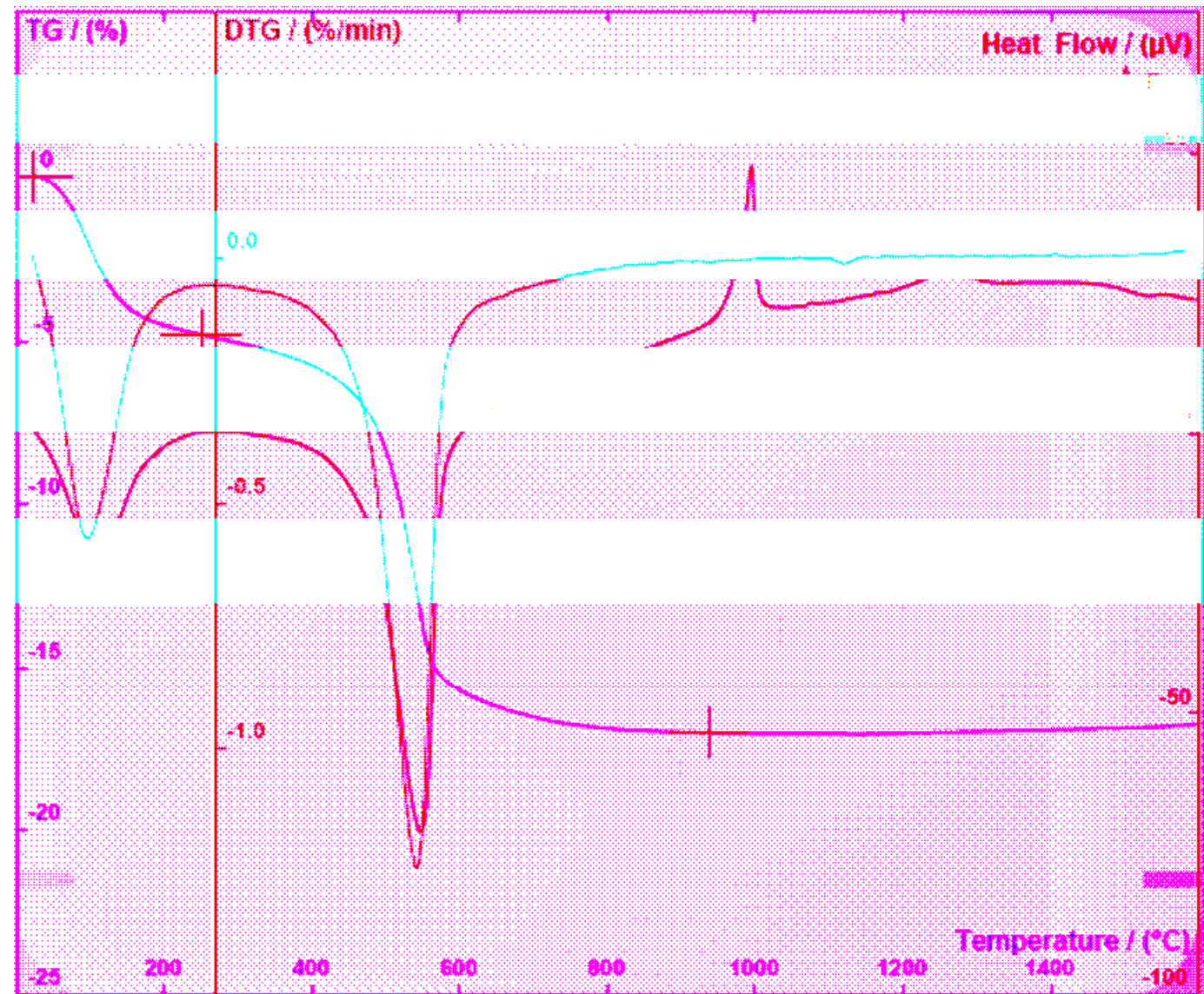
**Solide désordonné
→ Solide ordonné**

Pour finir ...

...exemple d'application

Exemple : dégradation thermique de la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Conditions expérimentales : sous air ; $\beta = 10^\circ/\text{min}$; 78,87 mg



This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.