

ANALYSES THERMIQUES : POINTS COMMUNS

Définition: Mesure d'une propriété physique ϕ en fonction de la Température T d'un flux de chaleur Q

Analyse Thermique Différentielle (DTA) :

Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC):

Dilatométrie :

Diffraction :

Thermogravimétrie (TGA)

Emission de gaz

Conductimétrie

...

$$\phi = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{témoin}}, \quad Q = \text{cte}$$

$$\phi = Q_{\text{échantillon}} - Q_{\text{témoin}}, \quad T = \text{cte}$$

$$\phi = L_{\text{échantillon}} \text{ ou } V_{\text{échantillon}}, \quad T = \text{cte}$$

$$\phi = \text{structure/métrique} \quad T = \text{cte}$$

$$\phi = m_{\text{échantillon}} \quad T = \text{cte}$$

$$\phi = \text{gaz désorbés} \quad T = \text{cte}$$

$$\phi = \sigma_{\text{échantillon}} \quad T = \text{cte}$$

Contrôle des échanges de chaleurs

→ Calorimètres, Four/Cryostat

Mesure des températures (4K -2000K) → Thermomètres

Mesure des échanges de chaleur (indirect) → Thermomètres + Références C_p

Thermomètres : Un inventaire

Thermomètres à liquide

Dilatation apparente du liquide dans la colonne
 Peu précis (dilatation, parallaxe), gamme de T faible
 → **NON**

Thermistance :

Résistance électrique R ($R = A \exp(-B/T)$)
 Oxydes métalliques semiconducteurs frittés
 Précision : 0,1K – Large domaine T, peu encombrant
 → **Feedback**

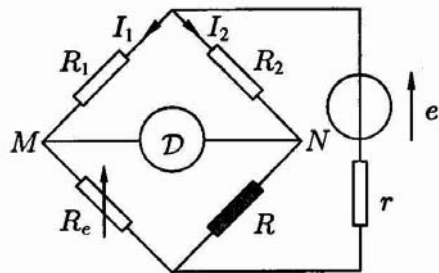
Thermomètres à résistance de Pt:

Résistance d'un fil(Pt) dans un pont de Wheastone.
 $R = R_0 [1 + A(T-T_0) + B(T-T_0)^2 + C(T-T_0)^3]$
 Calibration préalable de R_0 , A, B et C (Tr. phase).
 Précision : $10^{-2}K$ – Large domaine $14K < T < 900K$
 $T < 5K$: Pt → CuSn (bronze), CuNi (constantan)
Solides, peu chers, peu encombrant

Bolomètres :

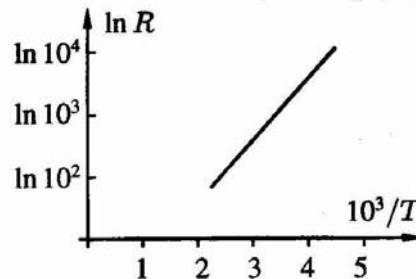
Résistance électrique de 2 lamelles Pt dans un pont de Wheatstone (transfert radiatif)

Précision $10^{-5}K$
Encombrant, Cher !!!



$$V_m = V_n \Rightarrow R_1 I_1 = R_2 I_2$$

$$R_e I_1 = R I_2 \Rightarrow R = R_2 R_e / R_1$$



e.g. $R_1 = R_2 \Rightarrow R_e = R$

Thermomètres : Un inventaire

Thermocouples

Force électromotrice Seebeck $\varepsilon (\Delta T)$
sur une jonction bimétallique.

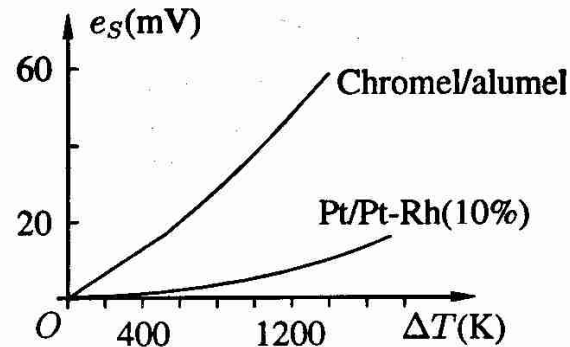
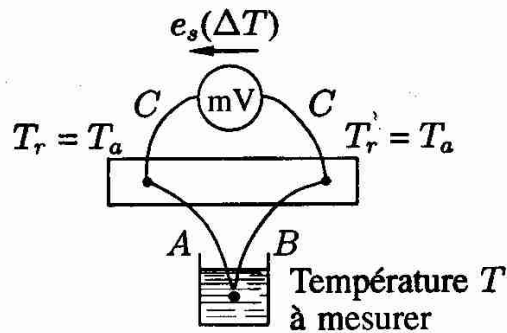
T mesurée // T_{ref} Référence (fusion H₂O, e.g.)

$$\varepsilon_S(T) = [\varepsilon_0 + \varepsilon_1 (T - T_{ref}) + \varepsilon_2 (T - T_{ref})^2] \quad \text{tabulée}$$

(étalonnage : fusion Au, Sn, Ag)

Large gamme T, précis (10⁻⁵K, thermopiles)

Solides, économiques



Couples thermoélectriques usuels		
	$de_S/dT (\mu V/K)$	Domaine d'utilisation
Pt/Pt-Rh (10%)	10 vers 1300 K	250 K à 1700 K
chromel/alumel	40 vers 1300 K	100 K à 1500 K
fer/constantan	60 vers 1000 K	100 K à 1100 K
cuivre/constantan	60 vers 600 K	100 K à 500 K

Thermomètres : Un inventaire

Pyromètres optiques

Mesure du rayonnement du corps noir (Planck)

Puissance rayonnée $\Phi(\lambda)$:

$$d\Phi = \varepsilon(\lambda, T) M_\lambda(\lambda, T) d\lambda$$

$\varepsilon(\lambda)$: émissivité (hémisphère)

$M_\lambda(\lambda, T)$: exitance

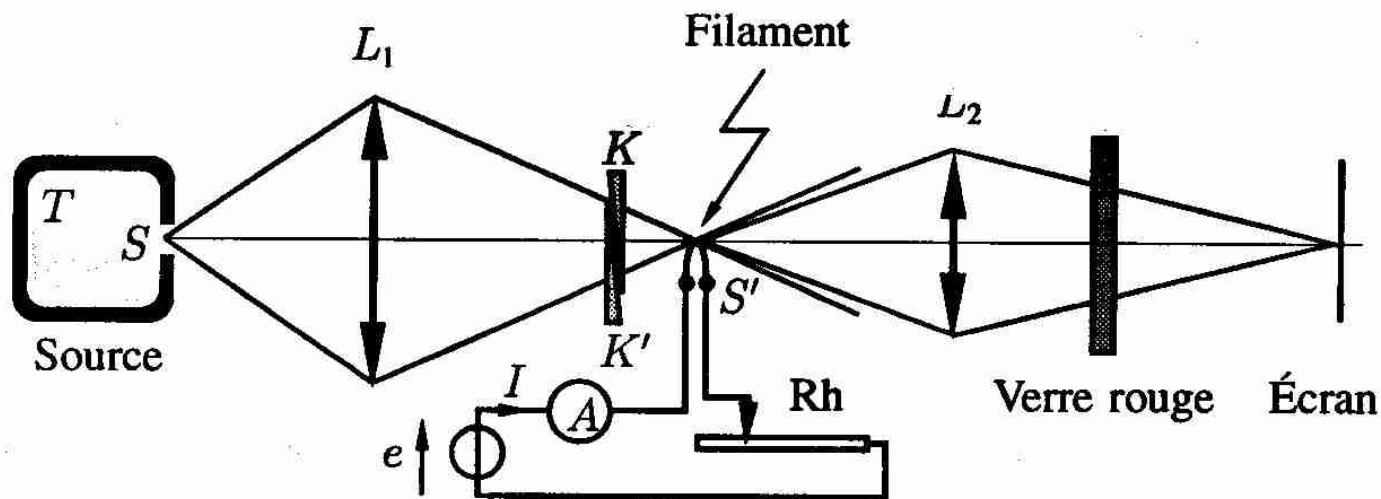
Pyromètre monochromatique « à disparition du filament »

Disparition de l'image du filament.

Calibration préalable nécessaire.

$T \gg$ (étalon), ~précis, mesure à distance

~ délicats d'utilisation, sans rival pour $T > 1700\text{K}$



CALORIMETRES : Calorimètres adiabatiques

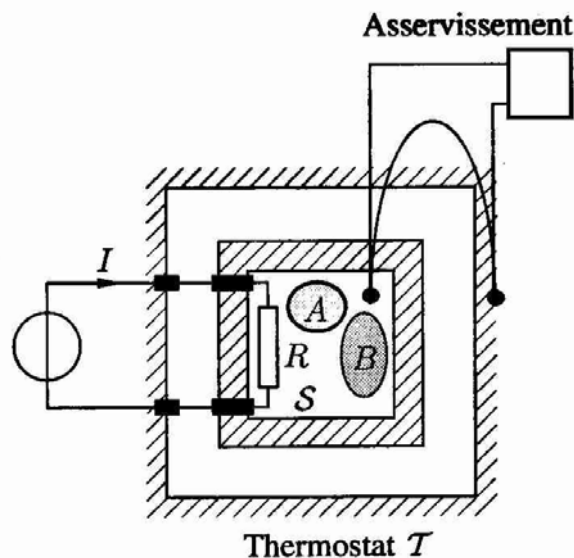
Calorimétrie : Mesure des transferts thermiques entre échantillon et référence au sein d'une enceinte («calorimètre»), eg. à pression atmosphérique.

Calorimètre adiabatique : Aucun échange de chaleur entre enceinte et extérieur
Enceinte maintenue à T_{ext} par effet Joule.

Etalonnage de C_p et L des références (DSC, DTA)

ex.: Calibration NIST de C_p $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ($1173,15 < T < 2250\text{K}$)

Mesures de routine



$$\Delta(U_A + U_B) = W + Q = W_{\text{joule}}$$

$$\text{Durée } \tau : W_{\text{joule}} = RI^2 t$$

$$\Delta(H_A + H_B) = W_{\text{joule}} \Rightarrow (m^A c_p^A + C_p^B) \Delta T = RI^2 \tau$$

$$\text{Mesure de } \Delta T \rightarrow c_p^A$$

Inconvénients : Asservissement de toute l'enceinte \rightarrow Fluctuations thermiques
Calibration du calorimètre C_p^B
Mesures précises de T pour T grand (non linéarité, inhomogénéité)

Avantages : Maniabilité

CALORIMETRES : Calorimètres isopériboliques

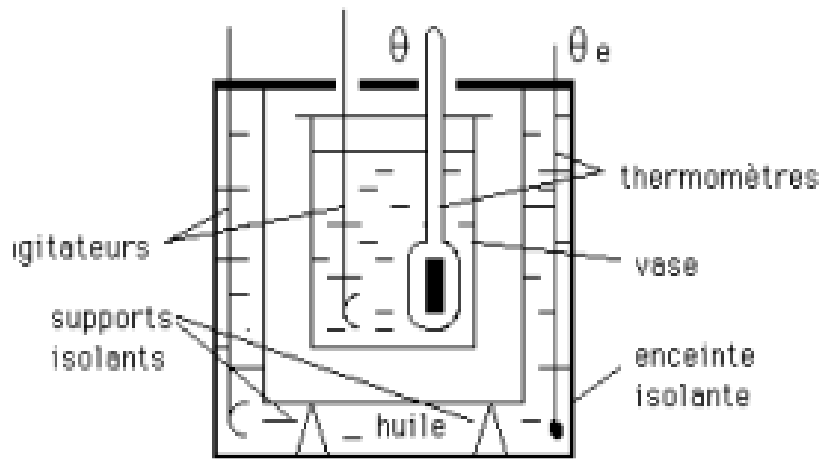
Calorimètre isopéribolique (quasi adiabatique):

Echange de chaleur Q minimal entre enceinte et extérieur (non contrôlé)

Ex. : Dewar, Calorimètre de Berthelot

Mesures rapides, peu précises (Enseignement !)

Mesures par la méthode de la chute (C_p métaux – solides chimiquement inertes)



A : échantillon

B : corps calorimétrique

Liquide (T intermédiaire) : homogénéisation

Métaux ($T \ll$ ou \gg) : conductivité

m^B : masse de B (! Evaporation)

μ : « masse équivalente » calo.+inst.

(calibration constructeur)

$$\Delta(U_A + U_B) = W + Q = Q \text{ (inconnu, faible)}$$

En négligeant les pertes (mesures rapides)

$$\Delta(H_A + H_B) = 0$$

avec

$$\Delta H_A = m^A c_p^A (T_f - T_A)$$

$$\Delta H_B = (m^B + \mu) c_p^B (T_f - T_B)$$

$$\Rightarrow c_p^A = c_p^B \frac{(m^B + \mu)}{m^A} c_p^B \frac{T_f - T_B}{T_f - T_A}$$

→ + Corrections de Régnaut ...

Inconvénients : Calibration du calorimètre → μ
 Mesures précises de T
 Evaporation (B = Liquide)
 Temps de réponse (B = Solide)

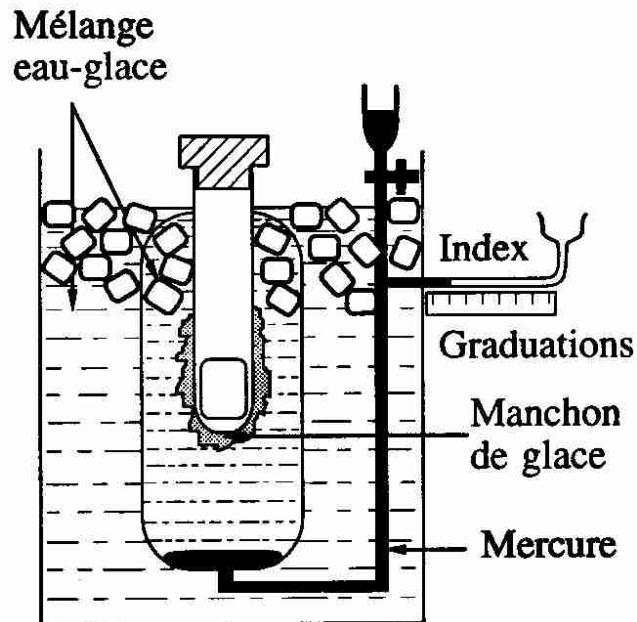
CALORIMETRES : Calorimètres isothermes

Calorimètres isothermes :

$T = \text{cte}$

Transition de phase de B (calorimètre Bunsen/Jessep)
Flux de puissance (Effets Peltier/Joule)

Mesures précises ex.: Calibration NIST de $C_p \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ($273,15 < T < 1173,15\text{K}$)
(Calorimètre Bunsen à glace !!!)



$$\Delta(H_A + H_B) = Q \sim 0 \text{ (faible, compensation)}$$

avec $\Delta H_A = Q$

avec $\Delta H_B = m^B L_{1-2}$

et L_{1-2} : connu

(référence)

Mesure de la quantité de B ayant changé d'état
→ Volumétrie e.g.

B : corps calorimétrique + calorimètre
 m^B : masse de B
(H_2O , diphenil-éther, N_2 liquide)

Inconvénients : Gamme de température limitée
Maniabilité médiocre

Avantages : Pas de mesure thermométrique
Mesures absolues (/étalon)

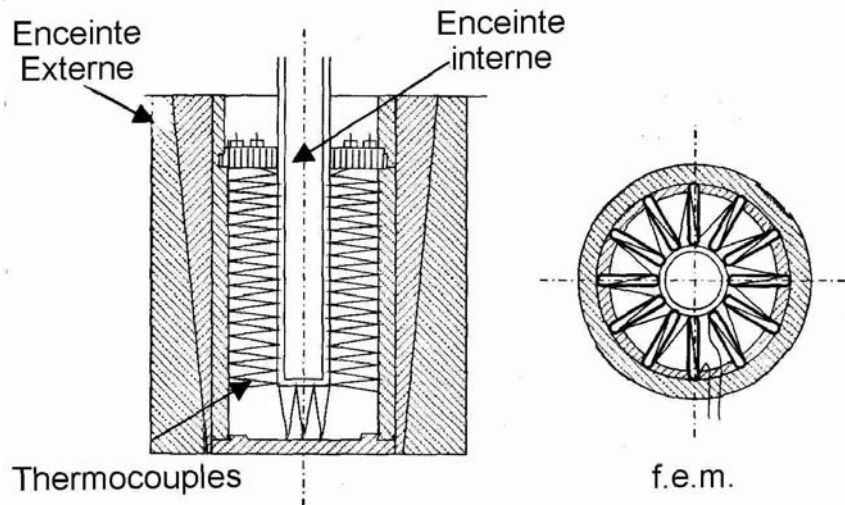
CALORIMETRES : Calorimètres à flux de chaleur

Calorimètres à flux de chaleur :

Enceinte externe maintenue à $T_{ext} = cte$ reliée thermiquement à l'enceinte interne via un grand nombre de thermocouples (« thermopile »).

Mesure du transfert de chaleur Q entre enceintes \rightarrow f.e.m. (thermopile)

Mesures précises (nouvelle méthode NIST pour mesure de C_p et L)
Très largement utilisé (Calorimètres Tian-Calvet)



1 thermocouple $i = 1$ élément de surface dS_i
de l'enceinte interne.

Flux de chaleur $\phi_i = \lambda \Theta_i$
avec $\lambda =$ rendement thermocouple
 Θ_i : chaleur tot dS_i

$\rightarrow \phi_i = K (T_i - T_{ext})$
avec K : cond. therm.

$\rightarrow \Theta_i = K/\lambda (T_i - T_{ext})$
et $\Theta = nK/\lambda (T_i - T_{ext})$
avec n : nombre thermocouples

Différence de potentiel (f.e.m.) :

$e_i = \varepsilon_0 (T_i - T_{ext})$ 1 thermocouple
 $\rightarrow e = \varepsilon_0 \lambda/K \Theta$ $Q = K \Theta$
 K : constante du calorimètre

Inconvénients : Calibration nécessaire
Linéarité $\varepsilon_0 (T)$
Inertie \rightarrow Cinétique ?

Avantages : Maniabilité/Compacité
Pas d'homogénéisation
(\rightarrow échauffement)

CALORIMETRES : Calorimètres à flux de chaleur

Calorimètres Calvet

Caractéristiques

	BT2.15	MS80	C80	C500	HT1000	MHTC96 drop	Titrys
Gamme de température (°C)	-196 / 200	amb. / 200	amb. / 300	amb. / 500	amb. / 1000	amb. / 1500	amb. / 75
Volume des cellules (ml)	12,5	12,5	12,5	8,5	8,5	5 a 5,7	12,5
Résolution (µW)	0,10	0,08	0,10	1	4	8	0,10
Bruit RMS (µW)	0,20	0,10	0,10	7	8	330	0,10
Bruit spécifique RMS (µW/ml)	0,016	0,008	0,008	0,80	0,90	0,05	0,008
Constante de temps (s)	150	200	150	150	150	120	150
Cellules							
standard étanche	•	•	•	•			
standard non étanche					•	•	
à vide	•	•	•	•			
haute pression (100 bars)	•		•	•			
à mesure de pression (350 bars)			•				
de mélange par retournement	•	•	•				
de mélange à membrane			•				
à ampoule	•		•				
à circulation de gaz	•	•	•	•			
de mélange à circulation de liquides			•				
Cp de solide	•	•	•	•	•	•	
Cp de liquide	•	•	•				
à percolation			•				
d'évaporation			•				
de conductivité			•				
			(liquide / gaz)				
Effet Joule	•	•	•	•	•		•

large gamme commerciale

(volume, T, environnement, ...)

CALORIMETRES : Bilan

Calorimètres adiabatiques à feedback: Utilisés couramment (DSC)

Calorimètres à flux de chaleur :

Calorimètres isothermes : Etalonnage NIST

Calorimètres isopériboliques Ø (applications spéciales)

PROBLEMES :

Calorimètres adiabatiques et à flux de chaleur : Linéarité des mesures de T
CALIBRATION !!!

→ Méthodes d'analyse différentielle (2 cellules)

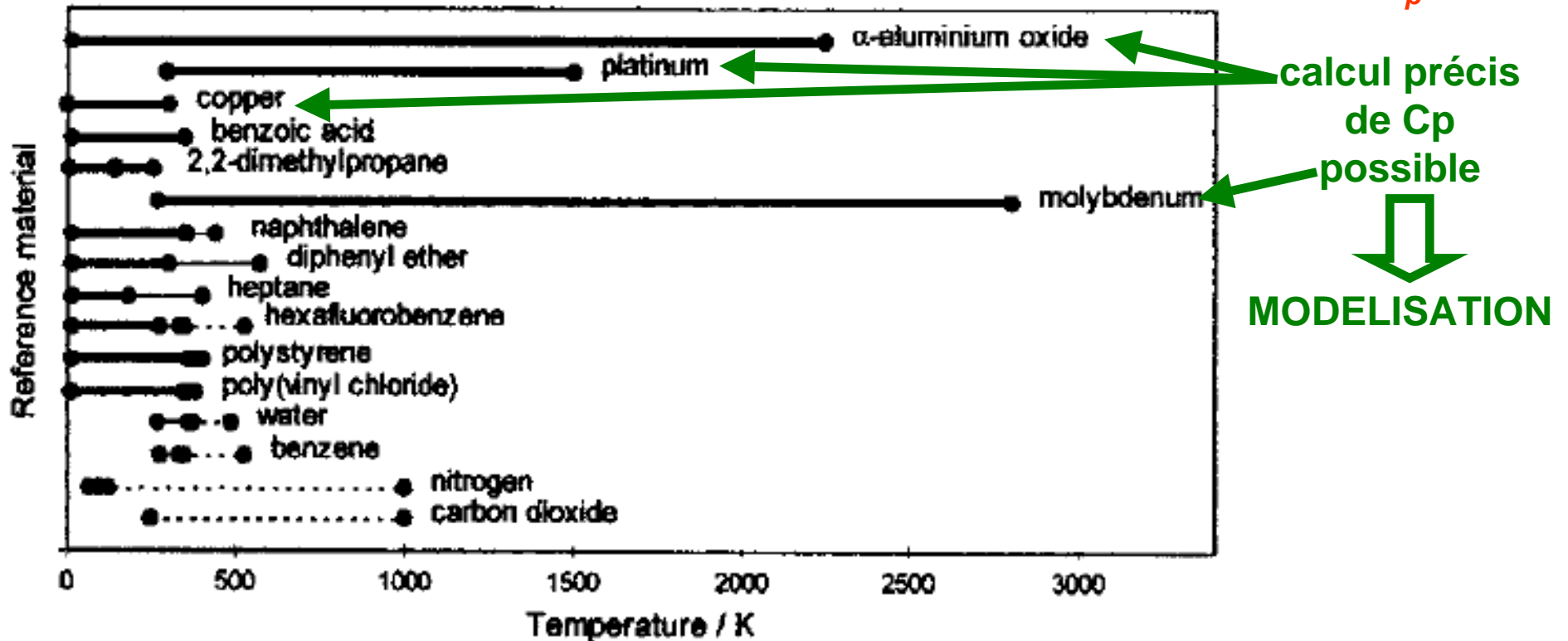
→ Standards de calibration nécessaires

CALIBRATION : Les Standards

QUALITÉS REQUISES :

- facilement disponible à un haut degré de pureté
- stable et non hygroscopique
- non volatil
- insensible à la lumière
- peu réactif chimiquement (creuset/atmosphère)
- mise en forme contrôlable (granulométrie)

STANDARDS POUR LES MESURES DE CAPACITE CALORIFIQUE C_p



CALIBRATION : Les Standards

STANDARDS POUR LES MESURES DE CHALEUR LATENTE L_{i-F}

A summary of the melting (M), freezing (F), triple point (T) and transition temperatures (T_{tr}) of recommended reference materials

Substance	Transition temperature (K)	Phase change (K)	Classification
<i>Metals</i>			
Mercury		234.32 (T)	Primary
Gallium		302.91 (M)	Secondary
Indium		429.75 (F)	Primary
Tin		505.08 (F)	Primary
Bismuth		544.55 (M)	Secondary
Zinc		692.68 (F)	Secondary
Aluminum		933.47 (F)	Secondary
<i>Inorganic substances</i>			
Sodium nitrate	549	580 (M)	Tertiary
Lithium sulfate	851.43		Secondary
<i>Organic substances</i>			
2-Methylbutane		113.37 (M)	Primary
2-Methyl-1,3-butadiene		127.27 (T)	Secondary
Pentane		143.48 (T)	Primary
2,2,4-Trimethylpentane		165.80 (T)	Secondary
Cyclopentane	122.38, 138.06	179.72 (T)	Primary
Heptane		182.60 (T)	Primary
1,3-Difluorobenzene	187.3	204.08 (T)	Secondary
2,2-Dimethylpropane	140.51	256.76 (T)	Secondary
Hexafluorobenzene		278.30 (T)	Primary
Cyclohexane	186.25	279.81 (T)	Primary
Diphenyl ether		300.01(T)	Tertiary
Biphenyl		342.08 (T)	Primary
Naphthalene		353.35 (T)	Primary
Benzil		367.97 (T)	Secondary
Acetanilide		387.48 (T)	Secondary
Benzoic acid		395.50 (T)	Secondary
Diphenylacetic acid		420.41 (T)	Secondary
Triphenylene		471.02 (T)	Secondary
Hexachlorobenzene		501.83 (T)	Tertiary
Perylene		551.25 (T)	Secondary

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Mesure de la différence de température ΔT entre un échantillon et une référence lors d'un chauffage/refroidissement contrôlé ($Q(t) = \text{contrôlé}$)
 = lors d'un programme en température de la référence $T_{\text{ref}}(t)$ contrôlé

Thermogramme

$\Delta T = f(\text{temps } t)$

ou $\Delta T = f(T_{\text{ref}})$ (rare)

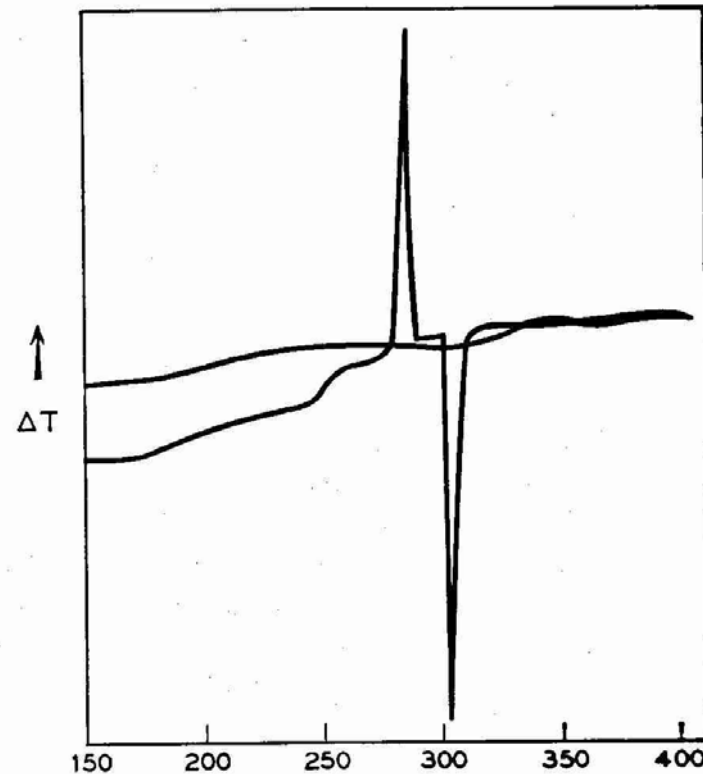
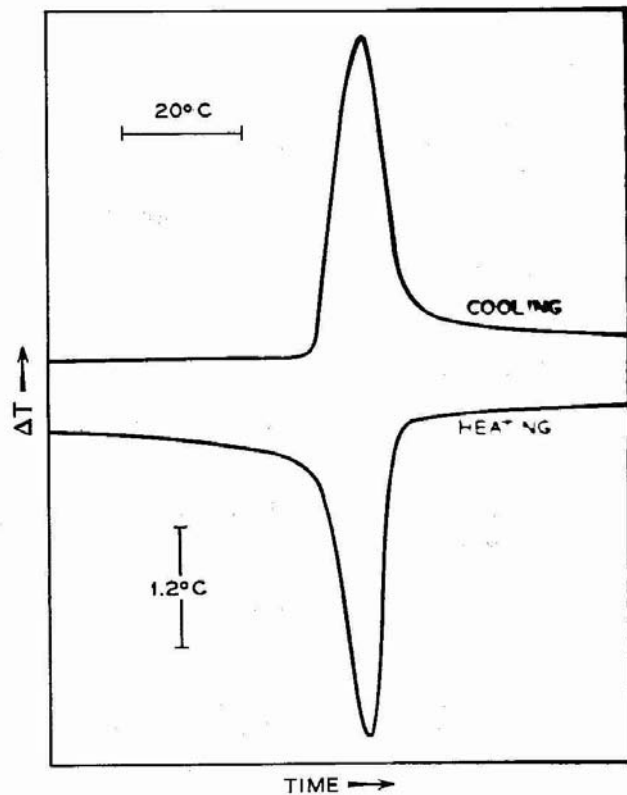


FIG. II-11. Differential thermal analysis curve for the potassium sulfate transition. The differential temperature is plotted against time.

12. Differential thermal analysis curves for the potassium perchlorate transition. The differential temperature is plotted against the specimen temperature. The lack of overlapping superheating and/or supercooling.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

APPLICATIONS DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Mesure de températures caractéristiques T_c (onset)

Mesure de capacités calorifiques C_p (pente thermogramme)

Mesure de chaleur de changement d'Etat ΔH (aire de la déflexion)

- Transitions vitreuses (verres, polymères)

- Fusion/Cristallisation

- Polymorphisme/Allotropisme

- Réactions chimiques

stabilité oxydative (atmosphère contrôlée)

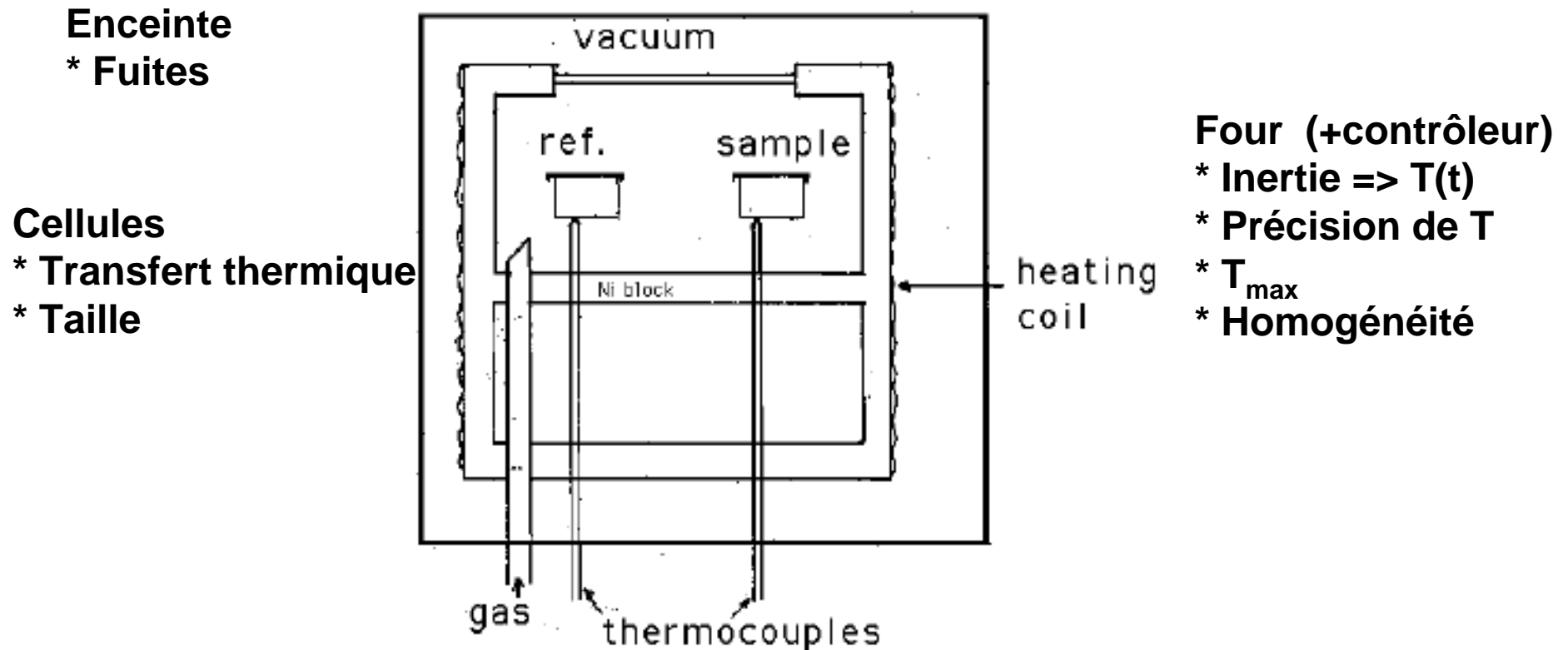
stabilité thermique

TAILLE DE L'ECHANTILLON : 10-200 mg

GAMME DE TEMPERATURES : → 2400°

REMARQUE : Méthode en général couplée avec TGA

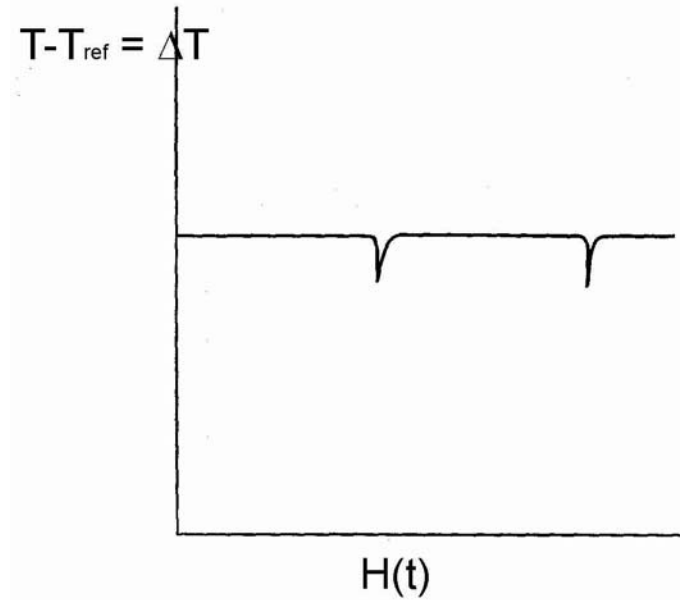
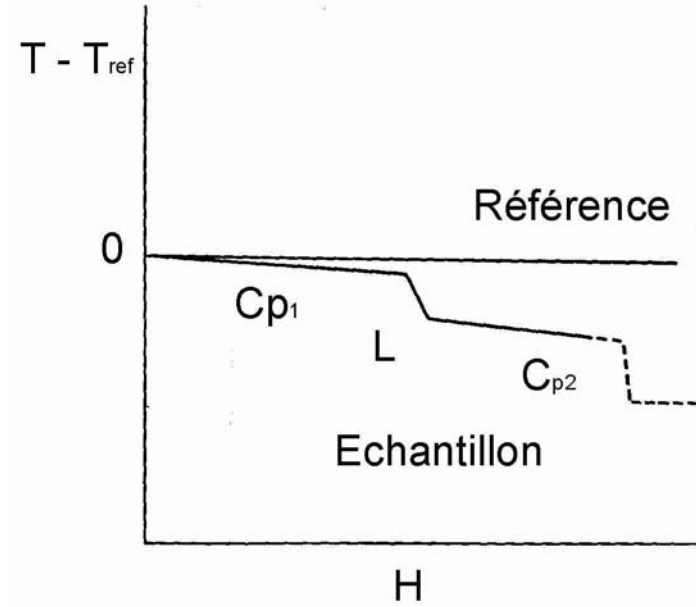
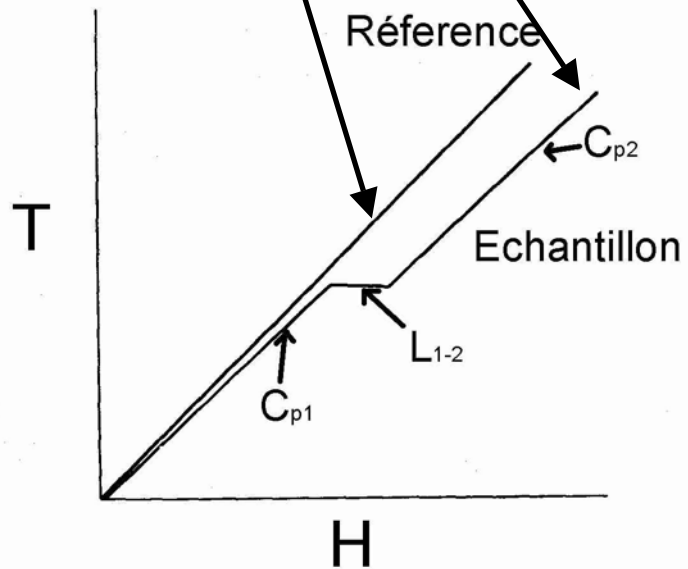
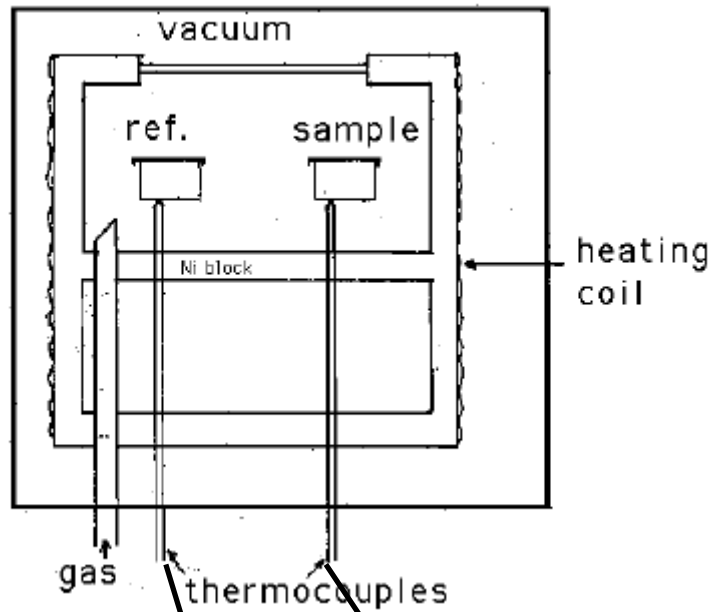
ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)



**Contrôleur d'atmosphère
(admission/purge des gaz)**
* Transfert thermique
* Réactions secondaires

Thermocouples
* Emplacement
* Transfert thermique
* Dynamique de réponse
* Linéarité

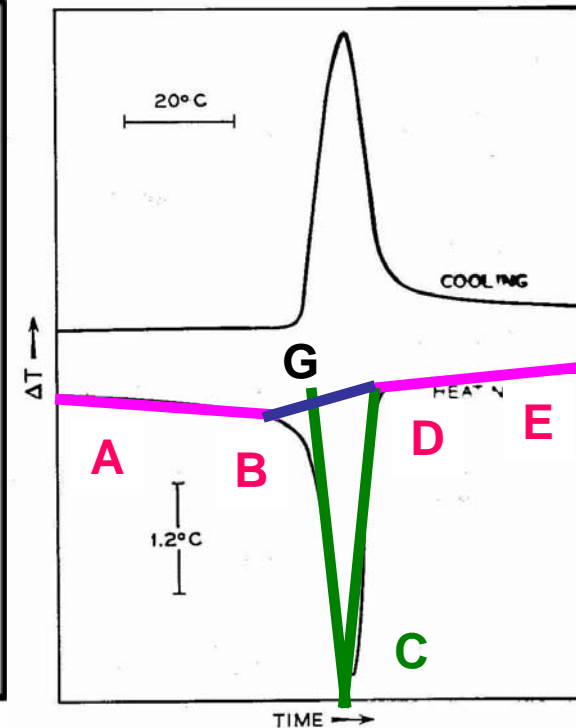
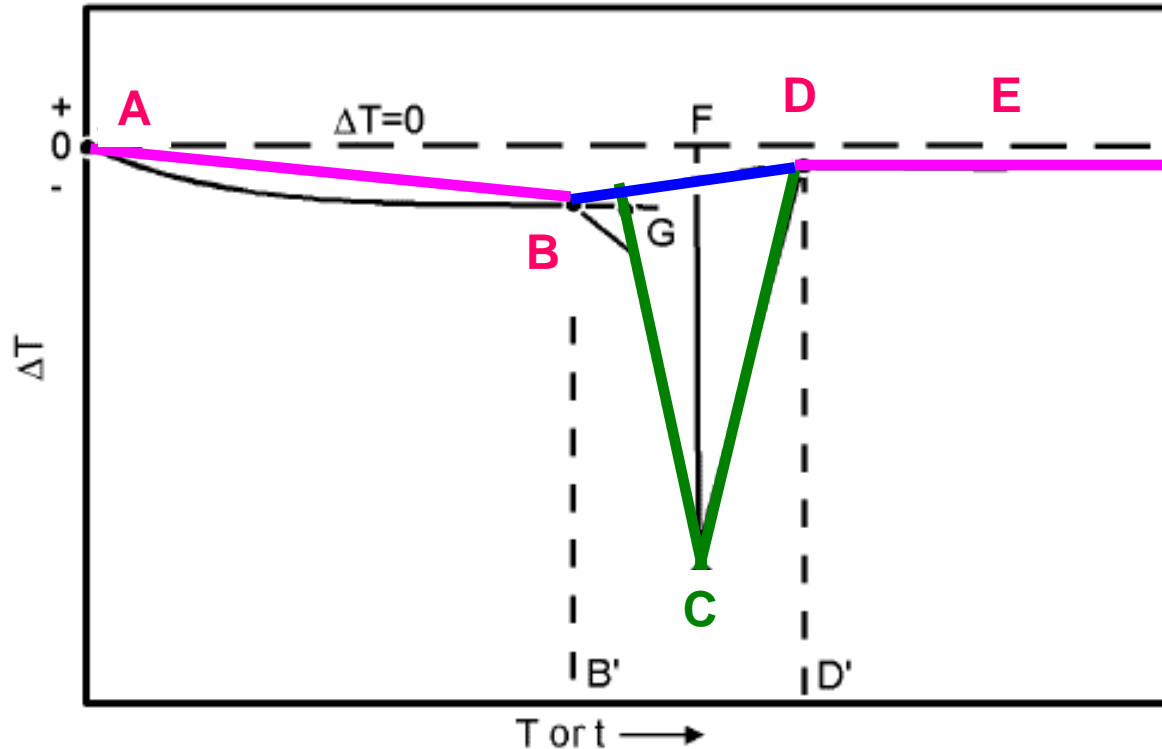
ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Convention :
Réaction endothermique : vallée
Réaction exothermique : pic

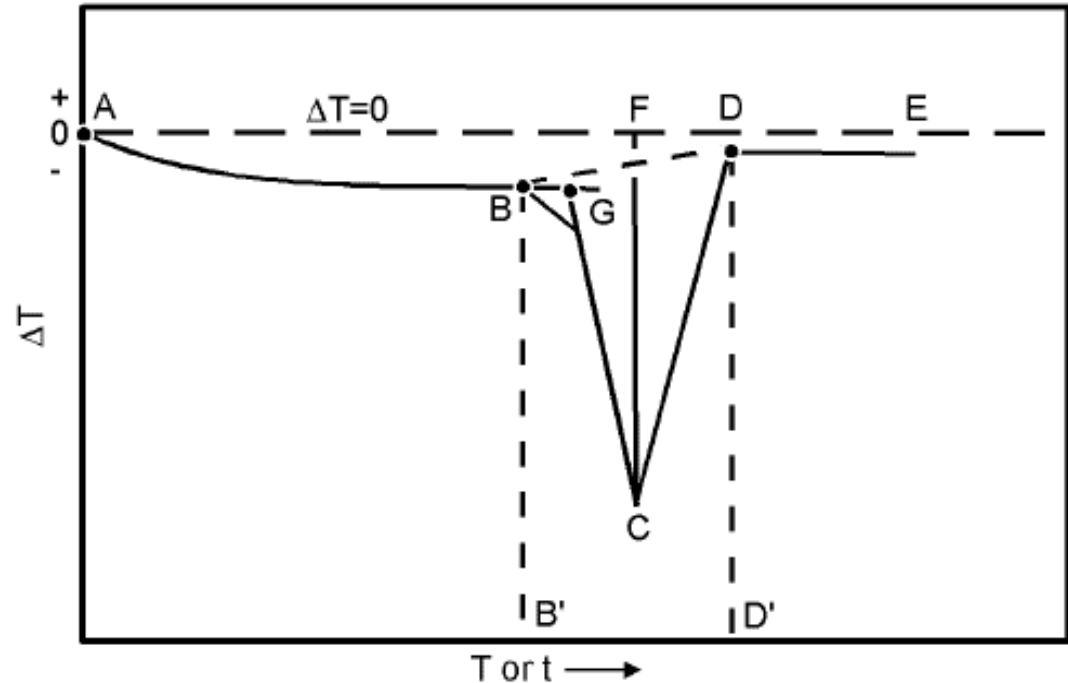
Convention :
T →



- 1) Lignes de base AB, DE : $\Delta T \sim 0$.
- 2) Centroïde C : Intersection des 2 tangentes de plus grande pente.
- 3) Ligne de base de la déflexion : BD.
- 4) Température d' « Onset » G : Intersection de la tangente de début de réaction avec la ligne de base BD de la déflexion.
- 5) Largeur du pic : B'D' (verticales de B et D) → Durée de déflexion.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

m : masse échantillon
h : enthalpie massique
g : facteur de forme (cte appareil)
K : conductivité thermique (éch.)
K' : Constante de l'appareil
dT/dt : Vitesse de chauffage
 ΔT_2 : Température différentielle (vide)
 ΔT_1 : Température différentielle (éch.)



$$c_p = \left(\frac{dq_{éch}}{dT} \right)_p = \frac{dq_{éch}}{dt} \frac{dt}{dT}$$

CAPACITE CALORIFIQUE :

α Pente d'un segment :

$$C_p = K' \frac{(\Delta T_2 - \Delta T_1)}{m} \frac{dt}{dT}$$

$$\Delta h = \int_{déflexion} \frac{dq_{éch}}{dt} \Big|_p dt \quad \Delta h = \int_{déflexion} c_p dT$$

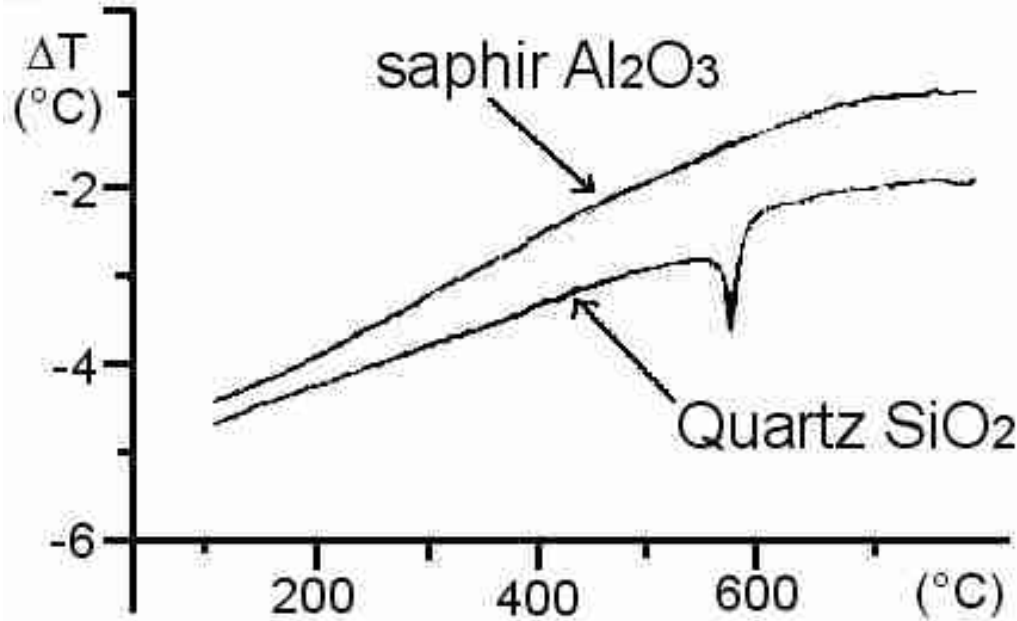
CHALEUR LATENTE :

Aire de la déflexion:

$$A = \frac{mh}{gK} \sim S_{GCD}$$

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

EXEMPLE : Mesure de la capacité calorifique massique du quartz c_p^{Quartz}



Standard Al_2O_3 :
 $m^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 80,35 \text{ mg}$

Echantillon Quartz :
 $m^{\text{Quartz}} = 59,70 \text{ mg}$

Chauffage :
 $\frac{dT}{dt} = 0,333 \text{ K/s}$

1) Calibration de l'ATD : Mesure à vide et sur un standard $c_p^{\text{std}} = K' \frac{\Delta T^{\text{std}} - \Delta T^{\text{vide}}}{m^{\text{std}}} \frac{dt}{dT}$
 → détermination de ΔT^{vide}

2) Correction de calibration (« blanc ») : $c_p^{\text{std}} = K' \frac{\Delta T^{\text{std}}}{m^{\text{std}}} \frac{dt}{dT}$

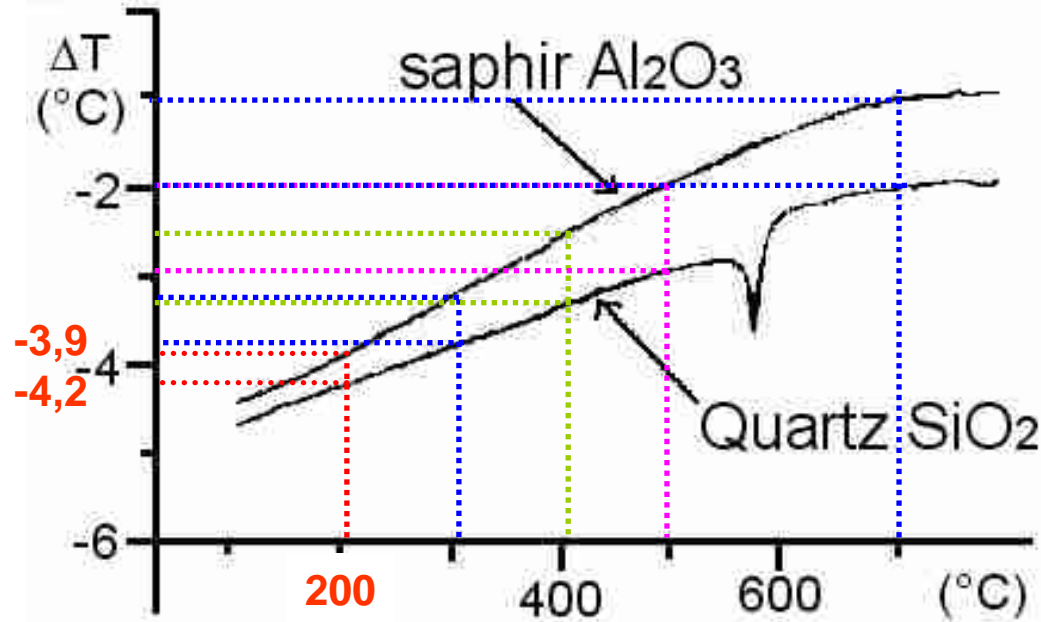
3) Calibration de la sensibilité K' de l'ATD : Utilisation d'un creuset standard en Al_2O_3

$$\left. \begin{aligned} c_p^{\text{Quartz}} &= K' \frac{\Delta T^{\text{Quartz}}}{m^{\text{Quartz}}} \frac{dt}{dT} \\ c_p^{\text{Al}_2\text{O}_3} &= K' \frac{\Delta T^{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m^{\text{Al}_2\text{O}_3}} \frac{dt}{dT} \end{aligned} \right\} \longrightarrow c_p^{\text{Quartz}} = c_p^{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{m^{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m^{\text{Quartz}}} \frac{\Delta T^{\text{Quartz}}}{\Delta T^{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

$c_p^{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 0,47$

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

EXEMPLE : Mesure de la capacité calorifique massique du quartz c_p^{Quartz}



Standard Al_2O_3 :
 $m^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 80,35 \text{ mg}$
 $c_p^{\text{Al}_2\text{O}_3}(T)$: calibrée

Echantillon Quartz :
 $m^{\text{Quartz}} = 59,70 \text{ mg}$

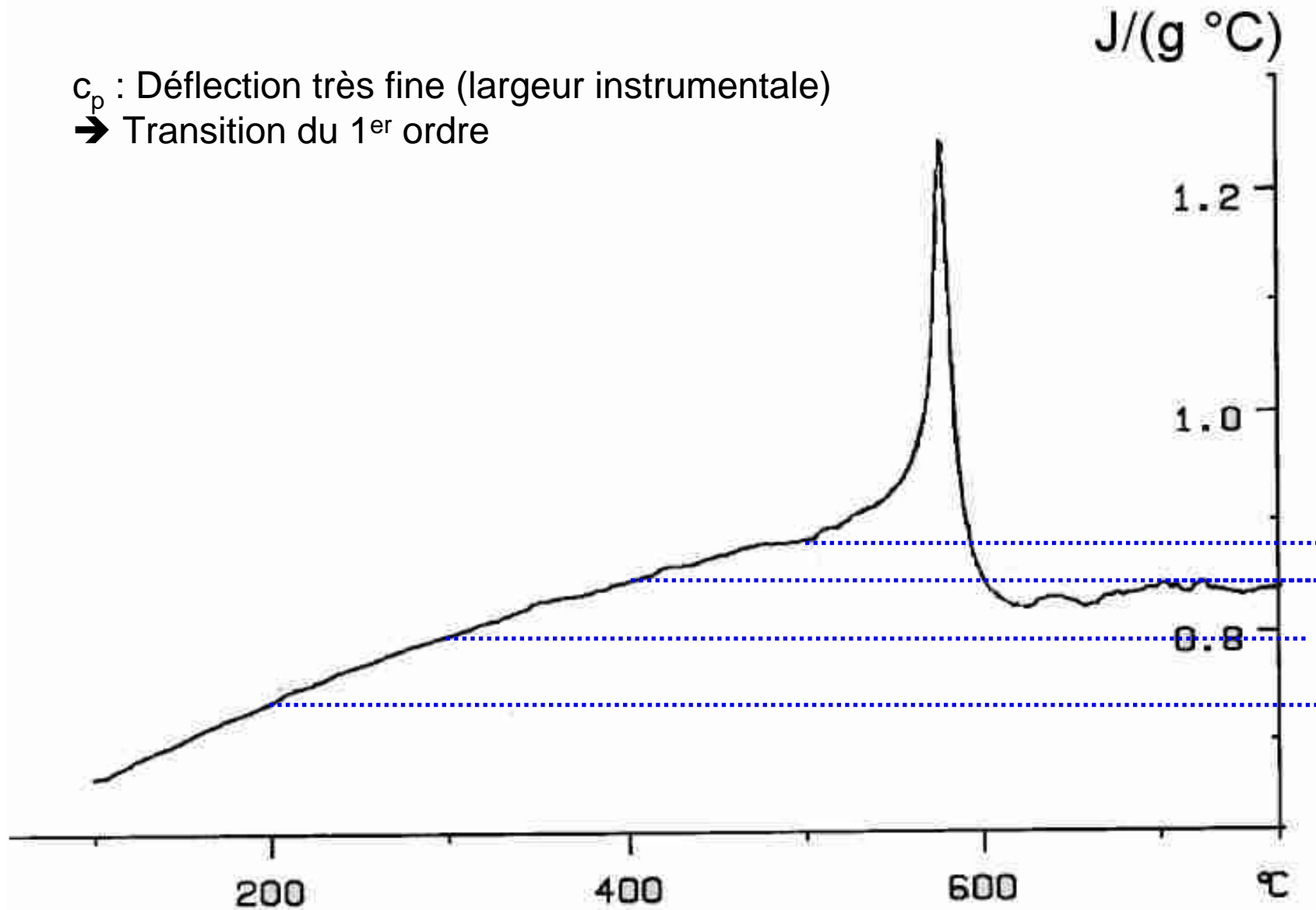
Pour chaque température T :
$$c_p^{\text{Quartz}}(T) = c_p^{\text{Al}_2\text{O}_3}(T) \frac{m^{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m^{\text{Quartz}}} \frac{\Delta T^{\text{Quartz}}(T)}{\Delta T^{\text{Al}_2\text{O}_3}(T)}$$

Température	ΔT^{Quartz}	$\Delta T^{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$c_p^{\text{Al}_2\text{O}_3}$	c_p^{Quartz}
200	- 4,2	- 3,9	0,47 (~cte)	
300	- 3,95	- 3,25	0,47 (~cte)	
400	- 3,30	- 2,50	0,47 (~cte)	
500	- 2,90	- 2,00	0,47 (~cte)	
700	- 2,00	- 1,00	0,47 (~cte)	

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

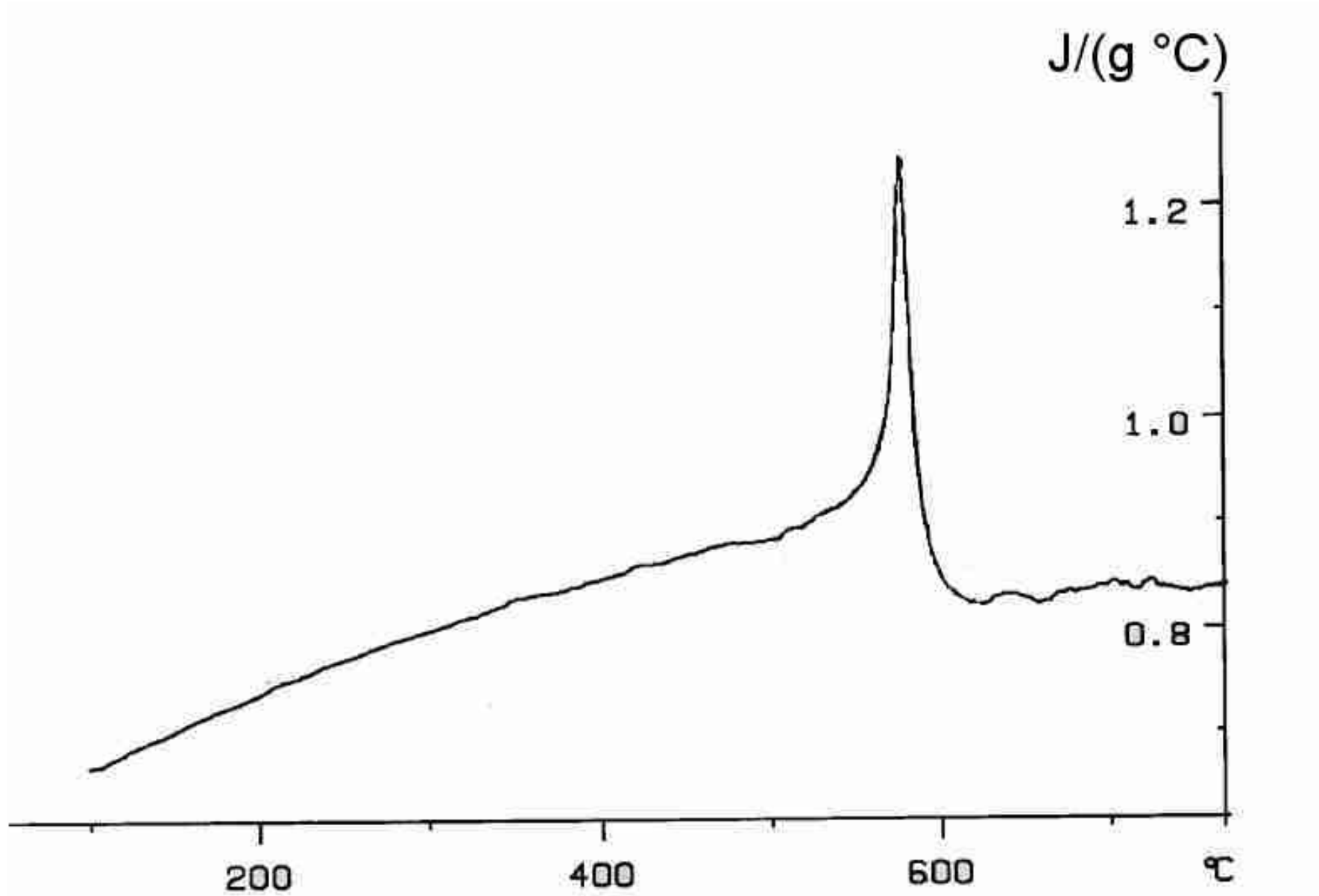
EXEMPLE : Mesure de la capacité calorifique massique du quartz c_p^{Quartz}

c_p : Déflexion très fine (largeur instrumentale)
→ Transition du 1^{er} ordre



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

EXEMPLE : Mesure de la chaleur latente de la transition $\alpha \rightarrow \beta$



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

EXEMPLE : Mesure de la Chaleur latente $L_{\alpha\beta}$ de transition $\alpha\text{SiO}_2 \rightarrow \beta\text{SiO}_2$ du quartz

1) Estimer les lignes de base AB, DE

2) Localiser le centroïde C

3) Ligne de base de la déflexion BD

4) Température d'onset de la transition T_{onset}

5) Chaleur latente = Aire S_{GCD} du triangle GCD

$G'C$: hauteur du triangle

$$\rightarrow L_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}[(595-560) \cdot (1,25-0,84)]$$

$$L_{\alpha\beta} = 7,2 \text{ J/g}$$

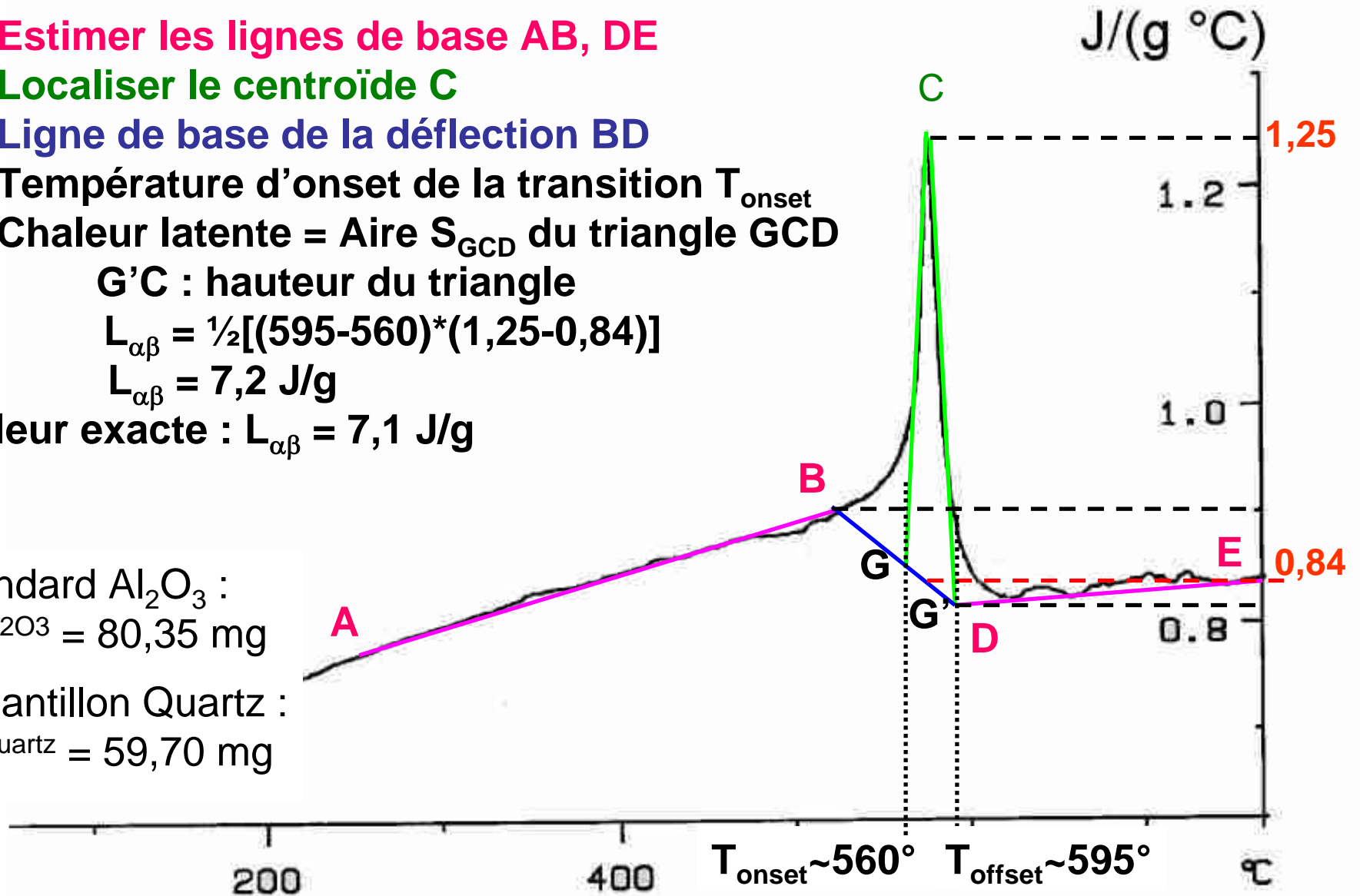
valeur exacte : $L_{\alpha\beta} = 7,1 \text{ J/g}$

Standard Al_2O_3 :

$$m^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 80,35 \text{ mg}$$

Echantillon Quartz :

$$m^{\text{Quartz}} = 59,70 \text{ mg}$$



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

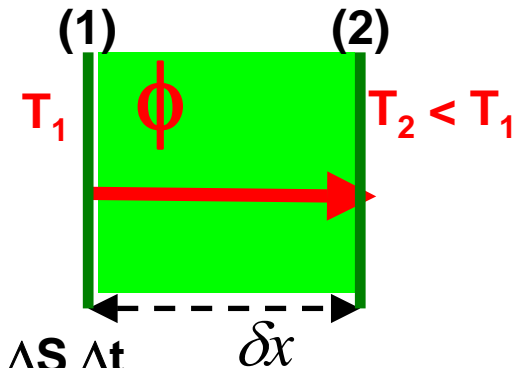
Paramètre principal affectant le thermogramme : Diffusion thermique

1) Flux de chaleur dans l'échantillon :

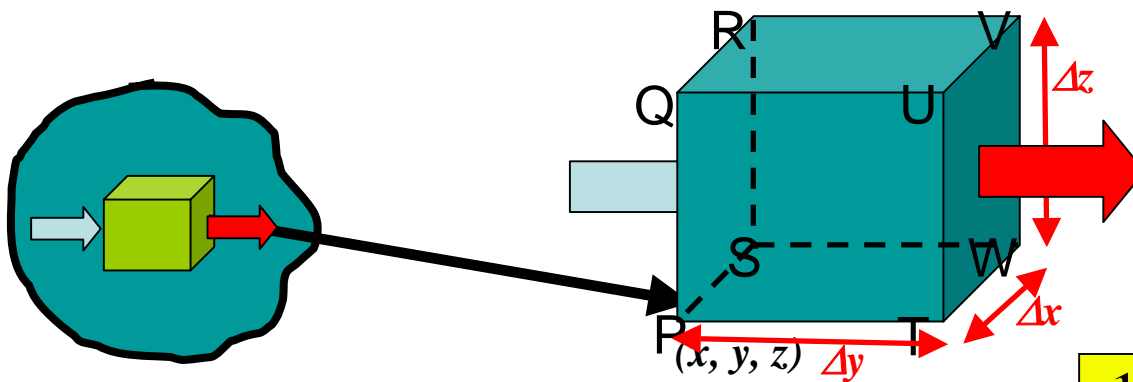
(ϕ = Quantité de chaleur échangée par unité de surface et de temps)

K : Conductivité thermique

$$\phi = -K \frac{\partial T}{\partial x}$$



2) Quantité de chaleur échangée en ΔT : $\Delta Q = \phi \Delta S \Delta t$



Conservation de l'énergie :

Élément de volume

$$\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$$

Éléments de surface

$$\Delta S = \Delta x \Delta y, \dots$$

$$\frac{1}{\Delta t} \frac{1}{\Delta V} \Delta Q = -K \vec{\nabla}^2 T$$

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

→ Equation de diffusion de la chaleur dans l'échantillon :

1) Bilan des flux de chaleur 3D : $\frac{1}{\Delta t} \frac{1}{\Delta V} \Delta Q = -K \vec{\nabla}^2 T$

2) Conversion Chaleur – Température : $\Delta Q = m c_p \Delta T = \rho \Delta V c_p \Delta T$
(Def. Capacité calorifique)

EQUATION DE DIFFUSION DE FOURIER :

(1) +(2) → $\rho c_p \frac{\Delta T}{\Delta t} = -K \vec{\nabla}^2 T$ $\Delta T/\Delta t$: vitesse de chauffage

A la limite infinitésimale : $\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{K}{\rho c_p} \vec{\nabla}^2 T$

Variation de température de l'échantillon

Position du point de mesure (position du thermocouple)

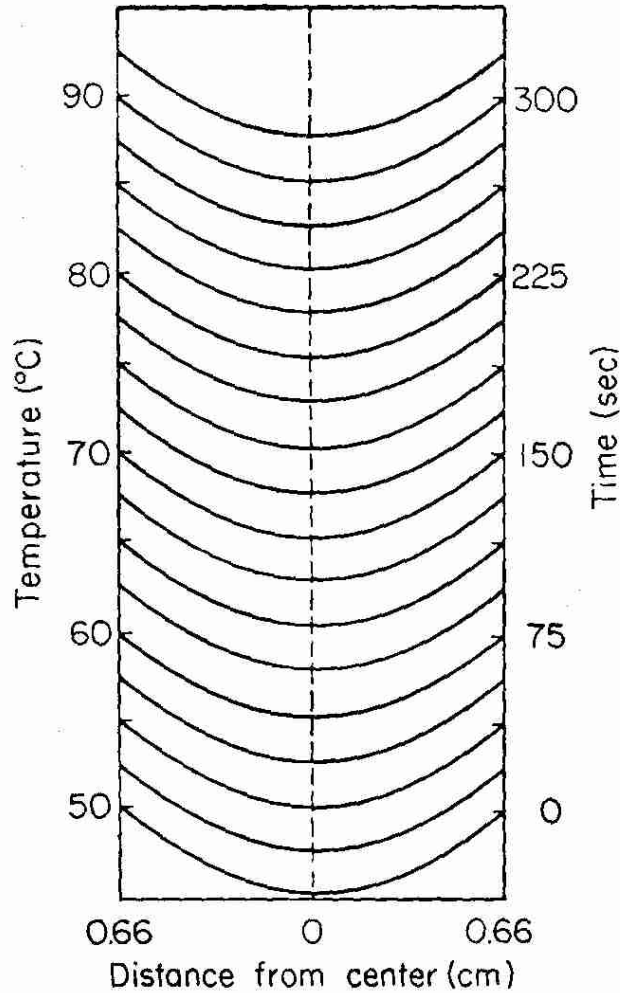
Conductibilité thermique de l'échantillon (porosité, ...)

Taille de l'échantillon (Forme, dimensions)

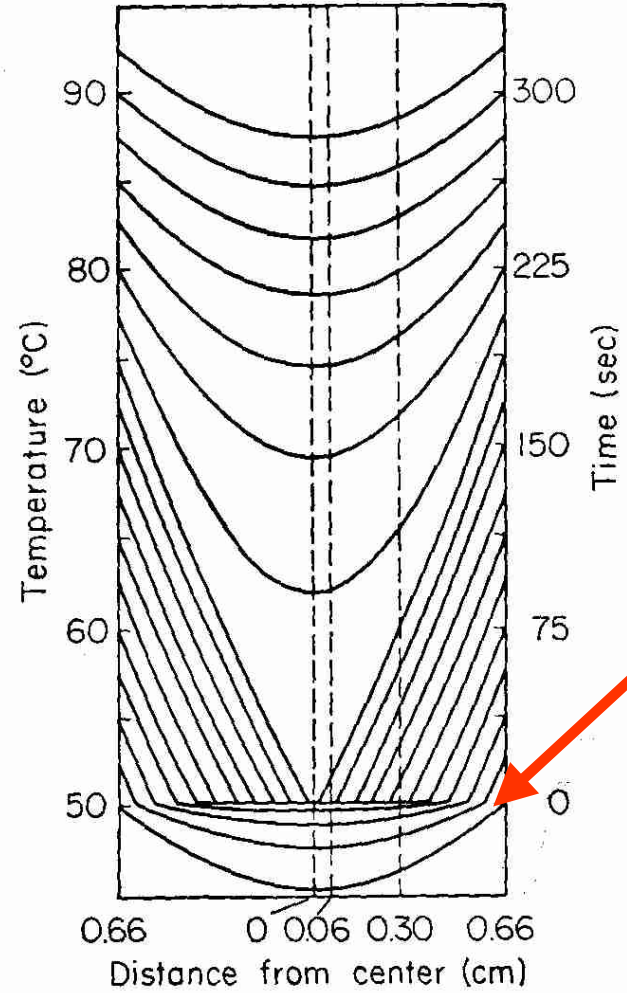
→ Forme de la déflexion, position

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Porte-échantillon cylindrique standard :
$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{K}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$



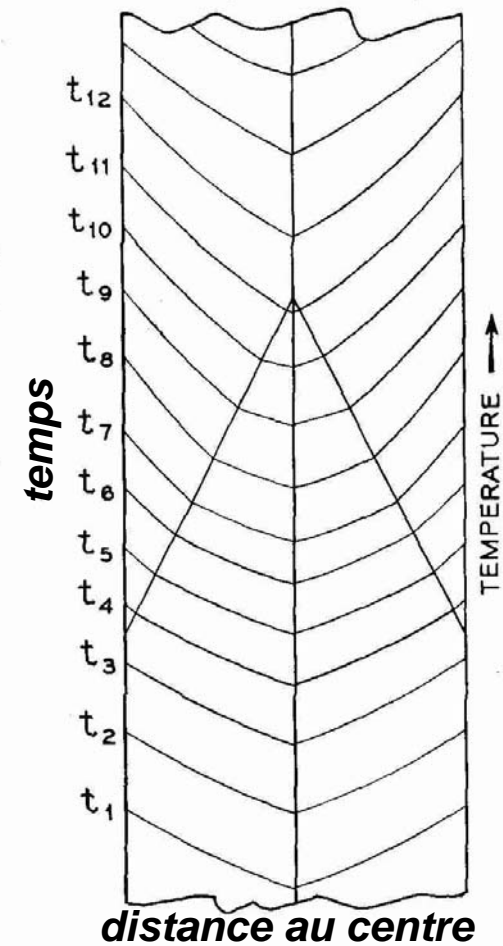
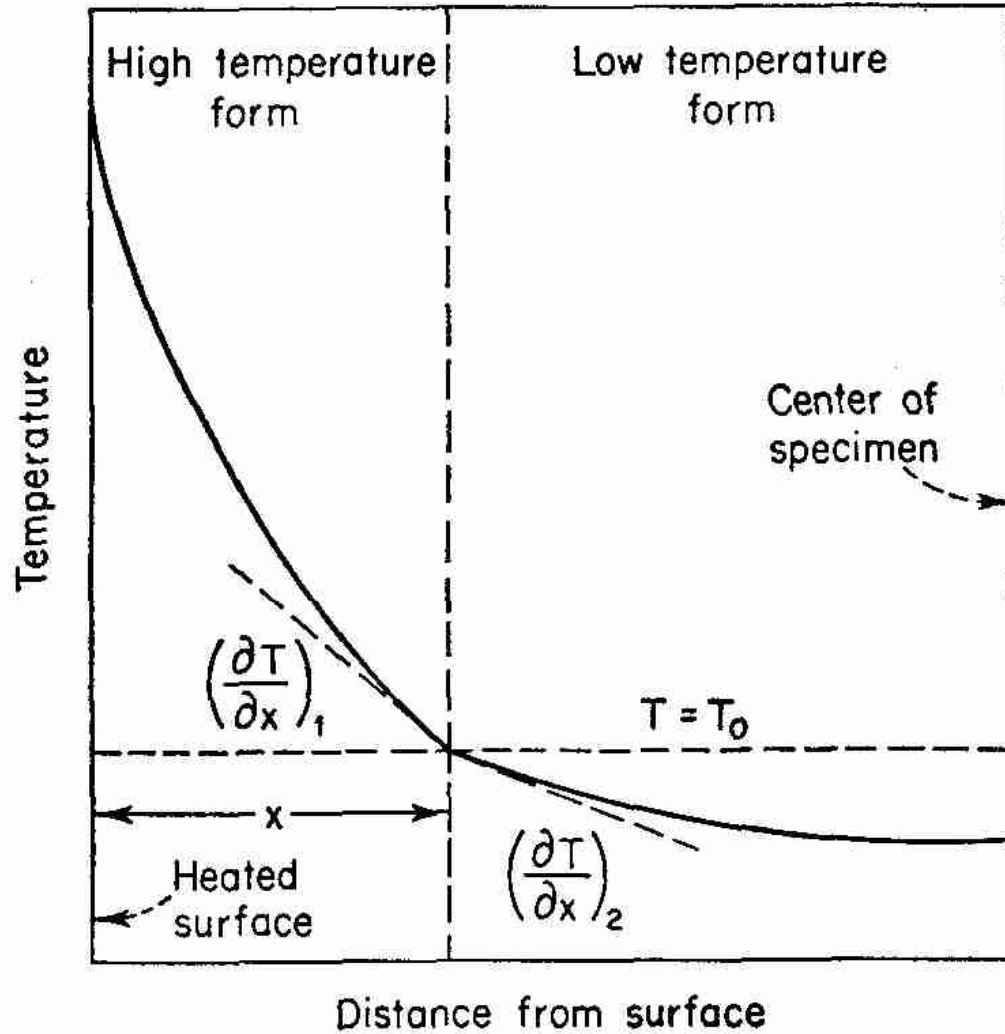
Référence
(pas de transition de phase)
 $c_p = \text{cte}$



Echantillon
(transition de phase)
 c_{p1}, L_{1-2}, c_{p2}

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Porte-échantillon cylindrique standard :
$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{K}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$



Transition de phase \rightarrow Variation de la conductibilité thermique $K_1, K_2 > K_1$

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Porte-échantillon cylindrique standard :
$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{K}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

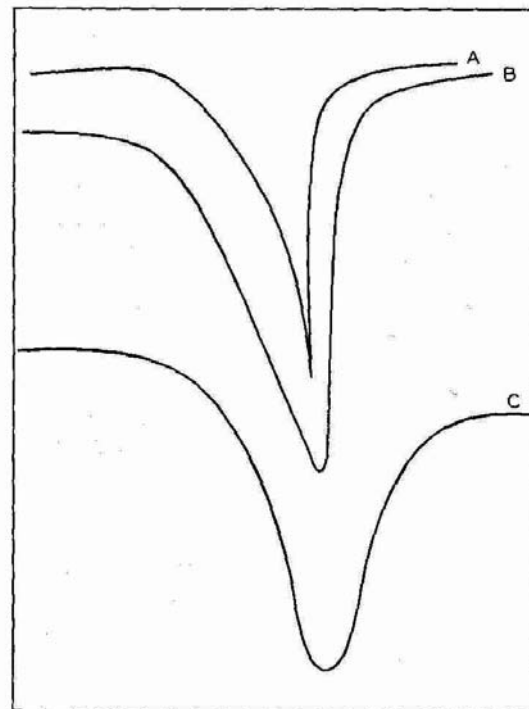
Résolution de l'équation : Fonctions de Bessel (analytique)

Décomposition en éléments finis (numérique)

(conditions aux limites fixées par la géométrie du portoir)

→ **Forme du pic** : Avancée progressive du front de température dans l'échantillon
Conversion progressive dans la forme de haute température

→ **Type de transition thermique (rapidité)**



A : Rapide

($\tau_{\text{calo}} > \tau_{\text{reaction}}$)

B : Intermédiaire

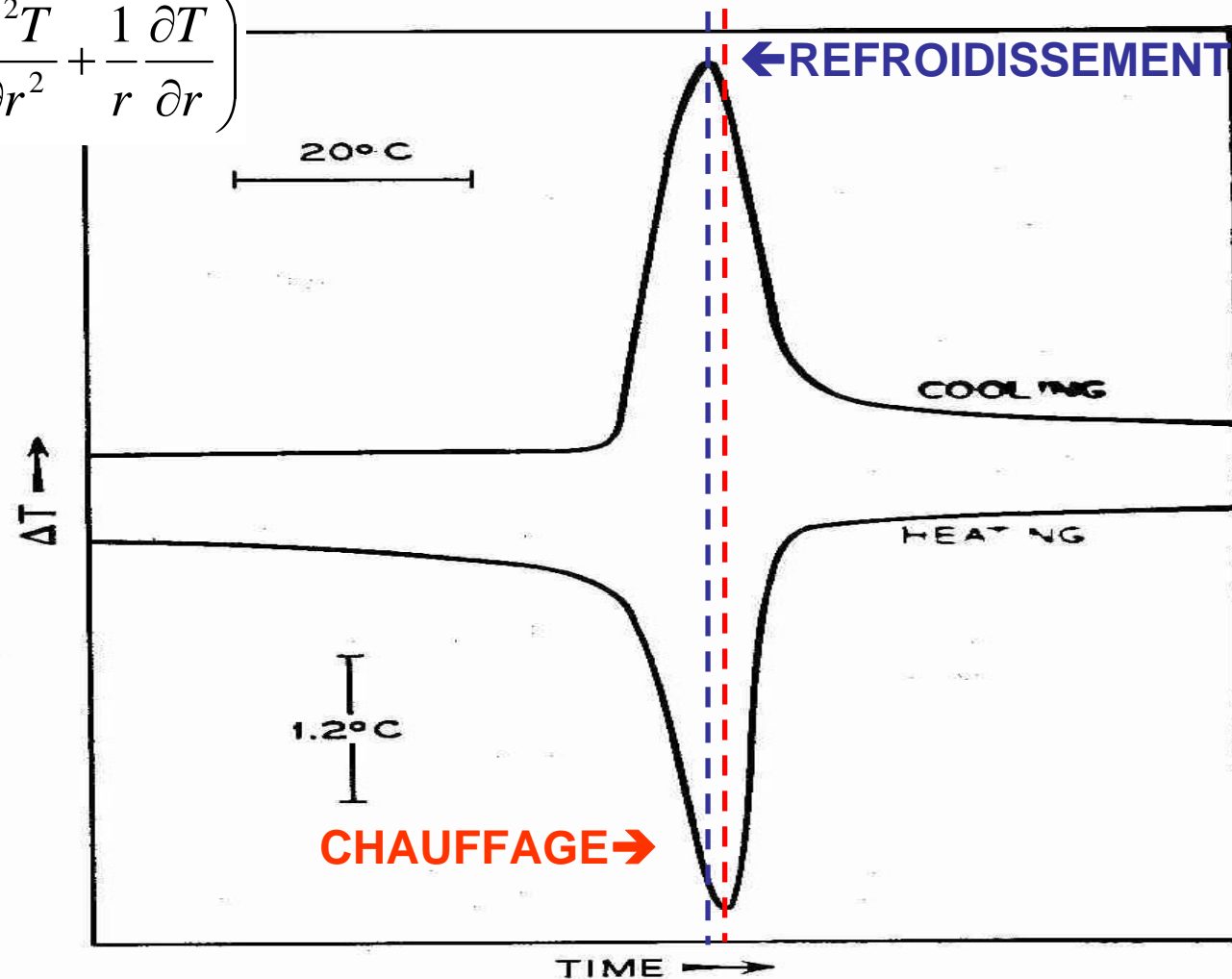
($\tau_{\text{calo}} \sim \tau_{\text{reaction}}$)

C : Lente

($\tau_{\text{calo}} \ll \tau_{\text{reaction}}$)

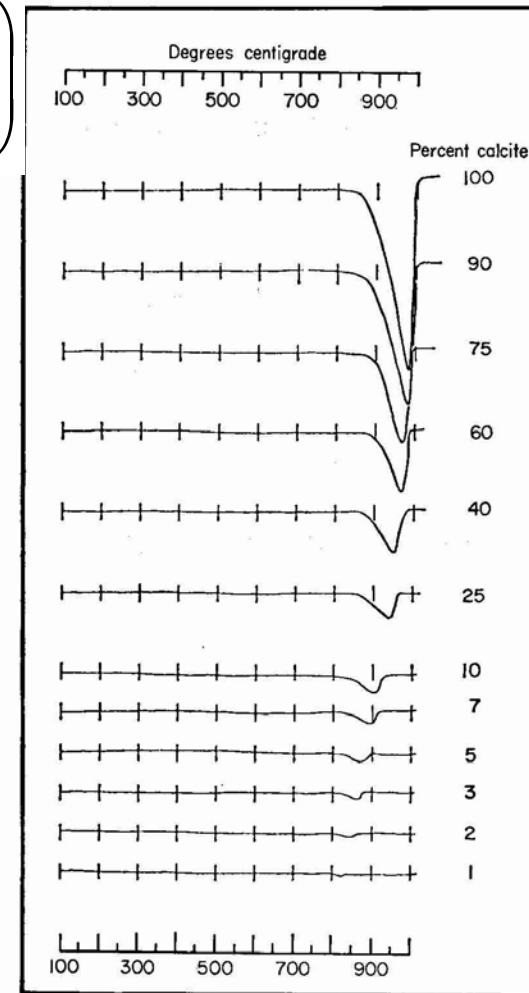
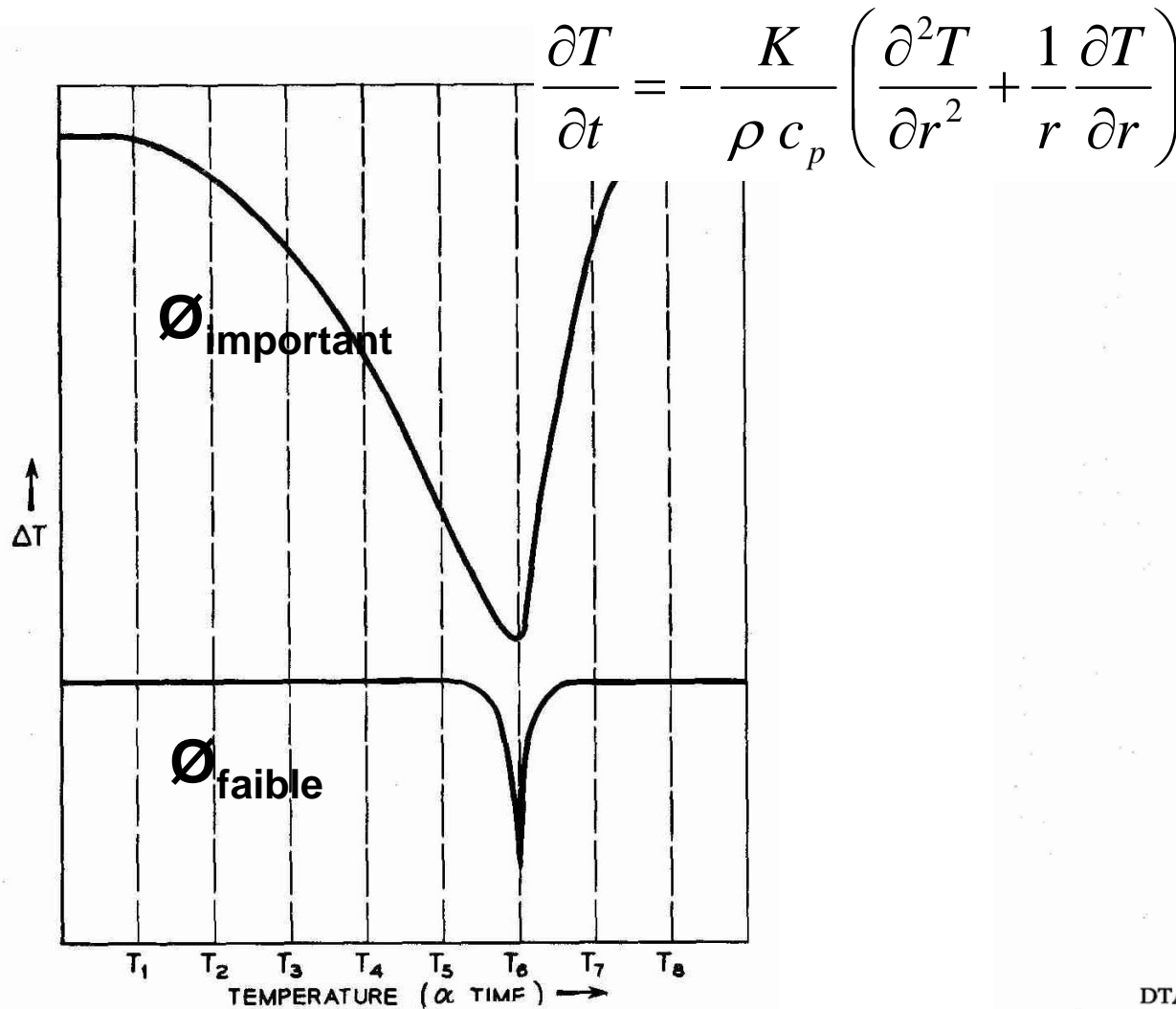
ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{K}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$



Variation de position de la déflexion lors du chauffage/refroidissement en raison de la variation de conductibilité thermique $K_2 > K_1$

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)



DTA curves of calcite-alundum mixtures. The calcite is Iceland ground to 120–200 mesh. From Kulp *et al.* (K42).
Decompositions will customarily show a shift in temperature with dilution.

Effet de la taille (Ø) de l'échantillon :

- Ø → Résolution → $T_{\text{transition}}$ + précise
- Ø → Amplitude → $L_{\text{transition}}$ + précise

Effet de la dilution de l'échantillon :

- ρ , c_p et K modifiés
- Déplacement + Amplitude affectées

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Autres paramètres affectant le thermogramme :

- * Vitesse de chauffe →
- * Oxydation de l'échantillon au cours de la réaction → Atmosphère contrôlée
- * Emission de gaz lors de la décomposition de l'échantillon → Modification de K
- * Placement du thermocouple...

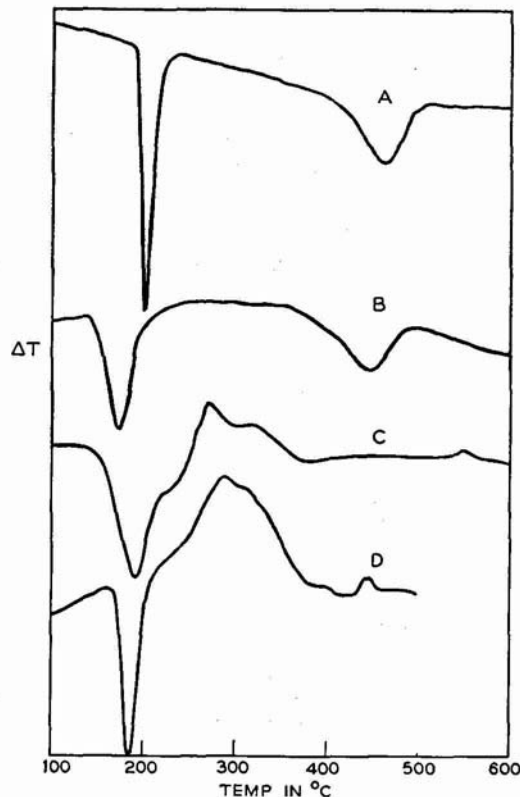
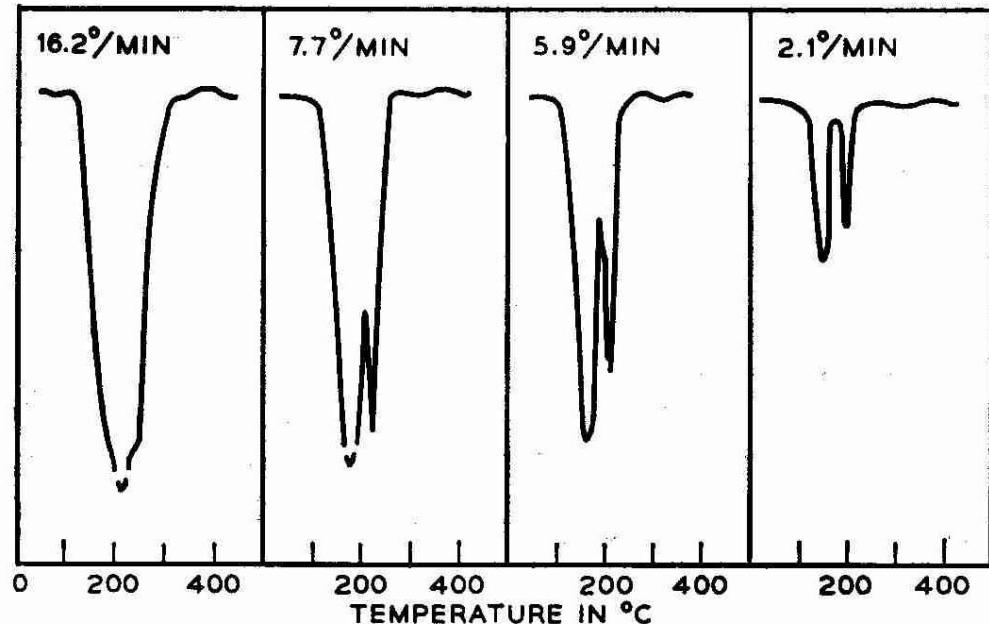


FIG. VII-23. Thermograms of coprecipitated magnesium manganese iron oxalite hydrate in A, closed-chamber sample holder; B, dynamic CO₂; C, dynamic O₂; and D, shallow pan sample holder in air. No attempt was made to obtain equal peak heights in the various runs. Thermogram D was terminated at 500°C because the sample holder was aluminum.

Effet de l'atmosphère



Effect of heating rate on the dehydration of gypsum.

Very high heating rates may completely mask a thermal effect.

Effet de la vitesse de chauffage

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

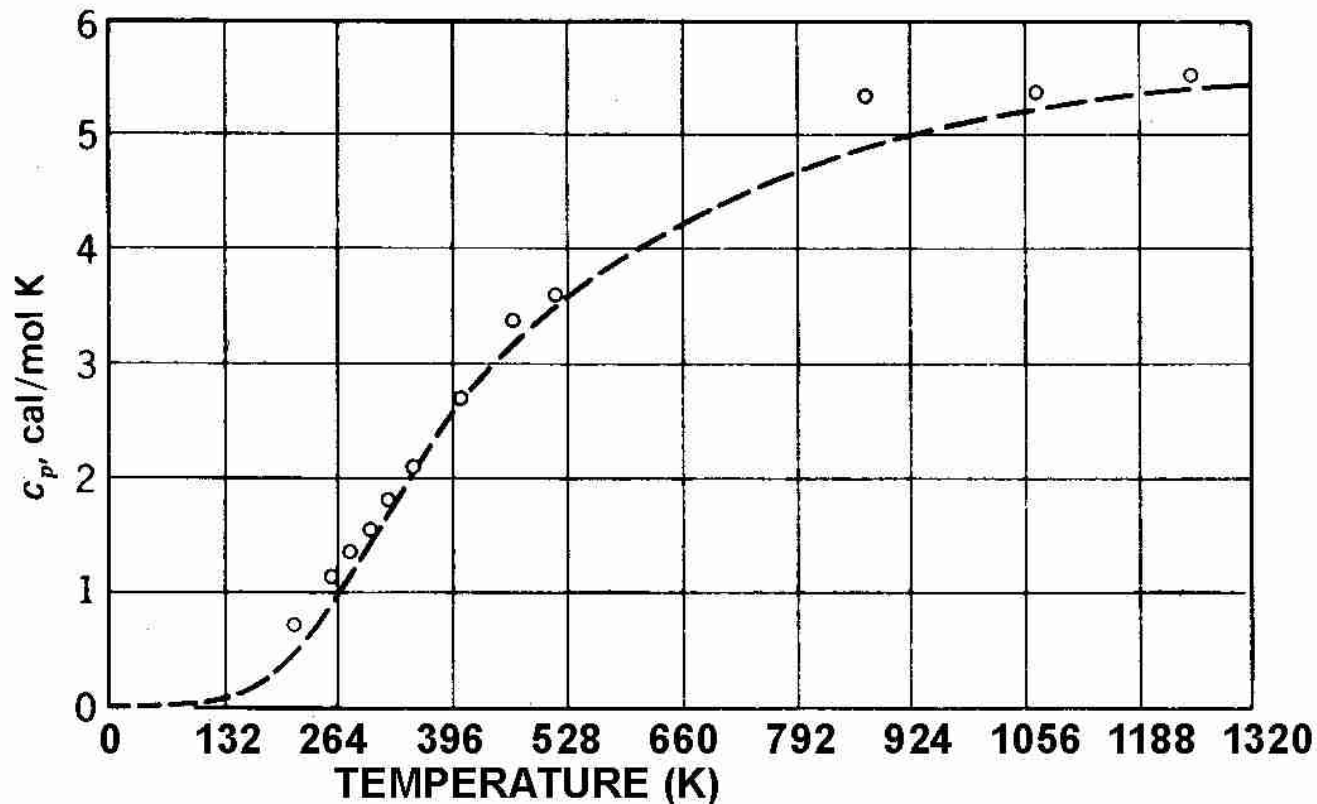
Exercice : Modélisation de C_p du diamant à l'aide du modèle d'Einstein :

La structure cristalline du diamant est cfc, avec $a = 3,57\text{Å}$

Les atomes de carbone occupent les positions C1 : 0 0 0 et C2 ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)

On désire modéliser simplement l'interaction entre C par un potentiel harmonique stabilisant chaque atome sur son site d'équilibre (position cristallographique).

On vérifie la validité de ce modèle à partir de résultats de DSC.



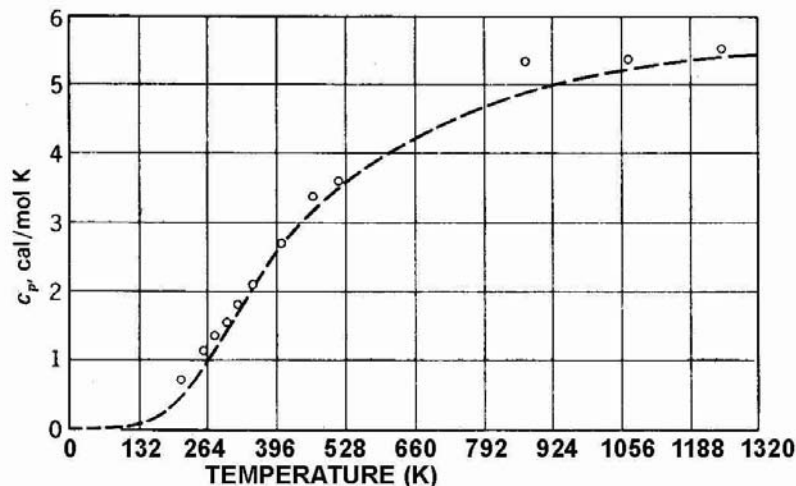
ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Exercice : Modélisation de C_p du diamant à l'aide du modèle d'Einstein :

En 1907, Einstein a proposé un modèle du solide capable d'expliquer le comportement de la capacité calorifique aux basses températures où les données expérimentales montraient un désaccord important avec la loi empirique de Dulong et Petit.

Dans le modèle d'Einstein le solide est considéré comme une collection d'oscillateurs indépendants ayant tous la même pulsation naturelle et dont l'énergie est quantifiée.

- 1) Soit ω_E la pulsation naturelle des oscillateurs, définir Θ_E , la température caractéristique d'Einstein et exprimer la fonction de partition du solide en terme de Θ_E .
- 2) Obtenir l'expression de l'énergie moyenne de vibration des atomes
- 3) En déduire la contribution du réseau à la capacité calorifique.
- 4) Etudier son comportement pour les très basses et très hautes températures.
- 5) Calculer C_v (diamant) avec le modèle d'Einstein.
- 6) En déduire C_p (Utiliser les multiplicateurs de Lagrange de Thermodynamique classique)



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Ensemble	microcanonique	canonique	grand-canonique	$T-p$
Paramètres fixés	E, V, N, \dots	$T, V, N, \dots \quad (\beta \hat{=} 1/kT)$	$T, V, \mu, \dots \quad (\beta \hat{=} 1/kT)$	$T, p, N, \dots \quad (\beta \hat{=} 1/kT)$
Fonctions fondamentales associées	Nombre d'états accessibles : $\Omega(E, V, N, \dots)$ Entropie : $S(E, V, N, \dots) = k \ln \Omega$	Fonction de partition : $Z(T, V, N, \dots) \hat{=} \sum_{(\ell)} e^{-\beta E_{\ell}}$ Énergie libre : $F(T, V, N, \dots) \hat{=} -kT \ln Z$	Grande fonction de partition : $\Xi(T, V, \mu, \dots) \hat{=} \sum_{(\ell)} e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})}$ Grand potentiel : $J(T, V, \mu, \dots) \hat{=} -kT \ln \Xi$	Fonction de partition $T-p$: $\tilde{Z}(T, p, N, \dots) \hat{=} \int_0^{\infty} dV \sum_{(\ell)} e^{-\beta(E_{\ell} + pV)}$ Enthalpie libre : $G(T, p, N, \dots) \hat{=} -kT \ln \tilde{Z}$
Probabilité d'un état	$P_{\ell} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } E < E_{\ell} < E + \delta E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$	$P_{\ell} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\ell}}$	$P_{\ell} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})}$	$dP_{\ell} = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{-\beta(E_{\ell} + pV)} dV$
Relations importantes	$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \dots$	$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN + \dots$ $F = \bar{E} - TS$	$\bar{N} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$ $\bar{E} - \mu \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$ $dJ = -SdT - pdV - \bar{N}d\mu + \dots$ $J = \bar{E} - \mu \bar{N} - TS$ (pour un fluide simple, $J = -pV$)	$\bar{V} = -kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \tilde{Z}$ $\bar{E} + p\bar{V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \tilde{Z}$ $dG = -SdT + \bar{V}dp + \mu dN + \dots$ $G = \bar{E} + p\bar{V} - TS$ (pour un fluide simple, $G = \mu N$)

Définition statistique de l'entropie : $S \hat{=} -k \sum_{(\ell)} P_{\ell} \ln P_{\ell}$.

Distributions de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein : nombre d'occupation moyen d'un état individuel (λ) :

$$\bar{N}_{\lambda} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} \pm 1} \quad \begin{array}{l} + \text{ fermions} \\ - \text{ bosons} \end{array}$$

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Exercice : Modélisation de C_p du diamant à l'aide du modèle de Debye :

En 1912, Debye a proposé une amélioration du modèle d'Einstein qui tient compte du fait que les atomes ne sont pas indépendants car chacun est influencé par le mouvement des autres. En revanche, les modes normaux sont indépendants à l'approximation harmonique. Dans le modèle de Debye on considère le solide comme une collection d'oscillateurs indépendants dont les pulsations caractéristiques sont celles des modes normaux. Le nombre d'oscillateurs étant très grand ces pulsations sont très nombreuses et remplissent pratiquement un continuum.

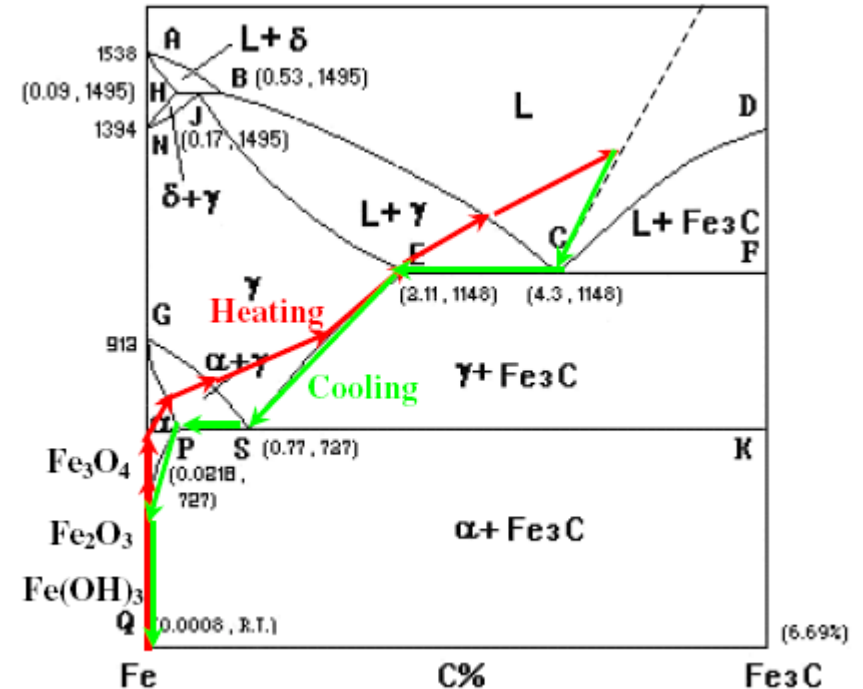
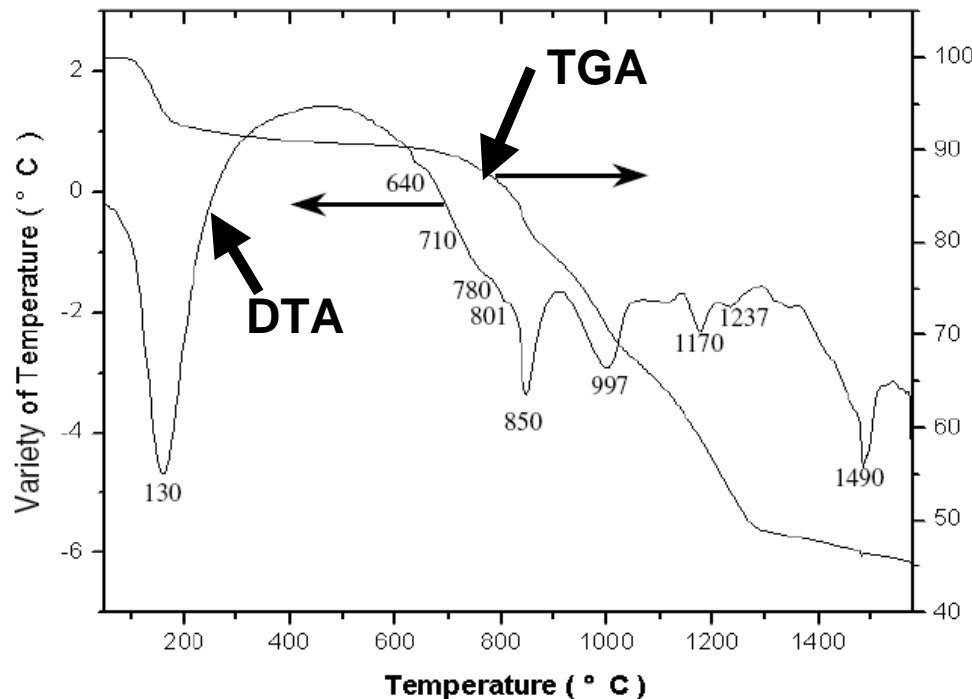
- 1) Obtenir l'expression de la densité de modes.
- 2) Par définition la pulsation de Debye est la plus haute pulsation caractéristique du solide, donner son expression.
- 3) Calculer la fonction de partition de vibration du réseau.
- 4) Définir la température de Debye et exprimer sa fonction de partition en fonction de ce paramètre
- 5) Calculer la capacité calorifique du réseau dans le modèle de Debye.
- 6) Peut-on calculer simplement la capacité calorifique du diamant ?

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

Exercice : Analyse de courbes ATD/ATG sur Fe_xC :

Commentaires ?

Température et Enthalpies de formation de composés Fe_xC à partir de Fe_xO ?



Vitesse de chauffage/refroidissement : 10K/mn

Echantillon : poudre de Fe(OH)₃ pastillée dans un portoir de 100ml

Mesure sous atmosphère de N₂

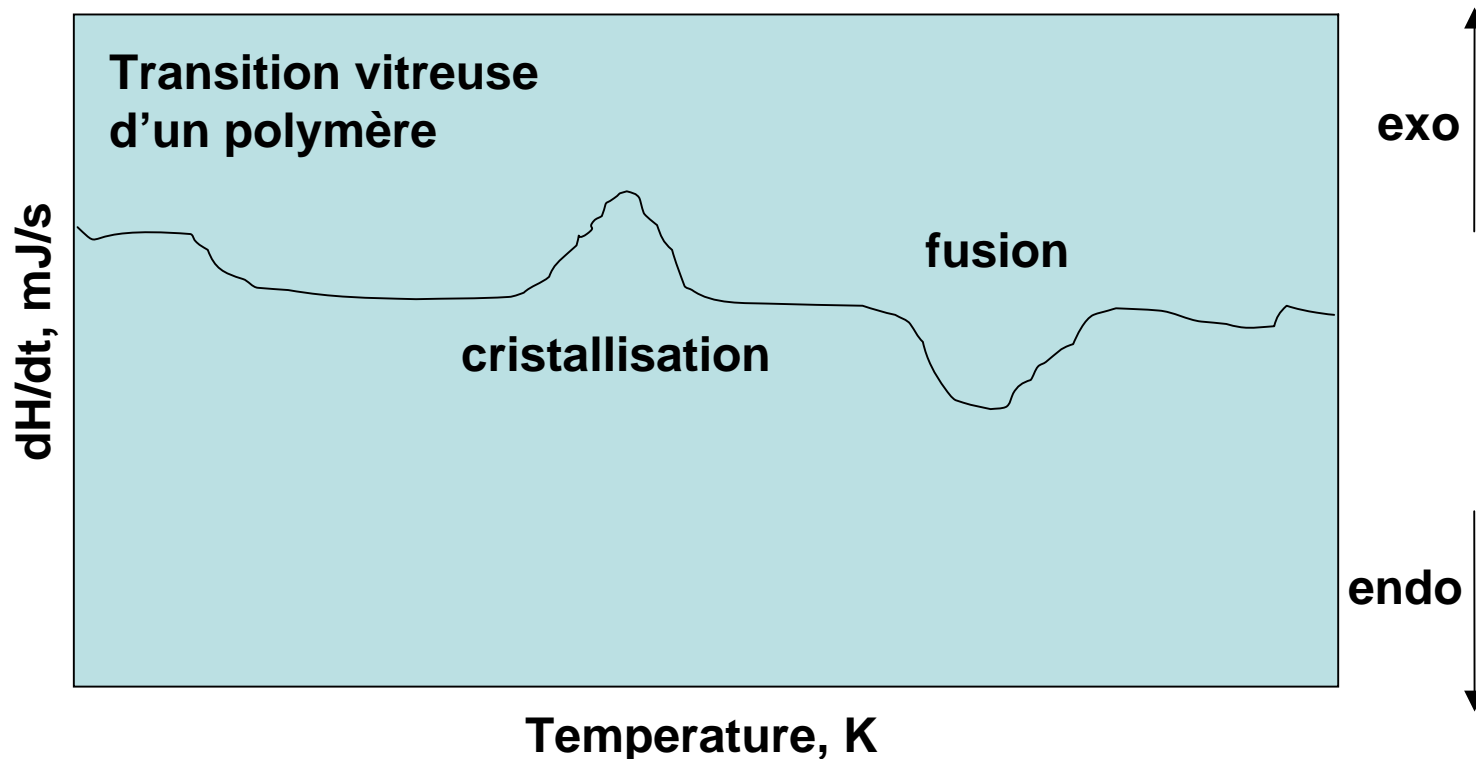
CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Mesure du flux de chaleur $\delta Q/dt$ à apporter pour égaliser les températures de l'échantillon et de la référence lors d'un programme en température de la référence $T_{ref}(t)$ contrôlé.

Thermogramme

$$\delta Q/dt = f(\text{temps } t)$$

$$\text{ou } \Delta Q = f(T_{ref})$$



CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

APPLICATIONS DE LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE

- Identification de matériaux (thermogramme \Leftrightarrow base de données)
- Mesure de températures caractéristiques T_c (onset)
- Mesure de capacités calorifiques C_p (pente thermogramme)
- Mesure de chaleur de changement d'Etat ΔH (aire de la déflexion)
- Transitions vitreuses (verres, polymères)
- Fusion/Cristallisation (%*cristallinité*(polymères))
- Polymorphisme/Allotropisme
- Réactions chimiques
 - cinétique (taille échantillon faible \rightarrow transfert thermique rapide)*
 - stabilité oxydative (atmosphère contrôlée)*
 - stabilité thermique*

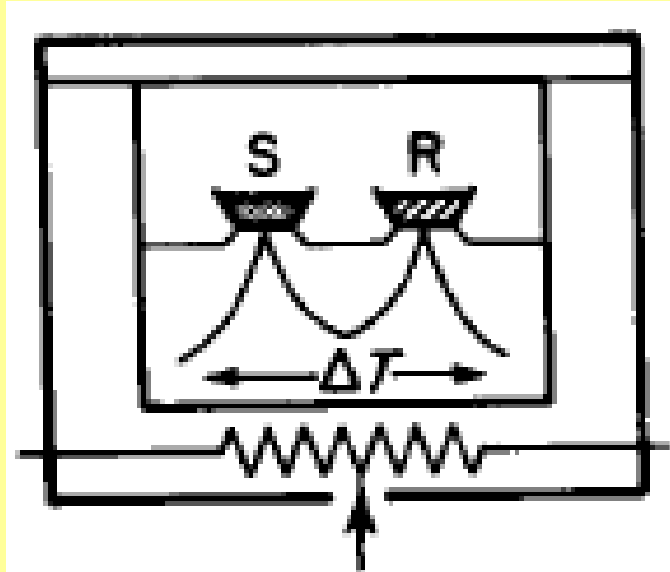
TAILLE DE L'ECHANTILLON :	1 μg - 30mg	<< échantillon(DTA)
GAMME DE TEMPERATURES :	$\rightarrow 800^\circ$	<< température(DTA)

REMARQUE : Technique ayant supplantée la DTA pour les analyses standard

CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

2 FAMILLES DE DSC

DSC à flux de chaleur



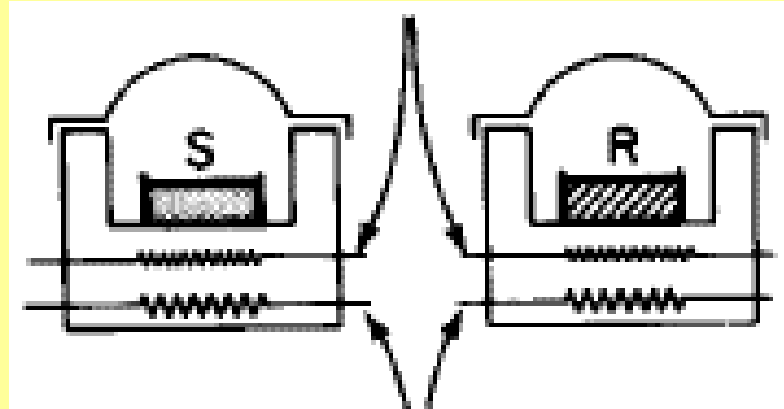
1 four

Echantillon et référence dans 1 four
Contact thermique Ech./Ref./four via :
1 disque métallique (four)
1 fil d'alumel
1 plate-forme en chromel (Ech./Ref.)
Effet Seebeck : $(T_2 - T_1) \rightarrow ddp$
 \Rightarrow mesure de $T_{ech} - T_{ref}$
 \Rightarrow contrôle four

chauffage lent \rightarrow cinétique

DSC à compensation de puissance

2 thermocouples d'asservissement



2 fours asservis
via les thermocouples

Echantillon et référence dans 2 fours
Pas de contact thermique Ech./Ref.
2 thermocouples

\Rightarrow mesure de T_{ech} , T_{ref}
 \Rightarrow contrôle four

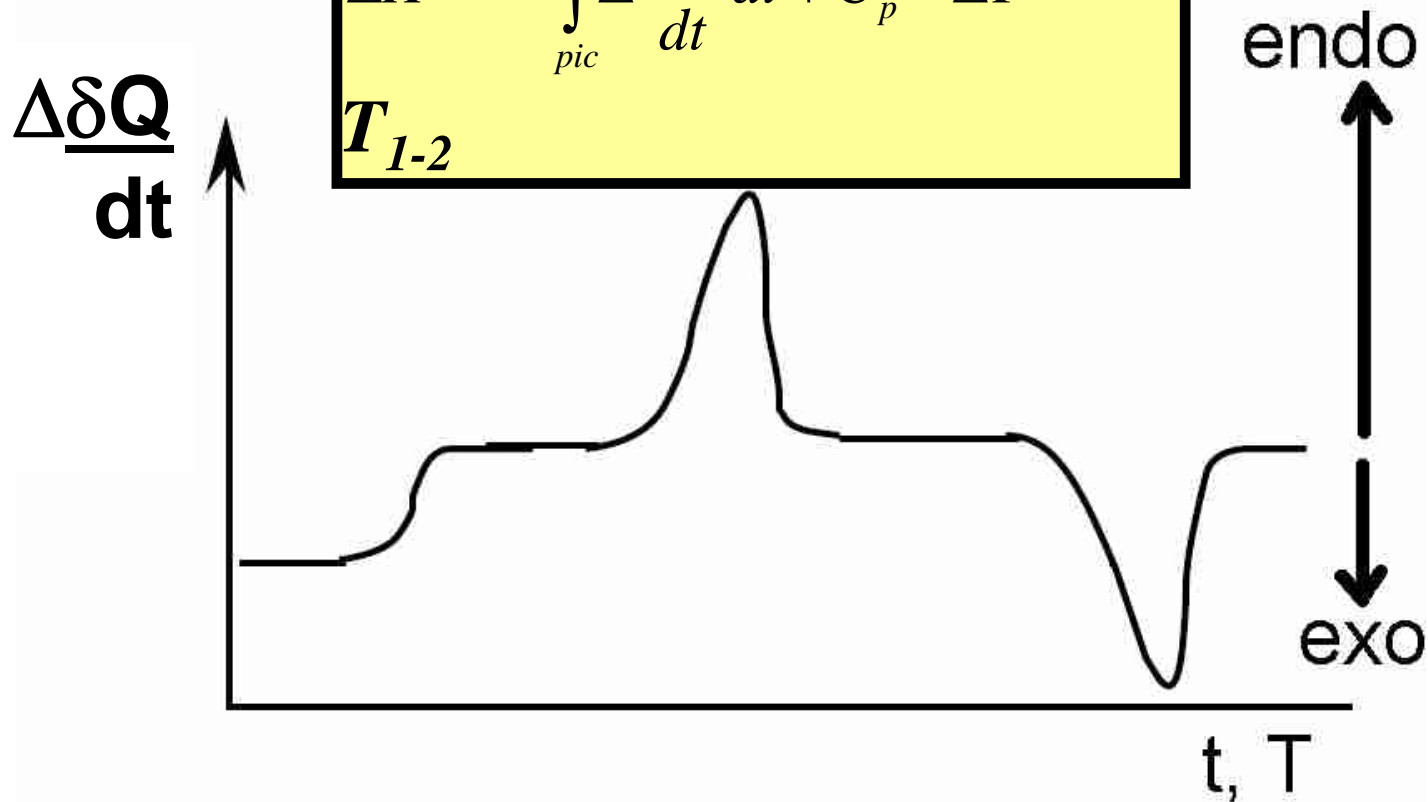
CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Grandeur paramétrée : Rampe en température → vitesse de chauffe $v = \left(\frac{\delta T}{dt} \right)$

Grandeur mesurée : $\Delta \frac{\delta Q}{dt} = \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_{ech} - \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_{ref}$

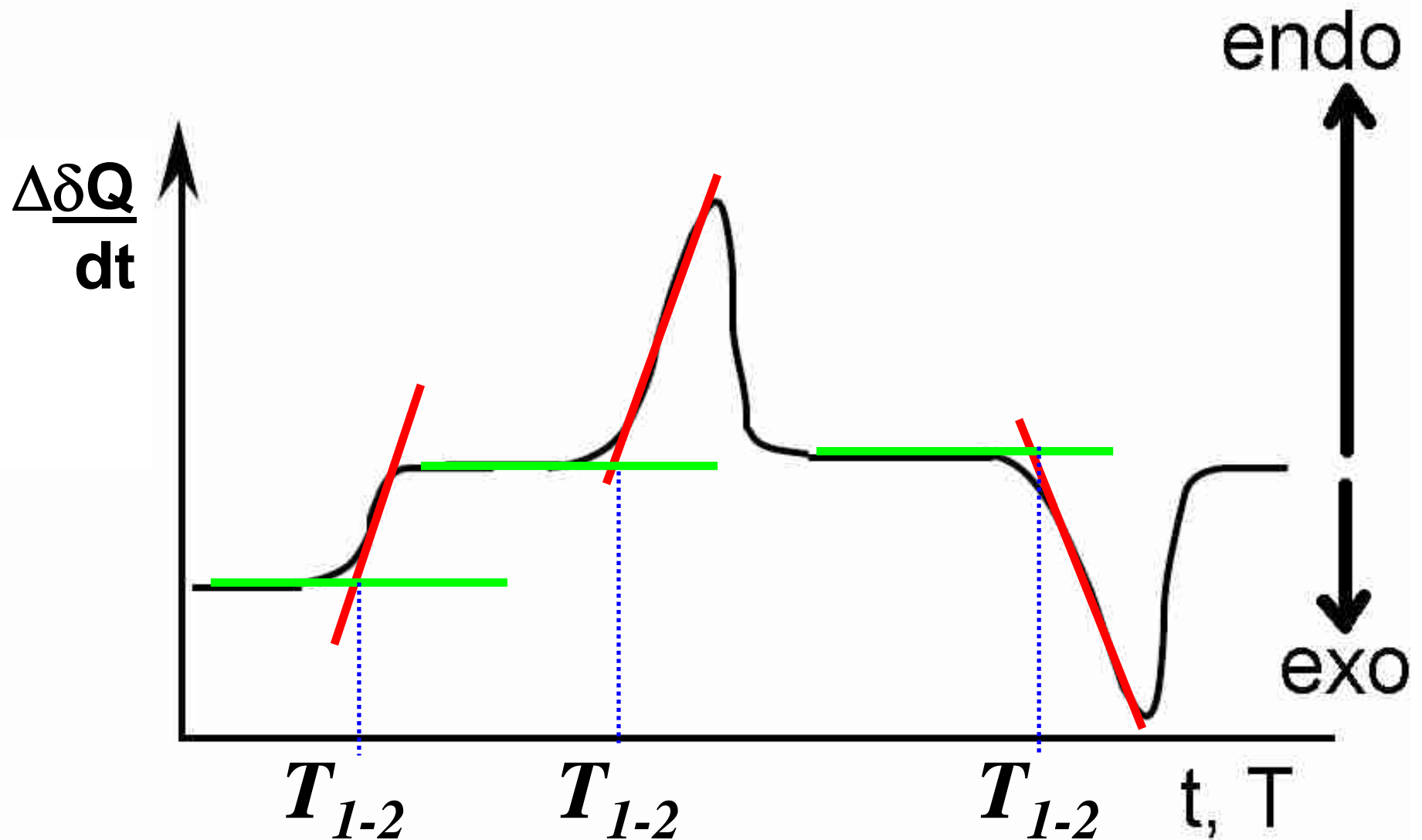
Grandeurs recherchées :

$$C_p^{ech} = \frac{\delta Q^{ech}}{dT} = \left(\frac{\delta Q}{dt} \right) \left(\frac{\delta T}{dt} \right) - C_p^{ref}$$

$$\Delta H^{ech} = \int_{pic} \Delta \frac{\delta Q}{dt} dt + C_p^{ref} \Delta T$$


CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

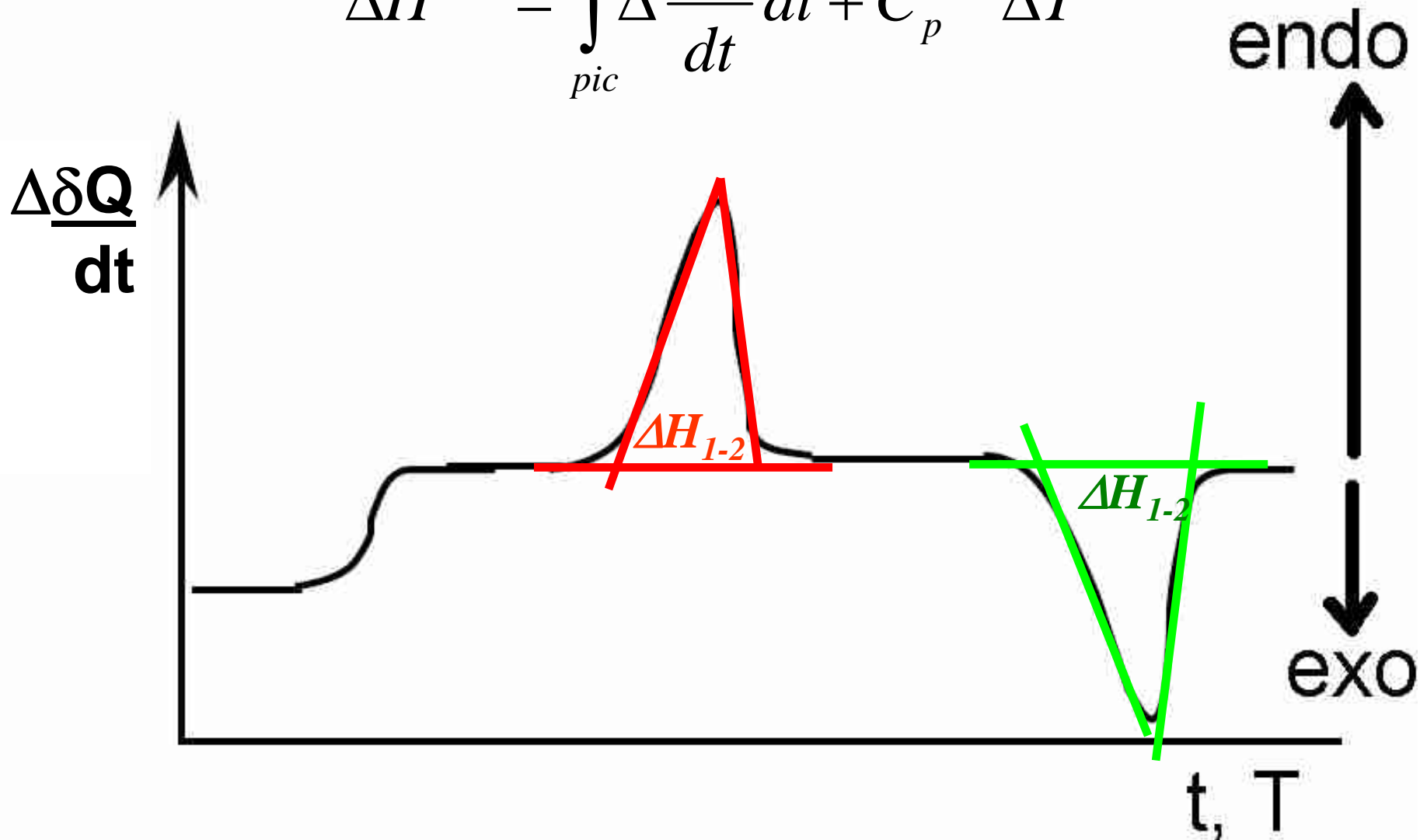
Température d' «onset» T_{1-2}



CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

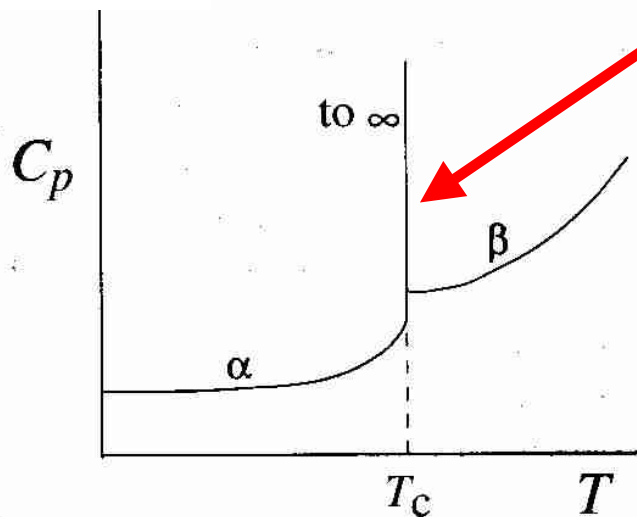
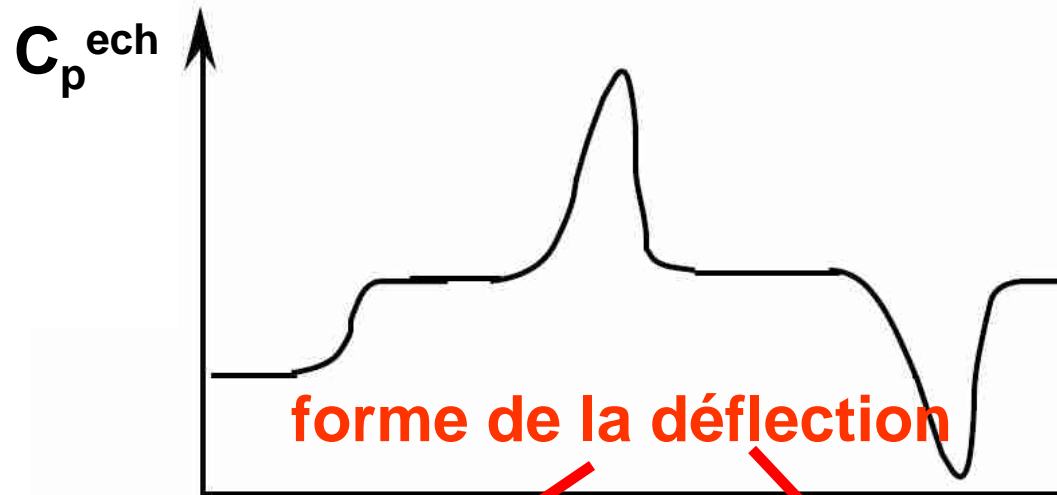
Enthalpie (Chaleur latente) de changement d'état

$$\Delta H^{ech} = \int_{pic} \Delta \frac{\delta Q}{dt} dt + C_p^{ref} \Delta T$$

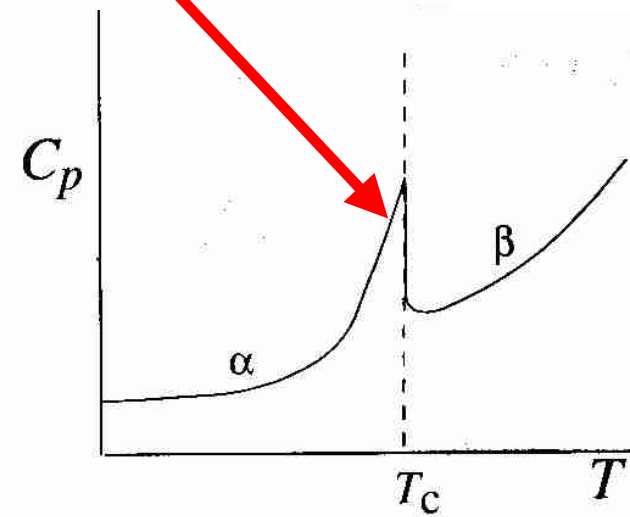


CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Capacité calorifique C_p
$$C_p^{ech} = \frac{\delta Q^{ech}}{dT} = \left(\frac{\delta Q}{dt} \right) \left(\frac{\delta T}{dt} \right) - C_p^{ref}$$



1er ordre



2ème ordre

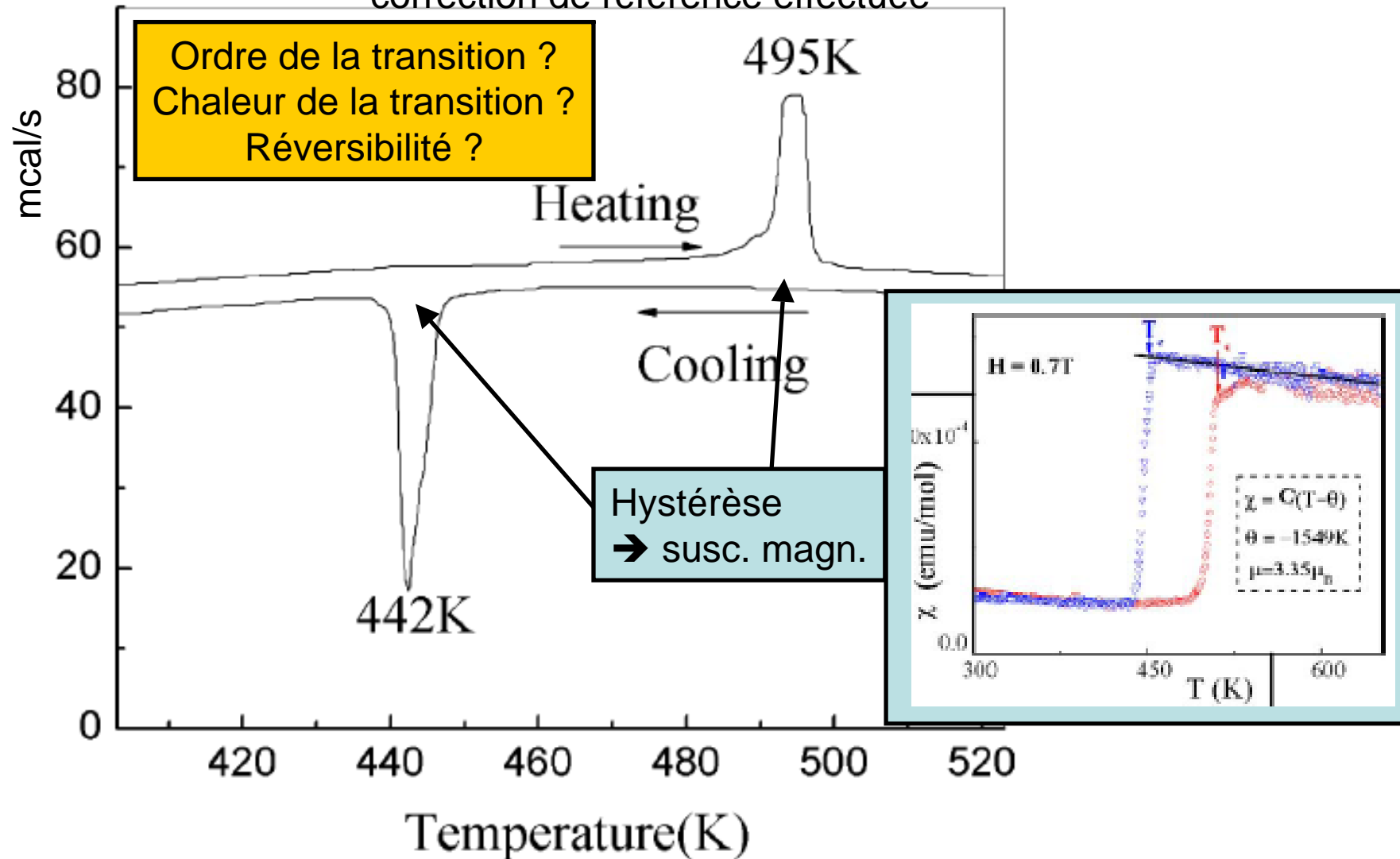
CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Transition de phase magnétique de LiVO_2

(W. Tian et al. / Materials Research Bulletin 39 (2004) 1319–1328)

masse échantillon : $m^{\text{ech}} = 25\text{mg}$ - Chauffage : $dT/dt = 10\text{ }^\circ\text{C/mn}$

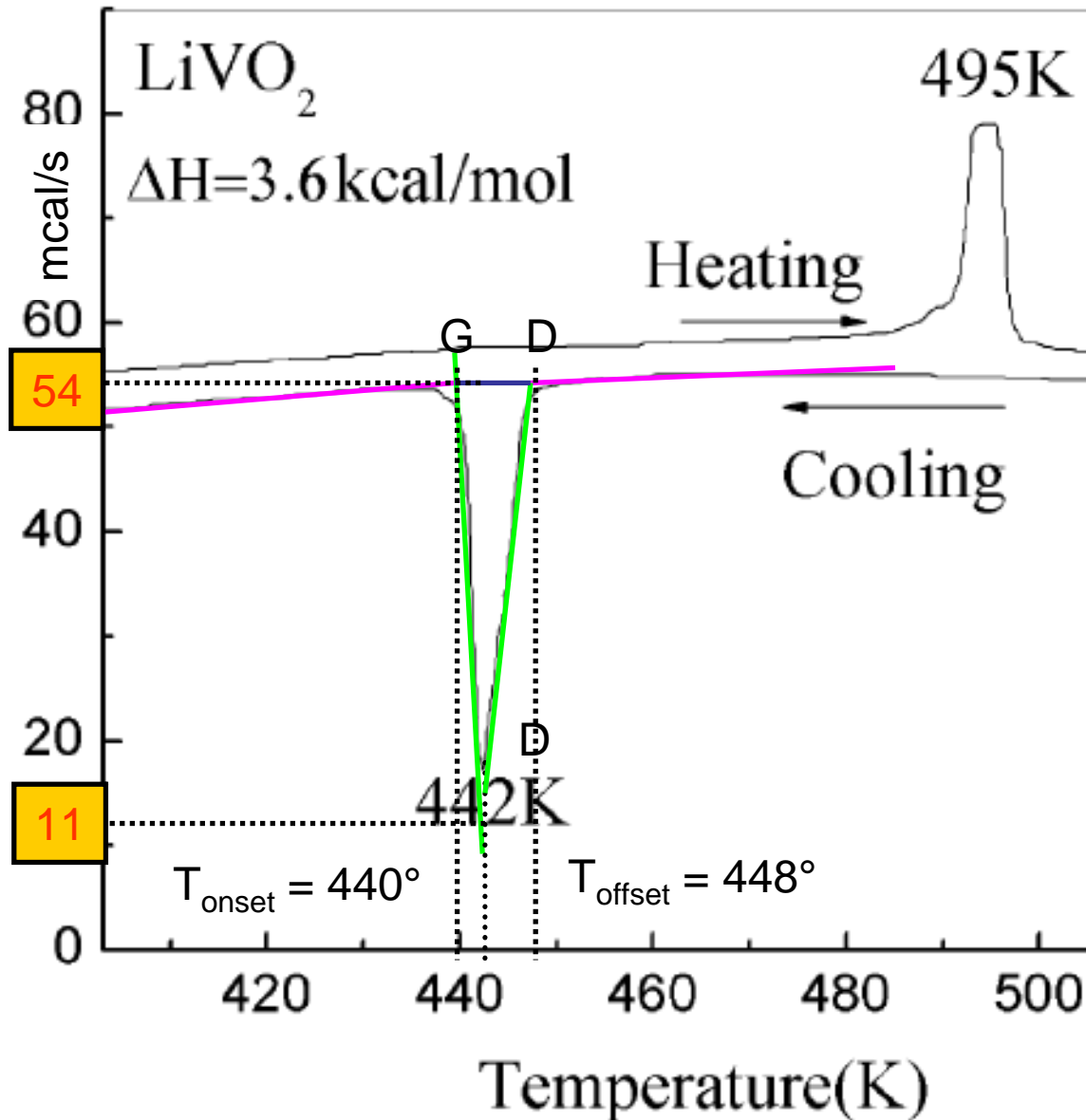
correction de référence effectuée



CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Transition de phase magnétique de LiVO_2

(W. Tian et al. / Materials Research Bulletin 39 (2004) 1319–1328)



Ordre de la transition ?
 Pente infinie \rightarrow 1^{er} ordre

Chaleur de la transition ?

$$\Delta H^{ech} = \int_{pic} \Delta \frac{\delta Q}{dt} \frac{dt}{dT} dT$$

Déflexion au chauffage :

var. enthalpie (échantillon)

$$\Delta h^{ech} = S_{GCD} / (dT/dt)$$

avec

$$dT/dt = 10^\circ/mn = 0,167^\circ/s$$

$$S_{GCD} \sim 0,5(448-440) \cdot (54-11)$$

$$S_{GCD} \sim 172 \text{ mcal/s}$$

$$\Delta h^{ech} = 172 / 0,167 = 1032 \text{ mcal}$$

var. enthalpie (molaire)

$$\Delta H = \Delta h^{ech} / (m^{ech} / M^{ech})$$

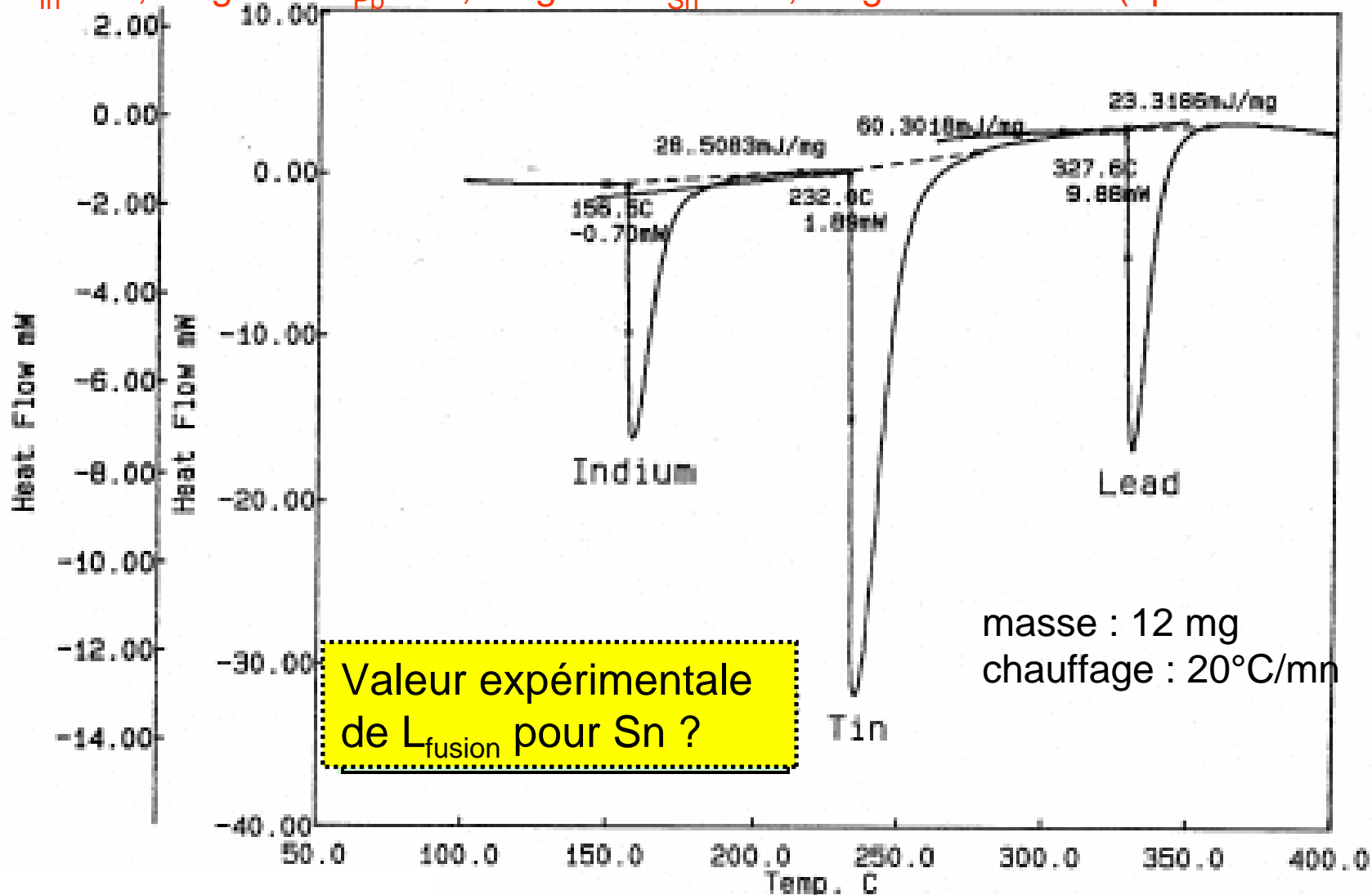
$$M^{ech} = 89,9 \text{ g/mol} \quad m^{ech} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\Delta H = 3,7 \text{ kcal/mol}$$

CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Conversion DTA – DSC à l'aide des standards : In, Sn, Pb

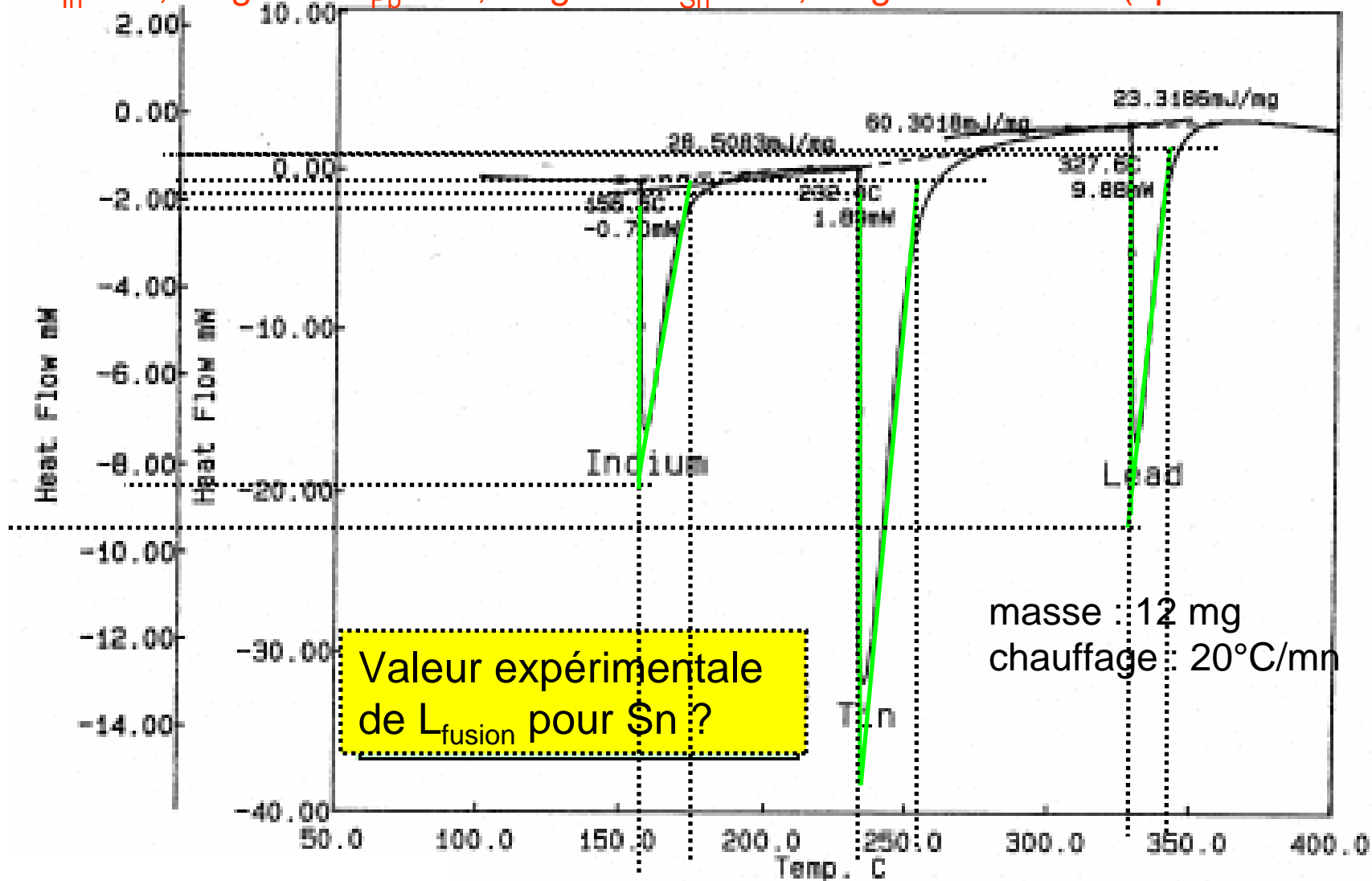
$L_{In} : 28,5 \text{ J/g}$ $L_{Pb} : 23,3 \text{ J/g}$ $L_{Sn} = 60,6 \text{ J/g}$ (3 points → consistance)



CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Conversion DTA – DSC à l'aide des standards : In, Sn, Pb

$L_{In} : 28,5 \text{ J/g}$ $L_{Pb} : 23,3 \text{ J/g}$ $L_{Sn} = 60,6 \text{ J/g}$ (3 points → consistance)



CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Conversion DTA – DSC à l'aide des standards : In, Sn, Pb

$L_{In} : 28,5 \text{ J/g}$ $L_{Pb} : 23,3 \text{ J/g}$ $L_{Sn} = 60,6 \text{ J/g}$ (3 points → consistance)

Echantillon	T1 (°C)	T2 (°C)	$\Delta Q1$ (mJ/s)	$\Delta Q2$ (mJ/s)	chauffage (°C/s)	masse (g)	L^{calc} (J/g)	L^{calc}/L_{ref}
In	155	175	-2,9	-8,5	20/60	0,012	16,5	0,58
Sn	230	255	-1,5	-15	20/60	0,012	42,2	0,70
Pb	330	345	-1	-9,6	20/60	0,012	16,1	0,69

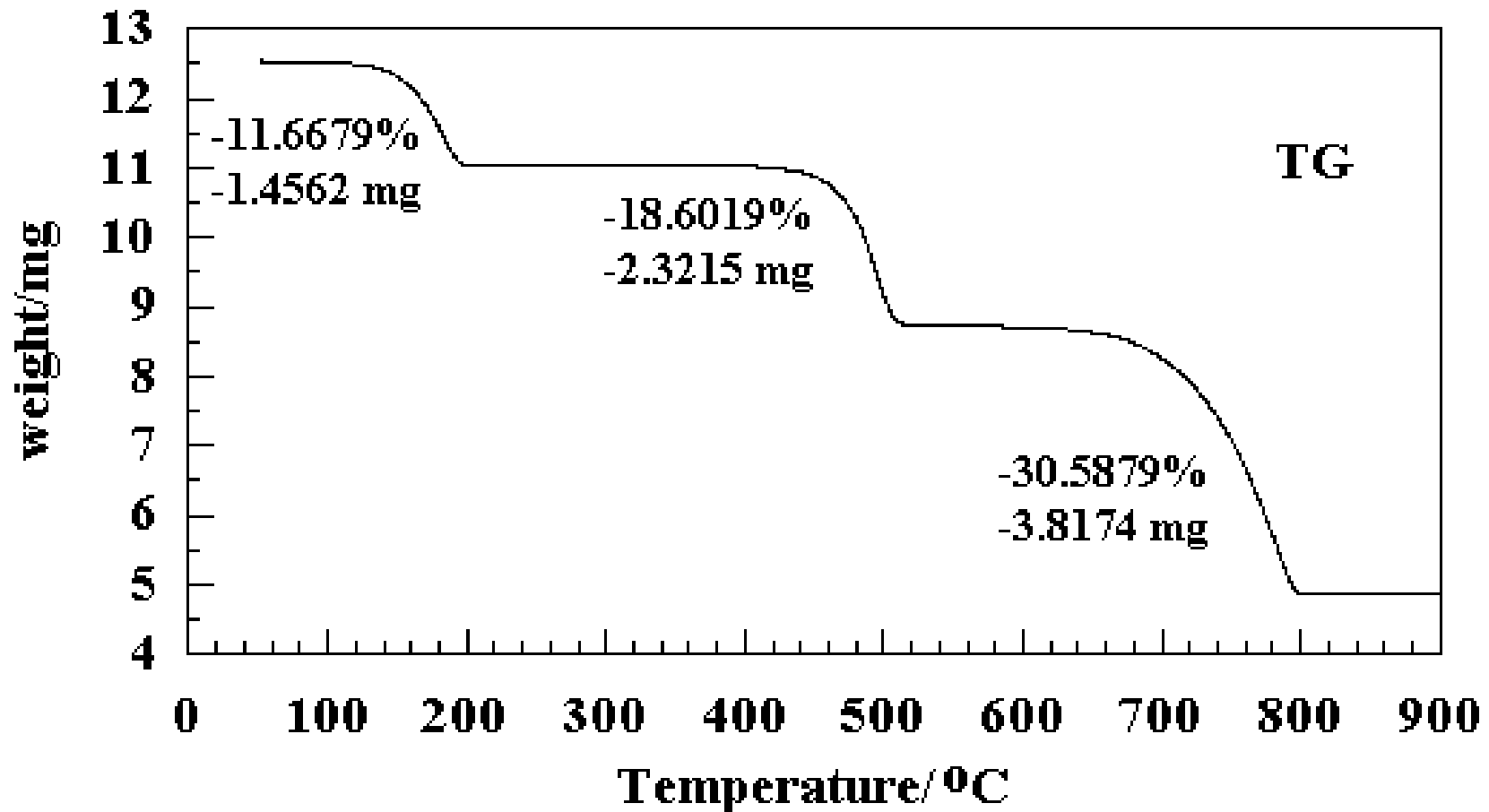
ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ThermoGravimetric Analysis TGA)

Mesure de la variation de masse apparente δg^{app} de l'échantillon lors d'un programme en température $T_{\text{ref}}(t)$ contrôlé.

Courbe Thermogravimétrique

$$\delta g^{\text{app}}/dt = f(\text{temps } t)$$

$$\text{ou } \delta g^{\text{app}} = f(T_{\text{ref}})$$



ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ThermoGravimetric Analysis TGA)

APPLICATIONS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Détermination du taux d'hydratation (poudres hygroscopiques)

Mesure de température de dégradation

- Déshydratation (*argiles*)
- Dégradation (*polymères, protéines*)
- Réactions chimiques

Oxydation (atmosphère contrôlée)

Décomposition (Carbonates, Mat. énergétiques → assoc. EGA)

Corrosion (Métaux)

TAILLE DE L'ECHANTILLON : 100 µg - 1500mg

GAMME DE TEMPERATURES : →1000°

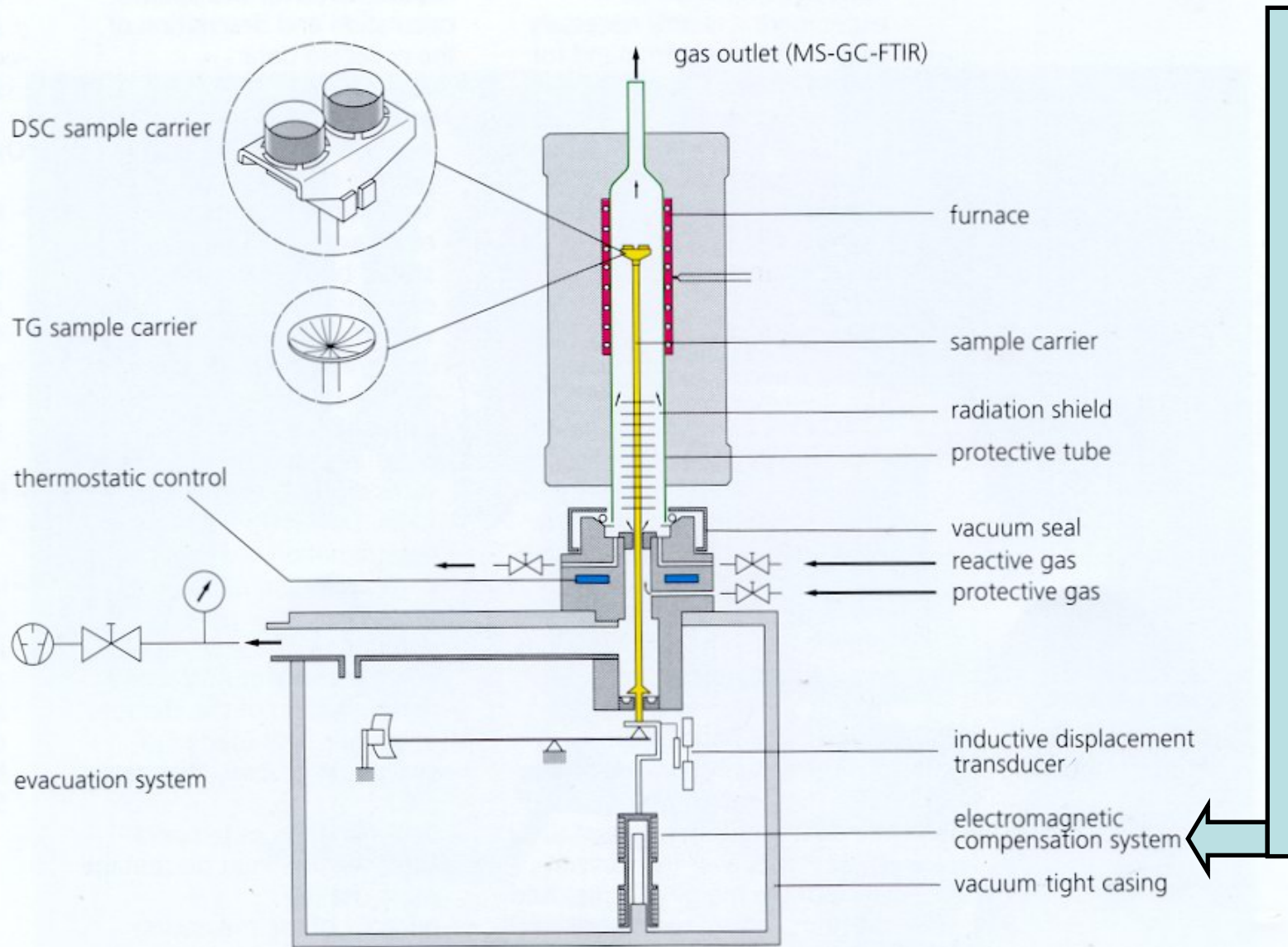
REMARQUE : Technique généralement associée à la DTA/DSC
Technique parfois associée à la spectro. de masse/FTIR
(EGA : analyse des gaz de décomposition)

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ThermoGravimetric Analysis TGA)

2 types d'appareil de TGA :

« Deflection balance » - Mesure du déplacement du fléau

« Null point balance » - Compensation électrique du déplacement du fléau



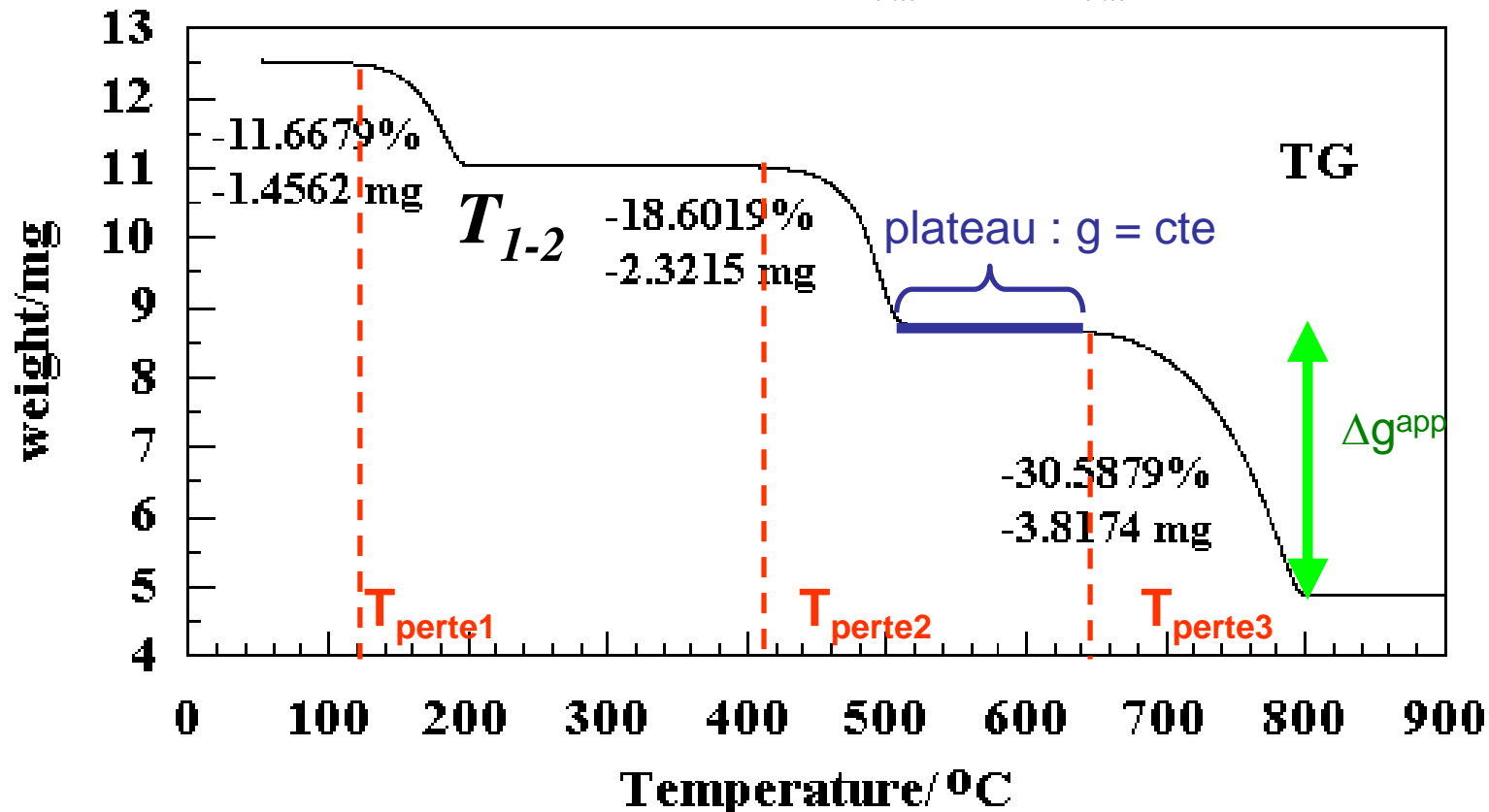
ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ThermoGravimetric Analysis TGA)

Grandeur paramétrée : Rampe en température → vitesse de chauffe $v = \left(\frac{\delta T}{dt} \right)$

Grandeur mesurée : $\frac{\delta g^{app}}{dt}$ (perte apparente)

« Buoyancy effect » → perte réelle $\frac{\delta g(t)}{dt} = \frac{\delta g^{app}(t)}{dt} \frac{\rho(t)}{\rho(t=0)}$

Grandeur recherchée : %perte(molaire) $\Delta \frac{1}{n_{init}} \frac{\delta n}{dt} = \frac{1}{n_{init}} \frac{1}{M} \frac{\delta g}{dt}$, T_{perte}

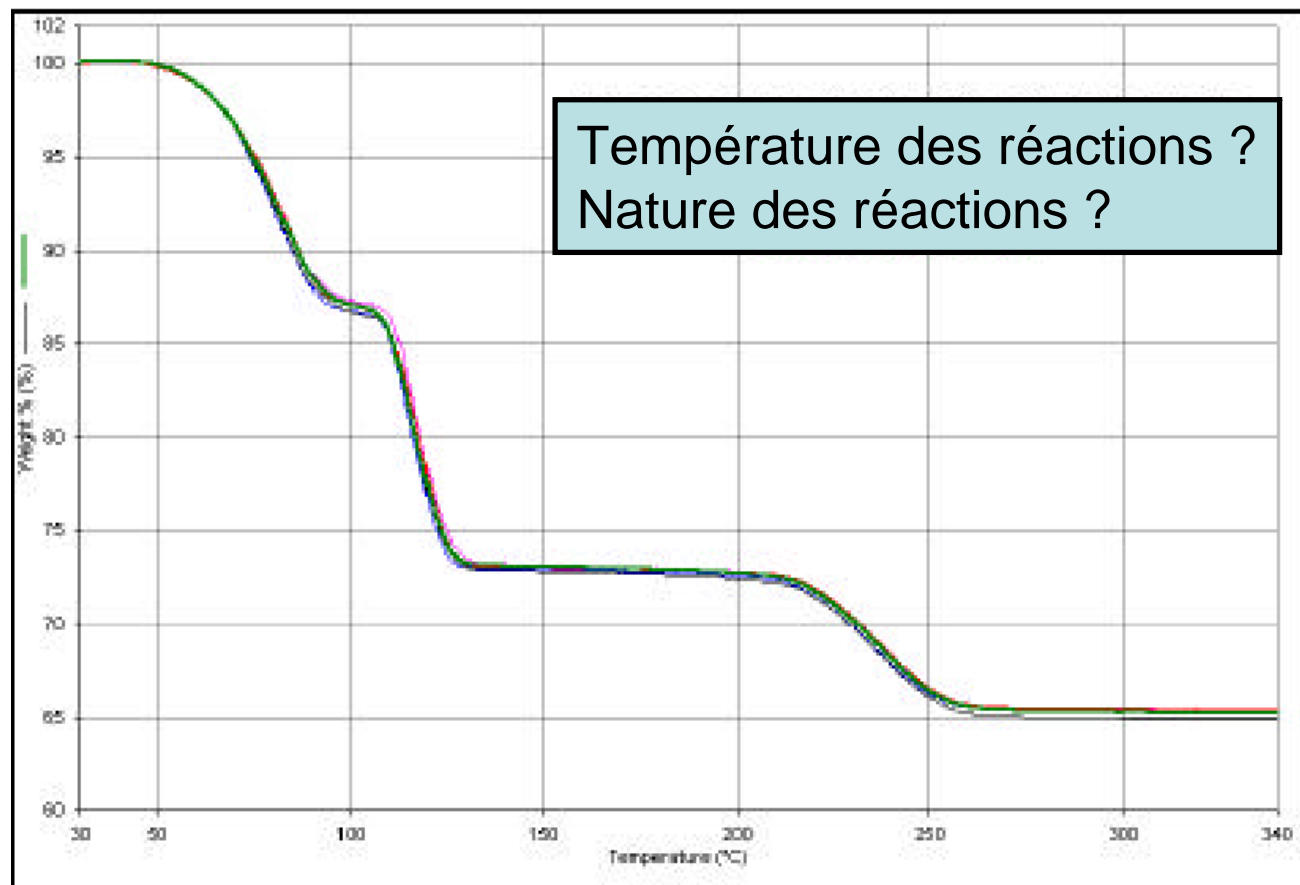


ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ThermoGravimetric Analysis TGA)

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

Experimental Conditions

Instrument	Pyris 6 TGA with autosampler
Sample pan	Open ceramic pan
Sample mass	Approximately 6 mg
Heating rate	10 C/min
Temperature range	25 to 350 C
Purge gas	nitrogen



Masses Molaires :

$$M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g/mol}$$

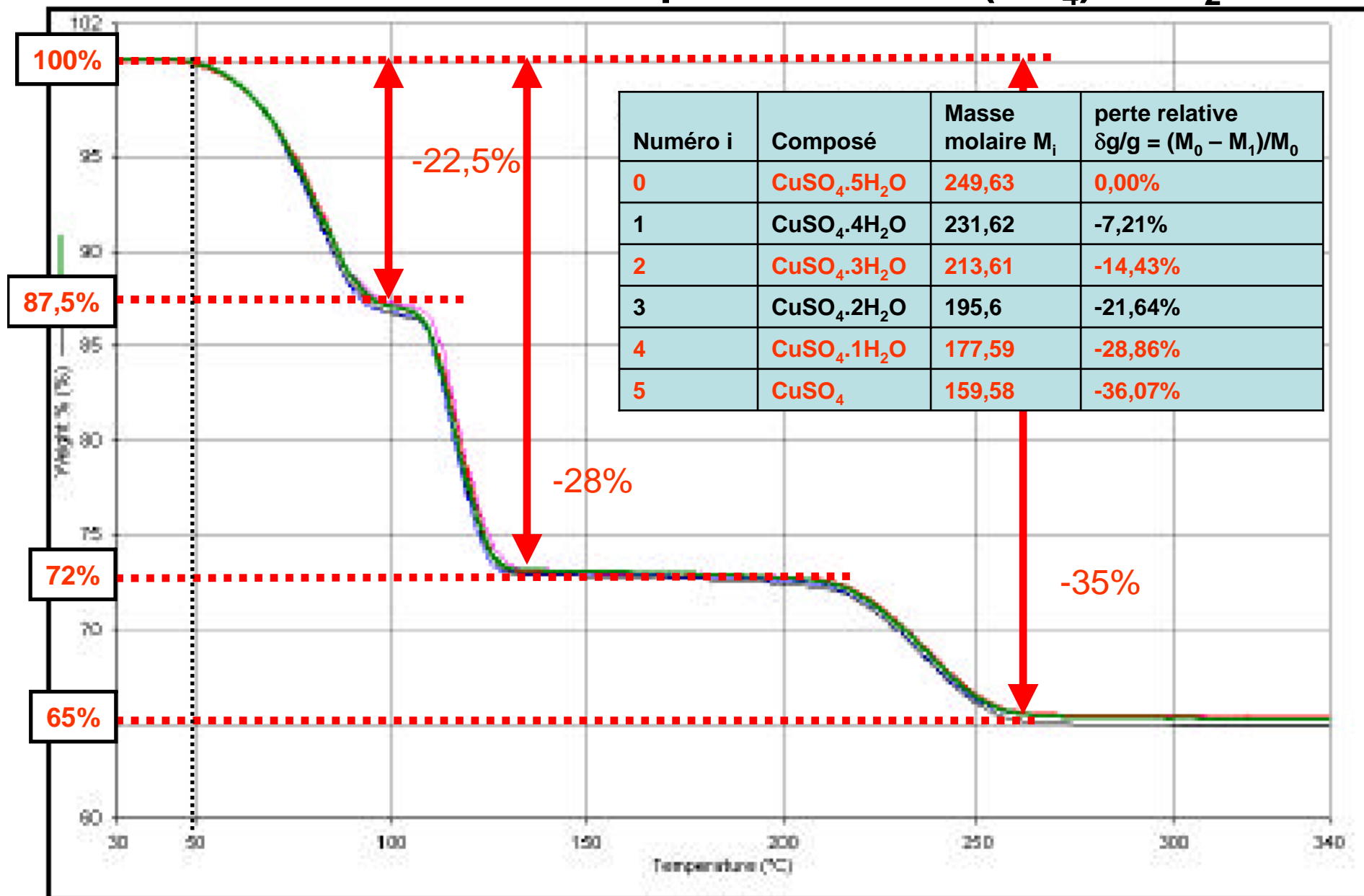
$$M_{\text{O}} = 15,99 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{S}} = 32,07 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{H}} = 1,01 \text{ g/mol}$$

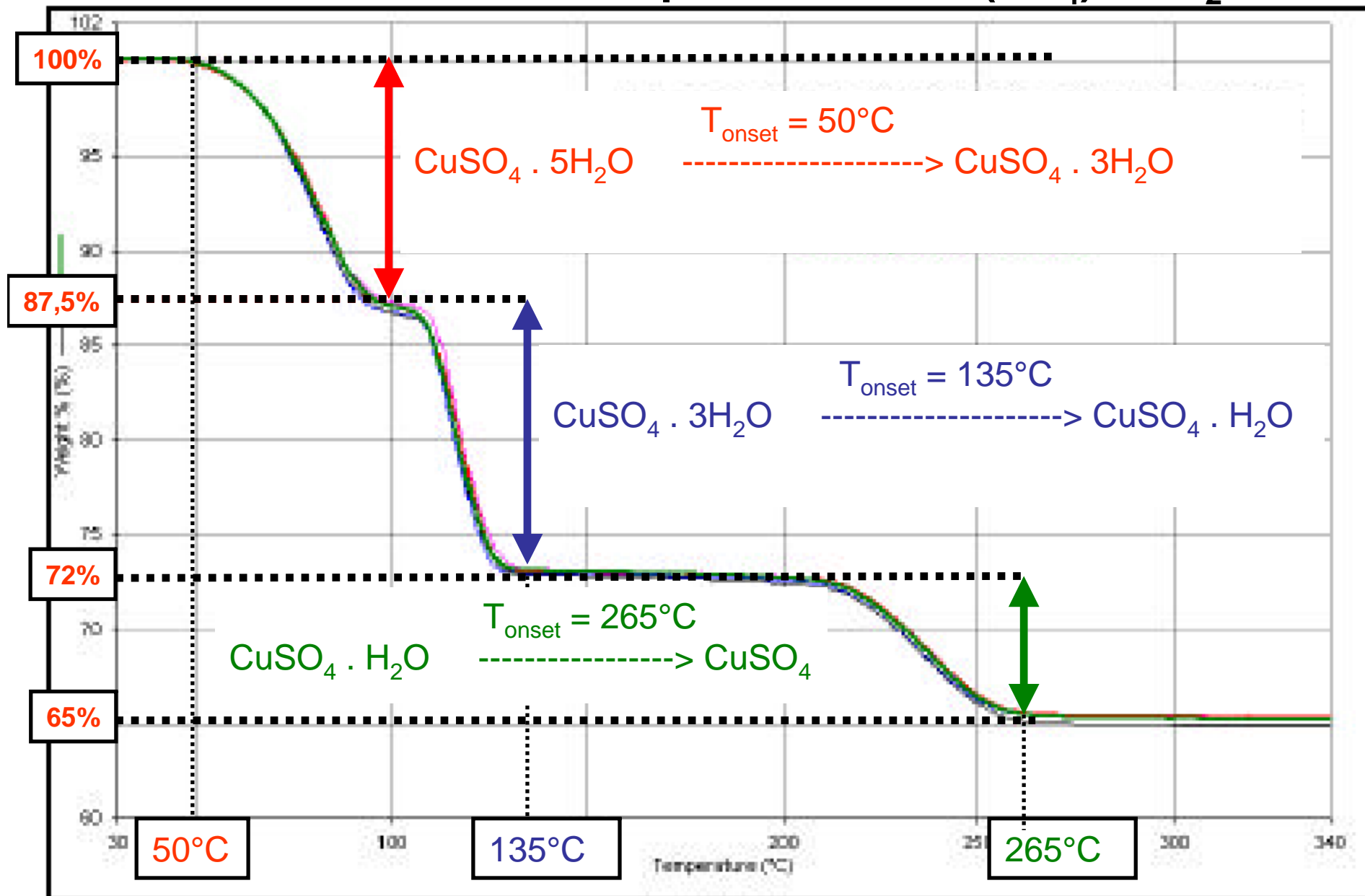
ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ThermoGravimetric Analysis TGA)

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



ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ThermoGravimetric Analysis TGA)

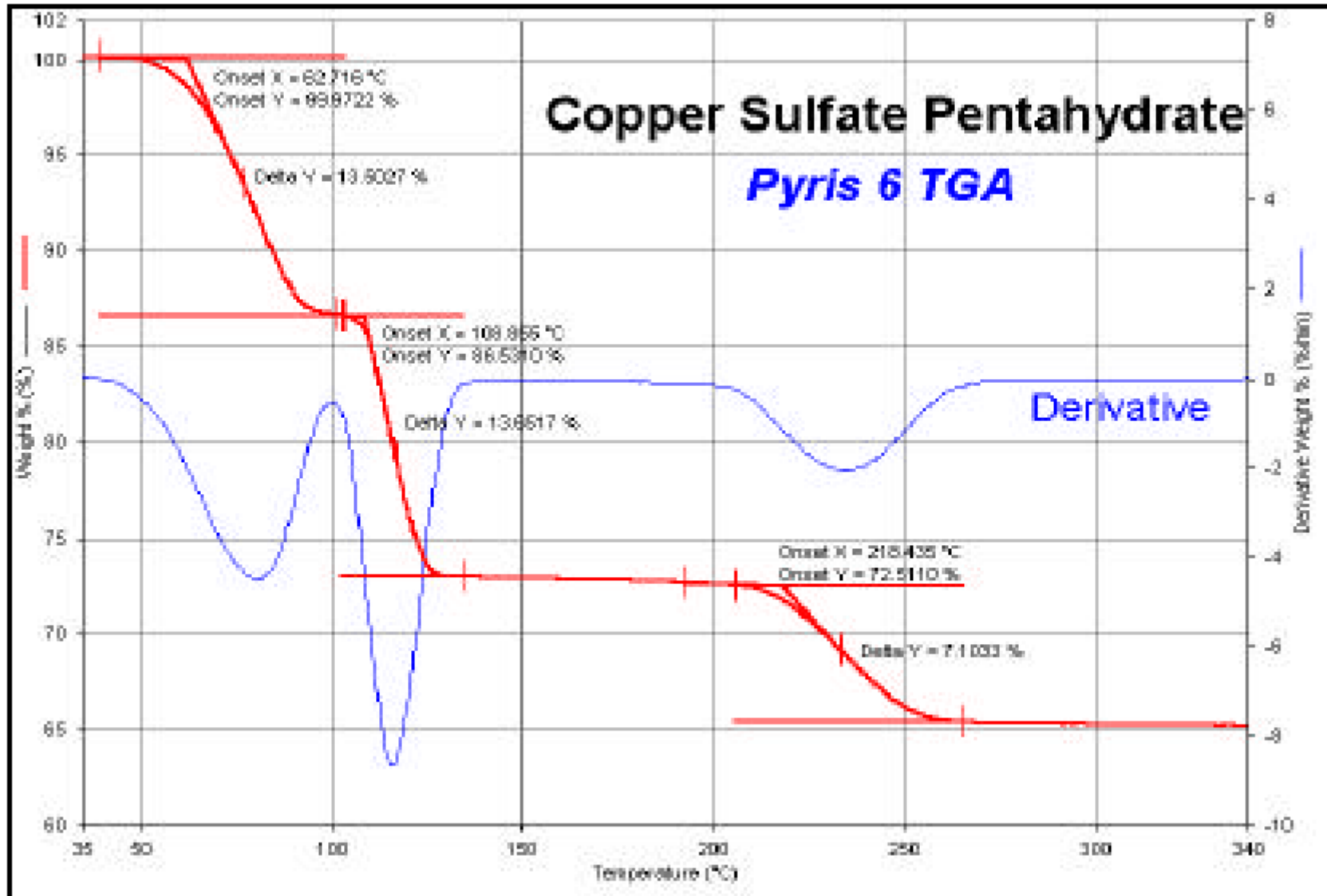
Mécanisme de décomposition de $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$



ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ThermoGravimetric Analysis TGA)

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

en vrai : spectre dérivé (analyse logicielle)



ANALYSES COUPLEES : DTA - TGA

Comportement thermique de la Kaolinite $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$

→ Quelles transformations ?

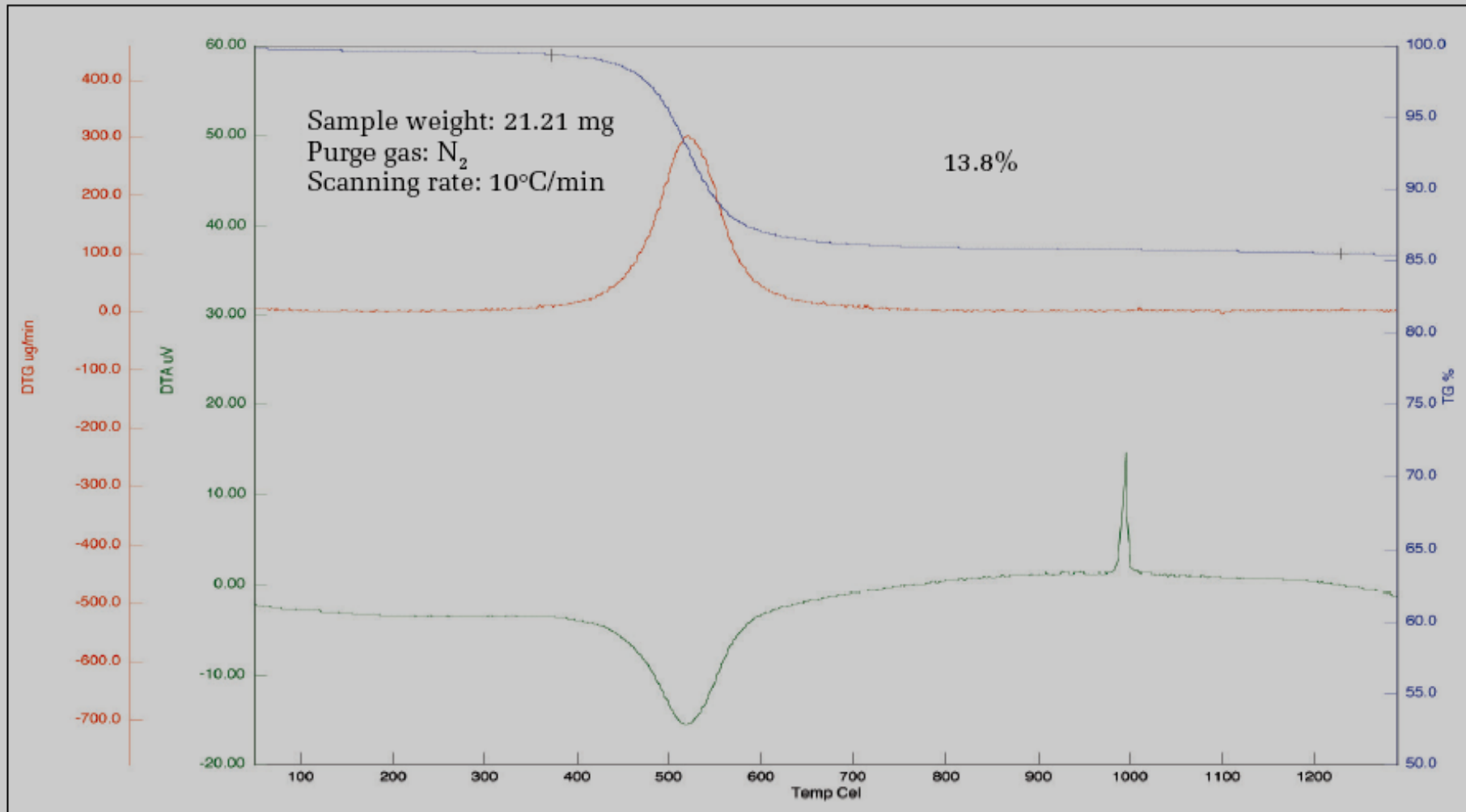
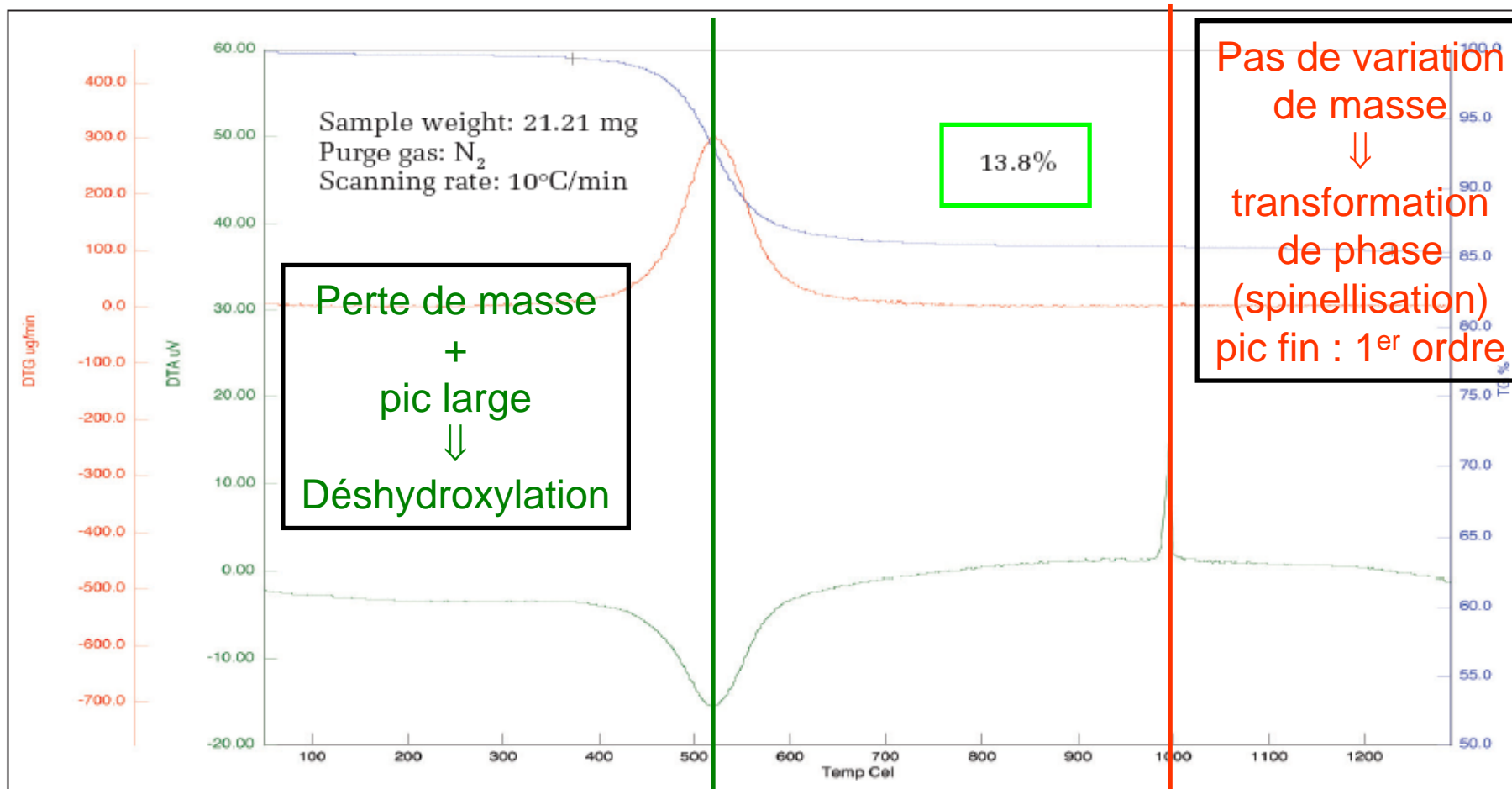


Figure 1. TG (blue), DTG (red) and DTA (green) result on Kaolinite with nitrogen purge gas.

ANALYSES COUPLEES : DTA - TGA

Comportement thermique de la Kaolinite $\text{Al}_4 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$



Numéro i	Composé	Masse molaire M_i	Perte relative = $(M_i - M_0)/M_0$
0	$\text{Al}_4 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_8$	516,18	0,00%
1	$\text{Al}_4 \text{Si}_4\text{O}_{11} (\text{OH})_6$	498,17	-3,49%
2	$\text{Al}_4 \text{Si}_4\text{O}_{12} (\text{OH})_4$	480,16	-6,98%
3	$\text{Al}_4 \text{Si}_4\text{O}_{13} (\text{OH})_2$	462,15	-10,47%
4	$\text{Al}_4 \text{Si}_4\text{O}_{14}$	444,14	-13,96%

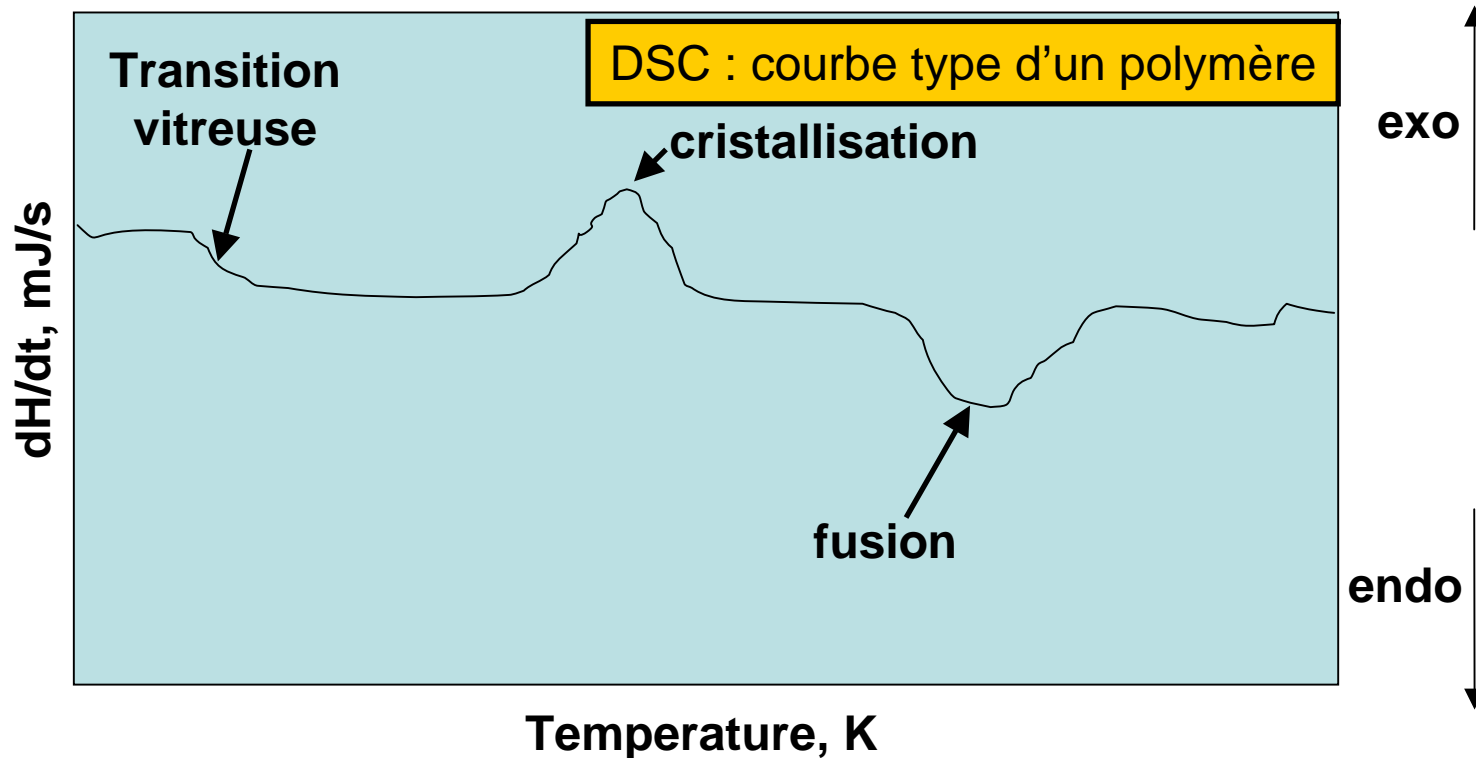
ANALYSES COUPLEES : DSC - TGA

Comportement thermique des polymères

TGA : Décomposition des polymères
Perte de solvant (« Curing »)

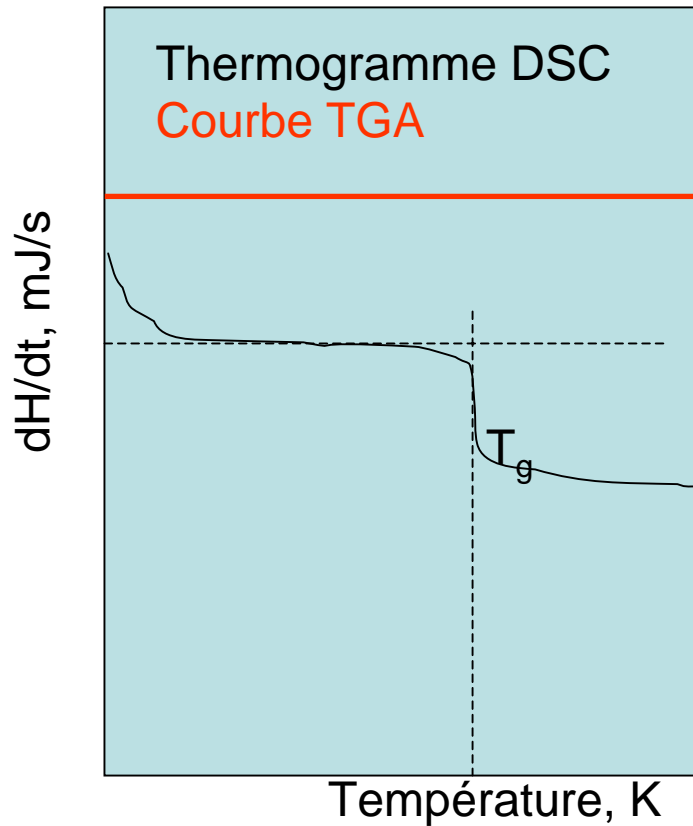
DSC : Transition vitreuse
Cristallisation
Fusion
Décomposition
Perte de solvant

Température des transformations



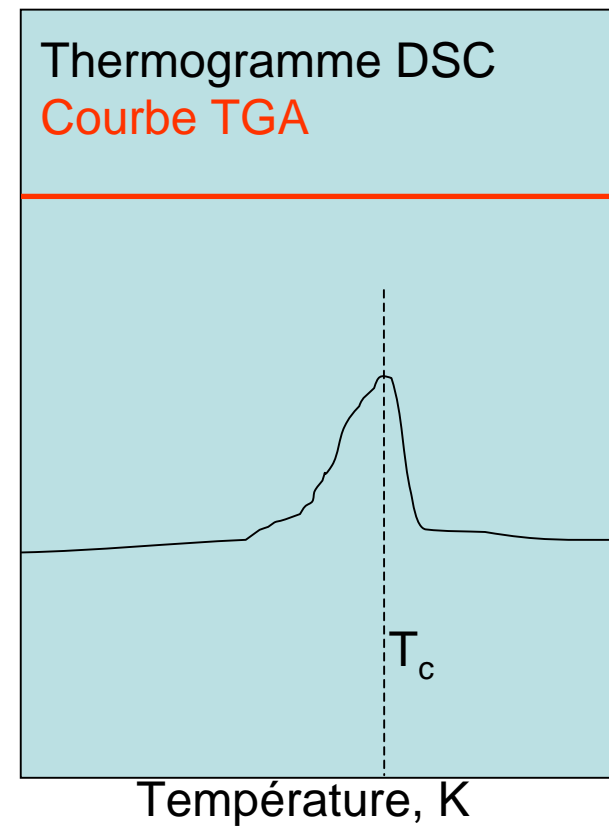
ANALYSES COUPLEES : DSC - TGA

Transition vitreuse



- En forme de marche
- Transition 2^{ème} ordre
solide désordonné → liquide
- T_g : Temp. transition vitreuse

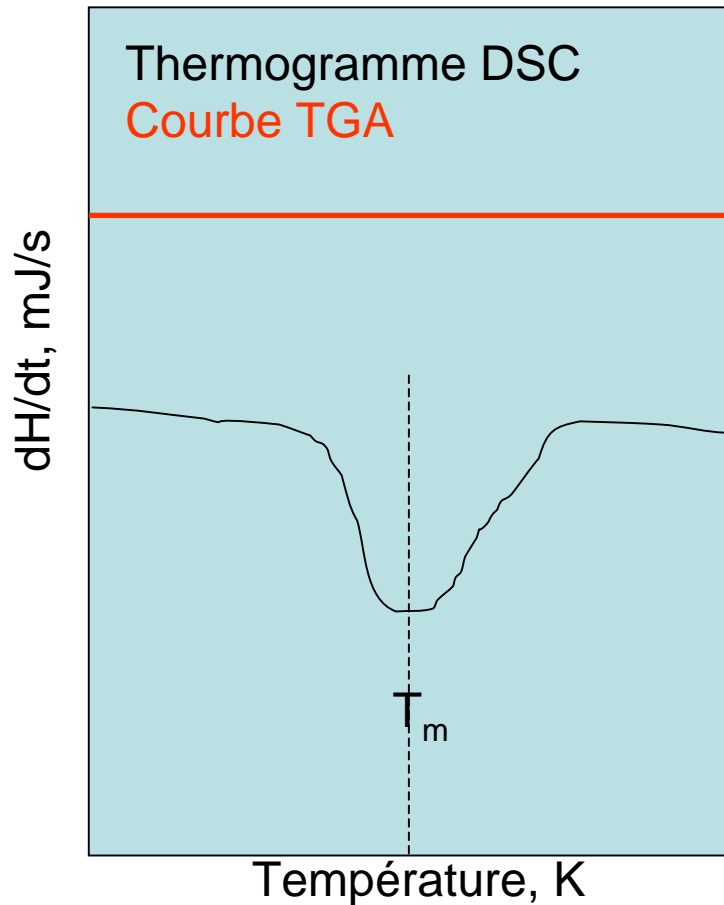
Cristallisation



- Pic net, exothermique
- Transition 1^{er} ordre
solide désordonné → solide ordonné
- T_c : Temp. cristallisation

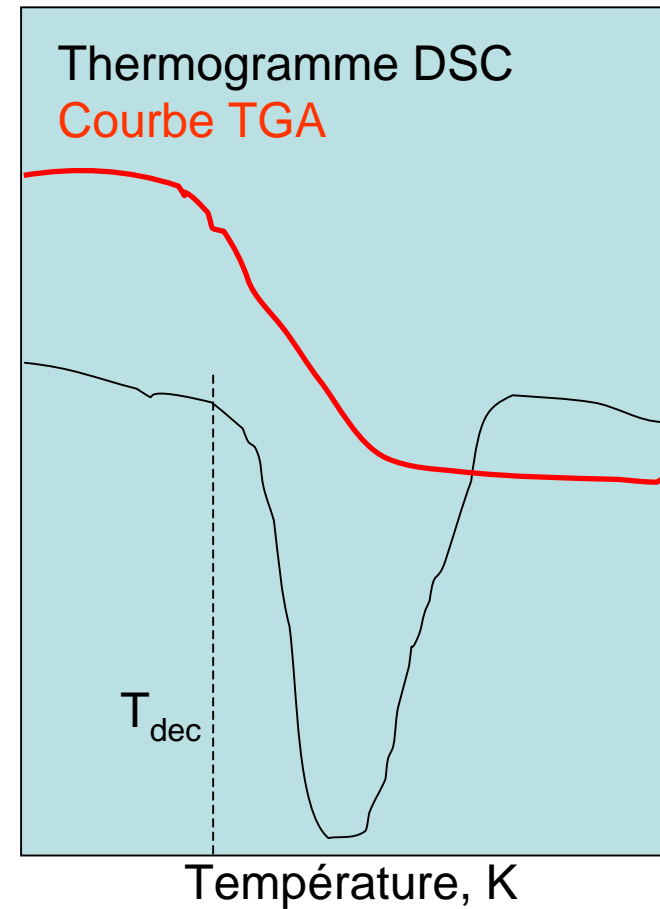
ANALYSES COUPLEES : DSC - TGA

Fusion



- Pic net, endothermique
- Transition 1^{er} ordre solide ordonné → liquide
- T_f : Temp. fusion
- Caract. des mat. cristallisés

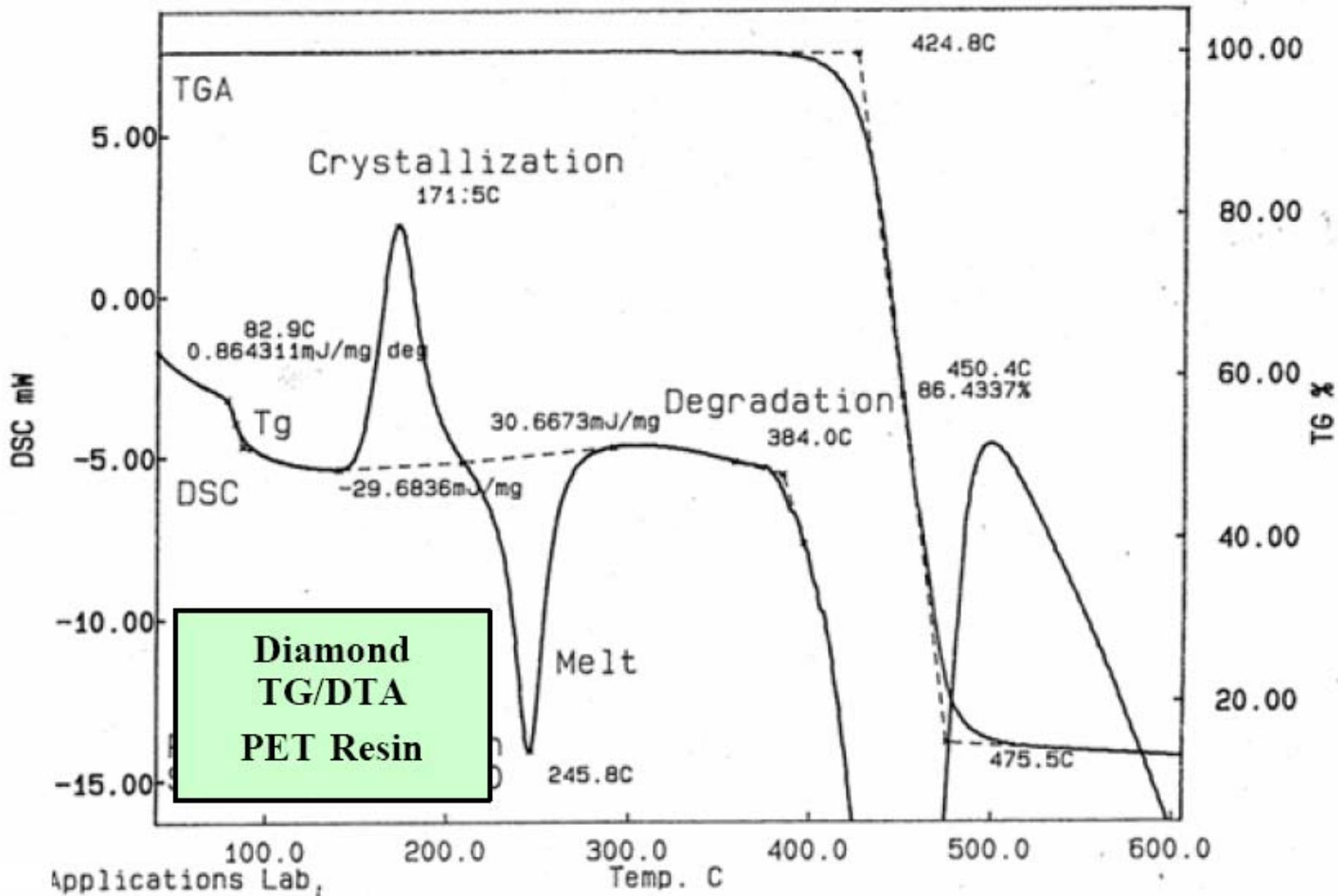
Décomposition



- Pic endothermique
- T_{dec} : Temp. début décomposition
- Non réversible

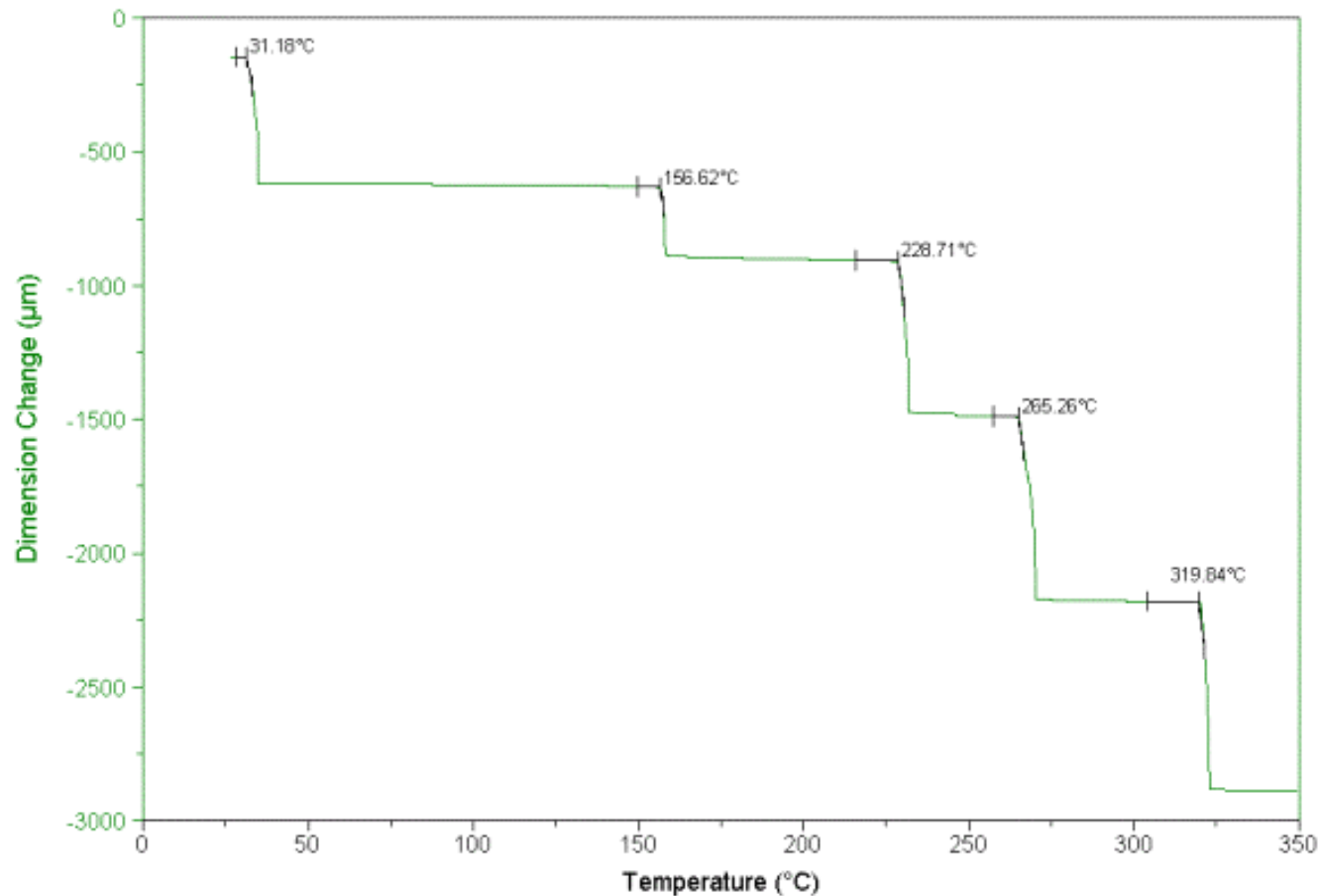
ANALYSES COUPLEES : DSC - TGA

Comportement thermique d'un polyéthylène PET

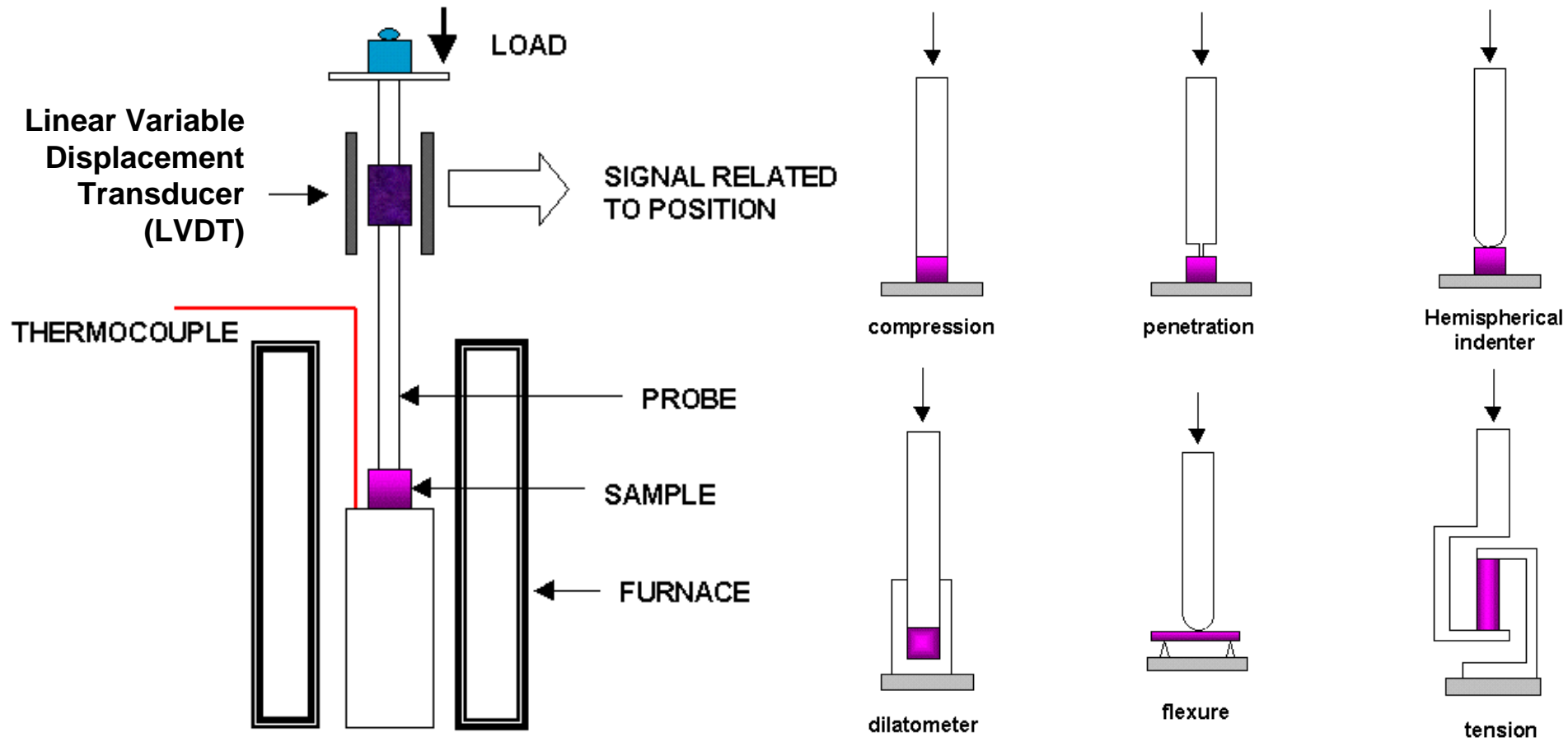


ANALYSE THERMOMECHANIQUE DIFFERENTIELLE (DILATOMETRIE, ...) (Differential ThermoAnalysis DMA, dilatometry,...)

Mesure d'une déformation (dilatation, allongement, compression, indentation,...) sous l'effet d'une charge statique, en fonction d'un programme de température



DILATOMETRIE – ANALYSE THERMOMECHANIQUE DIFFERENTIELLE (dilatometry, Differential ThermoAnalysis DMA)



DILATOMETRIE – ANALYSE THERMOMECHANIQUE DIFFERENTIELLE (dilatometry, Differential ThermoAnalysis DMA)

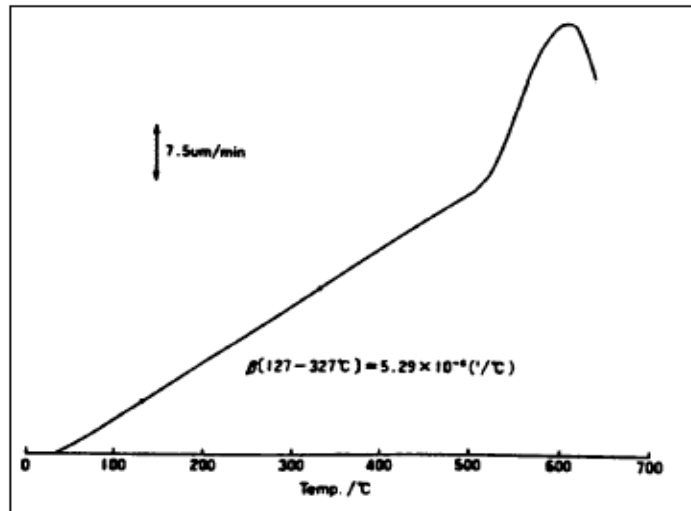


Figure 9. Linear softening expansion coefficient of Borosilicate Glass SRM 731.

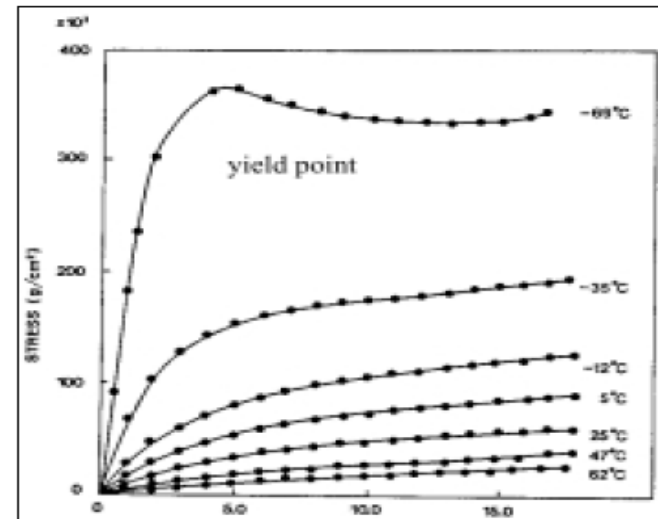


Figure 10. Stress-strain curves of Polyethylene film at different temperatures.

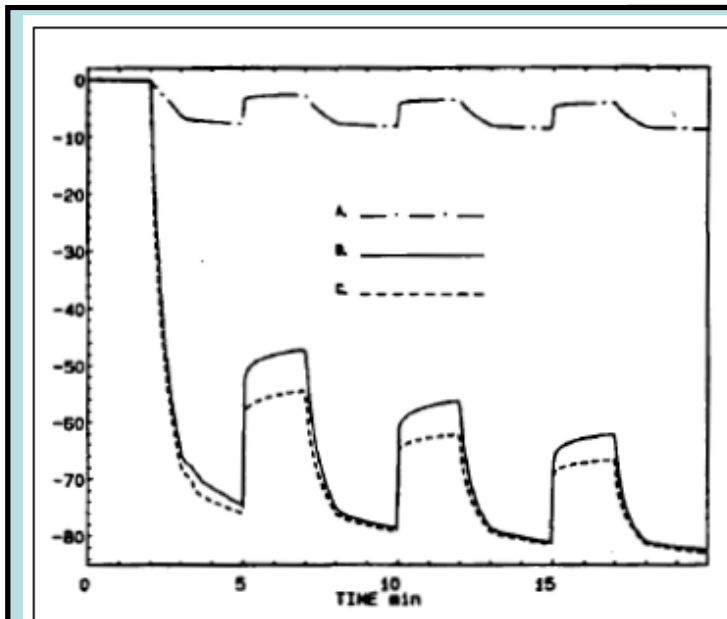


Figure 11. Creep-recovery tests on 3 different Styrofoam samples.

Sample thickness: Approximately 5 to 8 mm
Probe type: Expansion
Temperature: Static, room temperature
Loading cycle: 1 gm for 2 min.
 150 gm for 2 min

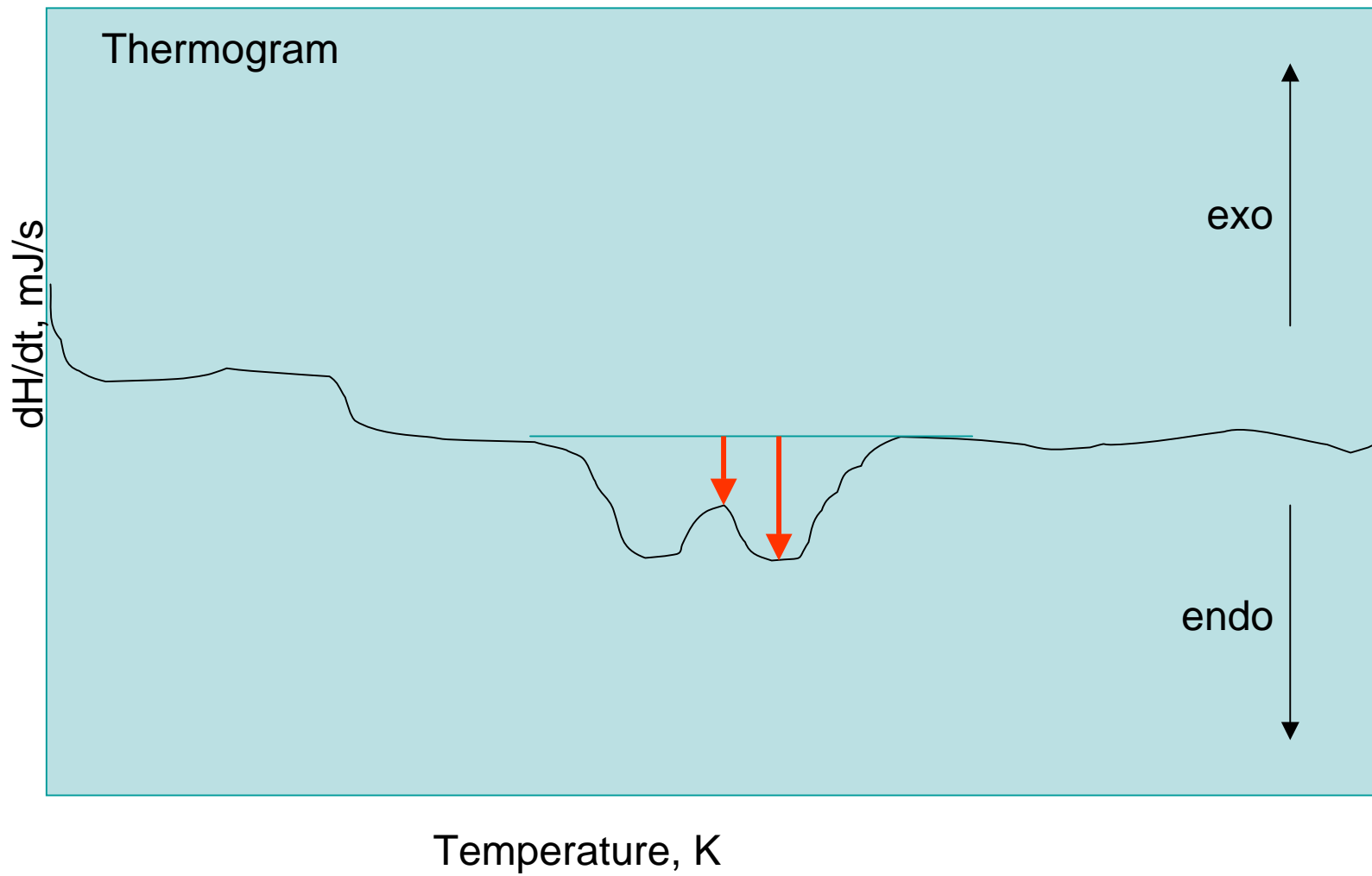
Sample	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
A	7.80/(97.25)	8.32/(96.32)	8.65/(95.76)
B	74.48/(52.78)	78.58/(43.79)	81.08/(37.87)
C	75.90/(45.44)	79.25/(37.84)	81.41/(33.36)

Table 1

Instrumental Performance

- Blank test
 - No sample, no reference
 - Baseline provides info on
 - Sample contamination
 - Pt thermopile
- 4,4'-azoxyanisole – standard
 - Netherlands Society for Thermal Analysis (TAWN)
 - 2 endothermic transitions
 - 117°C
 - 134°C
- Resolution
 - Return to baseline
 - $R = 100 * (1 - ((dq/dt)_{\min} / (dq/dt)_{134C}))$
- Sensitivity

Resolution



Instrumental Specifications

- Temperature range -170 to 730°C
 - Accuracy/precision $\pm 0.1^\circ\text{C}/\pm 0.01^\circ\text{C}$
- Scan rates 0.01 to 500°C/min
- 1 g indium (10°C/min, N₂ purge)
 - Peak height 7.44 mW \pm 0.15 mW
 - FWHM 0.42 \pm 0.10°C
 - H/W ratio 17.6 mW/°C \pm 1 mW/°C
- Isothermal drift (10 min)
 - -150°C < 15 μW
 - 100°C < 10 μW

Sampling

- Pan
 - Al
 - Au
 - Glass capillary tubes
- Maximize contact between sample and pan
 - Thin films
 - Fine granules of uniform size
 - Grind!

Calibration

- Calibrants
 - High purity
 - Metals
 - In 156.4°C
 - Sn 231.9°C
 - Pb 327.4°C
 - Zn 419.5°C
 - Al 660.4°C
 - Inorganics
 - KNO_3 128.7°C
 - KClO_4 299.4°C
 - Organics
 - Triphenylmethane
 - Polystyrene 105°C
 - Higher thermal conductivity than metals
- Accurately known enthalpies
 - EX: indium (5 – 10 mg)
 - $\Delta H(\text{fusion}) = 6.80 \text{ cal/g}$, mp 156.4°C
 - $K * (\text{Area/mass}) = \Delta H(\text{fusion}) = 6.80 \text{ cal/g}$
- Not hygroscopic
- Not light sensitive
- High thermal stability
- Relatively unreactive
 - Pan
 - Atmosphere

References

- Mendham, J.; Denney, R.C.; Barnes, J.D.; Thomas, M.J.K. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis 6th edition Prentice Hall: Edinburgh, 2000.
- McNaughton, J.L.; Mortimer, C.T. In IRS; Physical Chemistry Series 2, **1975**, *10*, 1-44. "Differential Scanning Calorimetry."
- "Differential Scanning Calorimetry." Avail. At
[URL:www.psrc.usm.edu/macrog/dsc.htm](http://www.psrc.usm.edu/macrog/dsc.htm)