METHODES D'ANALYSE THERMIQUES

- Principe Général des méthodes d'Analyse Thermique
- Analyse Thermique Différentielle (ATD)
- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

METHODES D'ANALYSE THERMIQUES

I- Introduction

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

Il s'agit de l'étude de l'évolution des propriétés des systèmes physico-chimiques en fonction de la température. Cette évolution met en jeu de l'énergie thermique.

Les effets observés sont en général caractéristiques de la substance étudiée et en relation directe avec son état thermodynamique.

METHODES D'ANALYSE THERMIQUES

I- Introduction

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, etc.)**
- **Les cas où une température constante est imposée**

L'analyse thermique rend donc possible l'étude des changements d'état d'une substance en fonction de la température

METHODES D'ANALYSE THERMIQUES

I- Introduction

Quand les matériaux subissent une chauffe, ils subissent un certain nombre de changements:

Cristal 1	→	Cristal 2
Solide	→	Liquide
Amorphe	→	Cristal
Fragile	→	Ductile
Composition 1	→	Composition 2

METHODES D'ANALYSE THERMIQUES

I- Introduction

Propriété mesurée	Technique
Différence de Température	Analyse Thermique Différentielle (ATD)
Masse	Analyse ThermoGravimétrique (ATG)
Dimension	Analyse ThermoMécanique (ATM)
Chaleur	Analyse calorimétrique Différentielle à Balayage (DSC)

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

II-1 Principe, Appareillage

La méthode consiste à mesurer la différence de température ΔT entre un échantillon et une référence, tous deux soumis à une même loi d'échauffement ou refroidissement généralement linéaire.

La référence est « inerte » c.à.d qu'elle ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considéré

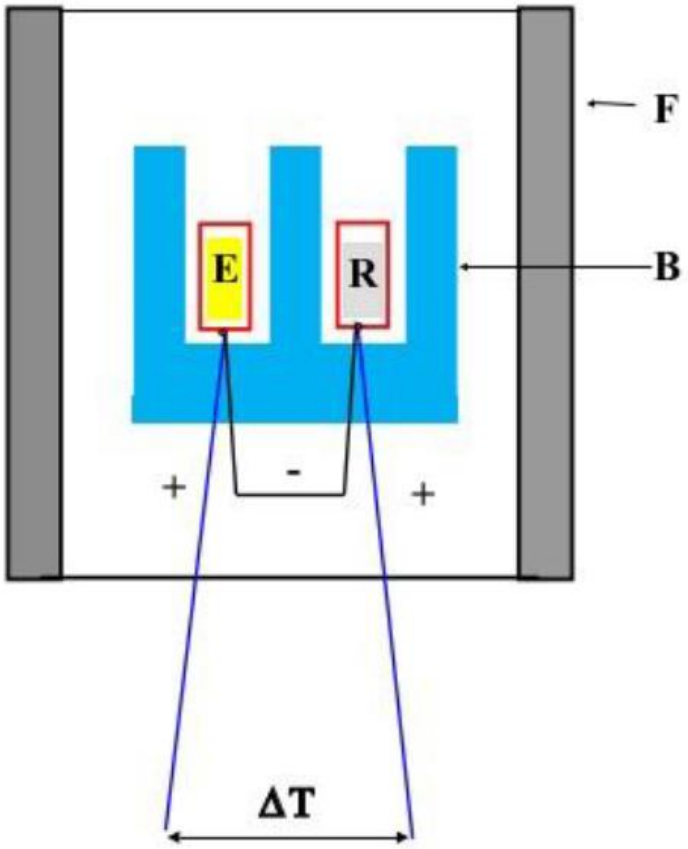
II- Analyse Thermique Différentielle

II-1 Principe, Appareillage

L'enregistrement de ΔT en fonction de la température ou du temps représente le pic d'ATD, pic qui peut être endothermique (ΔT < 0 et ΔH > 0) ou exothermique (ΔT > 0 et ΔH < 0) selon la nature de la transformation considéré.

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

II-1 Principe, Appareillage



B : bloc d'homogénéisation de la température

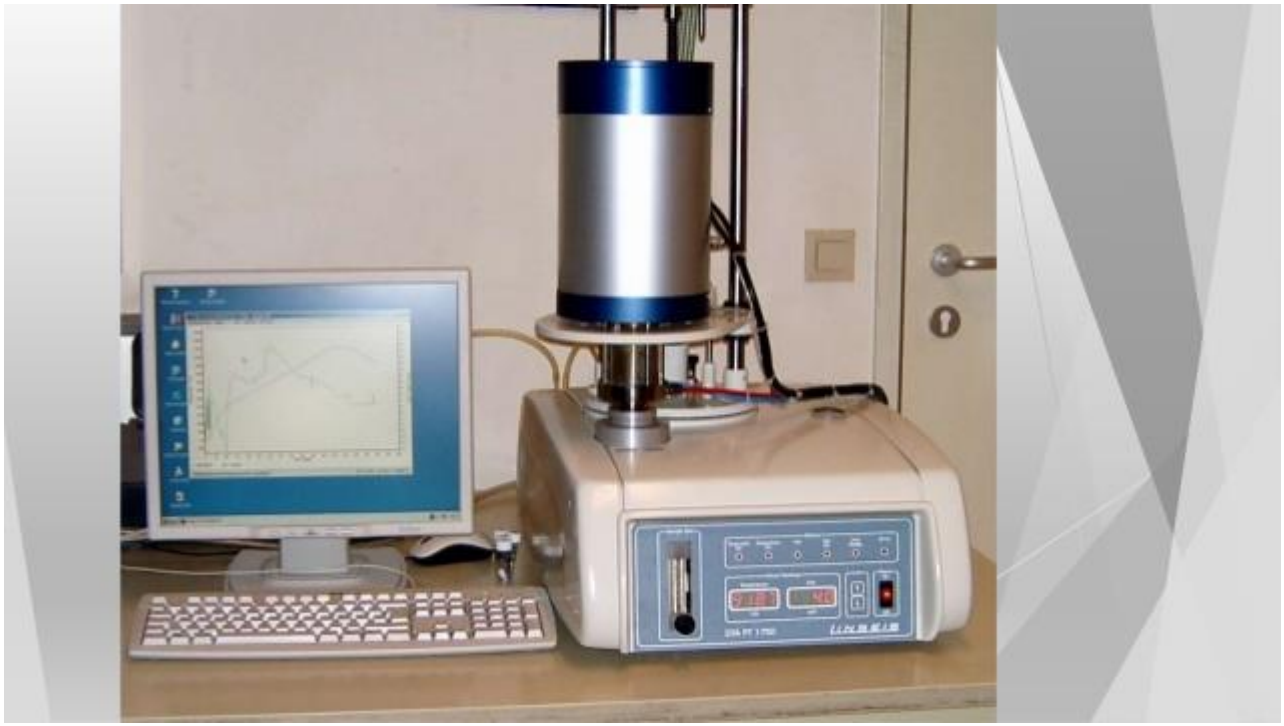
F : four à température Te

R : référence

E : échantillon

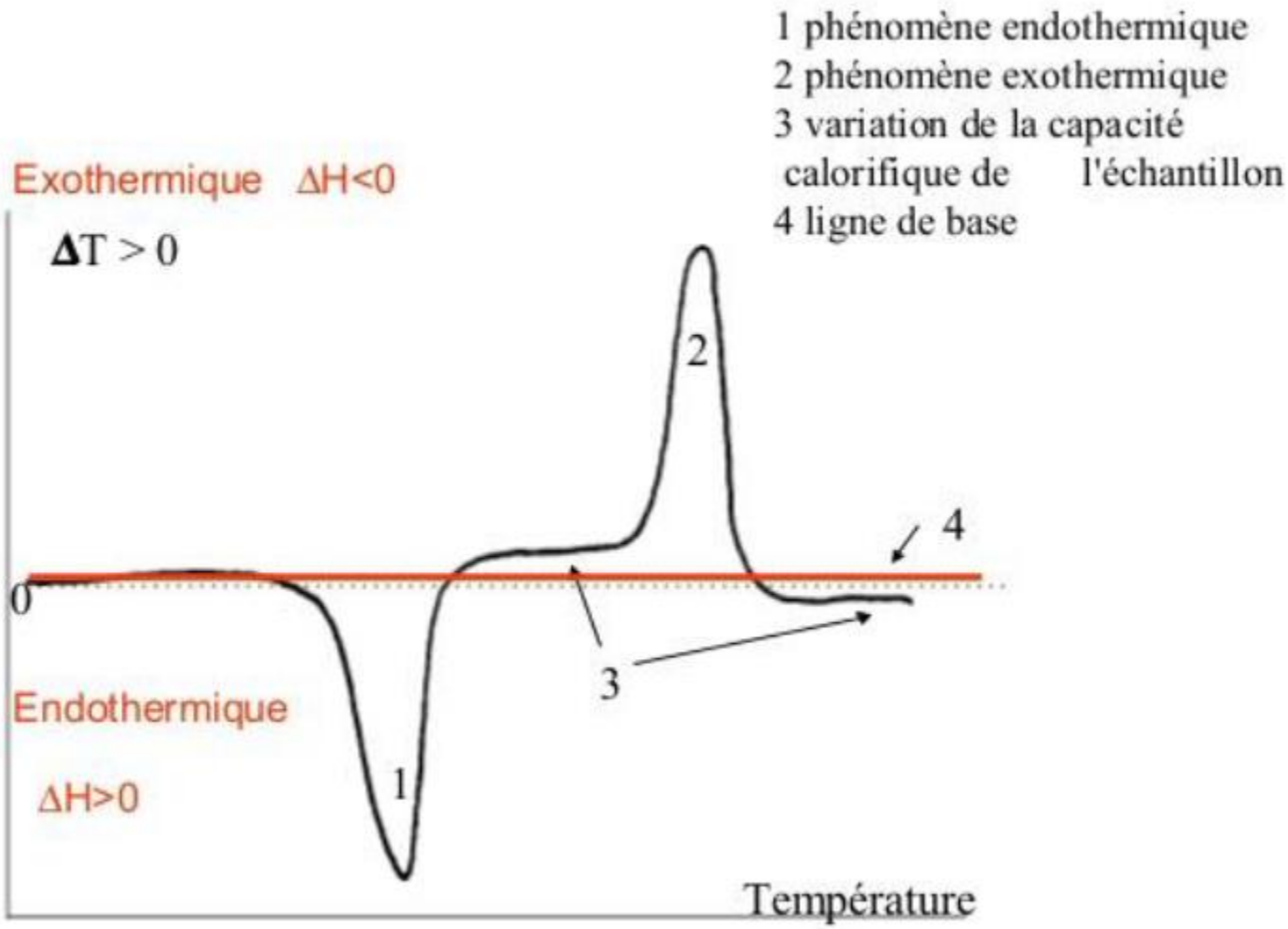
II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

II-1 Principe, Appareillage



II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Courbe théorique type obtenu par ATD



II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

- Pour avoir une bonne ligne de base, avant transformation, il faut que le dispositif soit symétrique par rapport à l'axe du four.
- La nature des creusets dépend de la T de travail.
- L'ATD permet de mettre en évidence des transformations endothermiques telles que la fusion, la déshydratation, les réactions de décomposition et des transformations exothermiques telles que la cristallisation, la condensation, l'oxydation, la polymérisation …

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

II-2 Application de l'ATD

- Les courbes d'ATD de deux substances ne sont identiques. Donc elles servent comme empreintes des différentes substances.

- Sont utilisées pour étudier les caractéristiques des polymères.
- L'ATD est utilisée pour tester la pureté des médicaments ainsi que dans le test de contrôle de qualité de plusieurs substances telles que le ciment, les vitres etc.
- L'ATD est utilisée pour la détermination de la chaleur de réaction, la chaleur spécifique, évolution de l'énergie durant la fusion etc.

- Tendance de la stabilité thermique de ligands : donne des informations sur la stabilité des ligands dans la sphère de coordination

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

II-3 Interprétation quantitative d'une courbe d'ATD

- On admet en général que l'aire S d'un pic est directement proportionnel à la grandeur Q de l'effet thermique lui ayant donné naissance $S = K Q$

- Le facteur de proportionnalité K dépend en pratique de la conductivité thermique de l'échantillon, de sa capacité calorifique, de la forme et du niveau de remplissage des creusets, des caractéristiques de l'appareillage, etc....

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

II-3 Interprétation quantitative d'une courbe d'ATD

$$\Delta T = m_o * \frac{dQ}{dt} * \frac{1}{K}$$

L'écart de température entre l'échantillon et le témoin sera d'autant plus important que:

- **la masse de l'échantillon est plus grande**
- **la vitesse de réaction est élevée**
- **le coefficient de transmission K est faible**

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

II-4 Facteurs susceptibles de modifier sur les courbes, l'emplacement, l'importance et la formes des accidents thermiques

➢ **Facteurs relevant de l'appareil**

- **Dimensions, forme et nature des creusets, présence d'un couvercle**
- **Forme et propriétés thermiques du bloc**
- **Symétrie de montage de l'ensemble**
- **Disposition des thermocouples, diamètre des fils des thermocouples**

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

II-4 Facteurs susceptibles de modifier sur les courbes, l'emplacement, l'importance et la formes des accidents thermiques

➢ **Facteurs relevant de l'environnement**

- **Type d'atmosphère (statique ou renouvelée). Vide**
- **Propriétés thermiques de l'atmosphère**
- **Action chimique éventuelle du gaz**

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

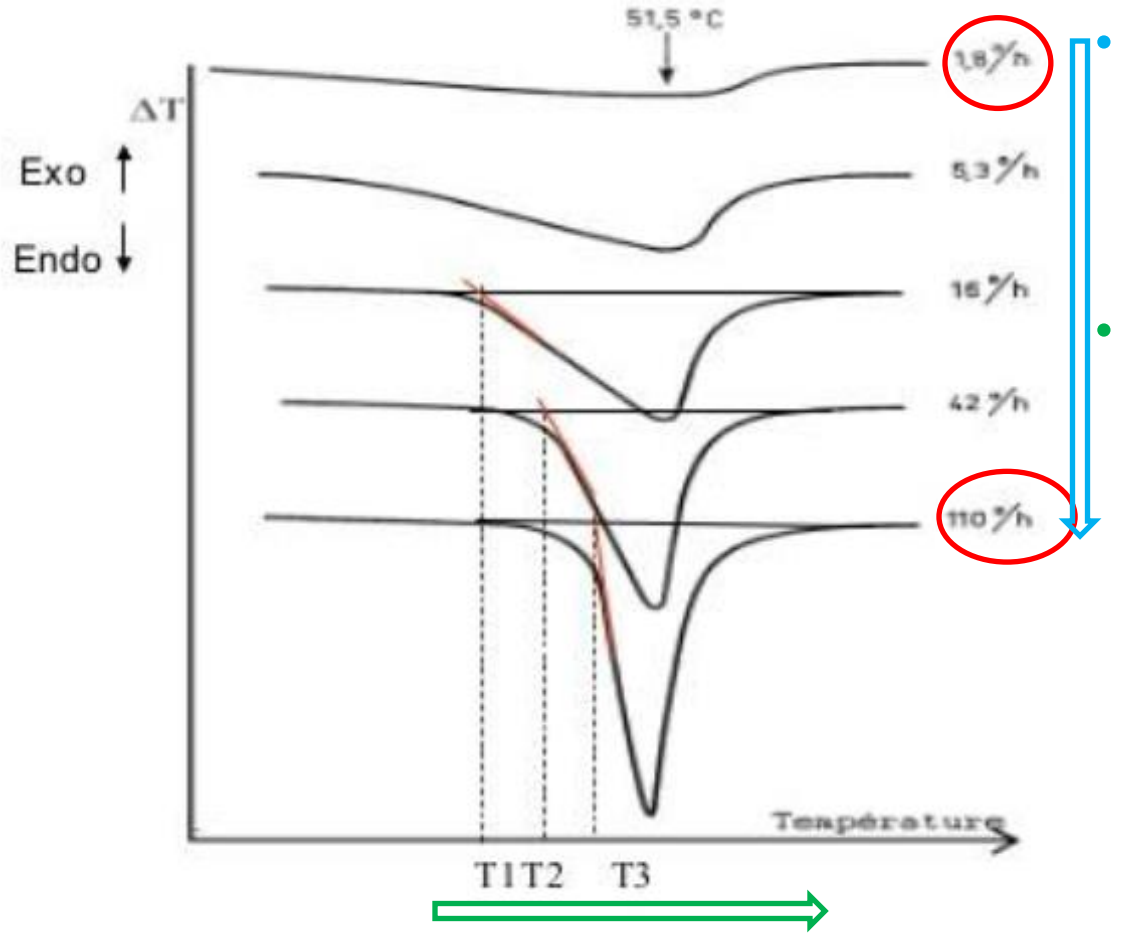
II-4 Facteurs susceptibles de modifier sur les courbes, l'emplacement, l'importance et la formes des accidents thermiques

➢ **Facteurs relevant de l'échantillon**

- **Masse et volume**
- **Nature physique, granulométrie, degré de tassement de l'échantillon**
- **Propriétés thermiques (chaleur spécifique, conductibilité etc…)**
- **Histoire thermique antérieure conditions de cristallisation etc…**

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

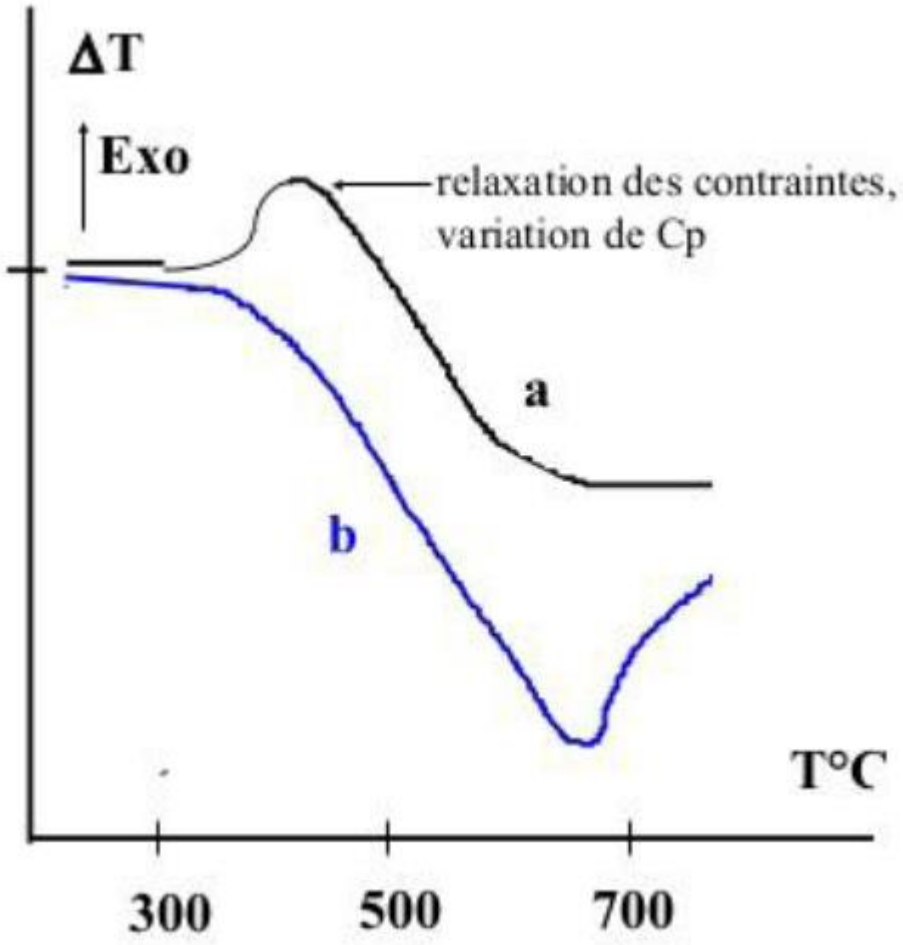
Exemple 1: Facteur expérimental: vitesse de chauffage ou de refroidissement



- Lorsque la vitesse de chauffage augmente, le pic est plus marqué.
- Plus la vitesse de chauffage augmente, plus les accidents thermiques sont décalés vers les hautes températures.

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Exemple 2: Facteur échantillon: histoire thermique du matériau



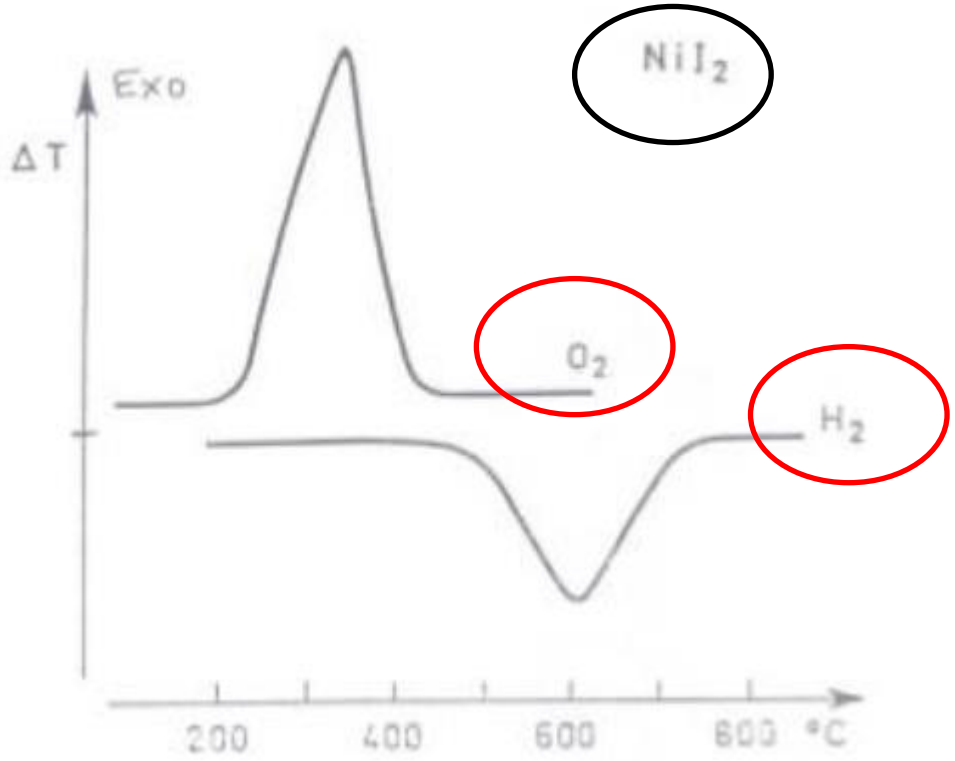
Thermogramme obtenu en ATD pour un matériau vitreux

a) Echantillon trempé

b) Echantillon recuit

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Exemple 3: Facteur environnement: action chimique du gaz

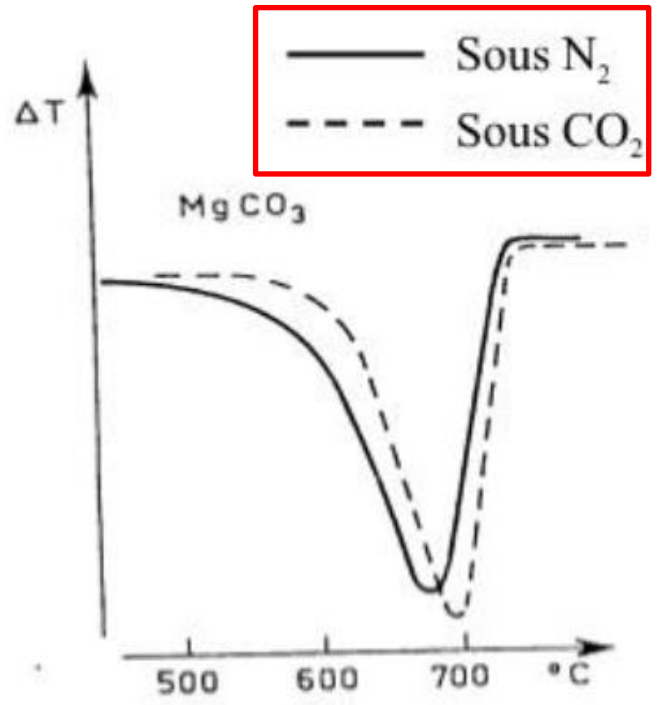


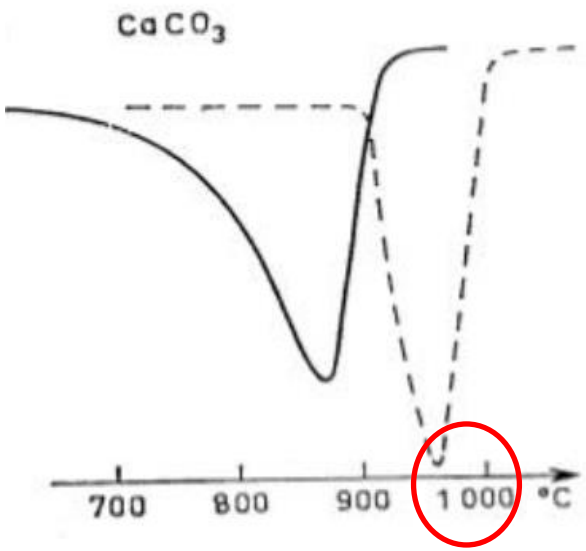
Oxydation (exo) : 220 °C, $NiI_2 + ½ O_2 \rightarrow I_2 + NiO$

Décomposition (endo) : 500 °C, $NiI_2 + ½ H_2 \rightarrow 2HI + Ni$

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Exemple 4: Facteur environnement: différentes atmosphères





$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$$

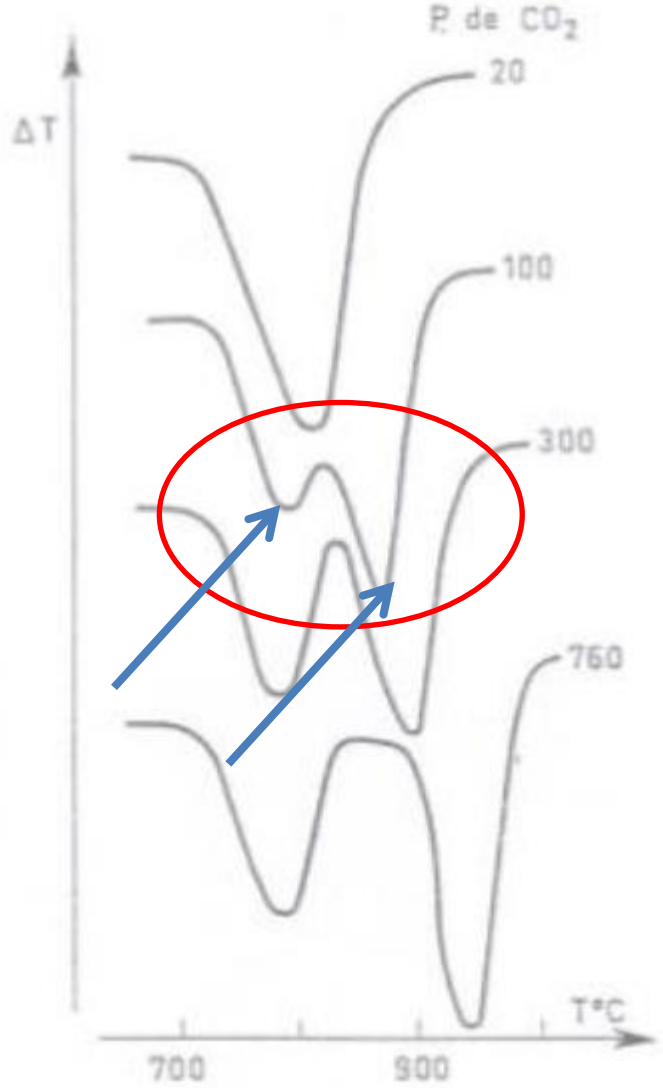
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

CO_2 n'est pas inerte, il réagit avec l'oxyde formé

Dans le cas de $CaCO_3$ l'équilibre est déplacé dans le sens inverse, la décomposition ne peut se faire que par un apport d'énergie supplémentaire d'où une T de décomposition plus élevée.

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Exemple 5: Facteur environnement: Influence de la pression partielle de $CaCO_3$ sur les courbes d'ATD de ma dolomie $CaMg(CO_3)_2$



- Lorsque P augmente les pics se dédoublent.
- 1er pic, réaction endo toujours à la même T quelle que soit P.

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow MgO + CO_2 + CaCO_3$$

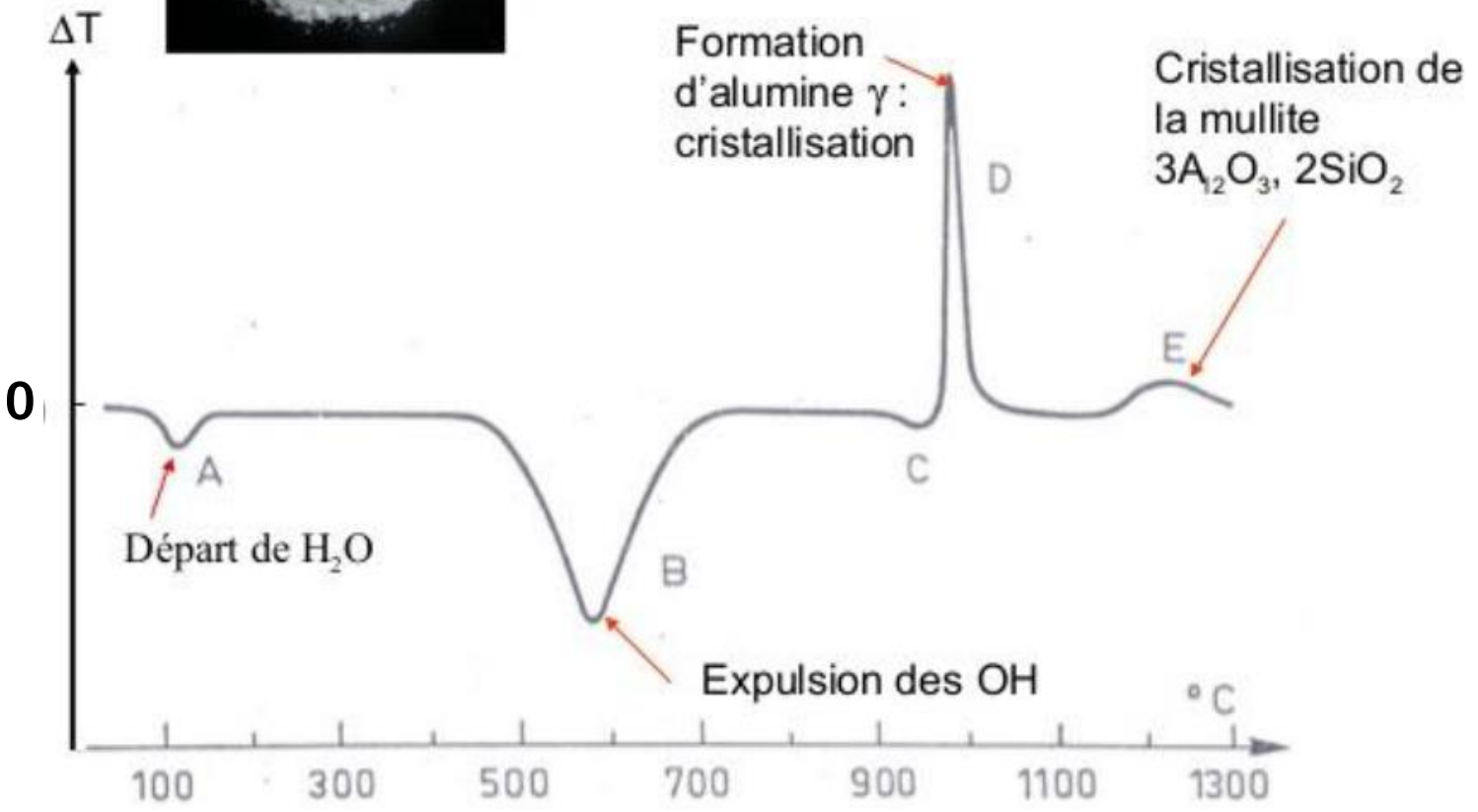
- 2ème pic, à partir d'une certaine P on a la décomposition de $CaCO_3$.

T se déplace vers des valeurs plus élevées en raison de l'apport d'énergie à fournir

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

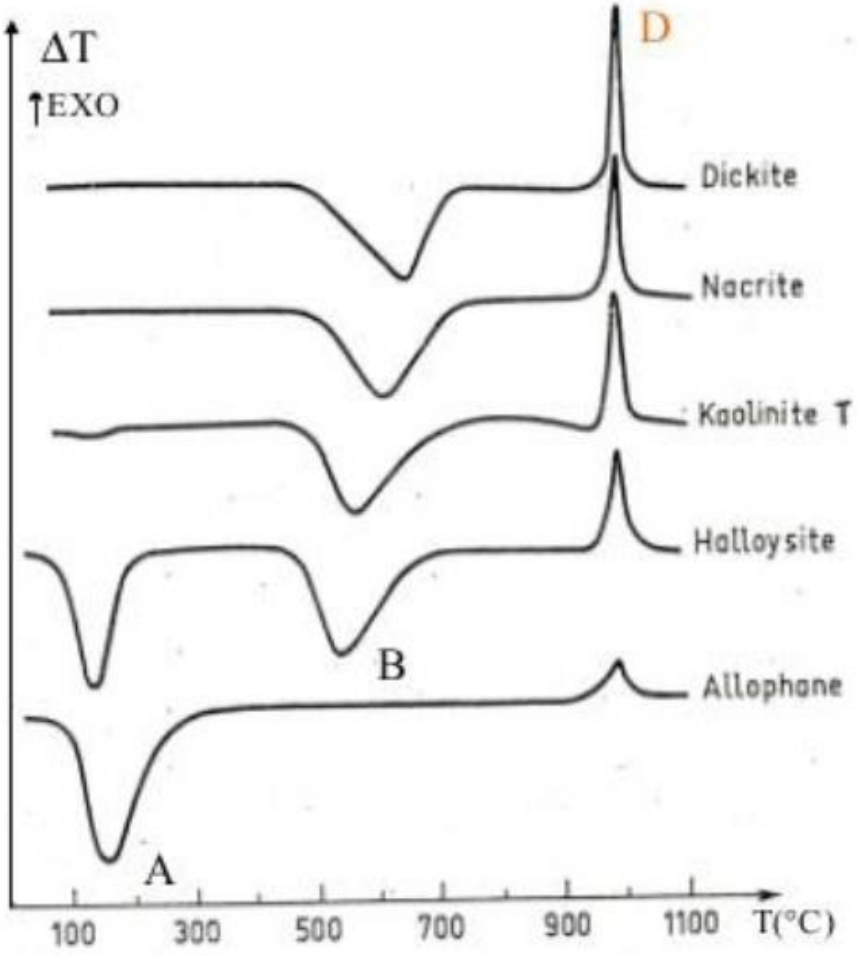
Exemple 6: Physionomie des courbes d'ATD des kaolins $Al_2(OH)_4[Si_2O_3]$

Amorphe



II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Courbes d'ATD de divers kaolins

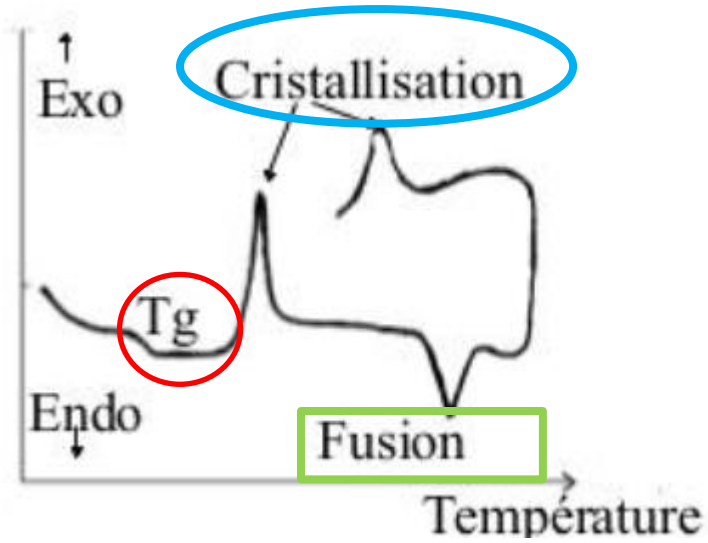


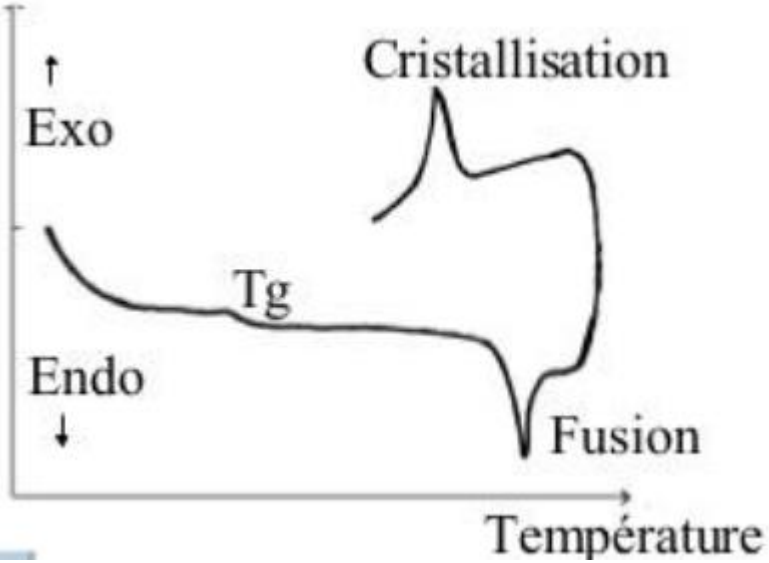
Le pic exothermique D traduit l'état de cristallinité de la substance:

Plus les particules sont fines plus grand est le désordre dans la disposition des feuillets structuraux et plus petit sera le pic d'ATD

II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Allure de thermogrammes obtenus avec un matériau polymère





1- **Transition vitreuse Tg** se traduit par un changement de la ligne de base correspondant à une augmentation de la capacité calorifique du matériau amorphe lors du passage de l'état vitreux à l 'état caoutchoutique

2- **La fusion** des microcristallites du polymère se présente comme un pic large (**phénomène endothermique** au chauffage).

3- **La cristallisation** se traduit par un pic **exothermique** au refroidissement.

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III-1 Définition

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou Thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une température dans une atmosphère contrôlée.

III-2 Principe

L'ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermobalance en fonction de la température (ou temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène)

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III-2 Principe

L'ATG s'emploie le plus souvent dans l'étude des phénomènes tels que:

- **Décomposition des polymères.**
- **Corrosion des métaux sous différentes atmosphères.**
- **Réactions chimiques des composés solides.**
- **Pyrolyse des huiles, des charbons, etc.**
- **Hydratation et déshydratation des solides.**

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III-2 Principe

L'ATG est le fait de quatre acteurs:

- L'échantillon
- La masse
- Le temps
- L'environnement

L'objectif: caractériser les matériaux par mesure directe de leur variation de masse dans le thermogramme qui correspond à la dégradation du matériau (polymère) et donc à la libération de gaz.

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III- 3 Paramètres extraits des Courbes ATG

- Pourcentage de charge
- Taux de dégazage et d'humidité
- Pertes ou gain de masse dues à des réactions chimiques
- Température de dégradation

III- 4 Application de ATG

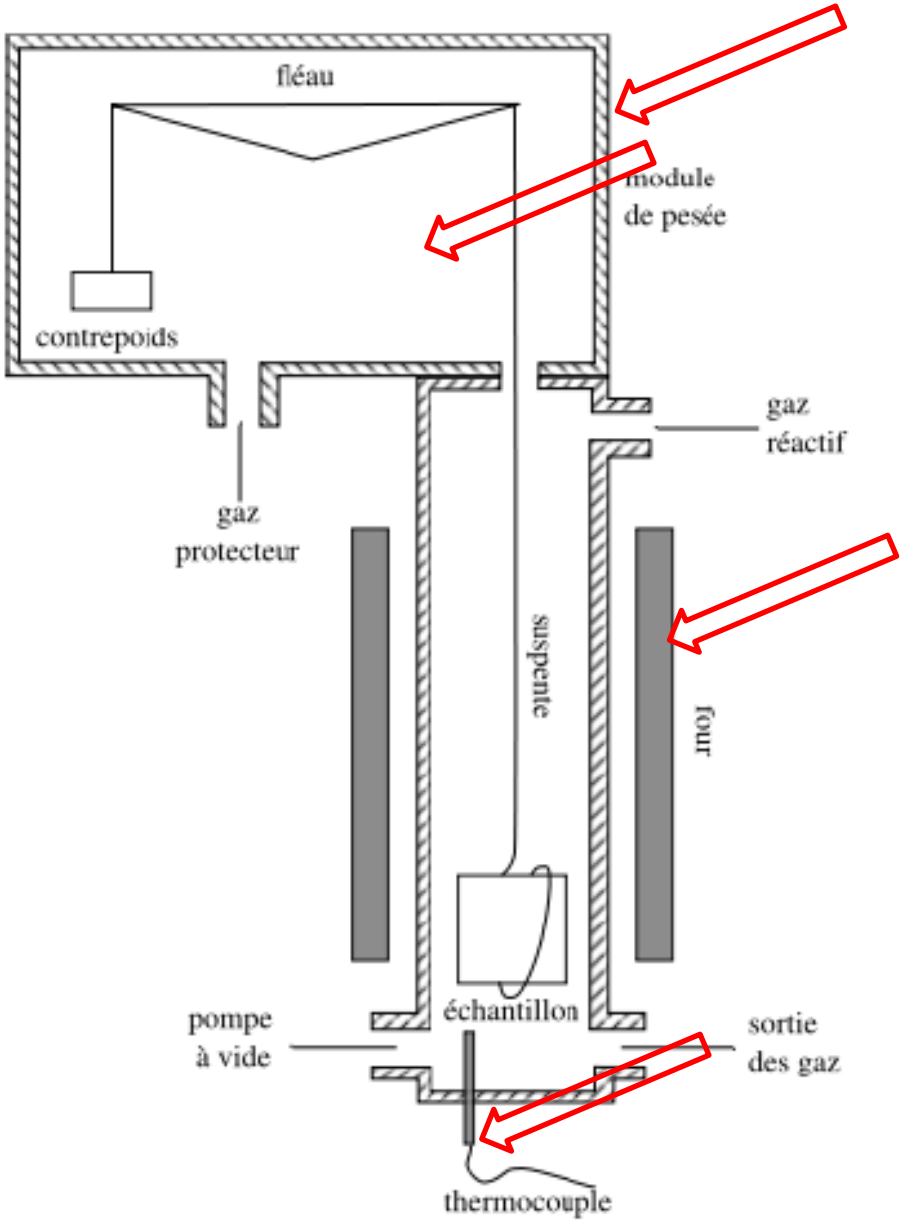
- Déterminer la quantité de charge d'un matériau en pourcentage de poids.
- Déterminer la quantité de cendres d'un matériau en pourcentage de poids.
- Caractériser la perte de poids d'un matériau vis-à-vis du temps à une température donnée.
- Quantifier la perte d'eau, de solvant, ou de plastifiant sur une certaine plage de température.
- Examiner les propriétés rendant la combustion d'un matériau.

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III- 5 Echantillon

- L'échantillon présente généralement une masse comprise entre 10 mg et 1g suivant l'appareil et le matériau analysé.
- La plage de température d'essai: 100°C à 950°C.

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)



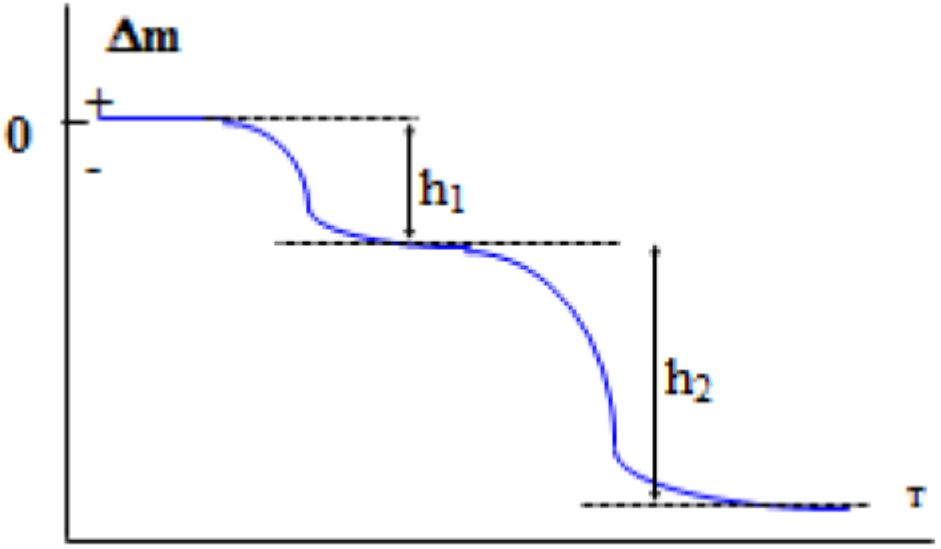
- **Une enceinte étanche (permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon)**
- **Un four permettant de gérer la température**
- **Un module de pesée (microbalance)**
- **Un thermocouple**

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Thermobalance Setaram™ 92-16.18

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

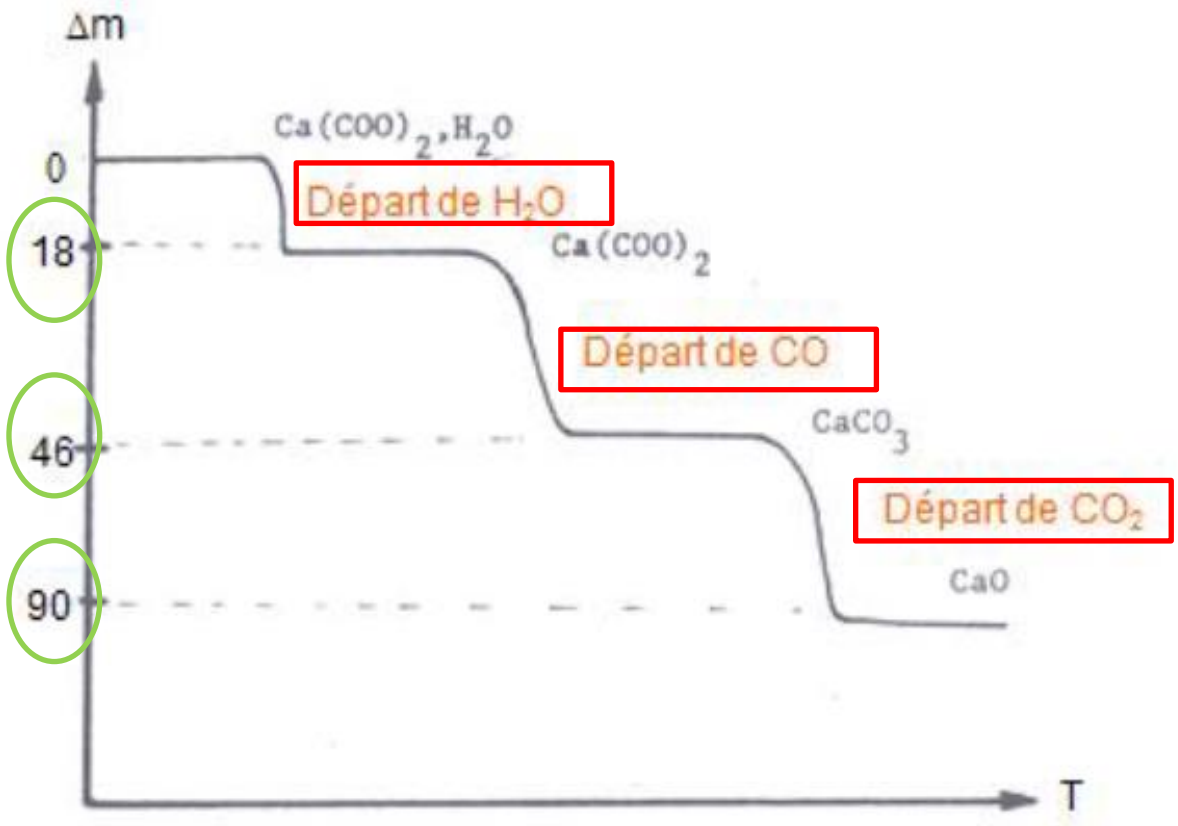
III- 6 Allure théorique de courbe par ATG



- La thermogravimétrie est une méthode quantitative.
- Les appareils modernes permettent de mesurer des variations de mase d'environ 10^{-6}g.
- Précision de 0.5 à 0.1% selon la thermobalance employée.

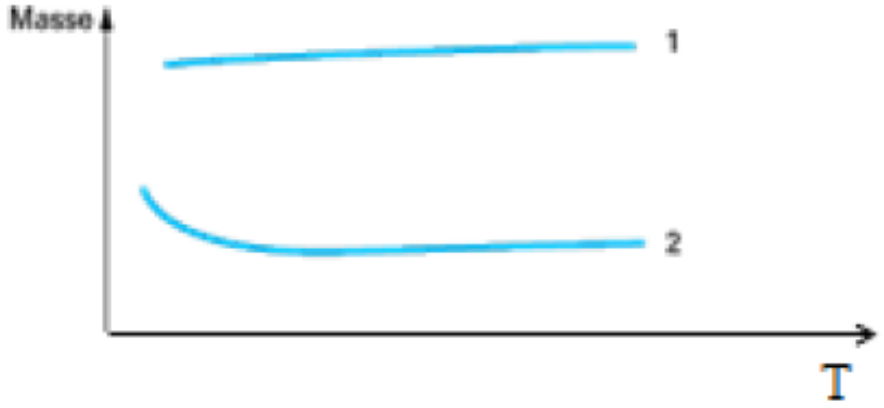
III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Courbe expérimentale d'ATG obtenue avec l'oxalate de calcium hydraté



III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

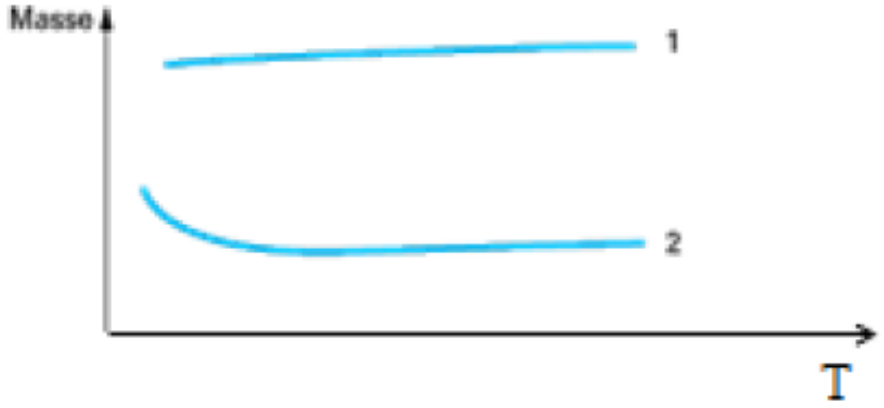
III-7 Familles de courbes TG qui peuvent être observées



- **Courbe 1: pas de décomposition avec perte de masse sur la gamme de température. Une transformation, une fusion, une polymérisation ou une autre réaction a pu avoir lieu; il faut utiliser une autre technique pour en savoir plus (couplage DSC). Aucun produit volatil ne s'est échappé.**

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

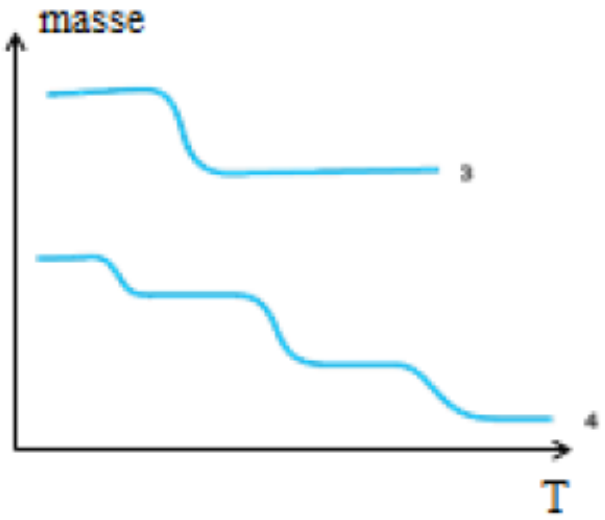
III-8 Familles de courbes TG qui peuvent être observées



Courbe 2: perte de masse rapide, souvent caractéristique d'une évaporation ou d'une déshydratation.

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

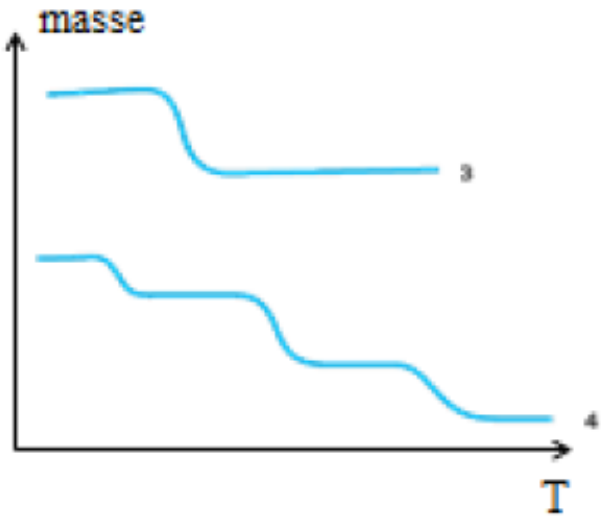
III-9 Familles de courbes TG qui peuvent être observées



Courbe 3: décomposition de l'échantillon en une seule étape. On peut ainsi définir la limite de stabilité en fonction de la température, et en déduire des paramètres cinétiques tout comme la stœchiométrie de la réaction.

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

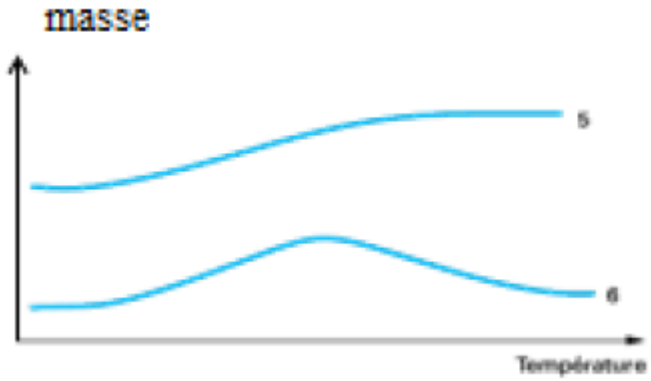
III-9 Familles de courbes TG qui peuvent être observées



Courbe 4: décomposition en plusieurs étapes. Un ensemble de températures de limite de stabilité peut être défini pour chaque étape. Des études stœchiométriques de réaction et ou cinétiques complexes peuvent être réalisées.

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III-9 Familles de courbes TG qui peuvent être observées



Courbe 5: prise de masse liée à la réaction de l'échantillon, exemple typique d'une oxydation d'un métal donnant un composé non volatil.

Courbe 6: ensemble de réactions donnant lieu à une prise puis une perte de masse, exemple: une réaction d'oxydation, l'oxyde se décomposant à plus haute température.

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III-10 Principaux facteurs affectant les courbes obtenues par ATG

- **La forme des courbes thermogravimétriques dépend comme en ATD, la composition chimique de la substance étudiée, et aussi d'un nombre d'autres facteurs (appareil, environnement) comme dans le cas de l'ATD.**
- **Facteurs de perturbation supplémentaires:**

- **Existence de poches d'air au sein de l'échantillon.**
- **Courants de conversion dans le four.**
- **Effets inductifs ou électrostatiques.**
- **Condensation des produits de réaction sur différentes parties de balance.**
- **Poussée d'Archimède (mesure à blanc).**
- **Imperfections de programmation.**

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III-11 Interprétation cinétique d'une courbe ATG

- **Equation de vitesse de décomposition:** $\frac{dW}{dt} = Aexp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)W^n$ **Eq 1**

A: facteur de fréquence
E_a: énergie d'activation
n: ordre de la réaction
W: masse de l'échantillon

En prenant le ln de l'Eq 1 on obtient: $ln\left(\frac{dW}{dt}\right) = lnA - \frac{E_a}{RT} + nlnW$ **Eq 2**

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III-11 Interprétation cinétique d'une courbe ATG

- **En réalisant deux enregistrements à vitesse de chauffage constante, sur un échantillon de masse différente on obtient:**

$$n\ lnW_1 - ln\left(\frac{dW_1}{dt}\right) = -lnA + \frac{E_a}{RT}$$ **Eq 1**

$$n\ lnW_2 - ln\left(\frac{dW_2}{dt}\right) = -lnA + \frac{E_a}{RT}$$ **Eq 2**

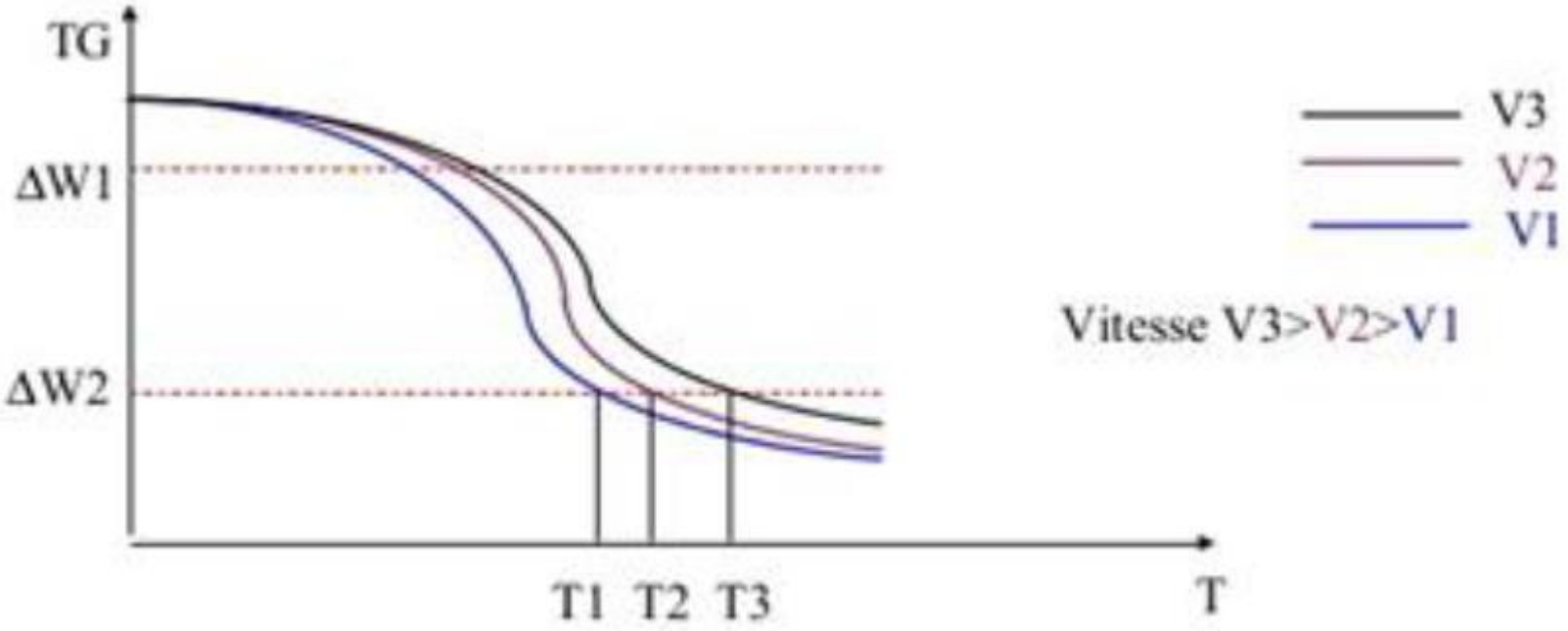
Eq 2 – Eq 1

$$n = \frac{\ln\left(\frac{dW_2}{dt}\right) - ln\left(\frac{dW_1}{dt}\right)}{lnW_2 - lnW_1}$$

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III-11 Interprétation cinétique d'une courbe ATG

En réalisant différentes mesure à des vitesses de chauffage différentes, on différentes vitesses de perte de masse et plusieurs valeurs de température pour une perte de masse donnée.



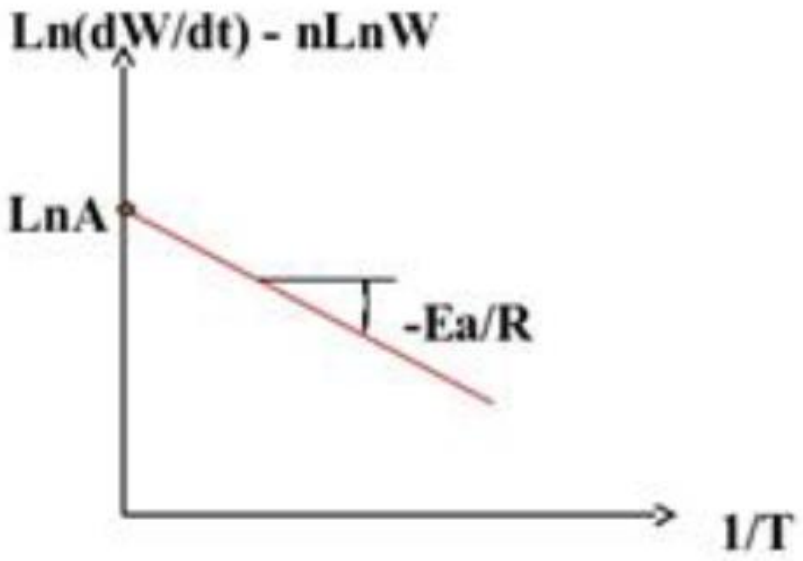
Si l'ordre reste le même cela signifie qu'une réaction est mise en jeu.

Dans le cas contraire, c'est une réaction parallèle est mise en jeu.

III- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

III-11 Interprétation cinétique d'une courbe ATG

- Pour déterminer A et E_a, il suffit de tracer ln(dW/dt) – nlnW en fonction de 1/T



Remarque:

L'utilisation de ces méthodes est délicate et n'est valable pour des vitesses de chauffage raisonnables, afin de négliger les phénomènes de diffusion thermiques.

IV- Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrique couplées

IV-1 Principe - Appareillage

- L'étude des propriétés d'un matériau nécessite généralement l'analyse d'un phénomène par différentes technique expérimentales.

Il est donc intéressant et parfois indispensable d'utiliser des techniques couplées pour obtenir des informations complémentaires avec une parfaite identité des conditions opératoires et un gain de temps appréciable.

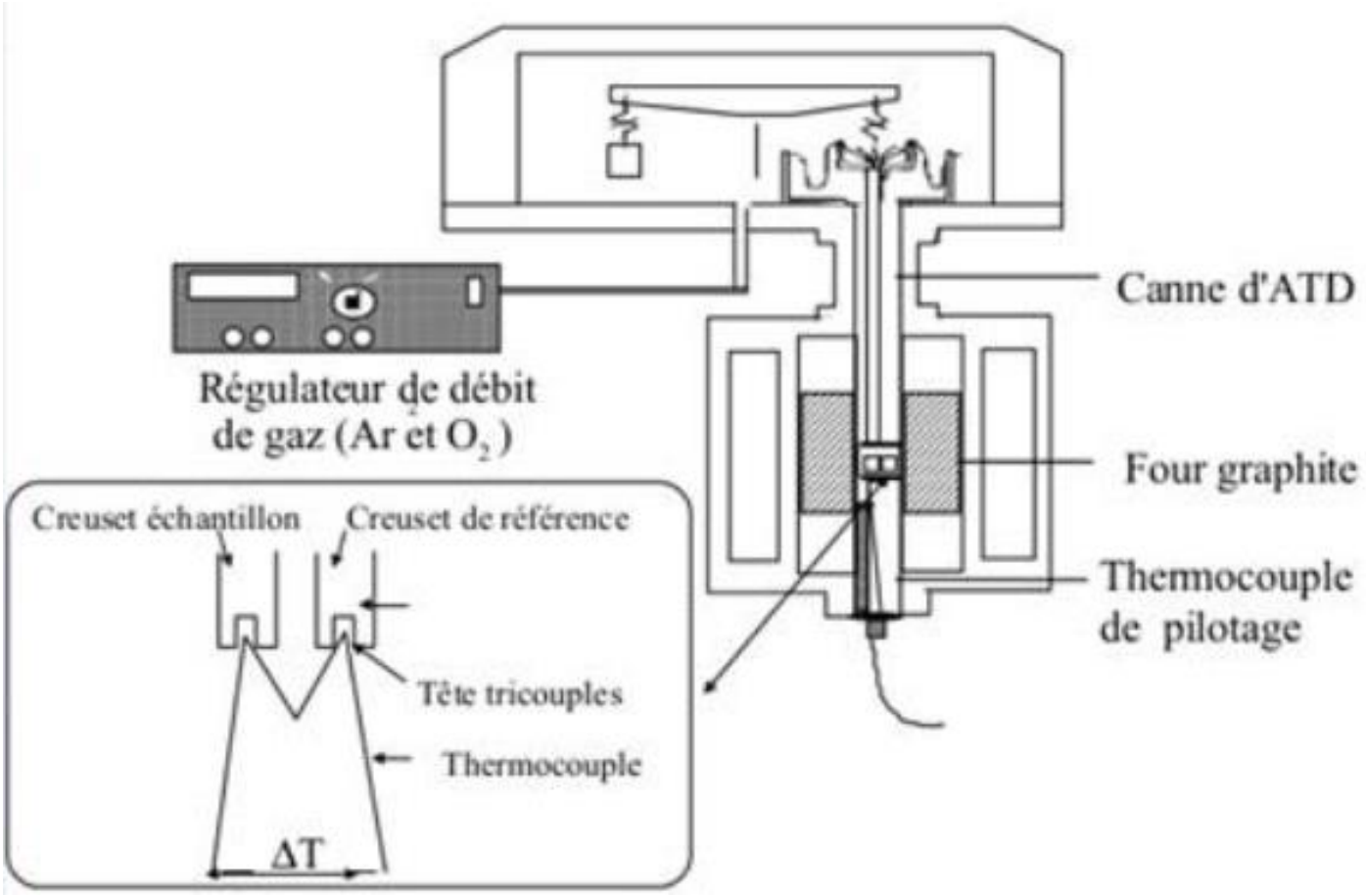
- Les appareils permettent d'obtenir simultanément, les courbes d'ATG, TG, ainsi que les courbes dérivées DTG. Ces dernières donnent le flux de matière mis en jeu: dm/dt

- Ces techniques permettent notamment de déterminer les chemins réactionnels, les enthalpies et les vitesses de réaction, d'absorption, de changement d'état, etc…

IV- Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrique couplées

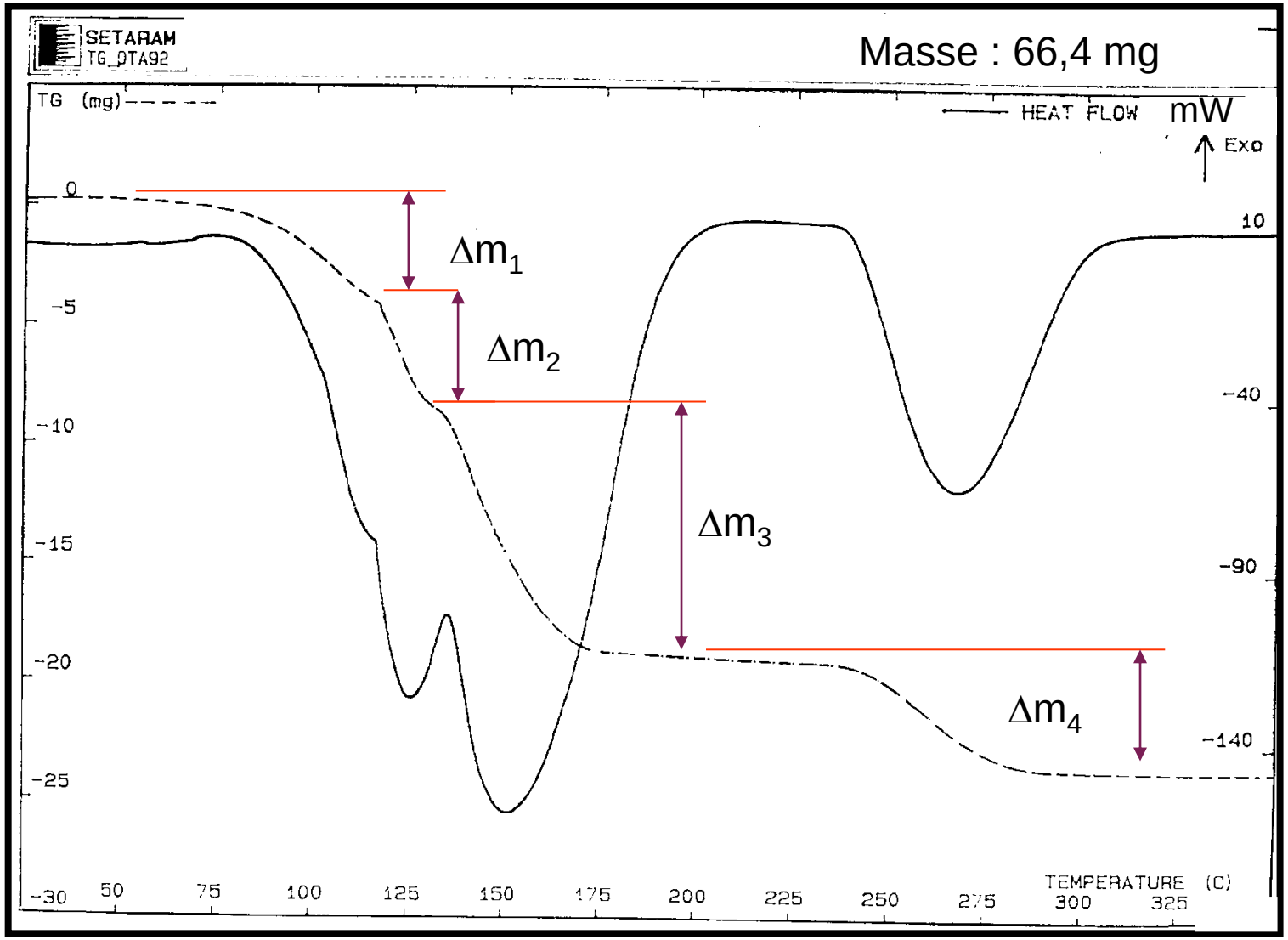
IV-1 Principe - Appareillage

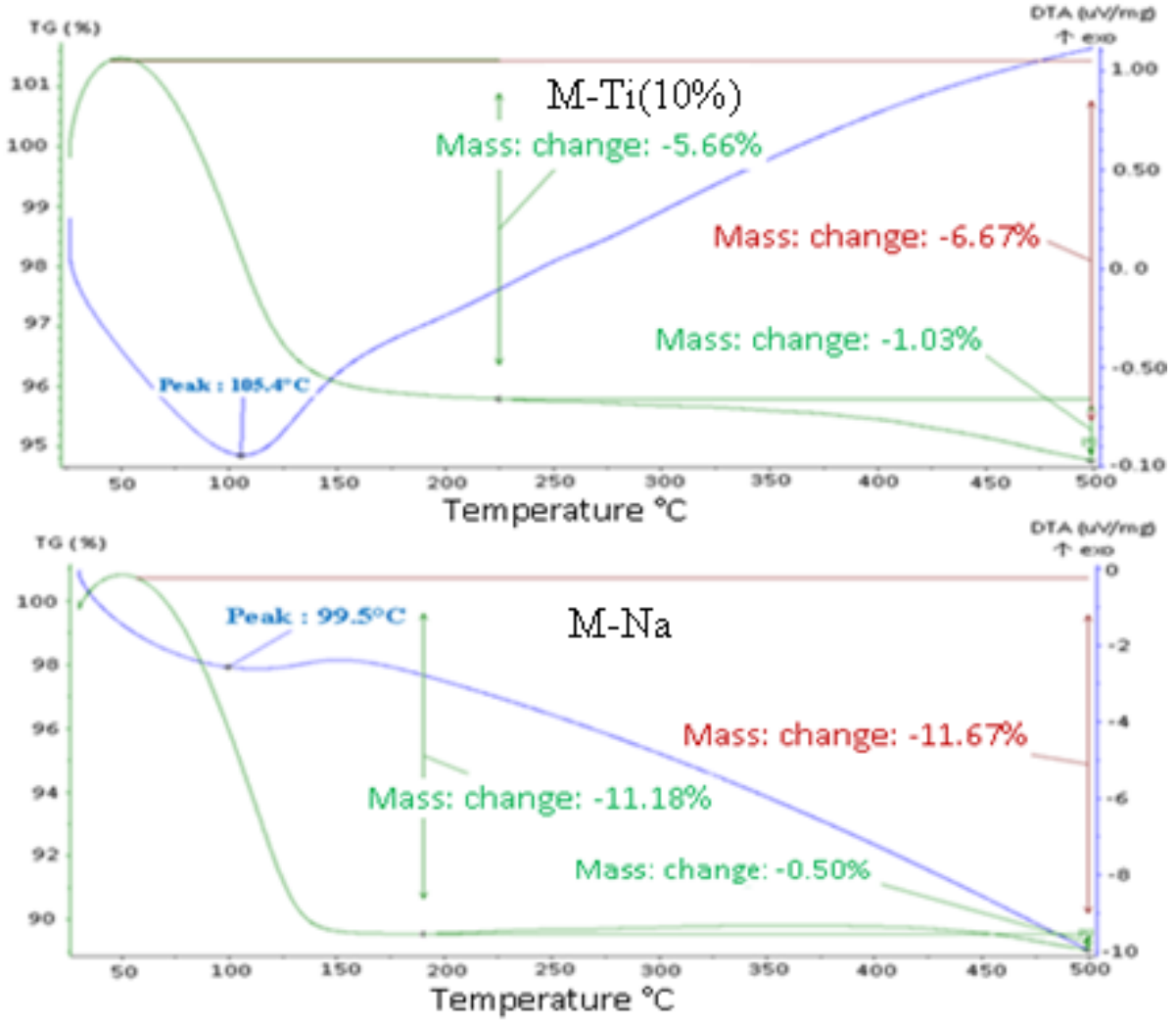
Dispositif d'analyse thermique ATD-ATG couplées



IV- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

IV-1 Courbes ATG-TDG pour un échantillon de $CuSO_4.xH_2O$



IV- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

IV-2 Thermogrammes de ATD/ATG de M-Na et M-Ti(10%).