

L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE EST-CE ENCORE BIEN RAISONNABLE

P. Barberi¹, B. Barberi^{2*}, et P. Marcerou²

¹Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay, France

²SCERES Instruments et Système, 16, rue de Chartres, 91400 Orsay, France

Abstract

Through two simple and well-known examples, there are shown the limits and defects of DTA method of investigation in comparison of results obtained recently with true and moderns calorimeters.

Today we must not confuse the true calorimetrical results with the DSC results (or DTA masked results) which give only an estimated value of temperature and heat about the phenomenon.

Keywords: calorimetric analysis

Introduction

L'analyse calorimétrique fine d'échantillons, comparativement à l'analyse thermique différentielle (ATD) révèle souvent bien des surprises avec des matériaux dits «bien connus» et dont les résultats ont été largement diffusés et souvent pris comme référence de bon fonctionnement d'appareils.

Ces résultats erronés sont dus à cette méthode, l'ATD, dont la principale qualité en dehors de la simplicité est d'obtenir des résultats rapidement. *Mais quels résultats?*

De surcroît, pour faire plaisir à leurs clients, les constructeurs d'ATD sont passés allègrement pour la plupart à la DSC, sigle dont la traduction française est «Analyse Calorimétrique Différentielle». *Mais où est le calorimètre?*

En fait ce passage ATD → DSC s'est effectué principalement par l'intermédiaire de l'informatique sans vraiment améliorer le détecteur (quelques thermocouples).

Si l'ATD, naguère, a largement favorisé le développement des méthodes thermiques d'analyses, on peut remarquer que depuis quelques années l'ensem-

* To whom all correspondance should be address.

ble des résultats obtenus par cette méthode et méthodes dérivées sont de plus en plus sujets à caution. Cela ne provient-il pas de l'ambiguïté créée à partir du nom?

Pour qu'un «calorimètre» soit un calorimètre il est nécessaire que le détecteur constitue une enveloppe la plus complète possible autour de l'échantillon afin que les flux de chaleur évolués durant le processus soient obligés de traverser cet élément quels que soient le sens et la direction du flux. Généralement, le volume réactionnel ou puits calorimétrique délimite le volume contenant l'échantillon et supporte le détecteur.

Récemment, la mise au point, puis la fabrication de calorimètres très performants au niveau des détecteurs, ont permis leurs utilisations en analyse thermique et calorimétrie fine. L'amélioration de la régulation de température autorise, dès à présent, des vitesses de programmation allant jusqu'à 5, voire 10 $\text{deg}\cdot\text{min}^{-1}$, tout en laissant la possibilité, compte tenu de la sensibilité des détecteurs, d'utiliser des vitesses lentes.

Ainsi, si l'on excepte la notion de temps d'expérimentation, on pourrait actuellement, avec des appareils standards de la série B-de SCERES Instruments et Systèmes, programmer des expériences à des vitesses de chauffe bien inférieures à 0,01 $\text{deg}\cdot\text{min}^{-1}$. Sur certains modèles (versions S) la vitesse pourrait encore être 10 à 100 fois plus faible. Cette qualité est intéressante pour travailler en régime quasi isotherme avec une très bonne précision sur la température tout en assurant également une précision acceptable sur les quantités de chaleur mises en oeuvre. Ceci se traduit par un excellent pouvoir de séparation des événements à la source d'information (le calorimètre) sans manipulations du signal.

Dans la suite de cet article, nous comparerons nos résultats avec ceux déjà publiés obtenus en ATD.

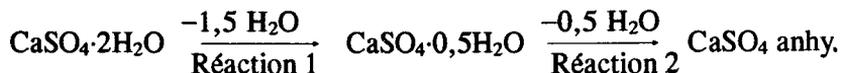
Résultats comparatifs

Pour illustrer ce qui vient d'être commenté nous avons repris quelques expériences «bien connues» abondamment publiées et très souvent prises comme référence. Le choix s'est porté sur des réactions simples de déshydratations; la première pour stigmatiser des erreurs de températures de début de réactions et la seconde pour mettre en évidence une cinétique de réaction plus complexe qu'il n'y paraît.

1ère exemple : déshydratation de $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ce composé est très utilisé comme liant hydraulique de construction (plâtre) et de moulage.

Cette déshydratation s'effectue en 2 étapes:



D'après les publications antérieures [1-3, 7] la température correspondante à la réaction 1 varie 120 et 200°C pour des vitesses de balayage en température (ATD) comprises entre 1 et 10 deg·min⁻¹.

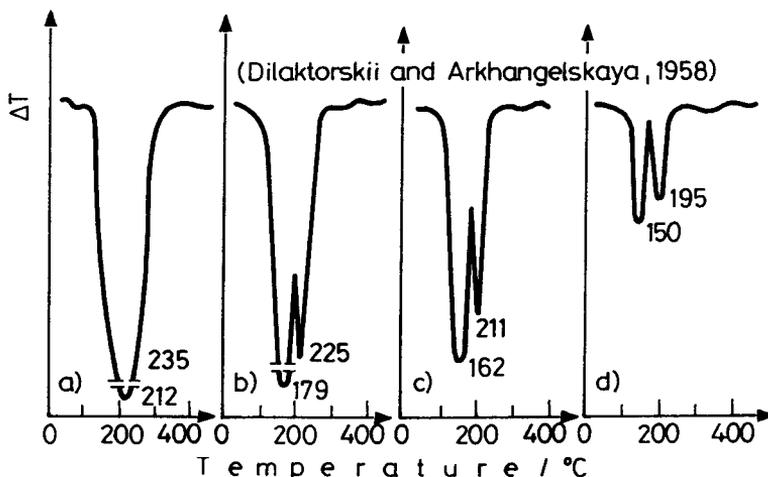


Fig. 1 Allure des pics de déshydratation de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenue par analyse thermique à différentes vitesses de balayage en température (de Mackenzie) a) 16.2 deg·min⁻¹, b) 7.7 deg·min⁻¹, c) 5.9 deg·min⁻¹, d) 2.1 deg·min⁻¹

De ces mêmes auteurs nous lisons une dépendance de cette température de réaction 1 avec le diamètre de la cellule et le poids de l'échantillon (Tableau 1) et ce pour une même température de balayage!

D'autres valeurs de cette température de réaction 1 ont été publiées. Kuntze [3] a montré que cette température de déshydratation dépendait également de la pression partielle de vapeur d'eau au-dessus de l'échantillon.

L'accroissement de la pression de vapeur d'eau se traduit alors par un accroissement des températures de réaction. Ceci semble plus sensible pour la réaction 2 (fig. 2).

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à déterminer le plus exactement possible le début de la réaction 1 (fig. 3) à vitesses de balayage en tem-

Tableau 1 Température du premier pic (réaction 1) en fonction du diamètre de la cellule et du poids de l'échantillon à la vitesse de chauffe constante de $10 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$

\varnothing de cellule / mm	Poids / g	$T_{\text{mesurée}} /$ °C
9	2,50	201
7	1,50	190
5	0,76	163

pérature de plus en plus lente et d'essayer de séparer les deux réactions à faible pression de vapeur d'eau constante.

De cette série d'expériences, on en déduit la dépendance de la température du début de réaction 1 avec la vitesse de balayage (fig. 4).

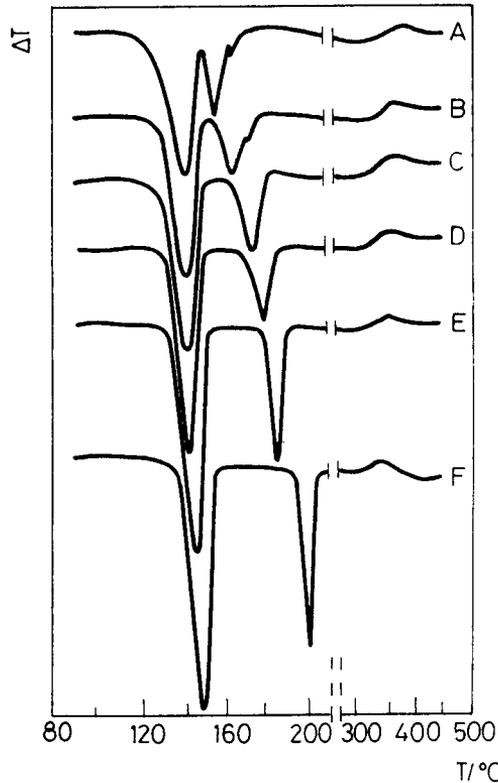


Fig. 2 Influence de la pression de vapeur d'eau au-dessus de l'échantillon pour la déshydratation de la $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (de Dollimore) A - 0 mmHg (azote sec); B - 123 mmHg; C - 252 mmHg; D - 417 mmHg; E - 558 mmHg; F - 760 mmHg (Kuntze, 1965)

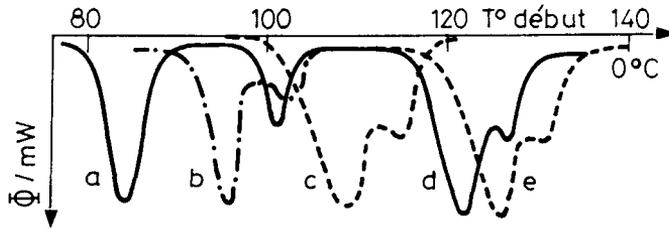


Fig. 3 Température du début de déshydratation de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (réaction 1) en fonction de la vitesse de chauffe du calorimètre $a = 0.008$, $b = 0.02$, $c = 0.2$, $d = 1$, $e = 4$

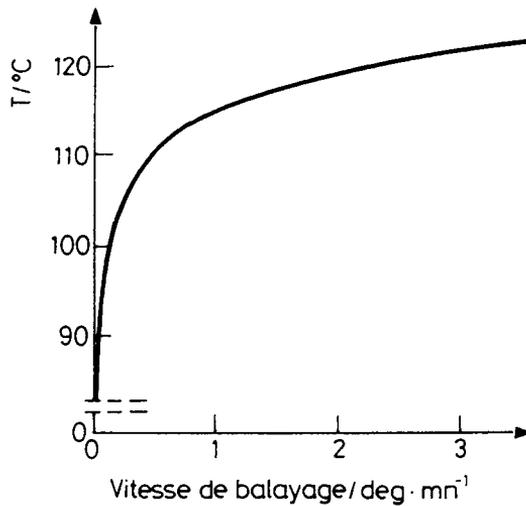


Fig. 4 Variation de la température du début de déshydratation de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (réaction 1) en fonction de la vitesse de chauffe en $\text{deg} \cdot \text{mn}^{-1}$

Toutes nos expériences ont été effectuées en cellule ouverte avec des masses d'échantillons comprises entre 0,2 et 30 mg à une pression partielle de vapeur d'eau constante 20 mbar. La confirmation de ces résultats a été obtenue en étuve à différentes températures (fig. 5).

En résumé de cette première étude nous avons pu démontrer que les valeurs anciennes publiées jusqu'alors étaient particulièrement erronées, que le début de la réaction 1 se situe vers 80° , température nettement plus basse que celles citées et que la déshydratation complète de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se produit bien en deux étapes même à faible pression partielle de vapeur d'eau. Ces derniers résultats devraient être exploités par les fabricants de plâtre et liants hydrauliques ne serait-ce que pour affiner les modes de préparation de ces produits.

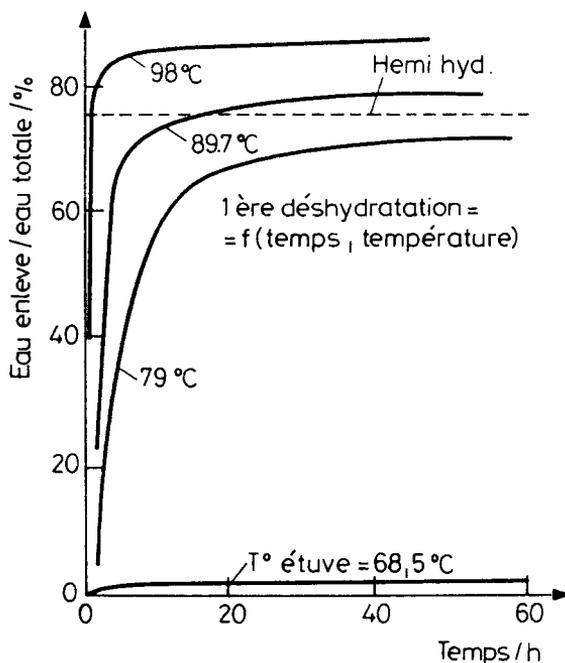
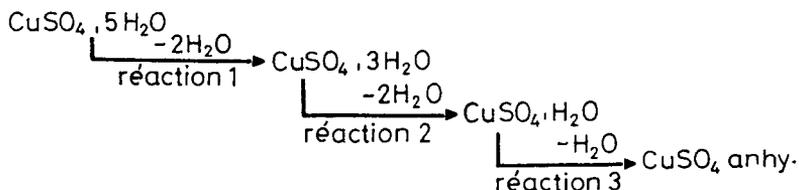


Fig. 5 Déshydratation de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à l'étuve à différentes températures: a = 98°C , b = $89,7^\circ\text{C}$, c = 79°C , d = $68,5^\circ\text{C}$; la ligne pointillée correspond à l'hemi hydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Pour illustrer l'aspect cinétique nous décrivons les résultats obtenus avec un autre échantillon.

2ème exemple : déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

D'après les publications antérieures [1, 2, 4-6, 8] cette réaction de déshydratation a toujours été décrite comme se produisant en 3 stades, selon:



Nous nous sommes intéressés aux réactions 1 et 2. La température à laquelle d'après les publications citées se produit la réaction 1 varie en fonction des auteurs [3-6] entre 60 et 240°C ; ceci englobe également la température de la réaction 2.

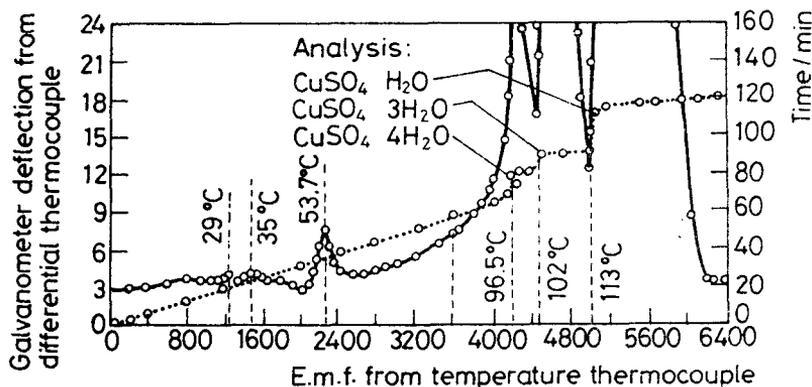


Fig. 6 Diagramme de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (de Mackenzie); courbes de l'ATD (--) et du chauffage (---) à la pression de vapeur d'eau de 692 mmHg, publiées par Taylor et Klug en 1936 (la désignation des axes ne suit pas la convention actuelle)

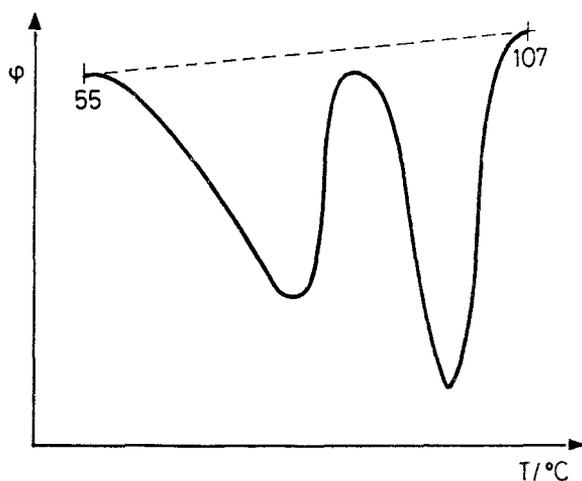


Fig. 7 Les deux premières réactions de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à une vitesse de chauffe de $1 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$

Nous avons repris cette étude pour les deux premières réactions du point de vue cinétique, essentiellement tout en précisant les températures correspondantes de début de réaction.

La première expérience est relative à un échantillon de faible masse quelques milligrammes, subissant un cycle de température de $1 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$ comparable à ceux couramment pratiqués en ATD par les auteurs. La courbe thermoanalytique obtenue ne semble pas présenter d'allure différente à celle déjà publiée. Si l'on diminue la vitesse de chauffe ($0,07 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$ par exemple) on

observe un dédoublement indiscutable de chacun des pics précédents de déshydratation (réactions 1 et 2) soient 4 évènements en tout ce qui n'avait jamais été mis en évidence à ce jour. Les températures correspondantes à tous ces évènements sont également beaucoup plus basses que celles alors publiées.

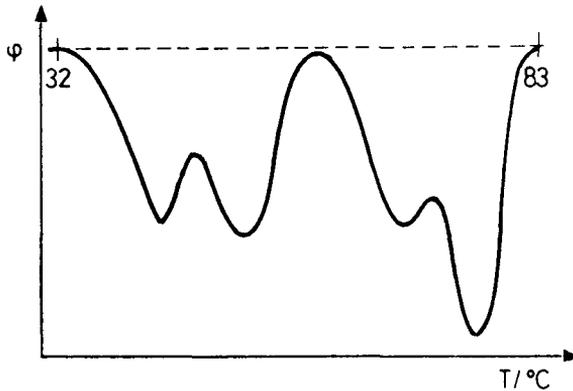


Fig. 8 Déconvolution des deux premières déshydratations de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à une vitesse de chauffe très lente, de $0,07 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$

En résumé sur ce deuxième échantillon:

Il apparaît indiscutable que l'ensemble des réactions de déshydratation du $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ soit complètement à revoir aussi bien du point de vue cinétique que sur les températures.

Conclusion

La construction de calorimètres performants, associés à une informatique bien adaptée nous donne l'occasion aujourd'hui d'effectuer des analyses calorimétriques particulièrement détaillées. Nous aurions tort de croire que des composés dits «bien connus» n'offrent plus d'intérêt de recherches. Il reste à découvrir, même parmi les plus communs d'entre eux, des évènements et des propriétés insoupçonnées.

Références

- 1 G. Liptay, Atlas of Thermoanalytical Curves, Heyden Ltd. N. Y. 1971.
- 2 P. Garn, Thermoanalytical Methods of Investigation, Academic Press, N. Y. 1965.
- 3 R. C. Mackenzie, Differential Thermal Analysis I et II, Academic Press, London 1972.
- 4 W. J. Smothers and Yao Chiang, Handbook of Differential Thermal Analysis, Chemical Publishing Company Inc., N. Y. 1966.
- 5 D. Dollimore, J. Thermal Anal., 11 (1977) 185.
- 6 E. Koch, Non-isothermal Reaction Analysis, Academic Press, N. Y. 1965.

7 *Traité de Chimie Minérale*, Masson ed. Tome IV., Paris p. 420.

8 J. P. Redfern and B. L. Treherne, *Thermal Analysis Proc.*, 3 rd. ICTA Vol.1 Birkhäuser Verlag, Basel 1972, p. 55.

Zusammenfassung — Anhand zweier einfacher und gutbekannter Beispiele werden Grenzen und Fehler der Untersuchungsmethode DTA im Vergleich zu Ergebnissen gezeigt, die mit echten und modernen Kalorimetern erhalten wurden.

Man darf die echten kalorimetrischen Ergebnisse nicht mit DSC- (oder DTA-) Resultaten durcheinanderbringen, die ihrerseits bezüglich der fraglichen Erscheinung nur einen geschätzten Temperatur- und Wärmewert liefern.