

Le spectre électromagnétique...

Rayons γ	RX		UV		Visible		IR		Ondes mm		Microöndes	Ondes radio
	durs	mous	Vide	proche		proche	moyen	lointain	sub	radar		
$\leftarrow <$	0.1 Å	5Å	10 nm	200 nm	400 nm	700 nm	2.5 μ m	25 μ m		1 mm		10 cm $\rightarrow \lambda$
	$> 10^9$	2×10^7	10^6	5×10^4	2.5×10^4	1.4×10^4	4000	400		10		0.1 $\rightarrow \bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
	3×10^{13}	6×10^{12}	3×10^{10}	1.5×10^9	7.5×10^8	4×10^8	1.2×10^8	1.2×10^7		3×10^5		3000 $\rightarrow \nu / \text{MHz}$
	1.2×10^5	2400	120	6	3	1.7	0.5	0.05		0.001		$10^{-5} \rightarrow \epsilon / \text{eV}$
	1.2×10^7	2.4×10^5	1.2×10^4	600	300	170	48	5		0.12		$1.2 \times 10^{-3} \rightarrow E / \text{kJ.mol}^{-1}$
Mössbauer	XRF	XPS	UPS	UV/Vis.			IR			ESR	NMR	NQR
10^{-8}	10^{-16} ...	10^{-14}		10^{-15}			10^{-8}			10^{-4}	10^{-5}	10 T_1 / s
Nucléons			----- Électrons -----				----- Vibrations -----			----- Rotations -----		----- Spins -----
	GED	XRD										

$$E/\text{kJ.mol}^{-1} = 96.5 \times \epsilon/\text{eV}$$

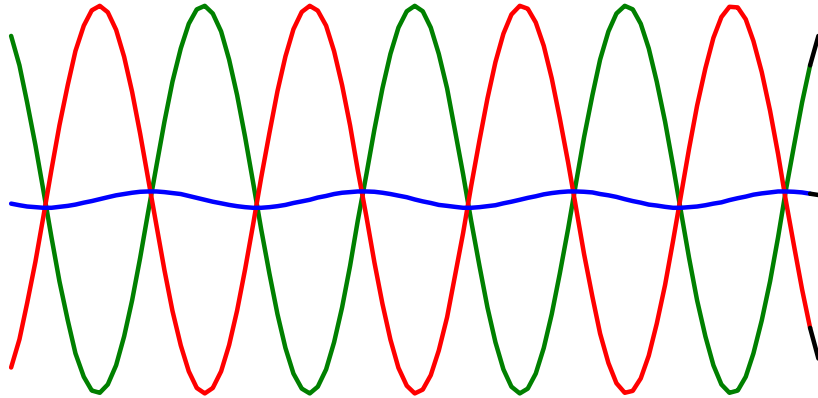
$$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = 8065 \times \epsilon/\text{eV}$$

$$\epsilon/\text{eV} = 1240/\lambda(\text{nm})$$

$$\nu/\text{GHz} = 30 \times / \text{cm}^{-1}$$

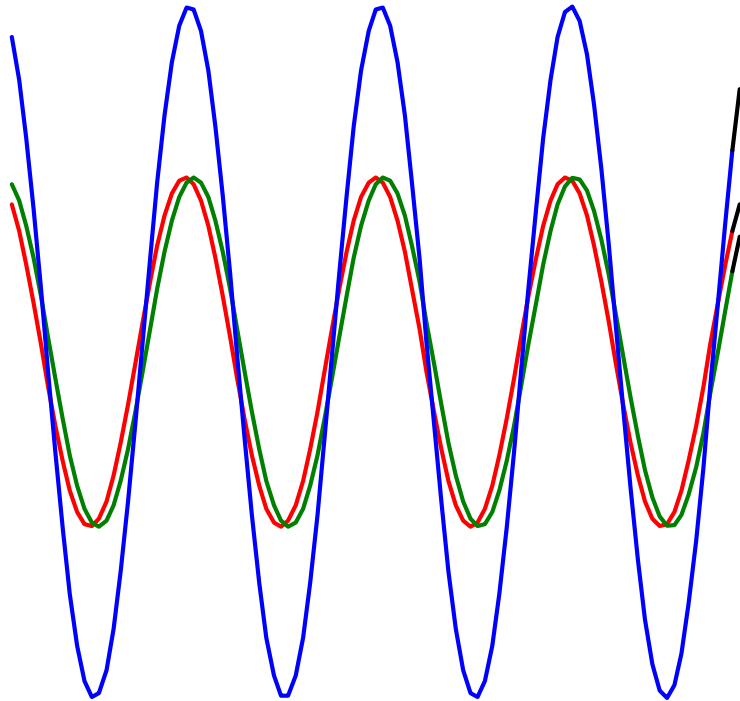
Notion d'interférence

$$I = I_0 \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda} x\right] + I_0 \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda} (x + \Delta x)\right]$$



$$\Delta x = n \times \frac{\lambda}{2}$$

Opposition de phase
 \Rightarrow destruction



$$\Delta x = n \times \lambda$$

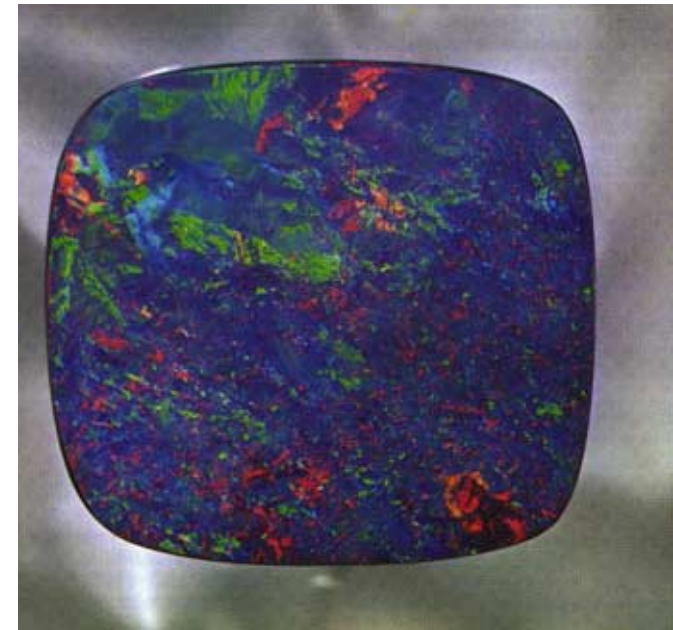
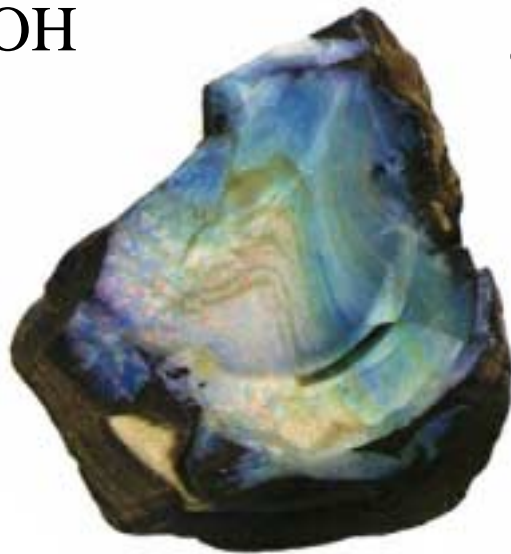
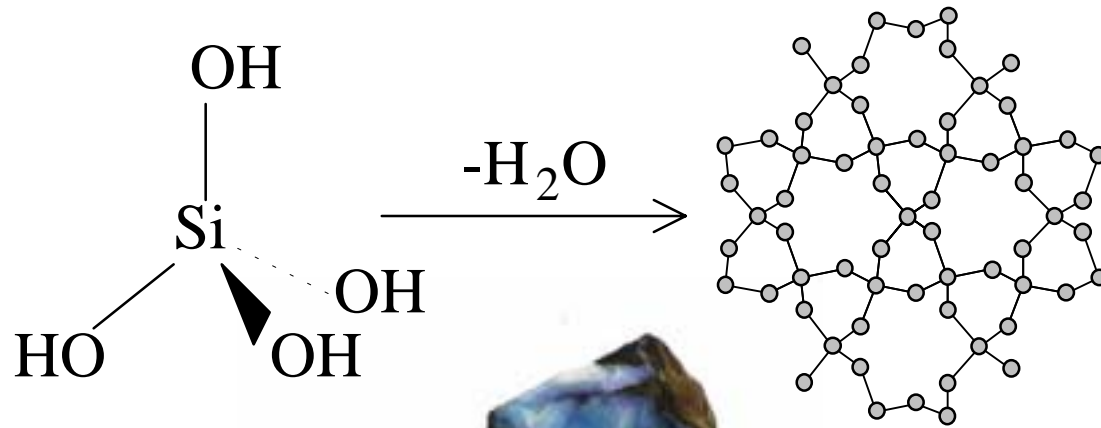
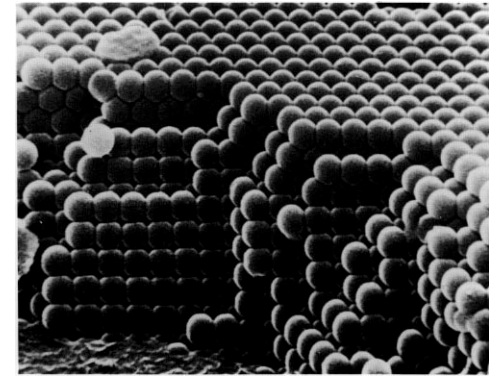
Coïncidence de phase
 \Rightarrow renforcement

TEXTURE DE L'OPALE

* Silice amorphe hydratée : $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

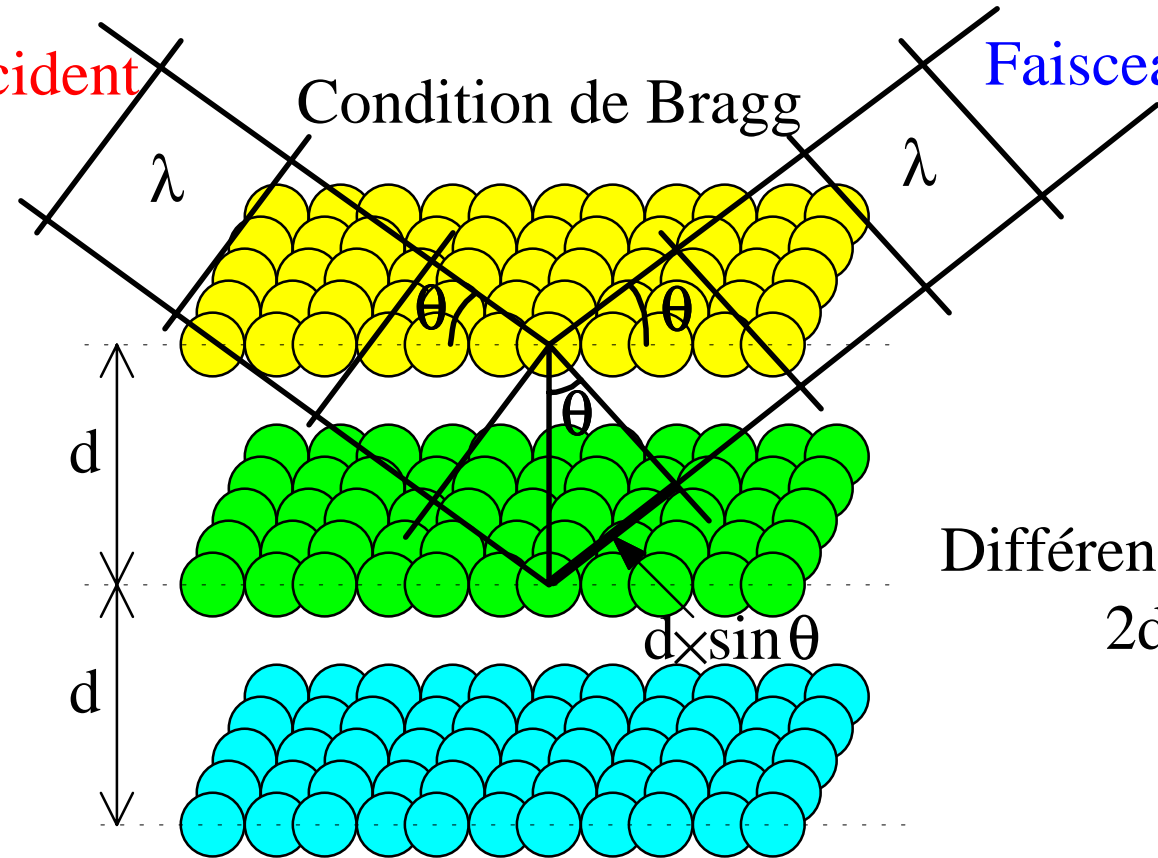
$100 \text{ nm} < \phi < 300 \text{ nm} \Rightarrow$ Couleurs Arc-en-ciel

$\phi > 300 \text{ nm} \Rightarrow$ Couleurs du second ordre



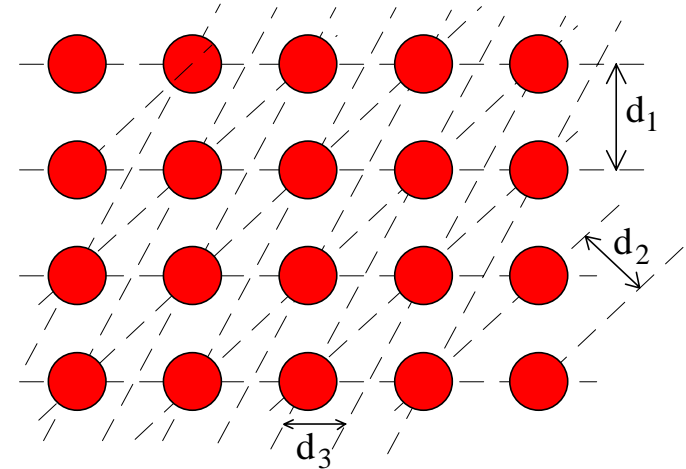
Faisceau Incident

Faisceau diffracté



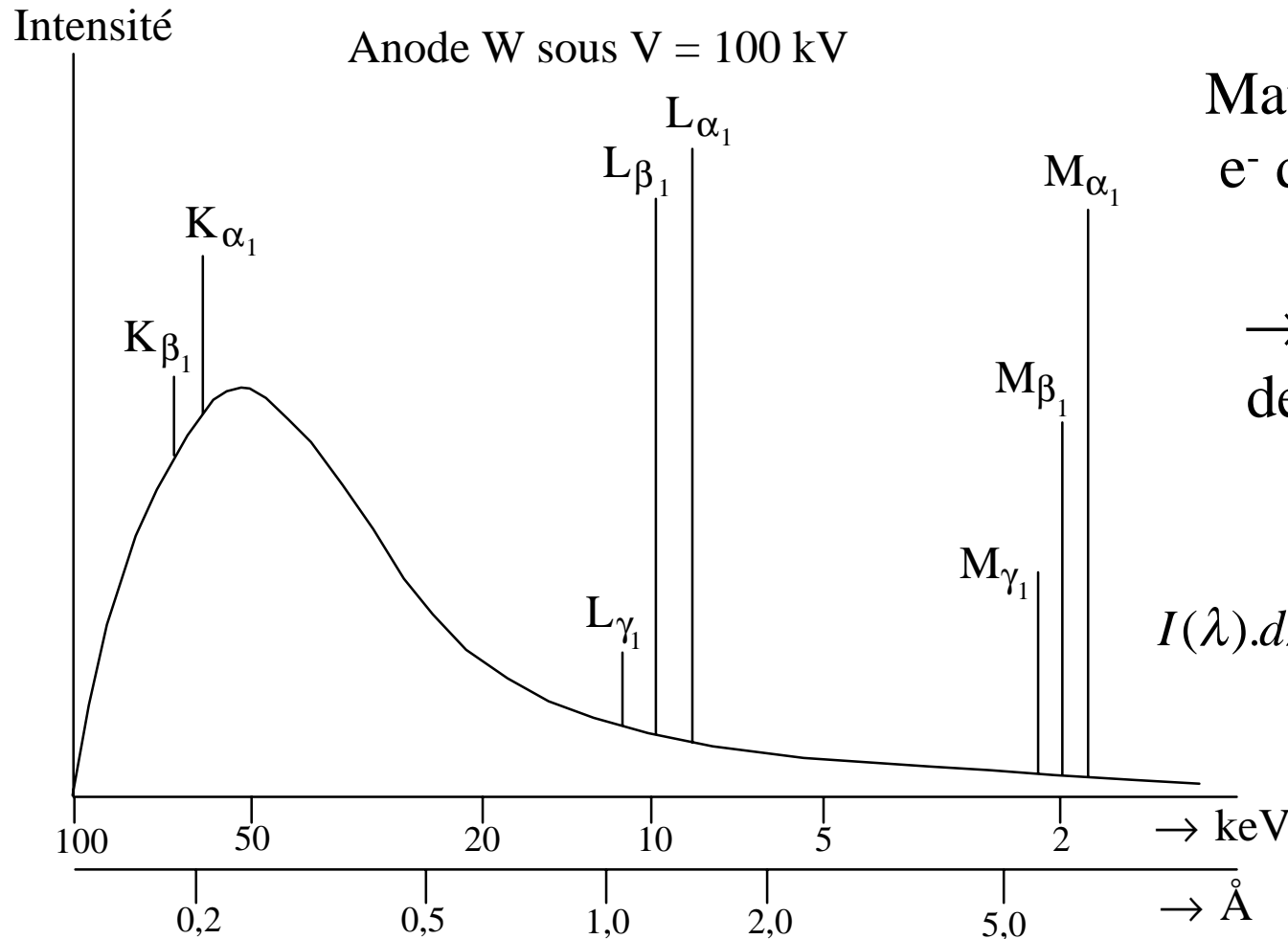
Renforcement si $2d \times \sin \theta = n \times \lambda$

Détermination des distances $d(h,k,l)$



Production de Rayons X: $\lambda = 0,1-100 \text{ \AA}$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,624 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{10^{-10} \times 1,6 \times 10^{-19}} = \frac{12,4}{\lambda(\text{\AA})} \text{ keV}$$



Matière irradiée par e^- de haute énergie

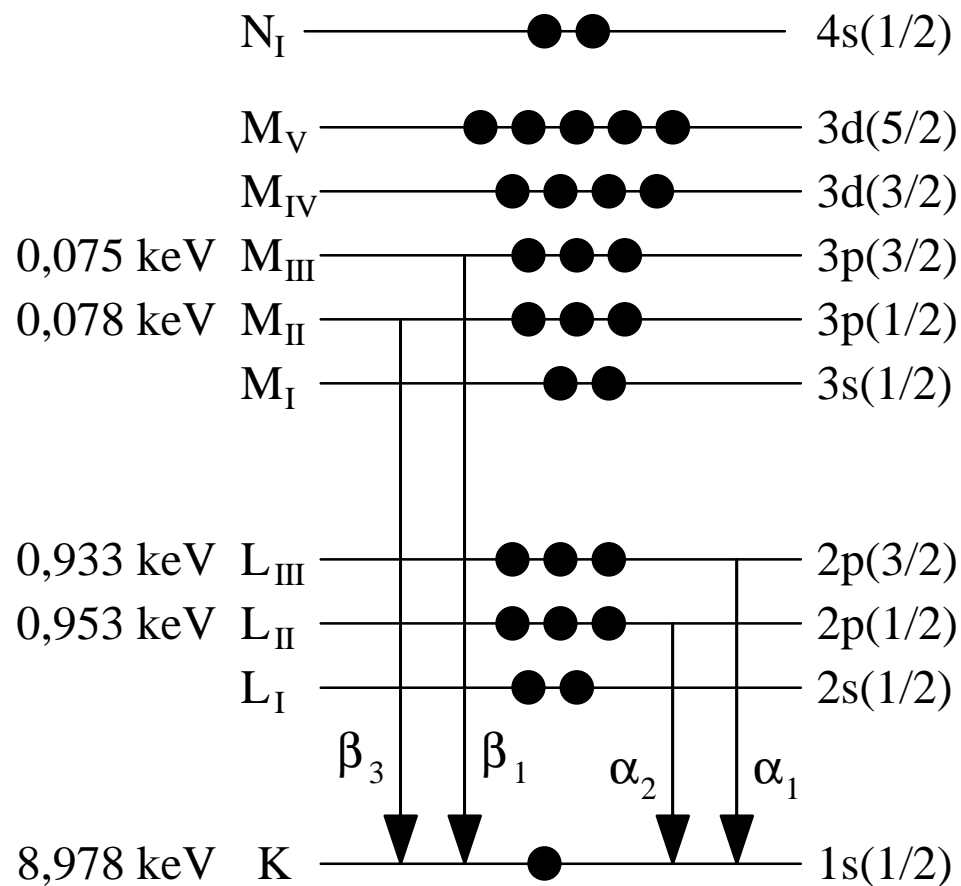
→ Fond continu:
décélération des
 e^- incidents:

$$I(\lambda).d\lambda \propto i \times Z \left[\frac{\lambda}{\lambda_{\min} - 1} \right] \frac{d\lambda}{\lambda^2}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{12,4}{V(kV)}$$

Raies caractéristiques du cuivre ($Z = 29$)

Excitation: $\text{Cu} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+ + 2 e^-$
Raies K,L,M

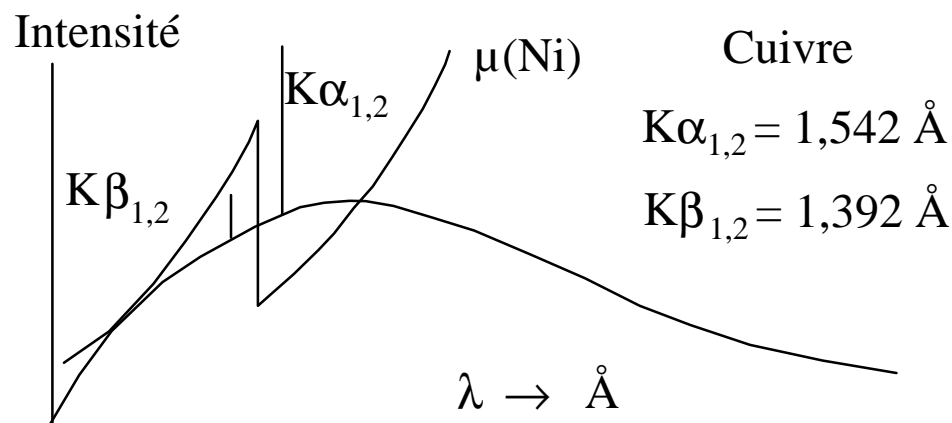


Règles de sélection:
 $\Delta n > 0$ $\Delta \ell = \pm 1$
 $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = L+S$)

Raie	Transition	Énergie (keV)	λ (Å)
$K\alpha_1$	$K \leftarrow L_{\text{III}}$	8,045	1,5405
$K\alpha_2$	$K \leftarrow L_{\text{II}}$	8,025	1,5444
$K\beta_1$	$K \leftarrow M_{\text{III}}$	8,903	1,393
$K\beta_3$	$K \leftarrow M_{\text{II}}$	8,900	1,393



Production d'une radiation monochromatique



Cuivre
 $K\alpha_{1,2} = 1,542 \text{ \AA}$
 $K\beta_{1,2} = 1,392 \text{ \AA}$

Monochromateur:

$$n \times \lambda = 2d \times \sin \theta$$

Résolution: \uparrow si $d \downarrow$ ou $n \uparrow$

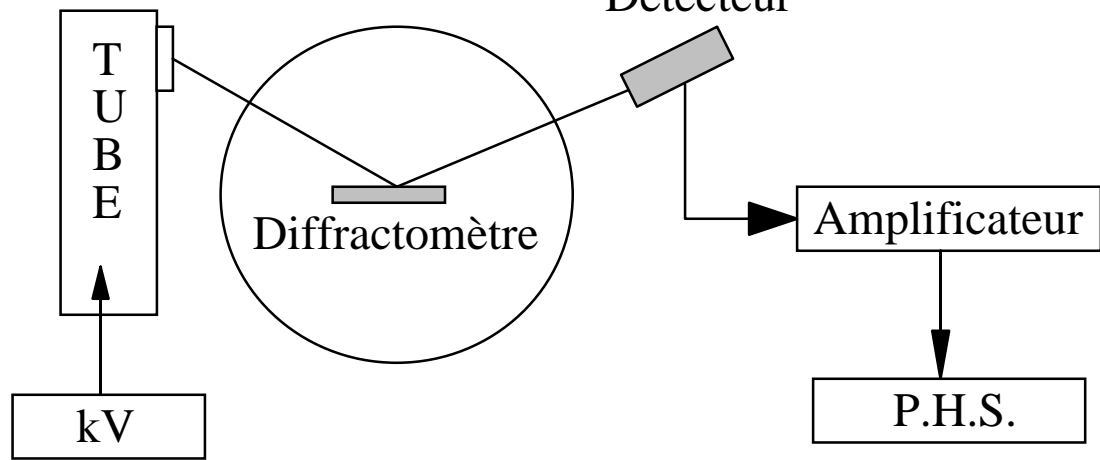
Pulse Height Selector (P.H.S.)

Filtrage électronique du signal

Anode	$K\alpha$	Filtre β	% T($K\alpha$)	% T($K\beta$)
Cr	2,291	V	58	3
Fe	1,937	Mn	59	3
Co	1,791	Fe	57	3
Cu	1,542	Ni	52	2
Mo	0,710	Zr	44	1

XRD = Générateur + Diffractomètre + Détecteur

Filament W + Anode



Rendement ~ 1%

⇔ 99% chaleur

Refroidissement par H₂O

$$I(\lambda) = K \times i \times (V_{\text{opt}} - V_c)^n$$

n ~ 1,6

Anode	Z	K $\alpha_{1,2}$	V _c	V _{opt}
Cu	29	1,542	8,98	30-45
Cr	24	2,291	5,99	20-30
Mo	40	0,710	20,00	60-80
Fe	26	1,937	7,11	20-35
Co	27	1,791	7,71	25-40
Ag	47	0,561	25,51	70-80

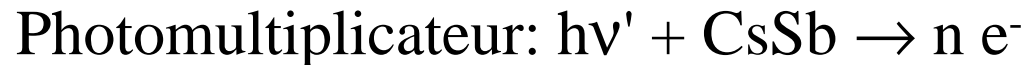
Détection des rayons X

→ Détection par compteur Geiger:

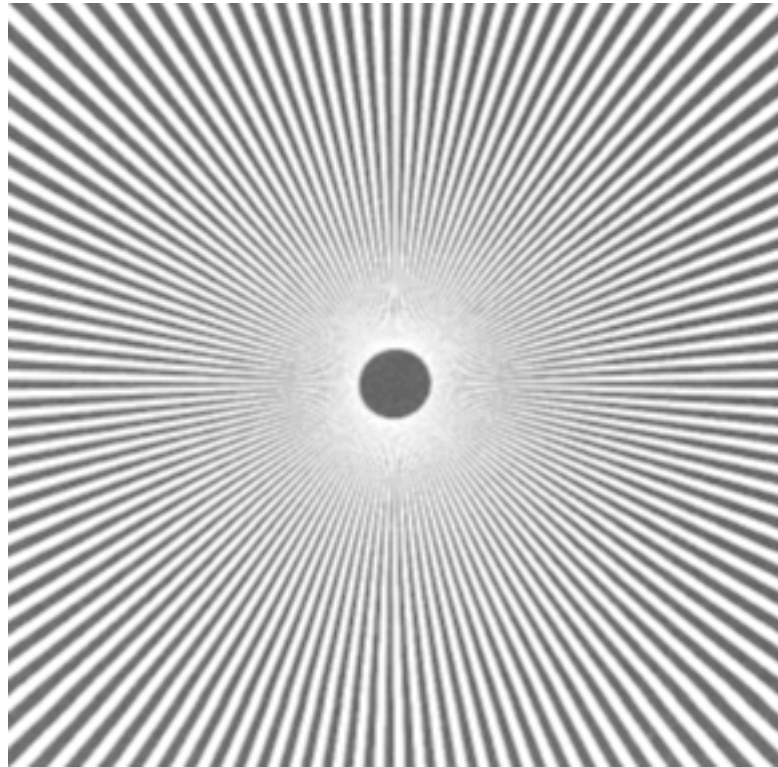


Amplification par accélération $\sim 10^4$ - 10^7

→ Compteur à scintillation:



Dualité Onde-Corpuscule \equiv Ondicule?

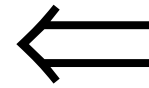
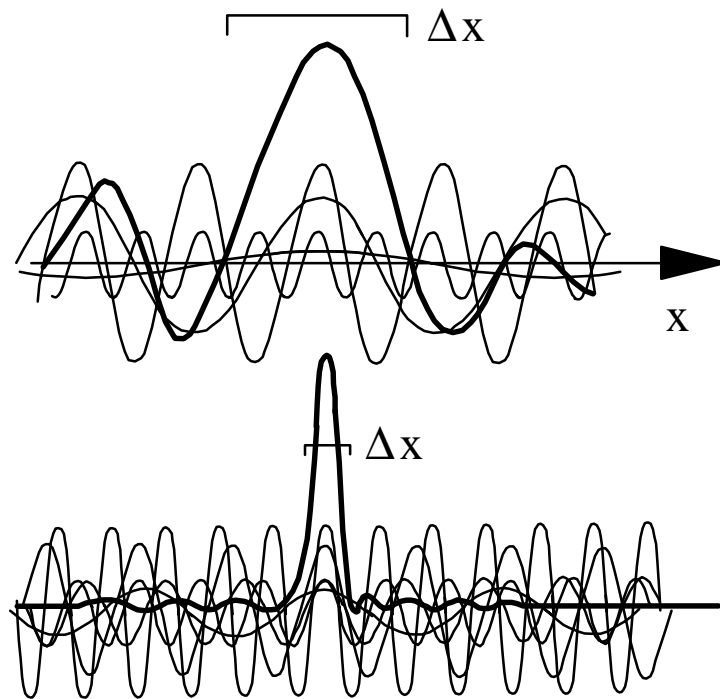


Où est l'électron?



Jeune ou vieille?

Principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta p \times \Delta x \geq \hbar$

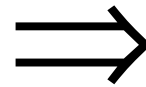
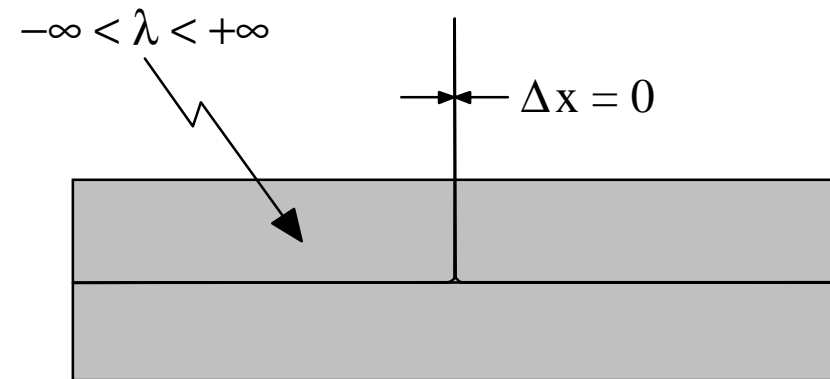


$$-\infty < x < +\infty \quad \Delta p = 0$$



Superposition d'ondes : $\Delta p \times \Delta x \approx \hbar$

$$-\infty < \lambda < +\infty$$



$$\Delta x = v \times \Delta t \Rightarrow m(v \Delta v) \times \Delta t \geq \hbar \Leftrightarrow \Delta(mv^2/2) \times \Delta t \geq \hbar \Leftrightarrow \Delta E \times \Delta t \geq \hbar$$

$$\ell = I \times \omega = I \times (d\alpha/dt) \text{ et } E = I \times \omega^2/2 \Rightarrow \Delta E = I \times \omega \Delta \omega \text{ et } \Delta \ell = I \times \Delta \omega$$

$$\Delta E = \omega \times \Delta \ell \text{ et } \Delta E \times \Delta t \geq \hbar \Rightarrow \omega \times \Delta \ell \times \Delta t = \Delta \ell \times \Delta \alpha \geq \hbar$$

Diffraction électronique

e^- soumis à potentiel V
 $\Rightarrow E_{\text{cin}} = e \times V$

$$E = \frac{p^2}{2m_e} = e \times V \Rightarrow p = \sqrt{2m_e \times eV}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \times eV}} = \frac{38,9}{\sqrt{kV}} / pm$$

Image dans espace direct
 et réciproque

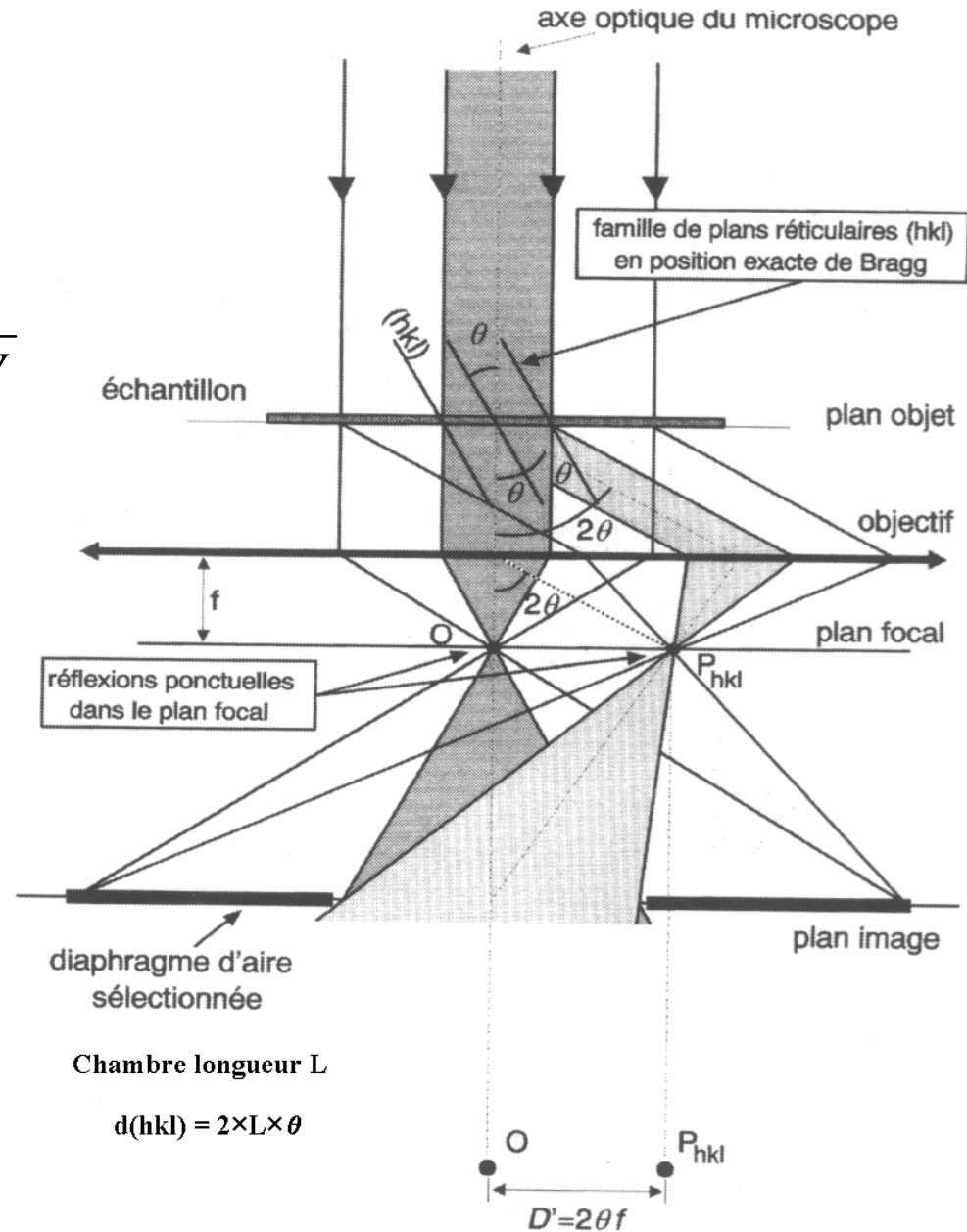
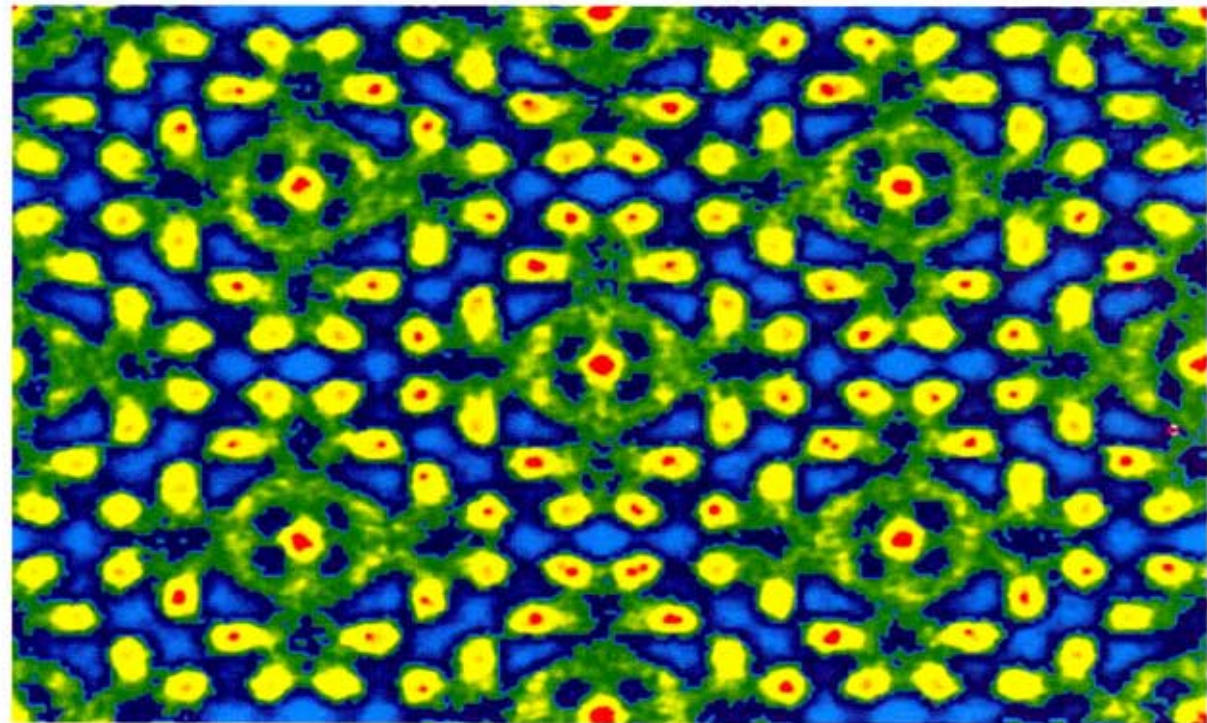
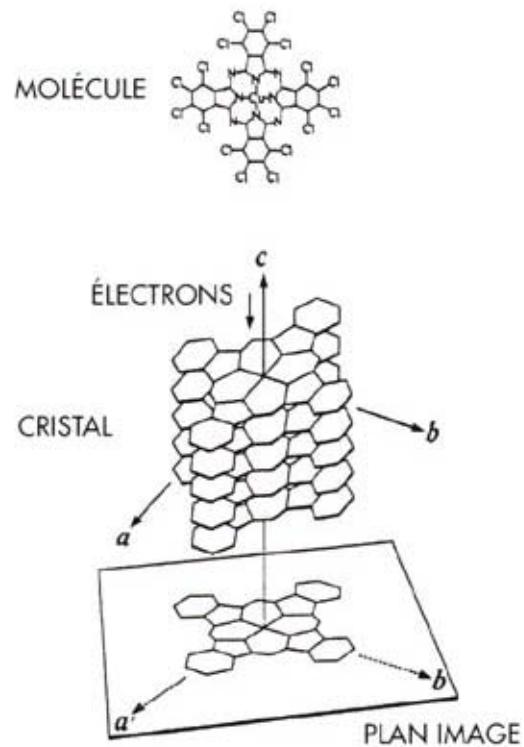


Image HREM (High-Resolution Electron Microscopy)

Hexadécachlorophthalocyanate de cuivre



Diffraction des neutrons

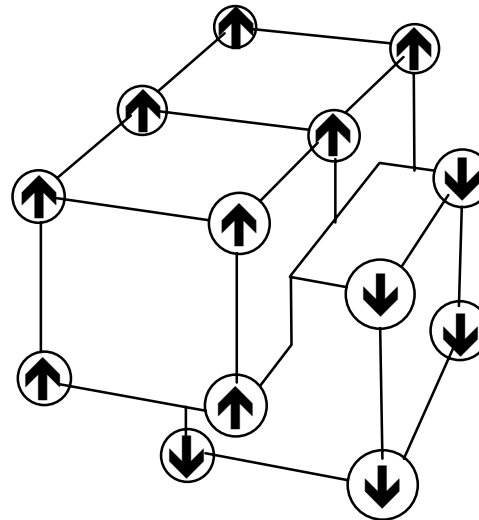


Température T \Rightarrow $\langle K \rangle = \frac{1}{2}kT = \frac{p^2}{2m_n}$

Relation de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{m_n \times kT}} = \frac{4358}{\sqrt{T}} \text{ pm}$$

T ~ 100 °C \Leftrightarrow $\lambda = 226$ pm



Neutrons S = 1/2

Ordre magnétique dans Cr

XRD \Rightarrow Im3m

ND \Rightarrow Pm3m

\rightarrow Localisation précise des atomes légers:

XRD sucres: $d_{\text{O-H}} = 79$ pm et $d_{\text{C-H}} = 96$ pm

Neutrons: $d_{\text{O-H}} = 97$ pm et $d_{\text{C-H}} = 109,5$ pm

Amplitudes de diffusion f $f(s) = \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 \rho_{at}(r) \frac{\sin sr}{sr} dr$ $s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$

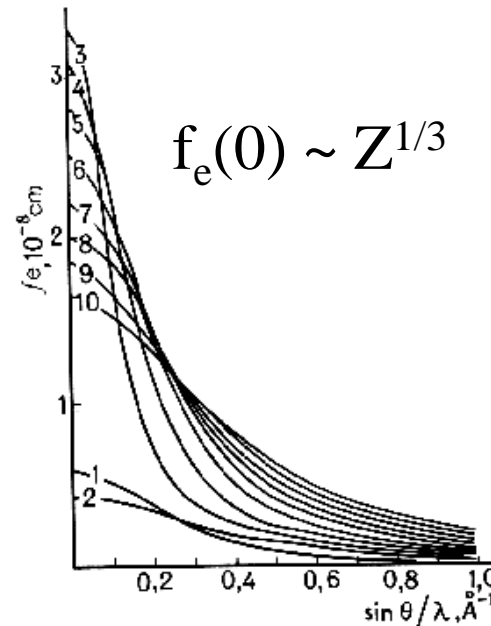
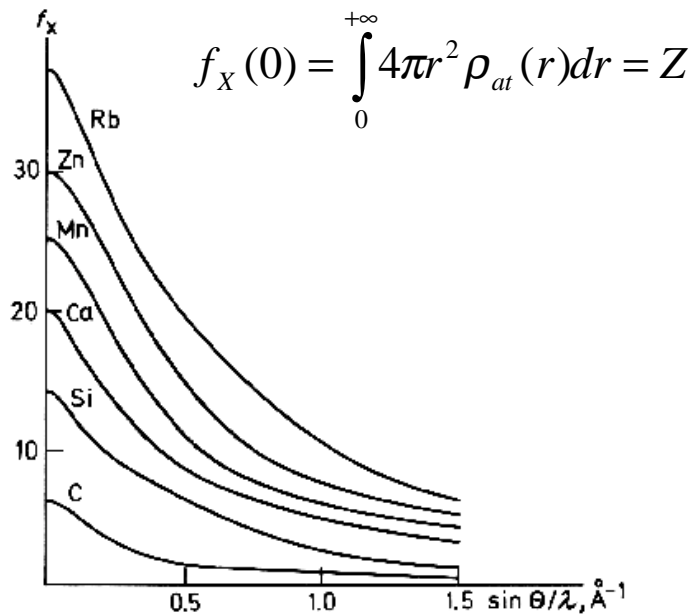
$X \sim 10^{-11}$ cm

$e^- \sim 10^{-8}$ cm

$n^o \sim 10^{-12}$ cm

$\Rightarrow f_X : f_e : f_n \sim 1 : 10^3 : 10^{-1}$ pour un atome

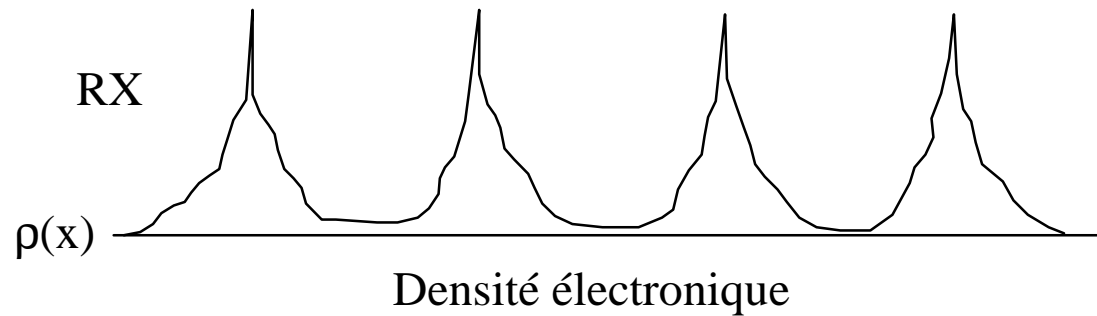
Intensité $\propto f^2 \Rightarrow I_X : I_e : I_n \sim 1 : 10^6 : 10^{-2}$



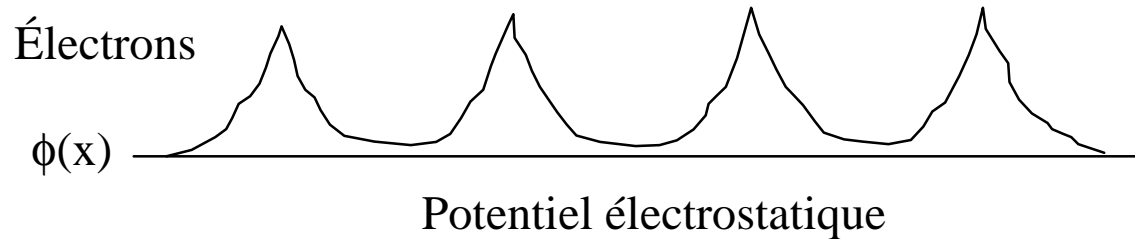
Noyau ponctuel
 $\Rightarrow f_n(0) \forall \theta$

Méthodes de diffraction

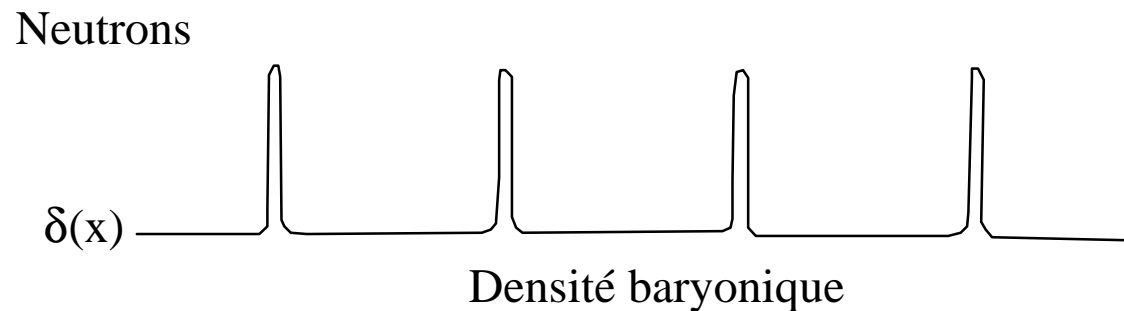
→ Rayons X, électrons et neutrons



$f_x \propto Z \Rightarrow$ Pbs si $\Delta Z = \pm 1$
(Si, Al); (C, N, O) ou
si Z très faible (H)



$f_e \propto Z^{1/3}$
Meilleure détection
des Z faibles

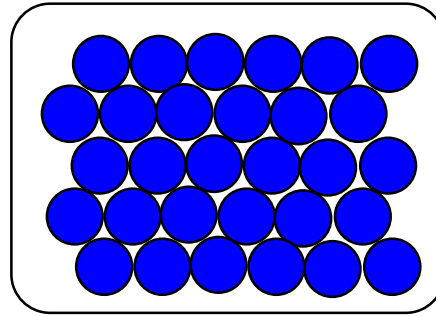


f_n indépendant de Z
 \Rightarrow Atomes légers Ok
 $f_n = f(A, \text{spin})$
 \Rightarrow ordre magnétique,
différences isotopique

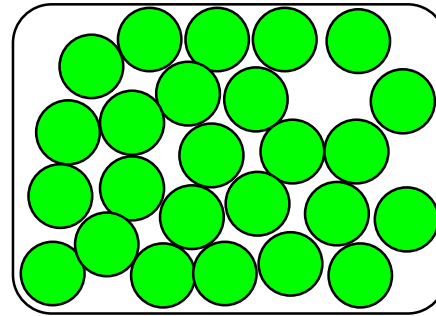
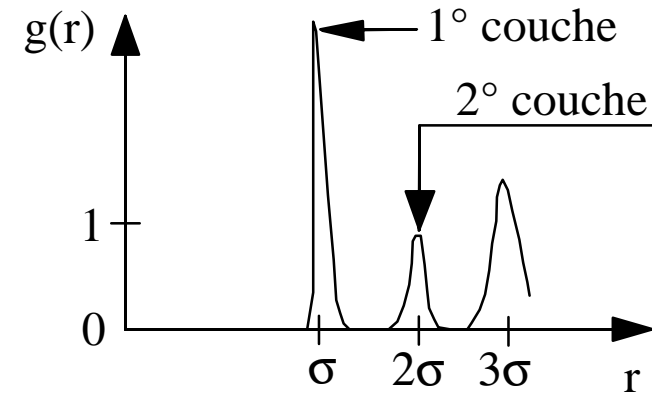
Choix de la technique

- Disponibilité des sources: $RX > e^- \gg n^\circ$
- Simplicité de l'appareillage: $RX \gg e^- \gg n^\circ$
- Stabilité de l'échantillon: $e^- \gg X > n^\circ$
- Atmosphère: $RX \sim n^\circ \gg e^-$ ($P \sim 10^{-8}$ mmHg)
- Vitesse d'enregistrement: $e^- \gg RX \gg n^\circ$
- Interaction rayonnement-matière par diffusion cohérente: $\lambda = \lambda_0$
- Dimension linéaire de l'échantillon
 $X \sim 1$ mm $e^- \sim 10$ - 100 nm $n^\circ \sim 1$ cm
- Épaisseur limitée par diffusion incohérente et absorption

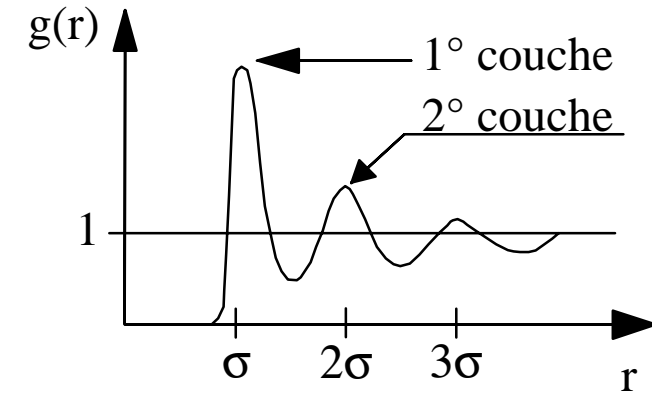
États de la matière
et distribution
radiale $g(r)$



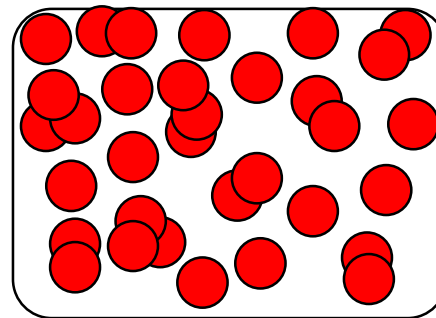
solide



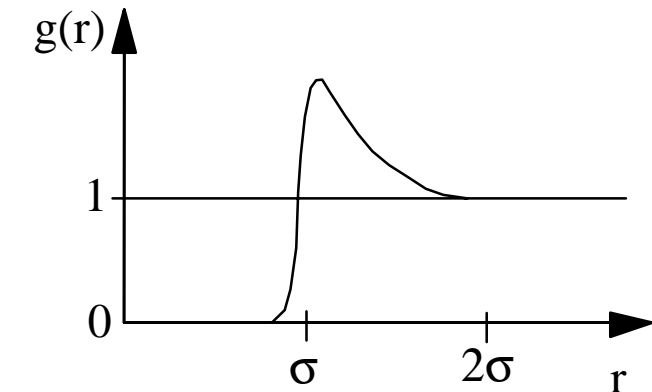
liquide

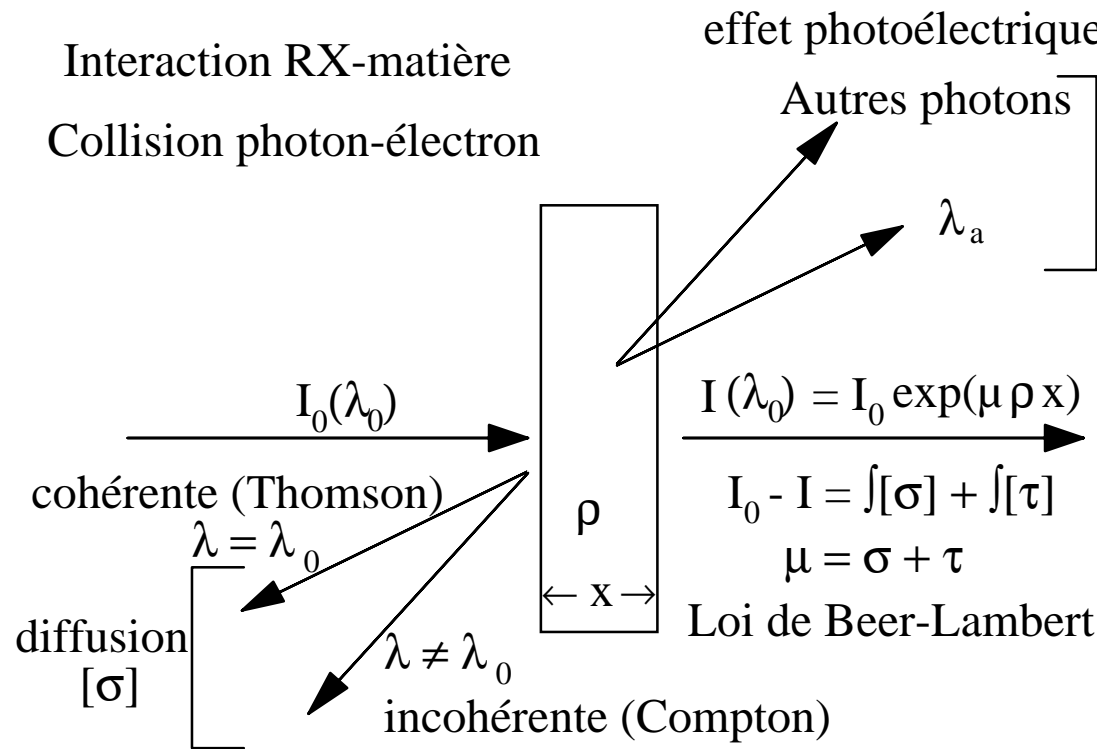


$g(r) \equiv$ Probabilité
de trouver un atome
quelconque à la
distance r d'un
atome origine
(diffraction des
rayons X ou
des neutrons)

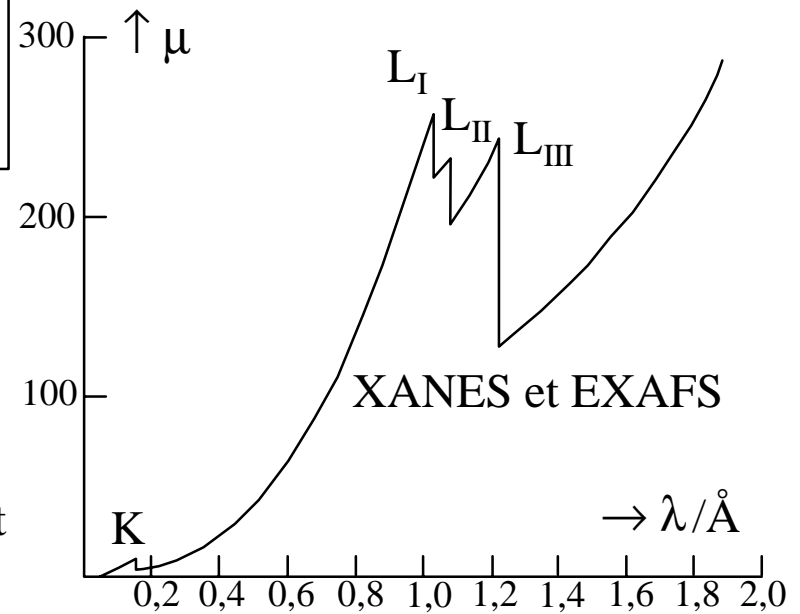


gaz





Seuils du tungstène W



Effet photoélectrique $\tau = |\tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}}| + |\tau_{M_I} + \tau_{M_{II}} + \tau_{M_{III}} + \tau_{M_{IV}} + \tau_{M_V}| \dots$

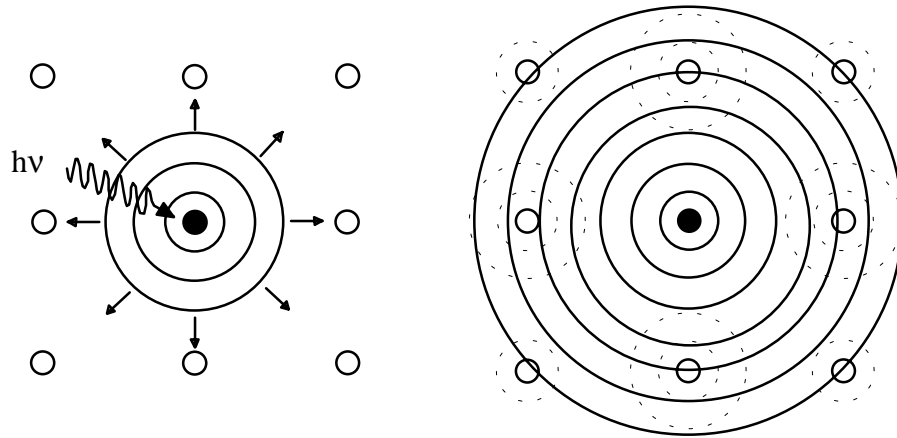
Coefficient massique d'absorption:

$\mu = \sigma + \tau$ avec $\tau \propto Z^4 \times \lambda^3$ et $\sigma \propto Z \Rightarrow \mu \sim \tau$

Diffusion Thomson si $\lambda > \text{UV-Visible}$

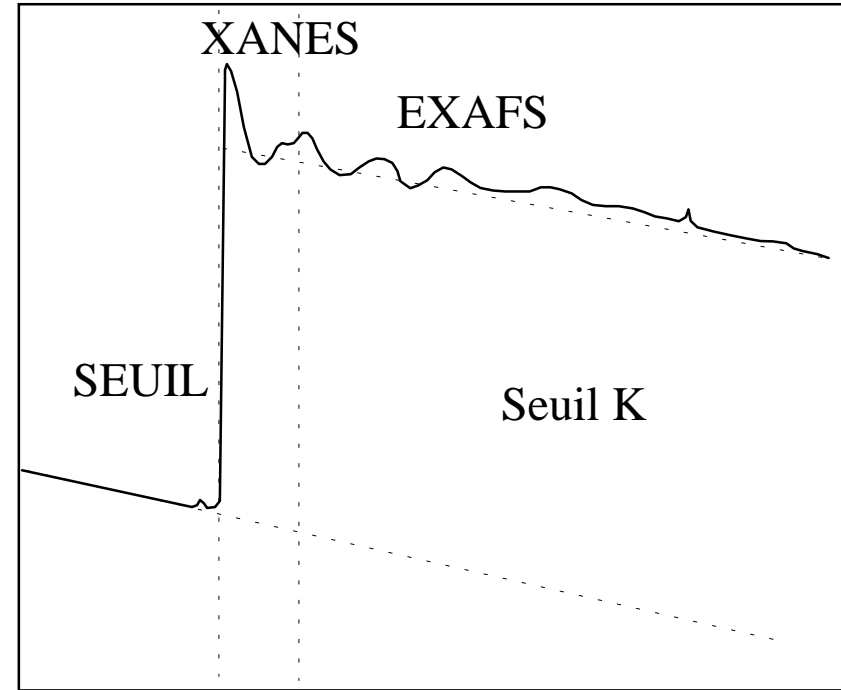
Diffusion Compton si $\lambda < \text{UV}$ (RX et Rayons γ)

Spectroscopie d'absorption X: XANES/EXAFS



**EXAFS: Extended X-ray
Absorption Fine Structure**

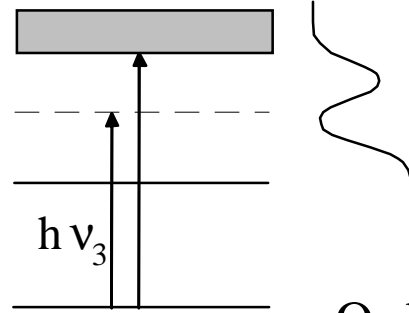
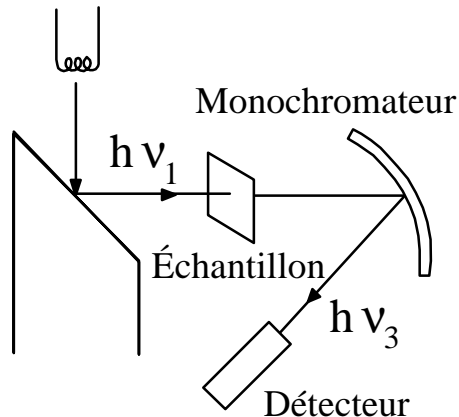
Intensité absorbée



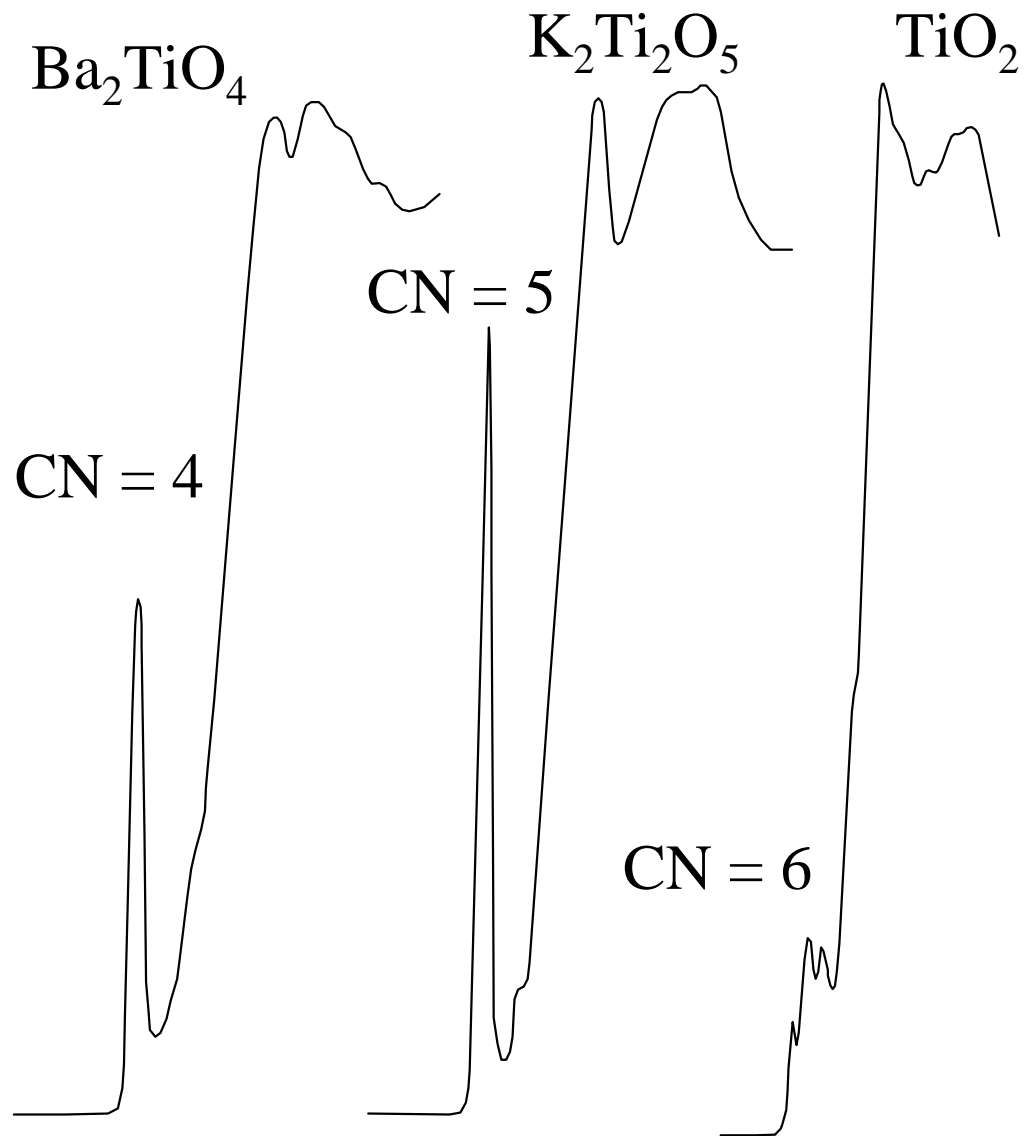
Énergie RX (eV)

**XANES: X-ray Absorption
Near-Edge Structure**

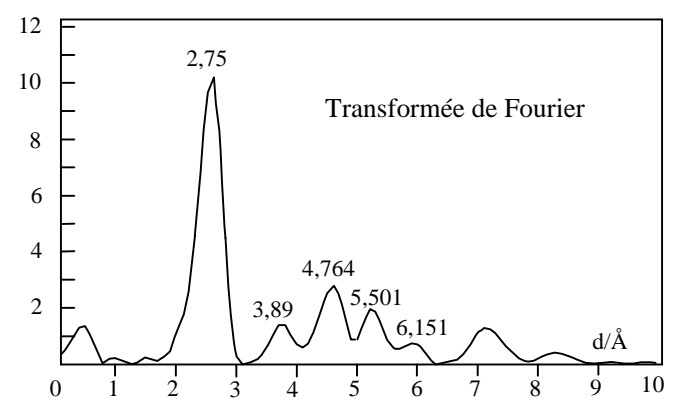
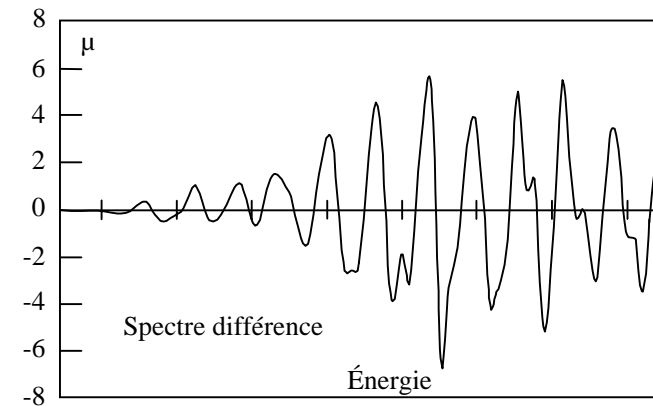
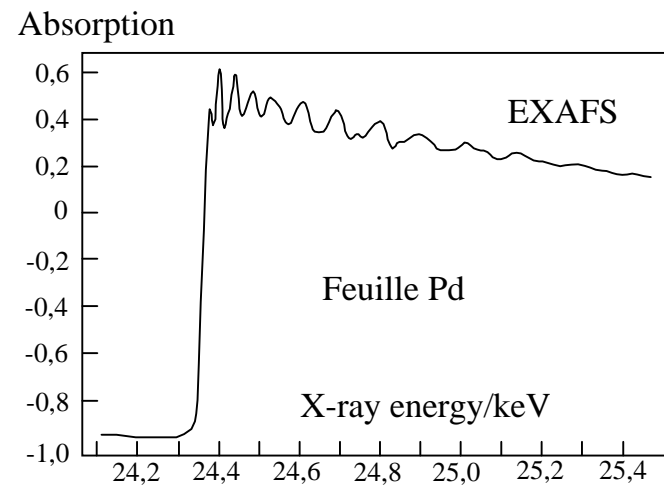
Tube RX



Ordre local dans solides amorphes et liquides:
Nombre et distances des 1° voisins



Effet de la coordinence sur la structure du seuil K d'absorption du titane



Diffraction des RX par la matière cristalline

Systèmes cubique, tétragonal, orthorhombique et monoclinique

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} \right) + \frac{k^2}{b^2} + \left(\frac{\ell^2}{c^2 \sin^2 \beta} \right) - \frac{2h\ell \cos \beta}{ac \sin \beta}$$

Système hexagonal $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\ell^2}{c^2}$

Système trigonal $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + \ell^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + k\ell + \ell h)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 + \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha)^2}$

Système triclinique $d_{hkl} = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$

Maille n atomes \Rightarrow Facteur de structure F_{hkl}

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j(hkl) \times \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right]$$

Intensité diffractée $I(hkl) = |F(hkl)|^2 \times p \times \left| \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \times \cos \theta} \right|$

$p \equiv$ Multiplicité de la raie

Facteur de polarisation de Lorentz: $I \downarrow$ si $\theta \uparrow$

Agitation thermique
 \Rightarrow Facteur de Debye-Waller $f = f^0 \times \exp\left[-B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]$

Facteur de diffusion atomique $f^0 = 4\pi \int_0^{+\infty} \rho(r) \times \frac{\sin kr}{kr} \times r^2 dr$ avec $k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$

$$\theta = 0 \Rightarrow (\sin kr)/kr \rightarrow 1 \Leftrightarrow f^0(\max) = Z$$

Le facteur de température ou d'agitation thermique

Probabilité de présence $w(\mathbf{r})$

$$\rho_T(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r} - \vec{r}') w(\vec{r}') dv_{r'}$$

Vibrations de symétrie sphérique

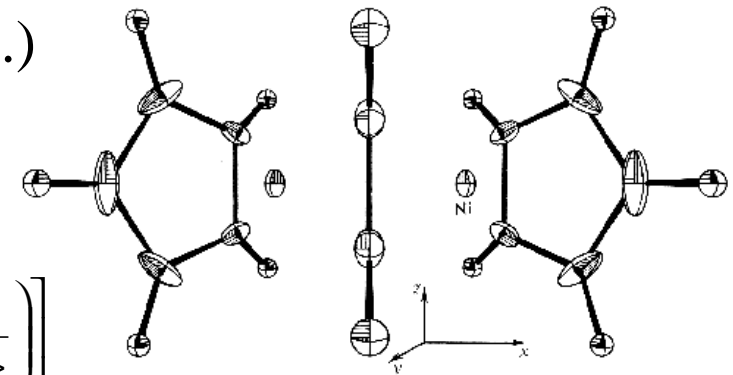
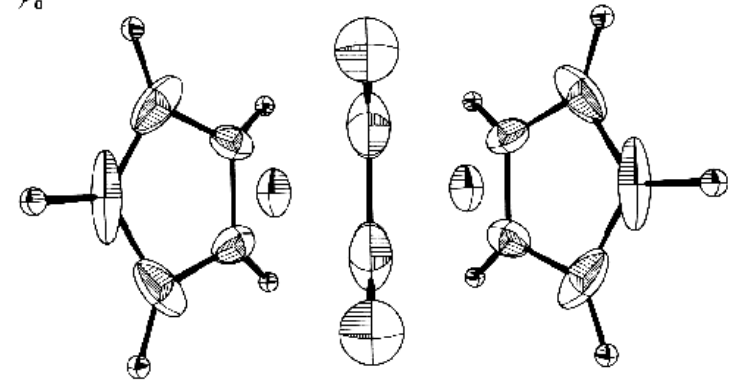
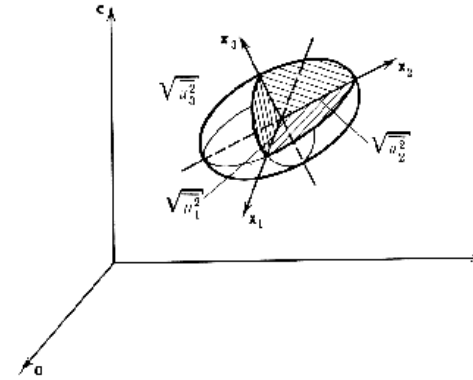
$$w(r) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi \langle u^2 \rangle)^3}} \exp\left(-\frac{r^2}{2 \langle u^2 \rangle}\right)$$

$$f_T(s) = f_{at}(s) \exp\left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$$

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} = 0,05 - 0,10 \text{ \AA} \text{ (inorg.)} < 0,5 \text{ \AA} \text{ (org.)}$$

Vibrations anisotropes:

$$w(r) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3 \langle u_1^2 \rangle \langle u_2^2 \rangle \langle u_3^2 \rangle}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x_1^2}{\langle u_1^2 \rangle} + \frac{x_2^2}{\langle u_2^2 \rangle} + \frac{x_3^2}{\langle u_3^2 \rangle} \right)\right]$$



Analyse qualitative et quantitative par XRD

Diagramme XRD \equiv empreinte digitale d'un solide cristallisé

Fichier A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials)

Gamme de d_{hkl} mesurable:

2θ	Cu($K\alpha$)	Cr($K\alpha$)	Mo($K\alpha$)
2°	44 Å	65 Å	20Å
160°	0,8 Å	1,16 Å	0,35 Å

Analyse de mélanges:

TiO₂ (anatase cubique)/ TiO₂ (rutile hexagonal)

Austenite/Martensite dans les aciers

Transformations de phases: $T_{\max} \sim 2500^\circ\text{C}$

Diffraction des RX sur poudre

Échantillon homogène à l'échelle du μm
sans orientations préférentielles:

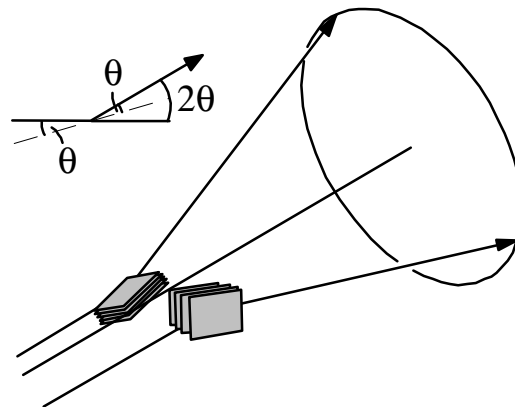
\Rightarrow broyage fin: $D_{\text{opt}}(\text{cristallites}) \sim 1\text{-}50 \mu\text{m}$

si $D < 1 \mu\text{m} \Leftrightarrow$ élargissement β des raies

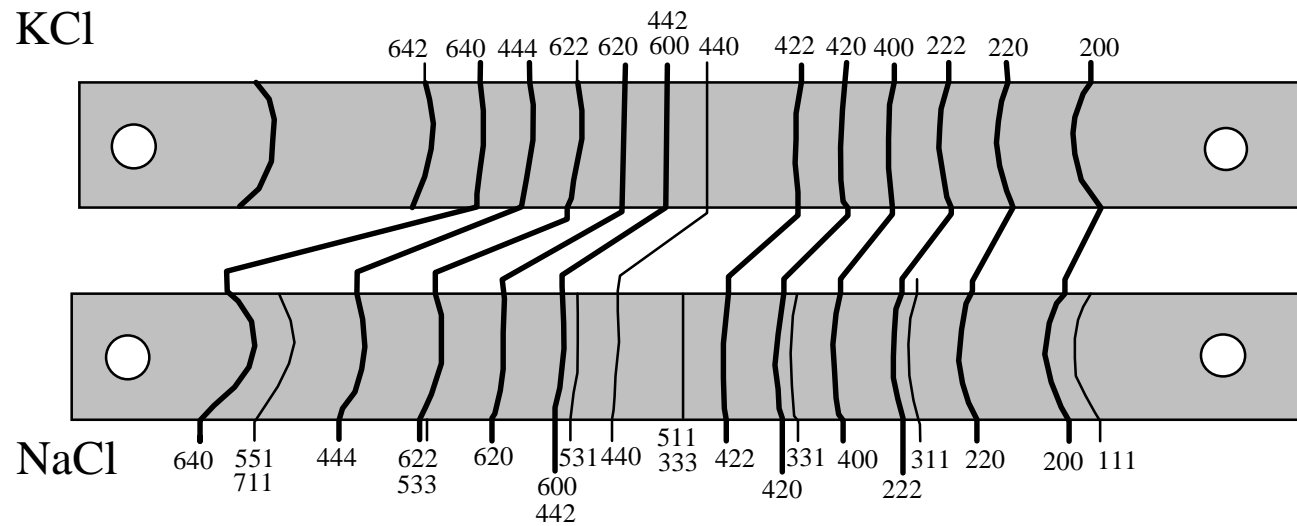
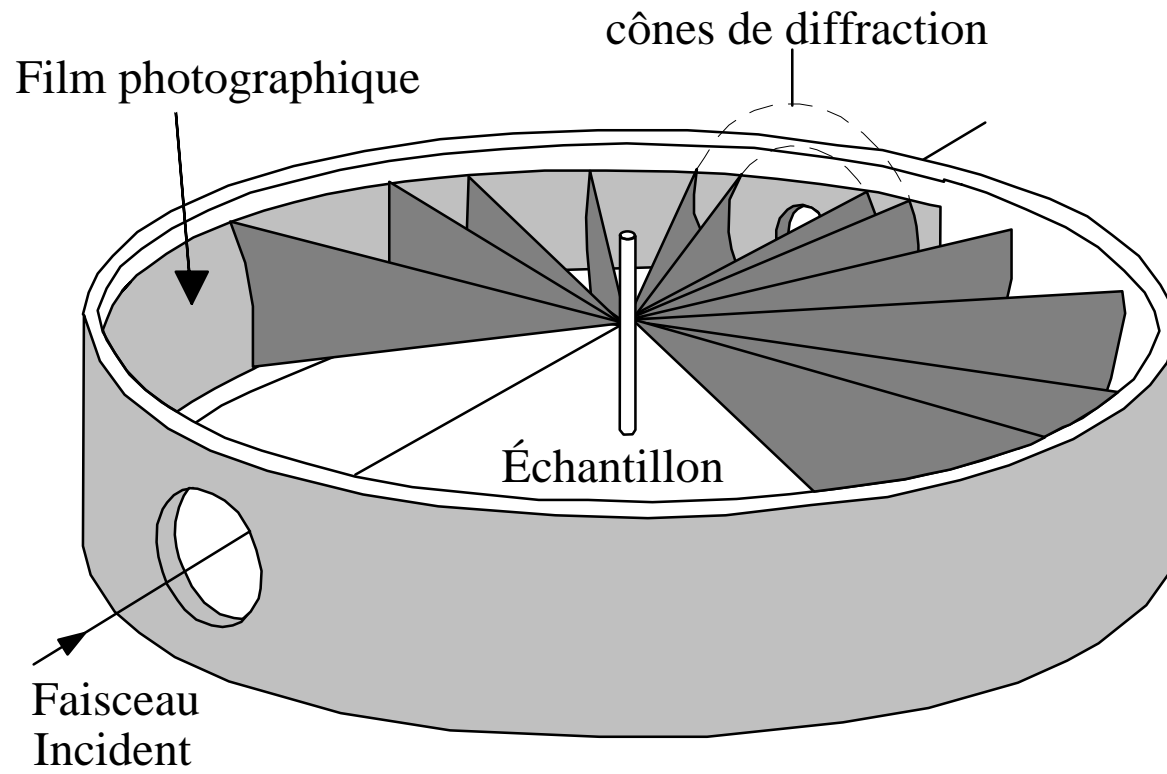
Relation de Scherrer $\beta = 2 \times \Delta\theta = b + \frac{0,89 \times \lambda}{D \times \cos\theta}$ avec $b \sim 0,32^\circ\theta$

Particules anisotropes $\Rightarrow D = f(hk\ell)$

Mesure de la taille des cristallites



Méthode de Debye-Scherrer



Indexation du diagramme de diffraction

Système cubique:
$$\sin\theta_{hkl} = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}{2a} = \frac{\lambda}{2a} \times \sqrt{\Sigma}$$

hkl	100	110	111	200	210	211	220	300	221	310
Σ	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10

Extinctions systématiques: $h^2 + k^2 + \ell^2 \neq 7, 15\dots$

Mo(K α): $\lambda = 70,8$ pm avec Caméra R = 5,73 cm

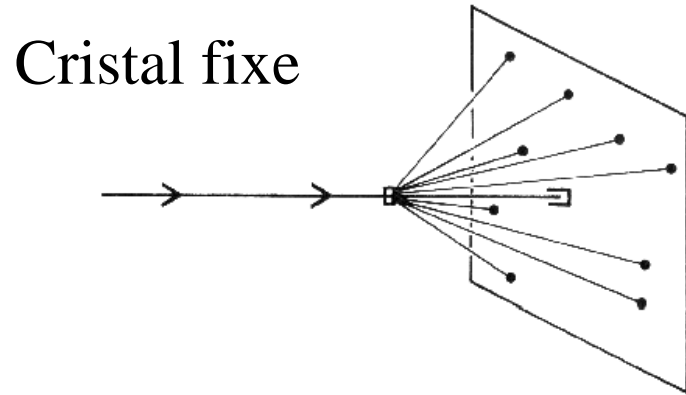
$$\sin^2 \theta = A(h^2 + k^2 + \ell^2) \quad \theta / ^\circ = \frac{D}{2R} = \frac{1/2 D}{57,3 \text{ mm}} \times \frac{360^\circ}{2\pi} = 1/2 D / \text{mm}$$

$$A = (\lambda/2a)^2$$

D/mm	13,2	18,4	22,8	26,2	29,4	32,2	37,2	39,6	41,8	43,8	46,0
$\theta / ^\circ$	6,60	9,20	11,4	13,1	14,7	16,1	18,6	19,8	20,9	21,9	23,0
$100 \times \sin^2 \theta$	1,32	2,56	3,91	5,24	6,44	7,69	10,2	11,5	12,7	13,9	15,3
$h^2 + k^2 + \ell^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12

$$(\lambda/2a)^2 = 0,0132 \Rightarrow a = 308 \text{ pm}$$

Méthode de Lauë (monocristaux)



Diffraction RX par CaF_2

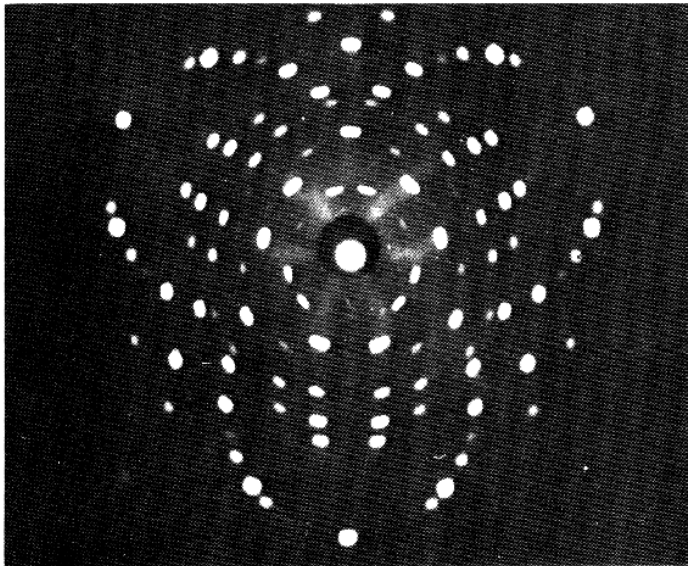
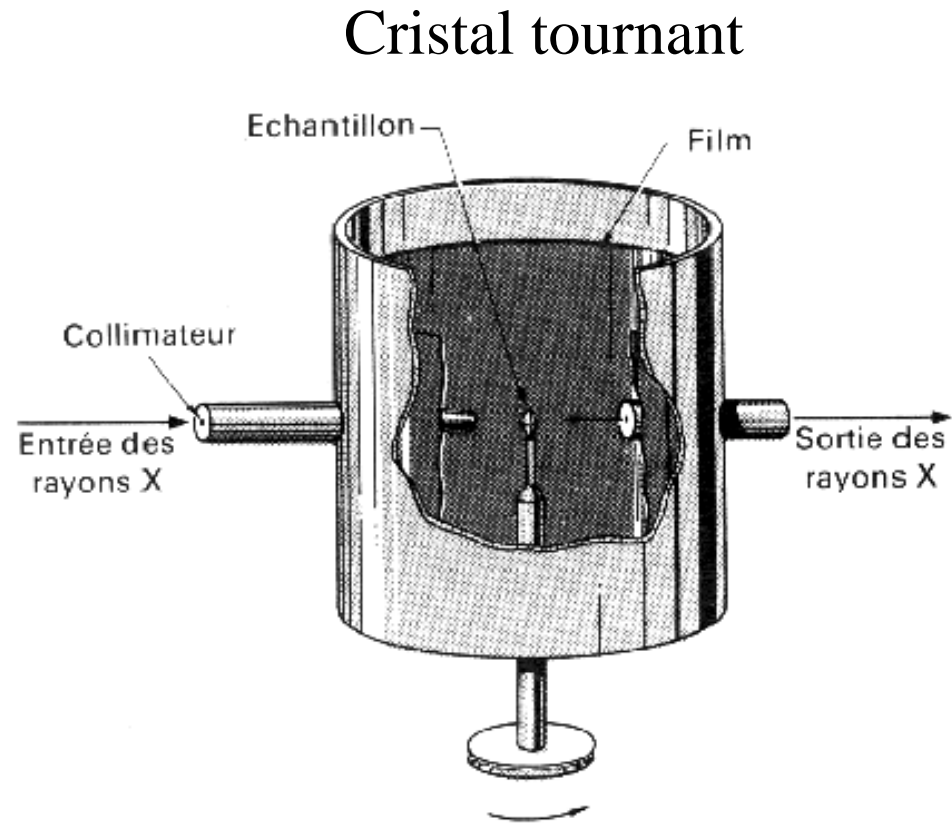


Image du réseau réciproque

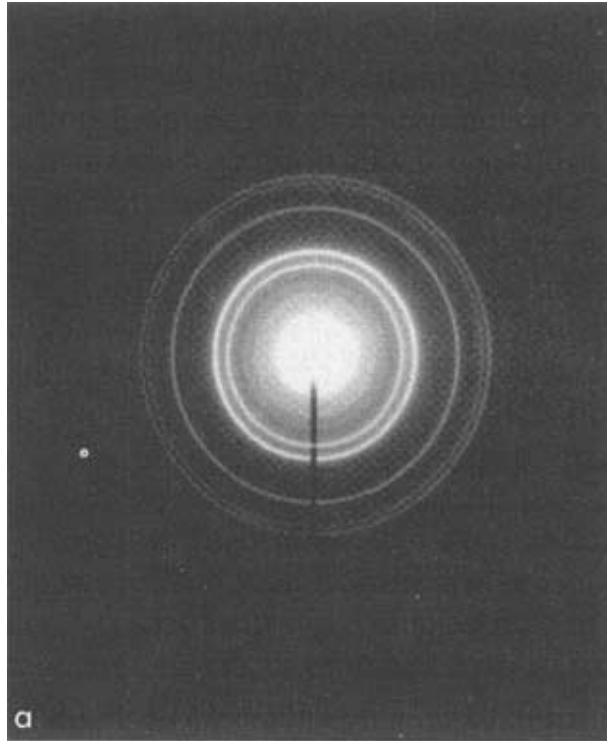


Résolution des structures cristallines

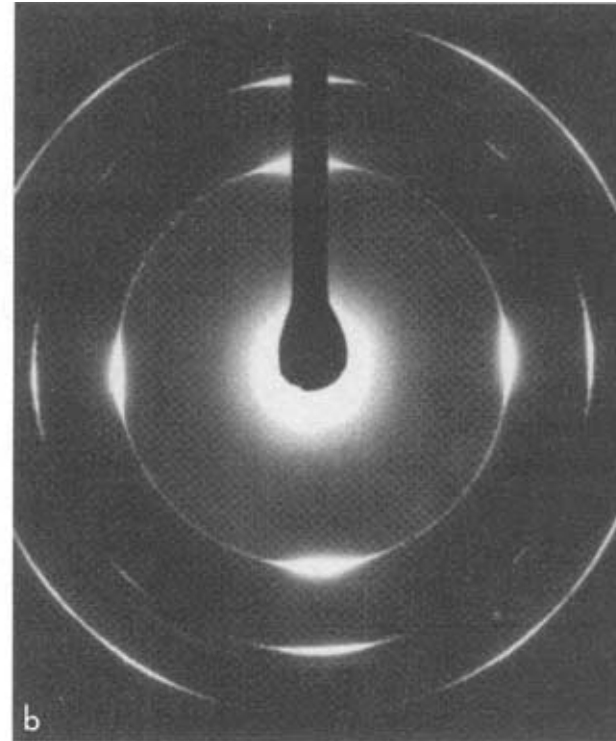
Groupe spatial et base atomique

Diagrammes de diffraction en MET

Échantillon polycristallin Cu-Al

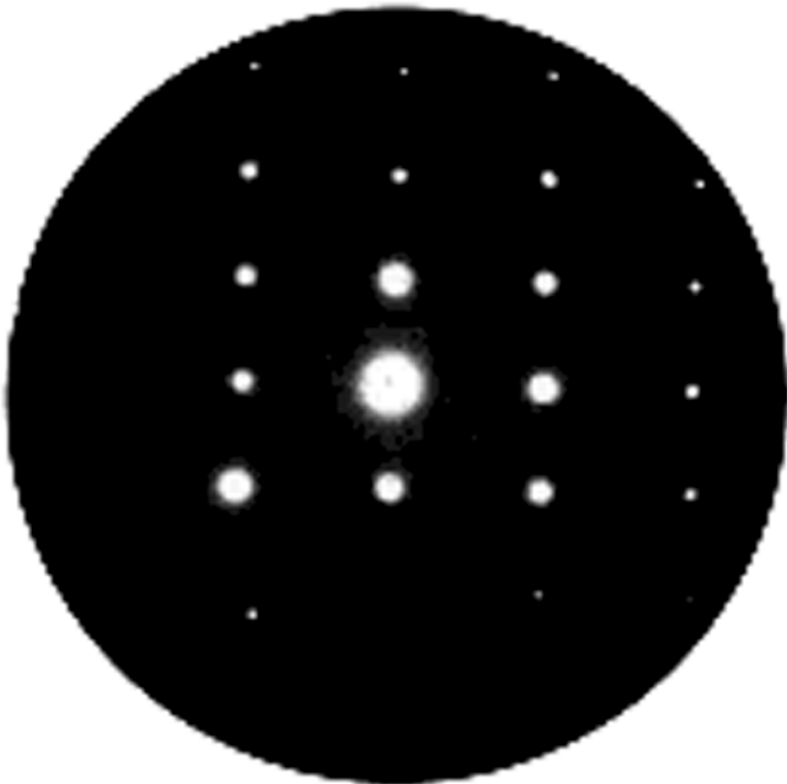


Orientations aléatoires

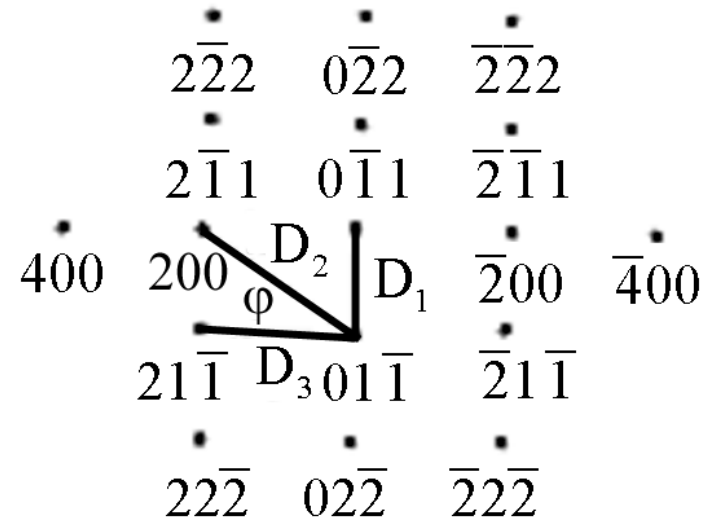


Orientations préférentielles

Diffraction MET en aire sélectionnée



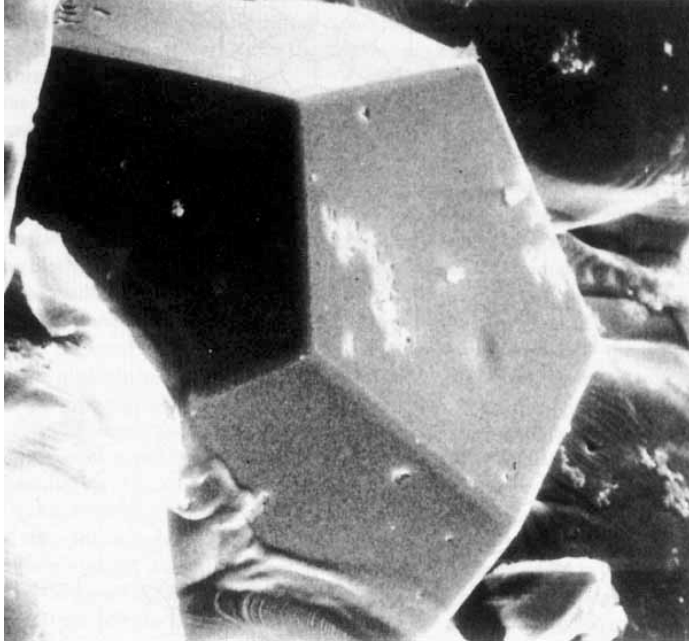
α -Fe direction [011]



Indexation du cliché

$$D \times d(hkl) = \text{constante}$$

L'ordre impossible fut découvert en 1984 dans les alliages Al-Mn

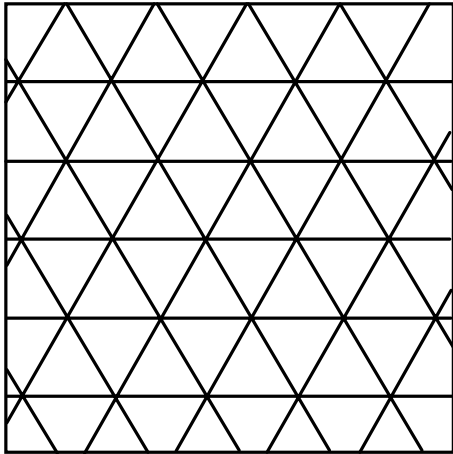


→ Les quasi-cristaux sont des mauvais conducteurs
du courant électrique ou de la chaleur...

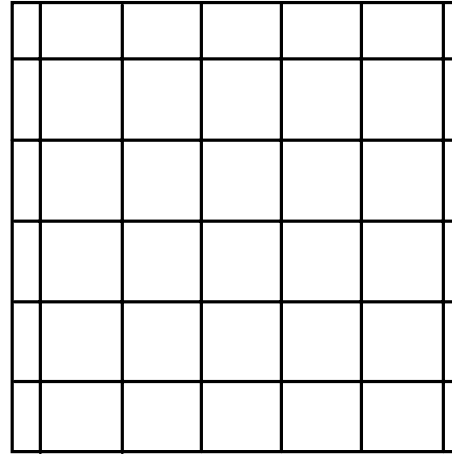
→ Fragiles à basse température mais ductiles à haute température

Quelques manières de paver le plan...

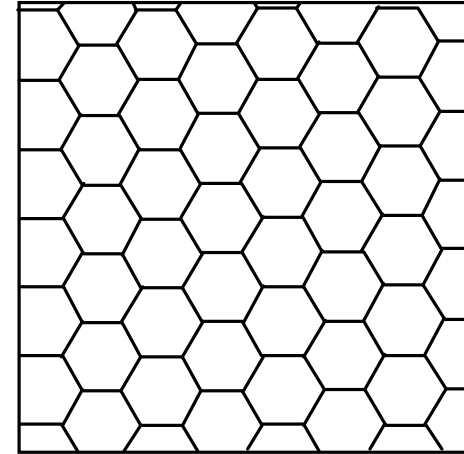
Les trois pavages réguliers du plan de Képler



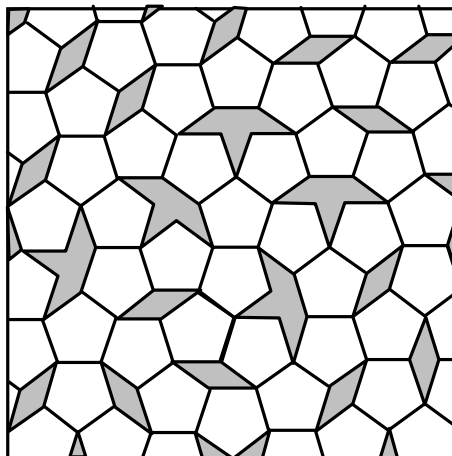
Connectivité 6



Connectivité 4

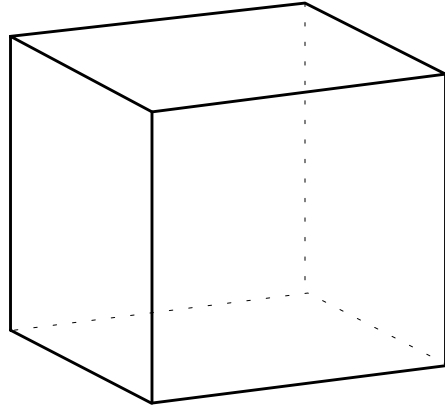


Connectivité 3

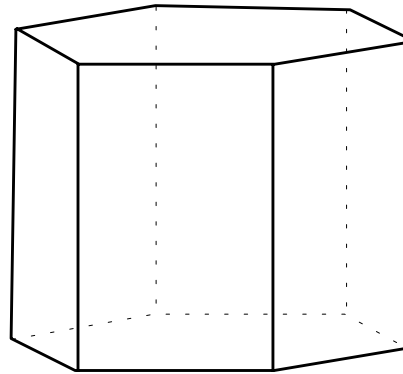


Pas de pavage périodique du plan
avec des pentagones

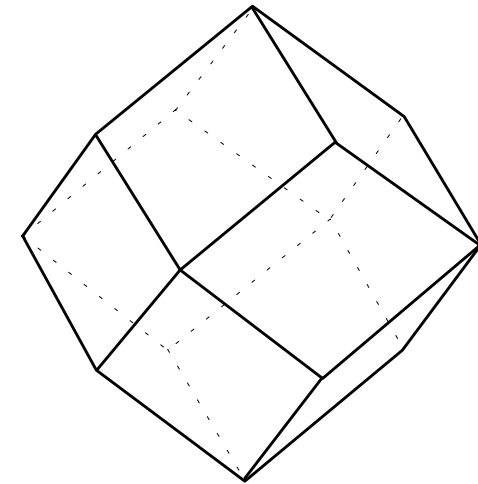
Les 5 solides de Fedorov pouvant remplir l'espace...



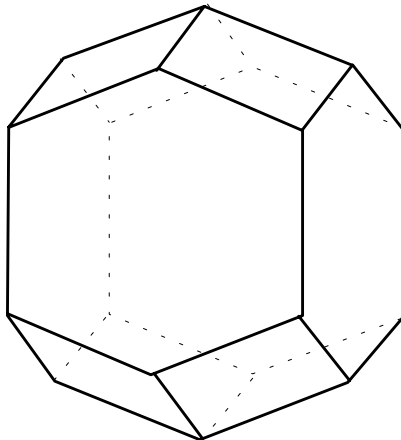
Cube



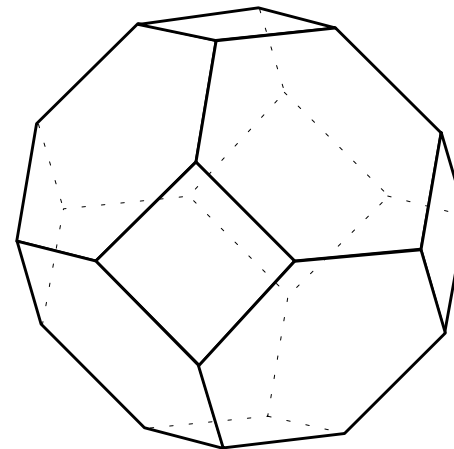
Prisme à base hexagonale



Dodécaèdre rhombique

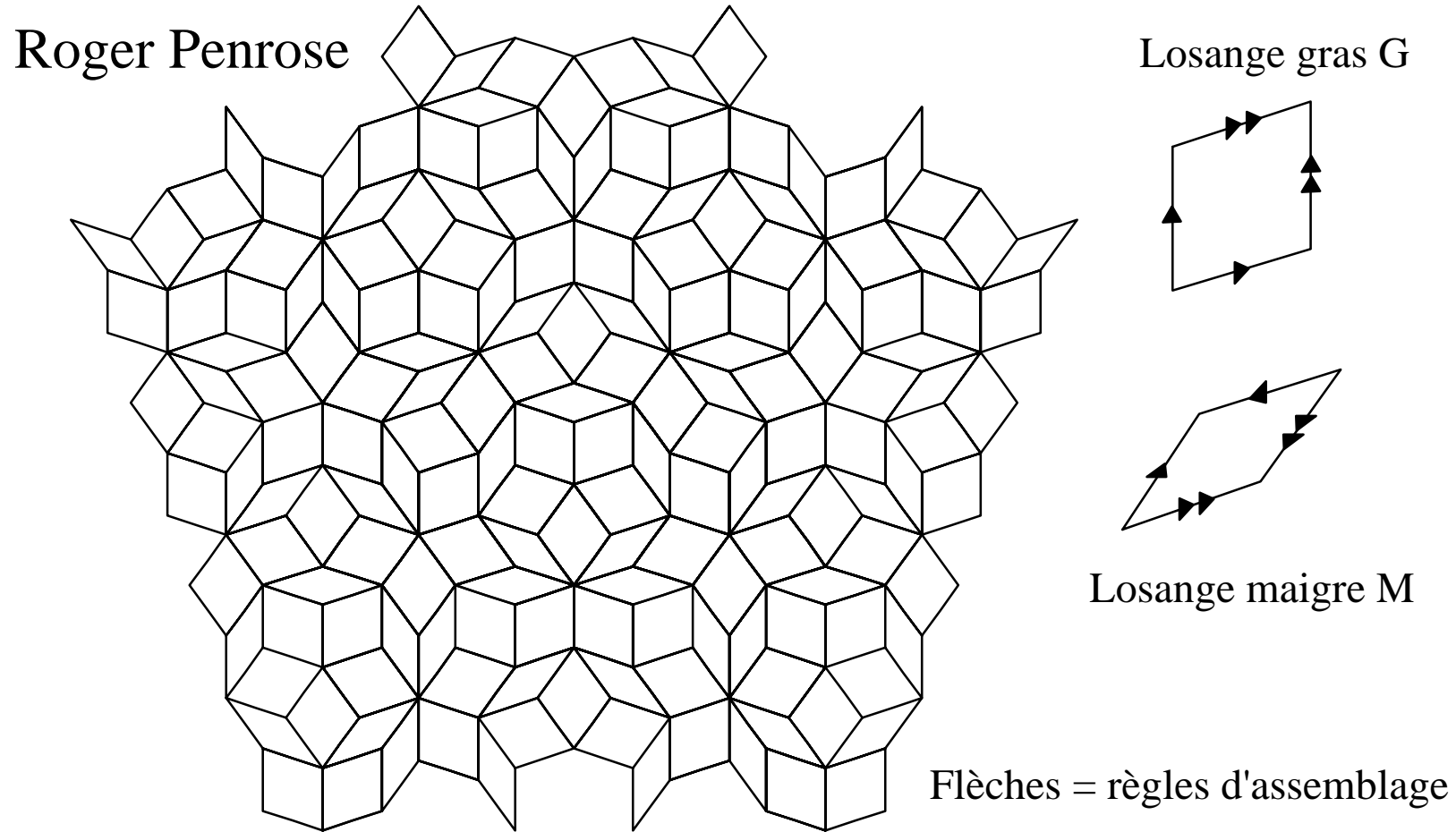


Dodécaèdre allongé



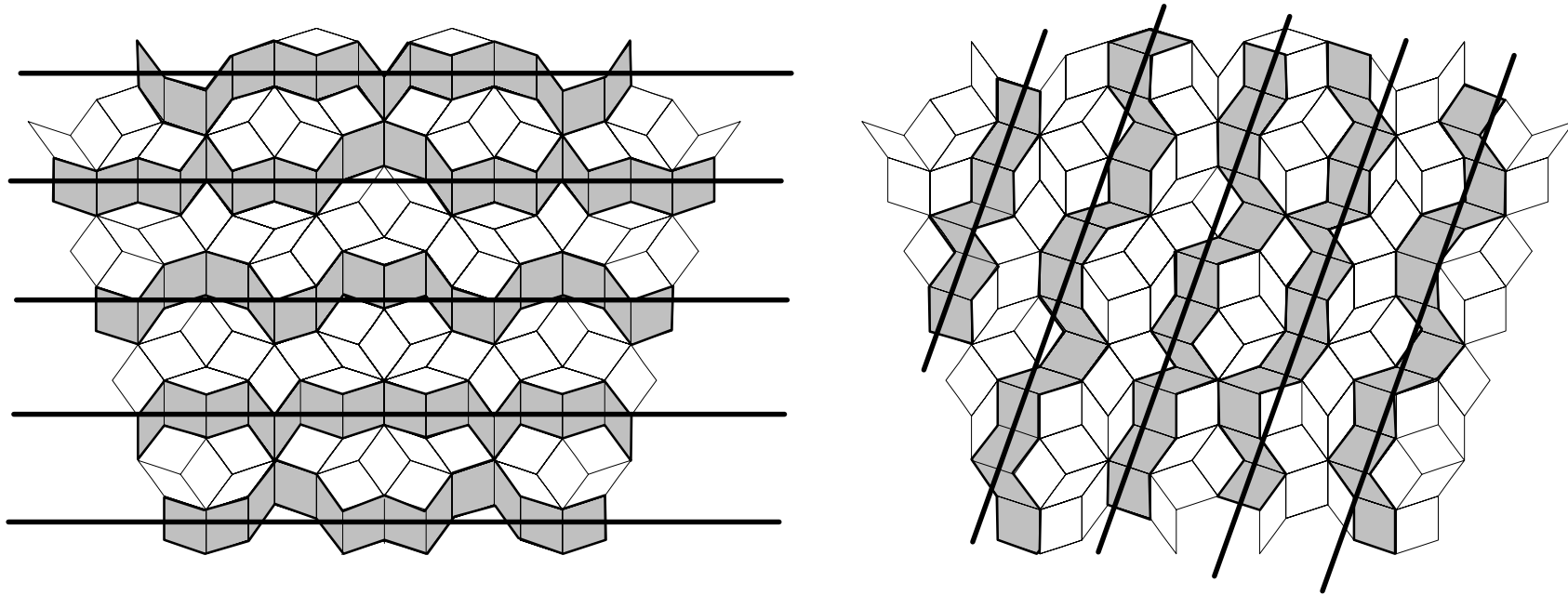
Octaèdre tronqué

Le pavage apériodique du plan avec deux types de losanges



Symétries d'ordre 5 et 10 avec $\rho = \frac{G}{M} = \varphi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,618\dots$

Il existe cinq types de quasi-plans dans un pavage de Penrose



→ Diffraction des RX par les quasi-plans \Rightarrow
diagramme de diffraction avec symétrie d'ordre 5

→ Ordre moyen dans un quasi-cristal \equiv
vibrations atomiques dans un cristal parfait

désordre statique ou dynamique \Rightarrow
élargissement des tâches de diffraction

Croissance des quasi-cristaux

→ Alliages binaires et ternaires:

Al-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co, Al-Co-Ni, Al-Pd-Mn

Al_4Mn , Al_6Mn , $\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Cu}$, $\text{Al}_{78}\text{Cr}_{17}\text{Ru}_5$, $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$, $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_8$

→ Le modèle de Penrose prévoit des tâches de diffraction beaucoup trop fines...

Règles de croissance très strictes \Rightarrow quasi-périodicité parfaite

→ Un empilement aléatoire d'icosaèdres peut donner un diagramme de diffraction présentant des symétries d'ordre 5 ou 10, mais les tâches sont très larges

Pas de règles de croissance \Rightarrow trop de désordre

→ Un quasi-cristal croît de manière aléatoire en essayant de conserver un ordre local icosaédrique tout en minimisant son nombre de défauts (pas de trous) et en essayant de suivre les règles de Penrose

Un quasi-cristal peut dans certaines conditions être plus stable qu'un monocristal

Méthodes d'analyses thermiques

→ Effet de la température sur la matière

Propriété mesurée	Technique
Masse Δm	ATG (TGA)
Chaleur ΔH	ATD (DTA) et DSC
Longueur Δl	ATM (TMA)
Conductivité $\Delta \sigma$	ETA
Gaz émis	EGA (SM/FT-IR/CPG)
Pression ΔP	SA

ATG \equiv Analyse ThermoGravimétrique

ATD \equiv Analyse Thermique Différentielle

DSC \equiv Calorimétrie Différentielle à Balayage

ATM \equiv Analyse ThermoMécanique

ETA \equiv Analyse ElectroThermique

EGA \equiv Effluent Gas Analysis

SM \equiv Spectrométrie de Masse

FT-IR \equiv Spectroscopie IR à
Transformée de Fourier

CPG \equiv Chromatographie

en Phase Gazeuse

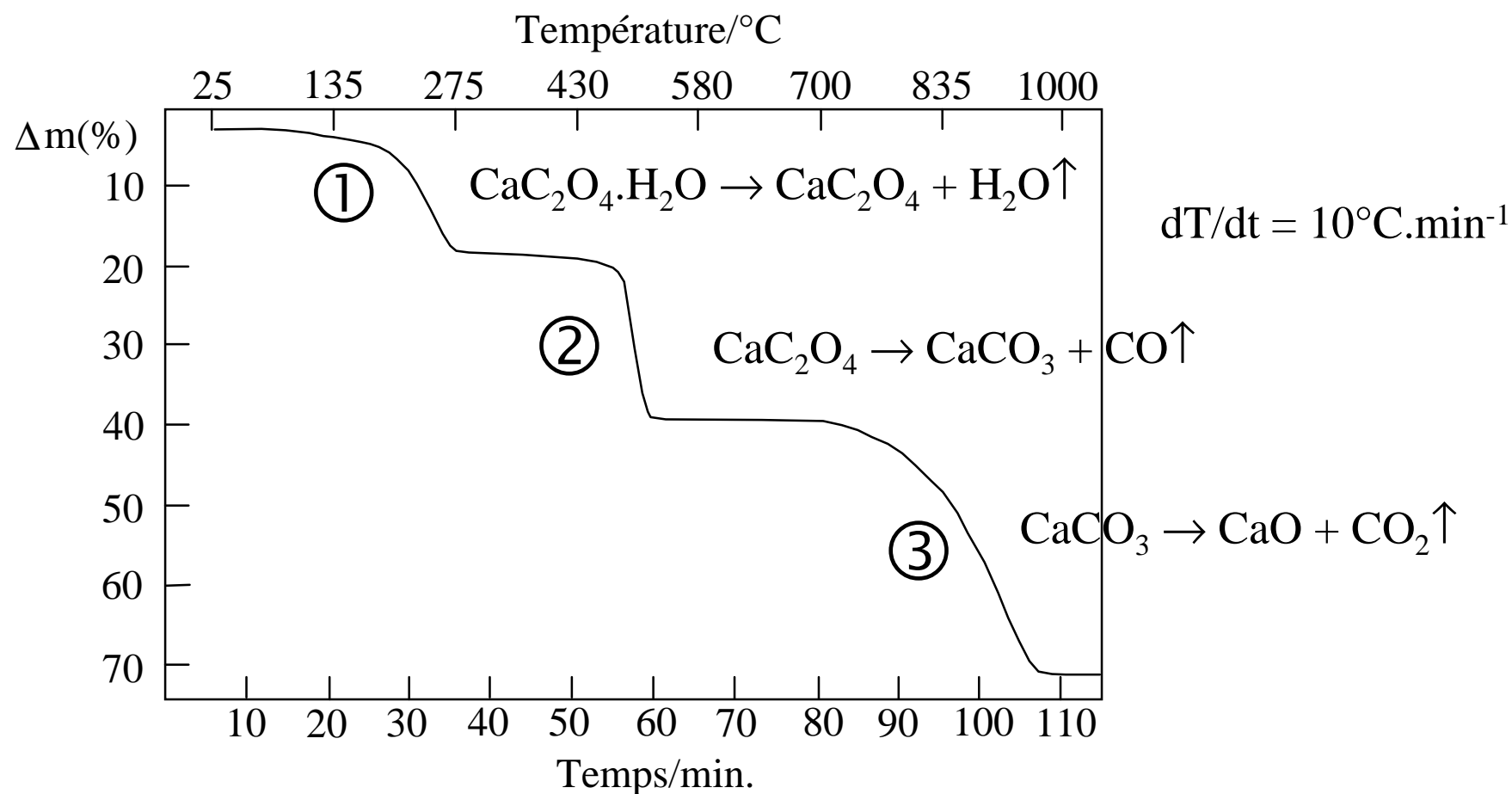
SA \equiv Spectrométrie Acoustique

Analyse Thermogravimétrique (ATG ou TGA)

→ Balance de haute précision + Four

→ Oxalate de Calcium monohydrate:

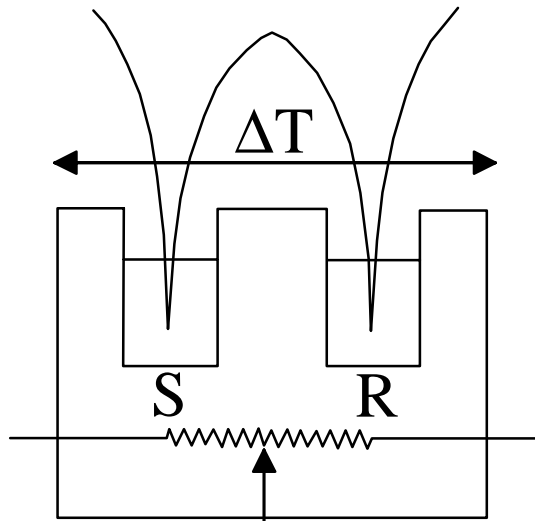
$$m(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 423 \text{ mg}$$



Analyse thermique différentielle (ATD)

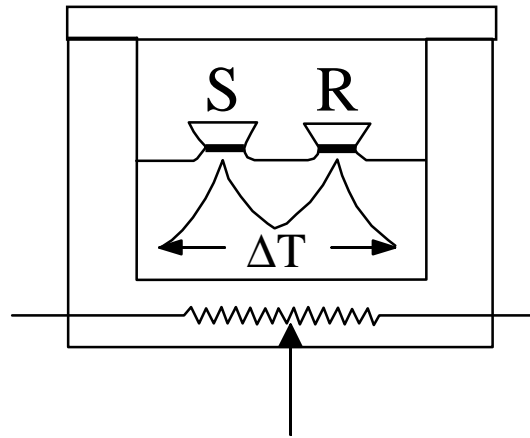
→ Un four + deux thermocouples:

$$\Delta T = T_e - T_r = f(t, \Delta H, C_p, R)$$



Un seul four

ATD classique



Un seul four

ATD de Boersma

Résistance thermique R
 $= f(\text{échantillon, coupelle,}$
 $\text{surface de contact})$
 $= g(T)$

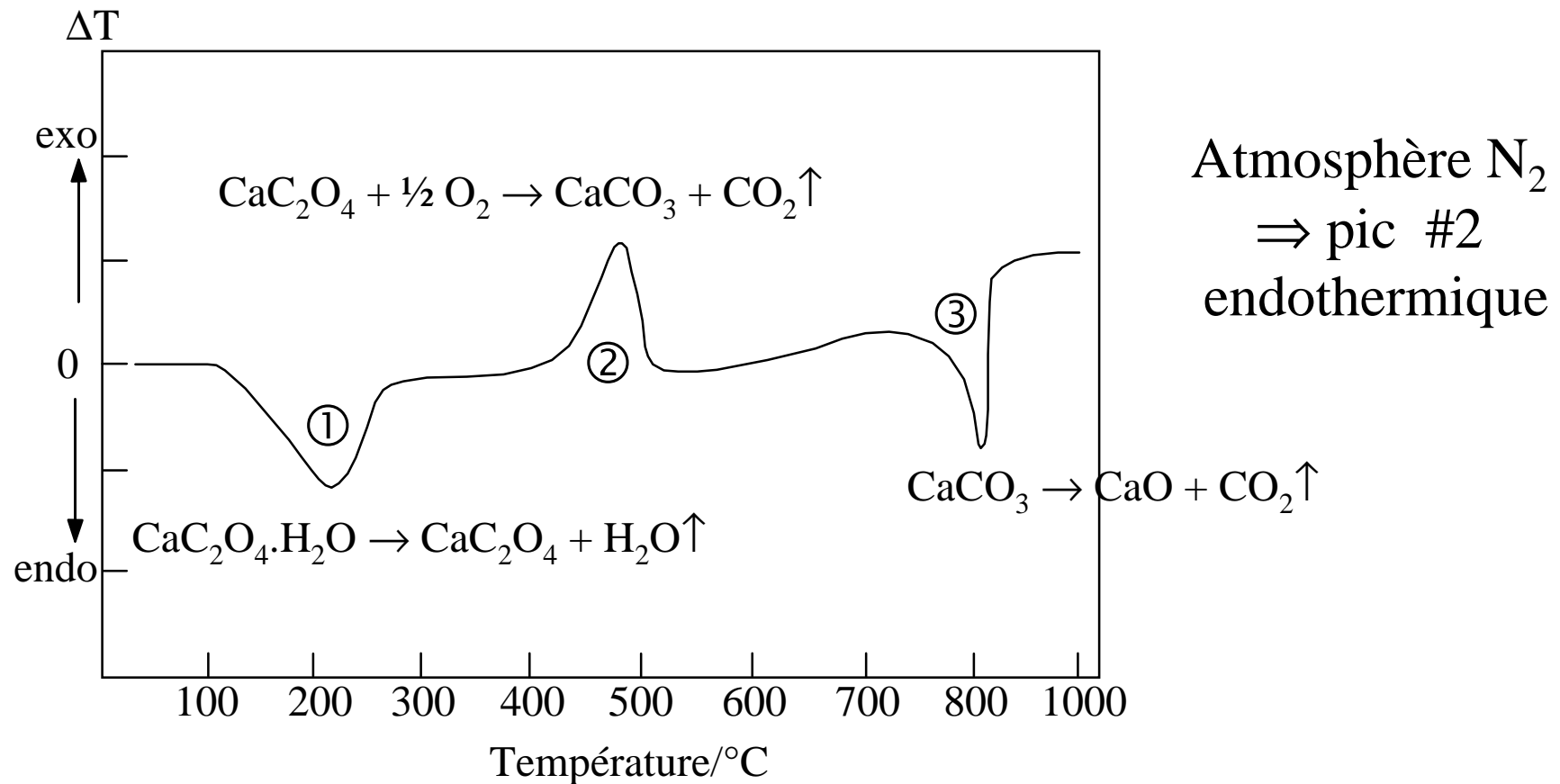
→ Même source de chaleur pour l'échantillon et la référence

$S = R \Leftrightarrow$ Ligne de base: $T_e = T_r$ pour tout T

$S \neq R \Rightarrow \pm$ Écart à la ligne de base $= f(T)$

Diagramme d'ATD de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

→ Atmosphère O_2 à $dT/dt = 8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$



L'atmosphère du four joue un rôle important en ATD

Phénomènes thermiques observables en ATD

Phénomène	déviatiion % ligne de base
Cristallisation	endo ou exo
ΔC_p (2° ordre)	endo
Fusion	endo
Vaporisation	endo
Sublimation	endo
Adsorption	exo
Désorption	endo
Absorption	endo
Chimisorption	exo
Désolvatation	endo
Déshydratation	endo
Décomposition	endo ou exo

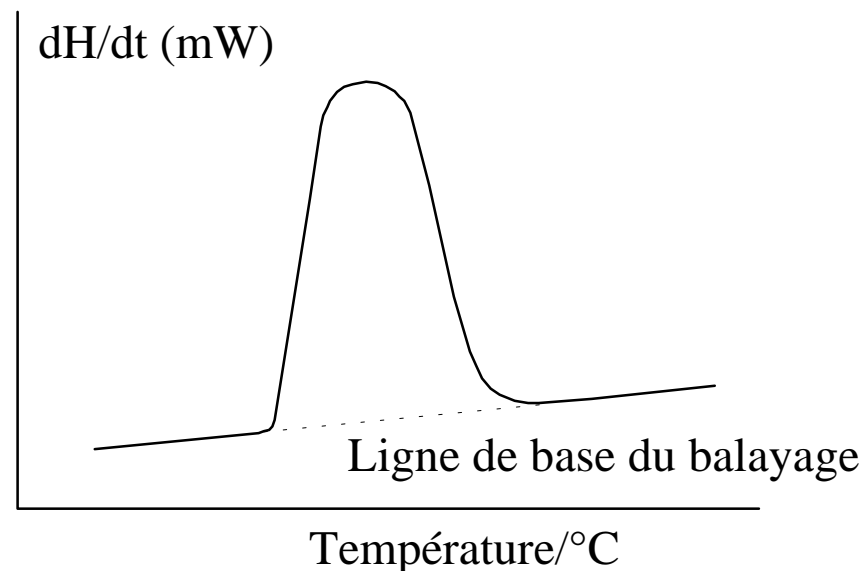
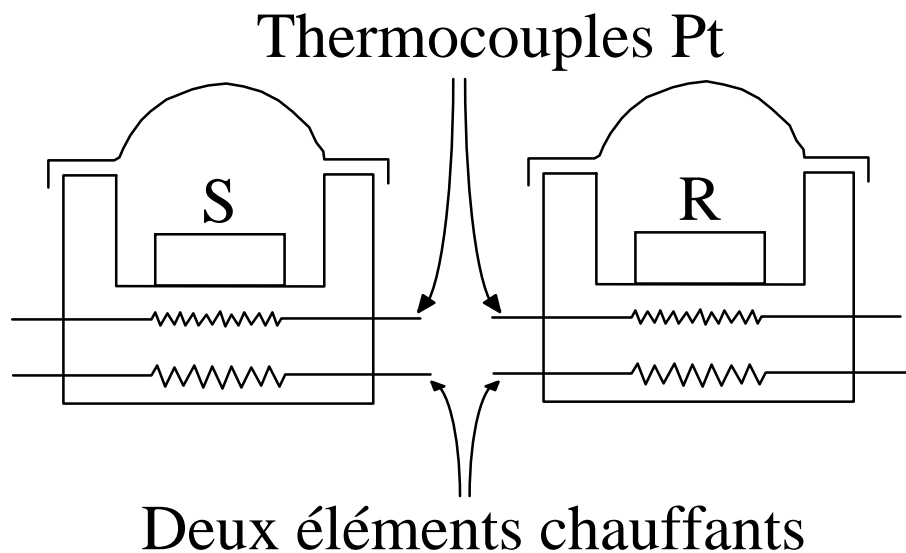
Aire du pic d'ATD
= $f(\Delta H, C_p, R)$

Bonne méthode
si $T > 700^\circ\text{C}$

→ Températures de transitions de phases en chimie du solide

⇒ Nécessité d'étalonner l'appareil pour mesures d'enthalpies

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)



Compensation de puissance

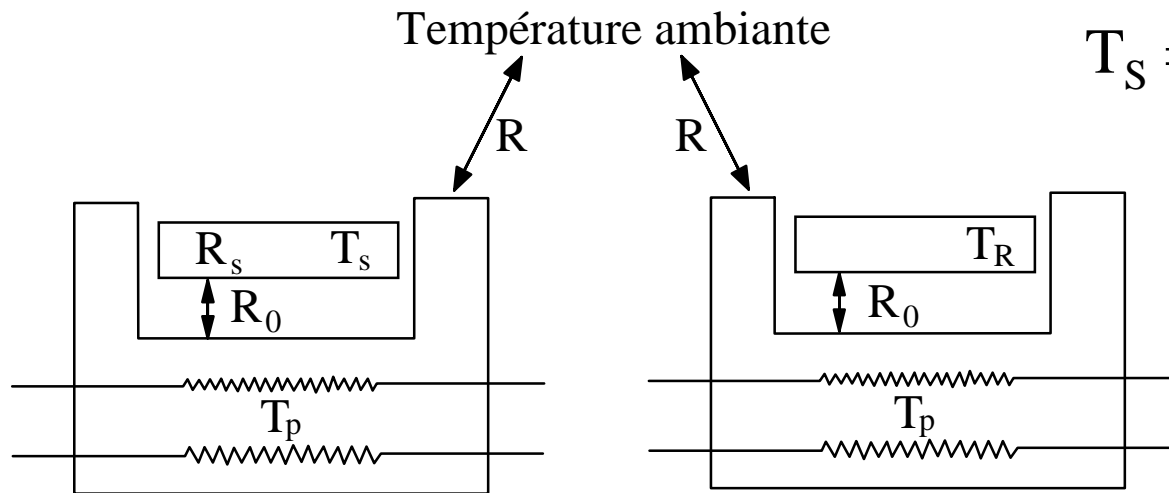
Brevet US 3263484 (Perkin-Elmer)

ΔT entre référence et échantillon

\Rightarrow chauffage jusqu'à ce que $T_S = T_R$

Puissance absorbée ou émise = $f(t) = g(T)$

Résistances thermiques en DSC



$$T_S = T_R = T_p \text{ à tout moment}$$

Masse échantillon faible
 $\Rightarrow R_S \ll R_0$

Pente début du thermogramme $\propto \frac{1}{R_0} \times \frac{dT_p}{dt}$

$R_0 \rightarrow 0 \Rightarrow$ pic très pointu

R_0 affecte la forme du pic mais pas son aire

\Leftrightarrow quantitatativité des mesures DSC

Poudres ou liquides (qq mg) dans coupelle (Al, Au, Pt)

+ couvercle serti ($P < 30 \text{ atm}$)

$-175^\circ\text{C} \leq T \leq +725^\circ\text{C}$

Étalonnage de l'appareil DSC

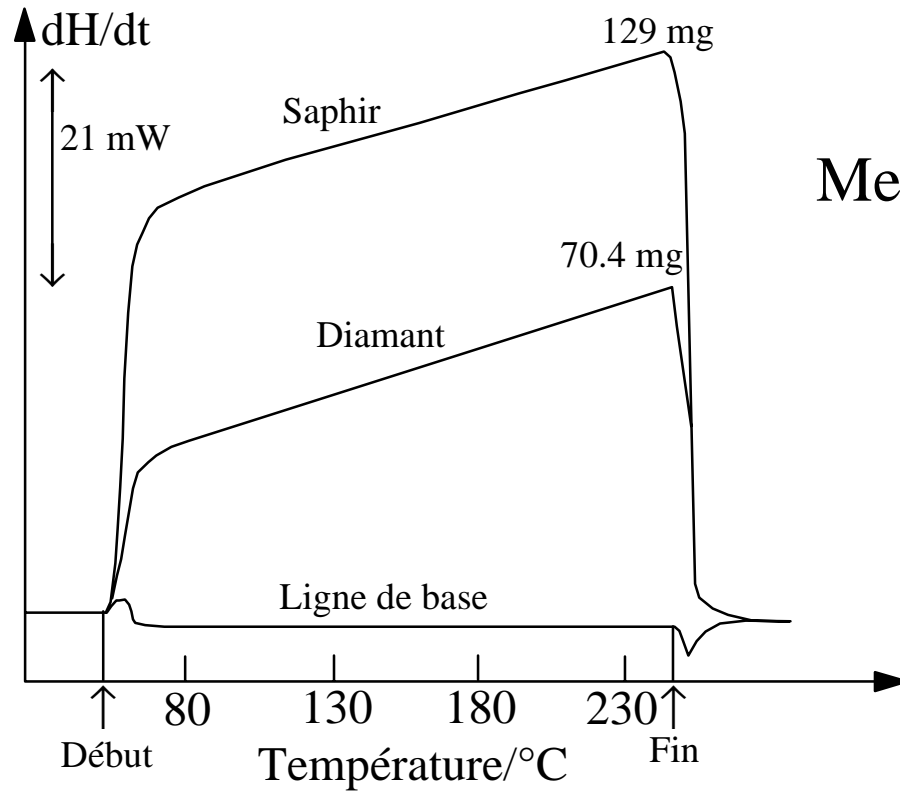
	Métal	T _f (°C)	ΔH ^o _f (J.g ⁻¹)
Métaux de grande pureté m _c = 5-10 mg	In	156,4	28,45
	Sn	231,9	60 ± 1
	Pb	327,4	22,8 ± 0,6
	Zn	419,5	111 ± 2
	Al	660,4	388 ± 5

A_c ≡ aire sur thermogramme de calibration $k(J.Aire^{-1}) = \frac{\Delta H_f \times m_c}{A_c}$

A_s ≡ aire d'un pic sur thermogramme d'un échantillon
de masse m_s et de masse molaire M

$$\Delta H_s = k \times \frac{M \times A_s}{m_s} (kJ.mol^{-1})$$

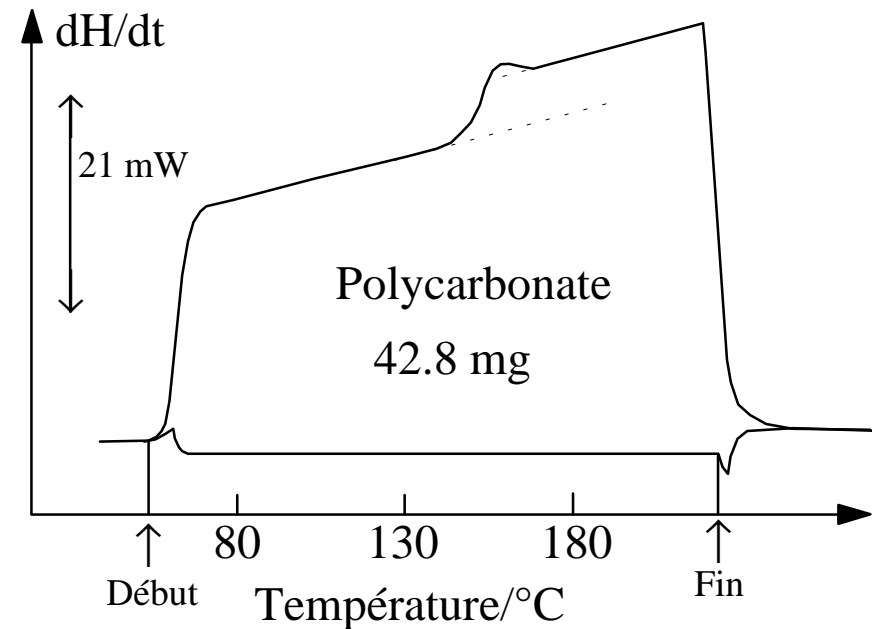
→ Faire la calibration aussi près que possible
de la température du phénomène étudié.



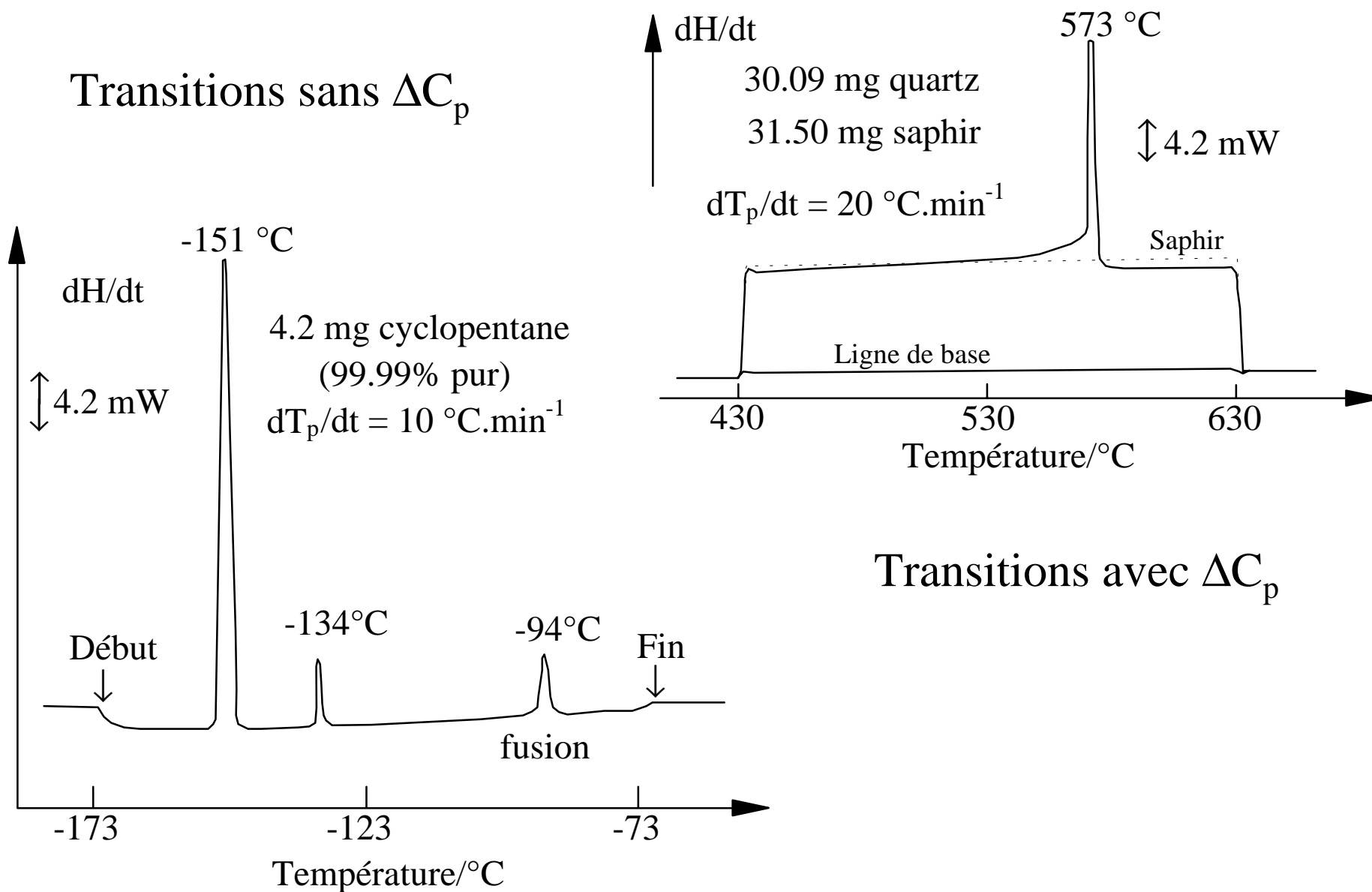
Mesure des C_p du diamant

Caractérisation d'une transition vitreuse

Mesure des points de Curie pour matériaux magnétiques



Domaine de mesures de la DSC: $-175^{\circ}\text{C} \leq T \leq +725^{\circ}\text{C}$

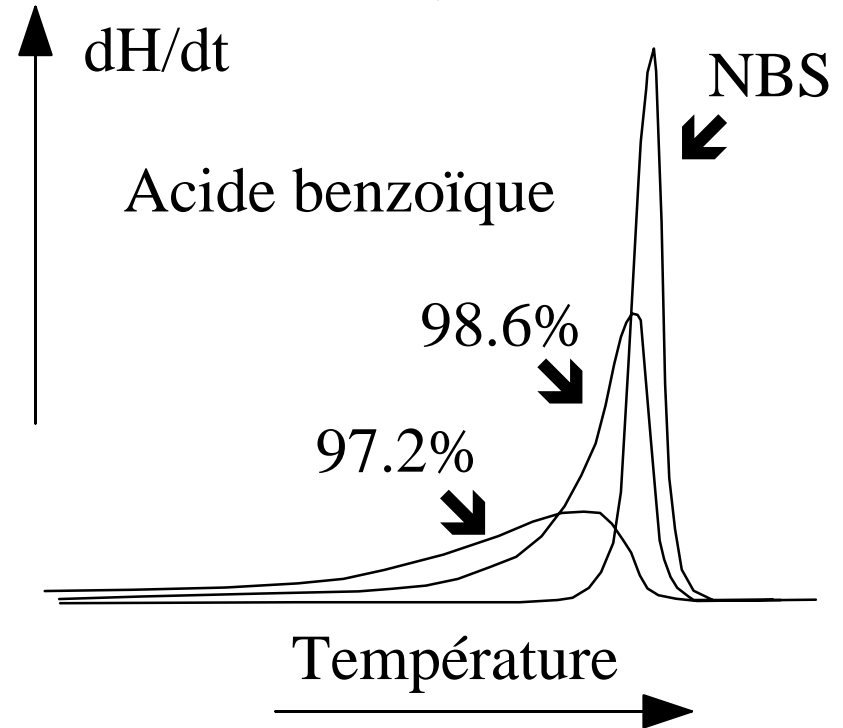


Détermination du taux d'impuretés dans un solide

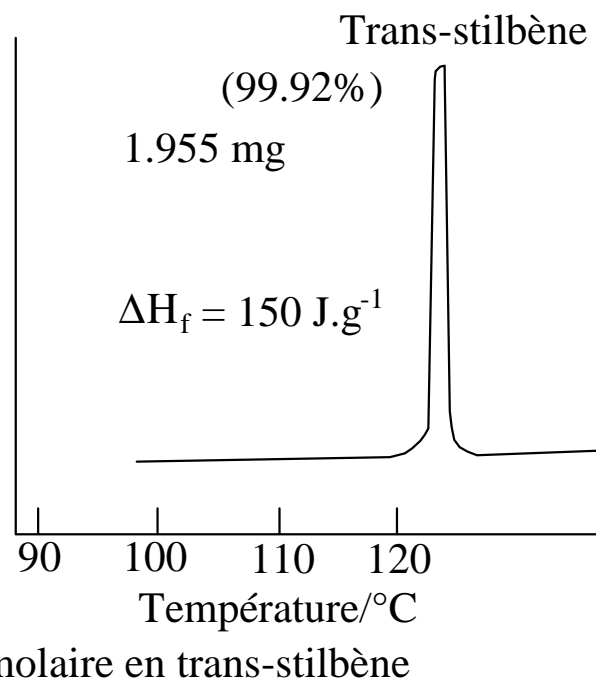
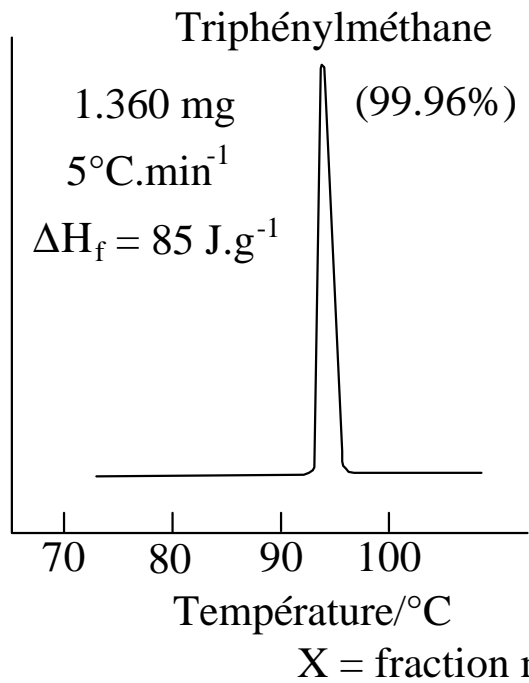
Équation de Van't Hoff $T_0 - T_m = \frac{RT_0^2 X}{\Delta H_f}$

$T_0 \equiv$ Température fusion corps pur
 $T_m \equiv$ Température fusion mélange
 $X \equiv$ Fraction molaire du mélange

La pureté influe sur la hauteur et largeur du pic



→ Vitesses de balayage lentes: $< 50^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$
et petits échantillons \Rightarrow équilibre de fusion



Détermination des diagrammes de phase

