

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

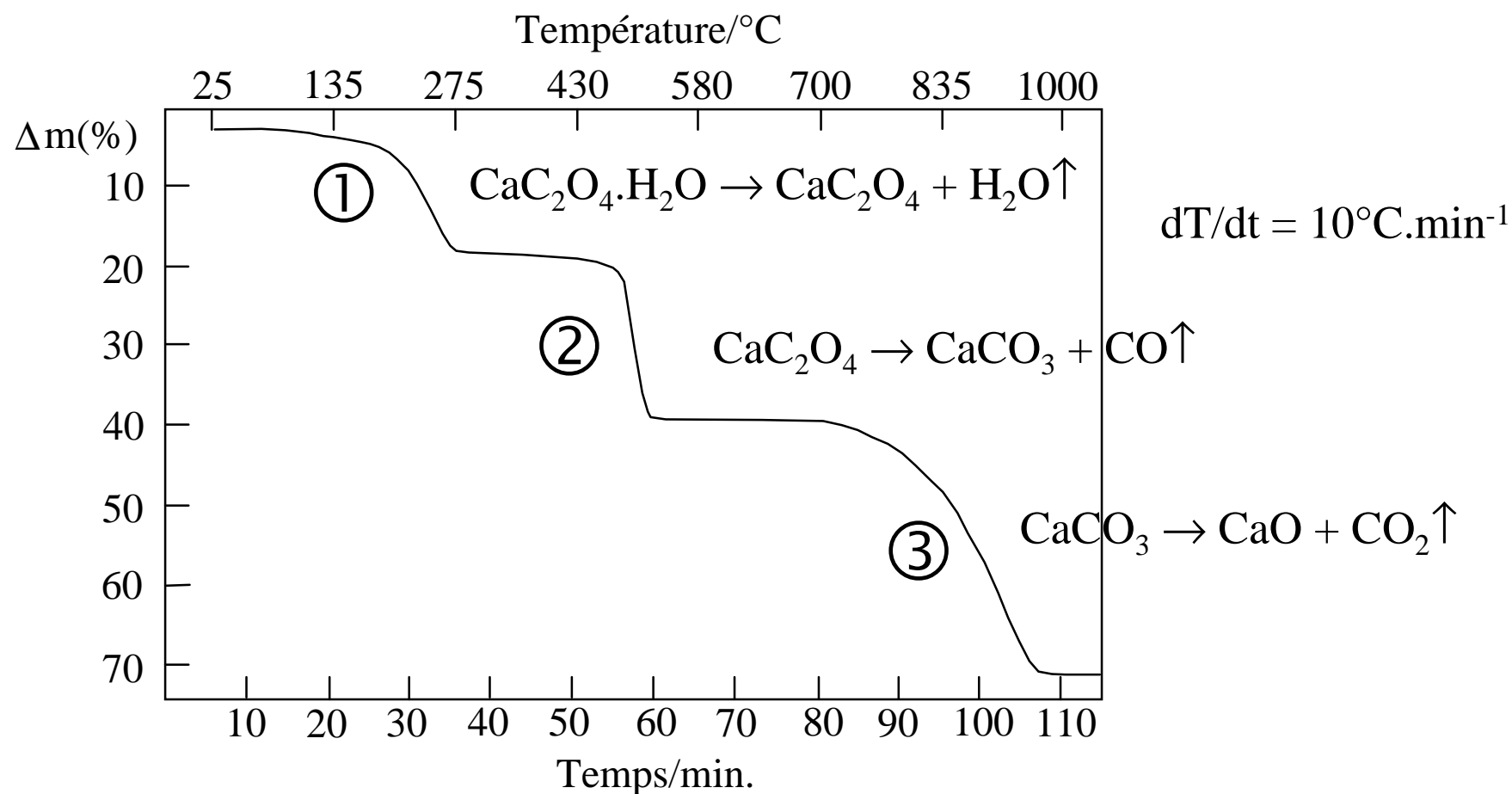
SA \equiv Spectrométrie Acoustique

Analyse Thermogravimétrique (ATG ou TGA)

→ Balance de haute précision + Four

→ Oxalate de Calcium monohydrate:

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



Cinétique de décomposition: $a A(s) \rightarrow b B(g) + c C(s)$

$x \equiv$ ordre et $n_A \equiv$ nombre de moles $-\frac{dn_A}{dt} = k \times n_A^x$

$k = Z \times \exp(-E^*/RT) \equiv$ constante de vitesse $-\frac{(dn_A/dt)}{n_A^x} = Z \times \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$

$$\Rightarrow \ln Z - E^*/RT = \ln(-dn_A/dt) - x \cdot \ln n_A$$

$$\frac{E^* \Delta T}{T^2} = \Delta[\ln(-dn_A/dt)] - x \cdot \Delta(\ln n_A) \Rightarrow -\frac{(E^*/R)\Delta(1/T)}{\Delta(\ln n_A)} = \frac{\Delta \ln(-dn_A/dt)}{\Delta(\ln n_A)} - x$$

Droite pente $E^*/2,3R$ et ordonnée à l'origine $-x$

Perte de poids total w_T

$w \equiv$ perte de poids totale au temps t

$$-\frac{dn_A}{dt} = -\frac{n_0}{w_T} \times \frac{dw}{dt} \quad -\frac{(E^*/2,3R)\Delta(1/T)}{\Delta \log(w_T - w)} = -x + \frac{\Delta(\log dw/dt)}{\Delta \log(w_T - w)}$$

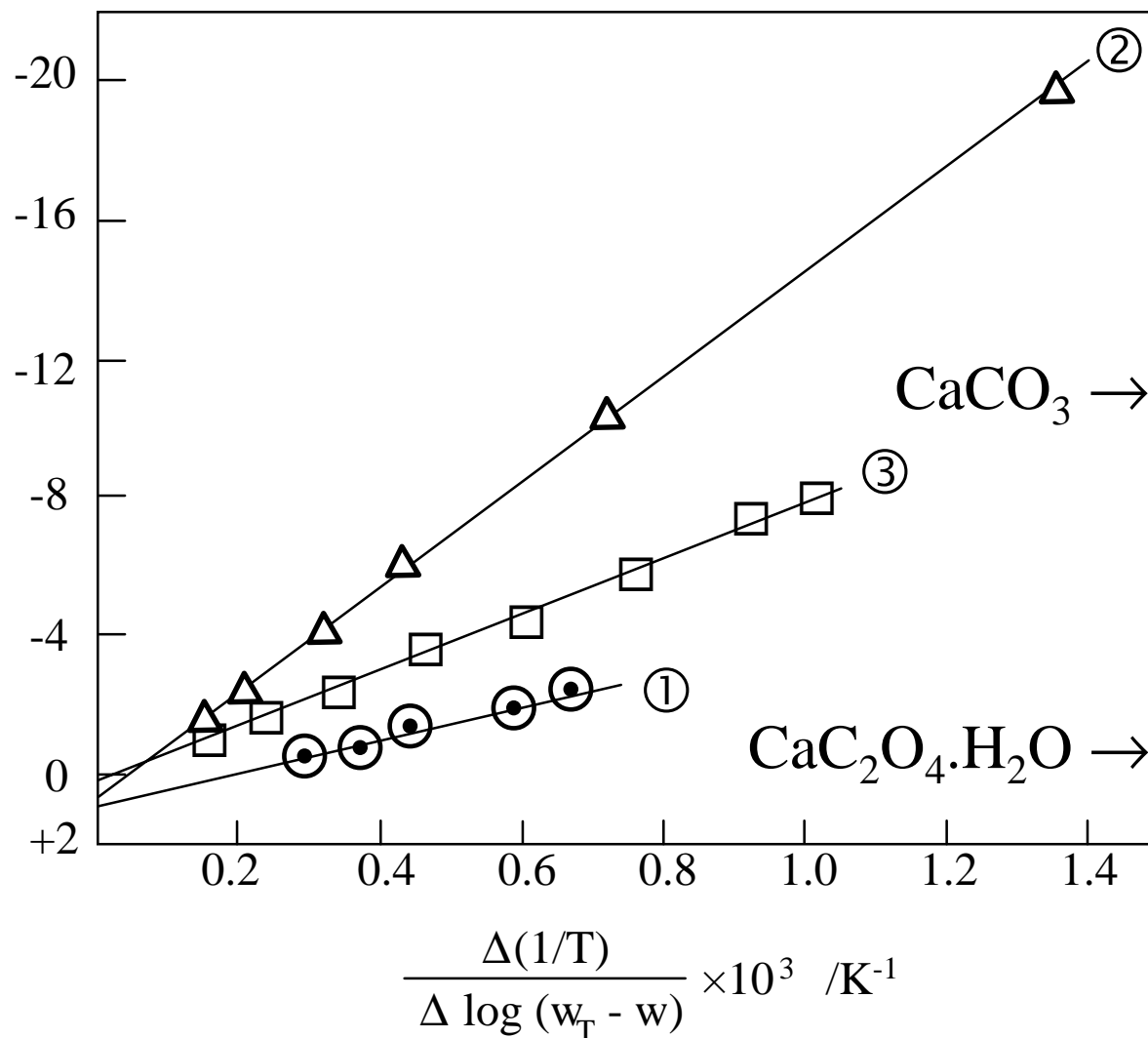
Cinétiques de décomposition $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log(w_T - w)}$$



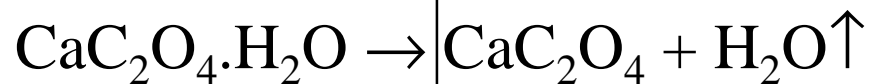
$$x = 0.7$$

$$E^* \sim 310 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$x = 0.4$$

$$E^* \sim 160 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$x = 1.0$$

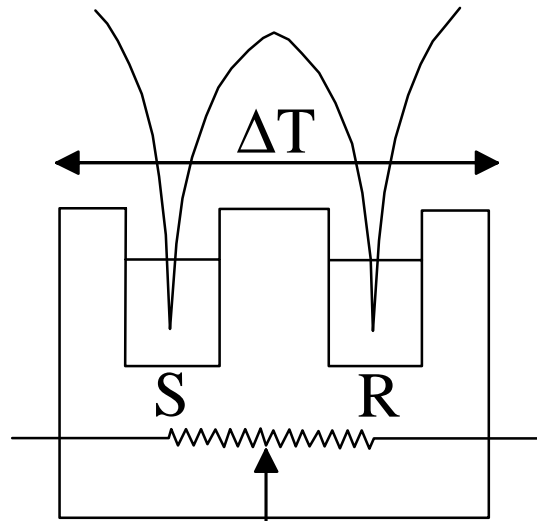
$$E^* \sim 90 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(w_T - w)} \times 10^3 \text{ /K}^{-1}$$

Analyse thermique différentielle (ATD)

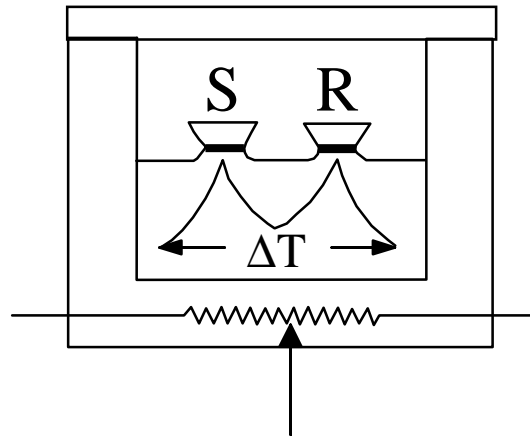
→ Un four + deux thermocouples:

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



Un seul four

ATD classique



Un seul four

ATD de Boersma

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

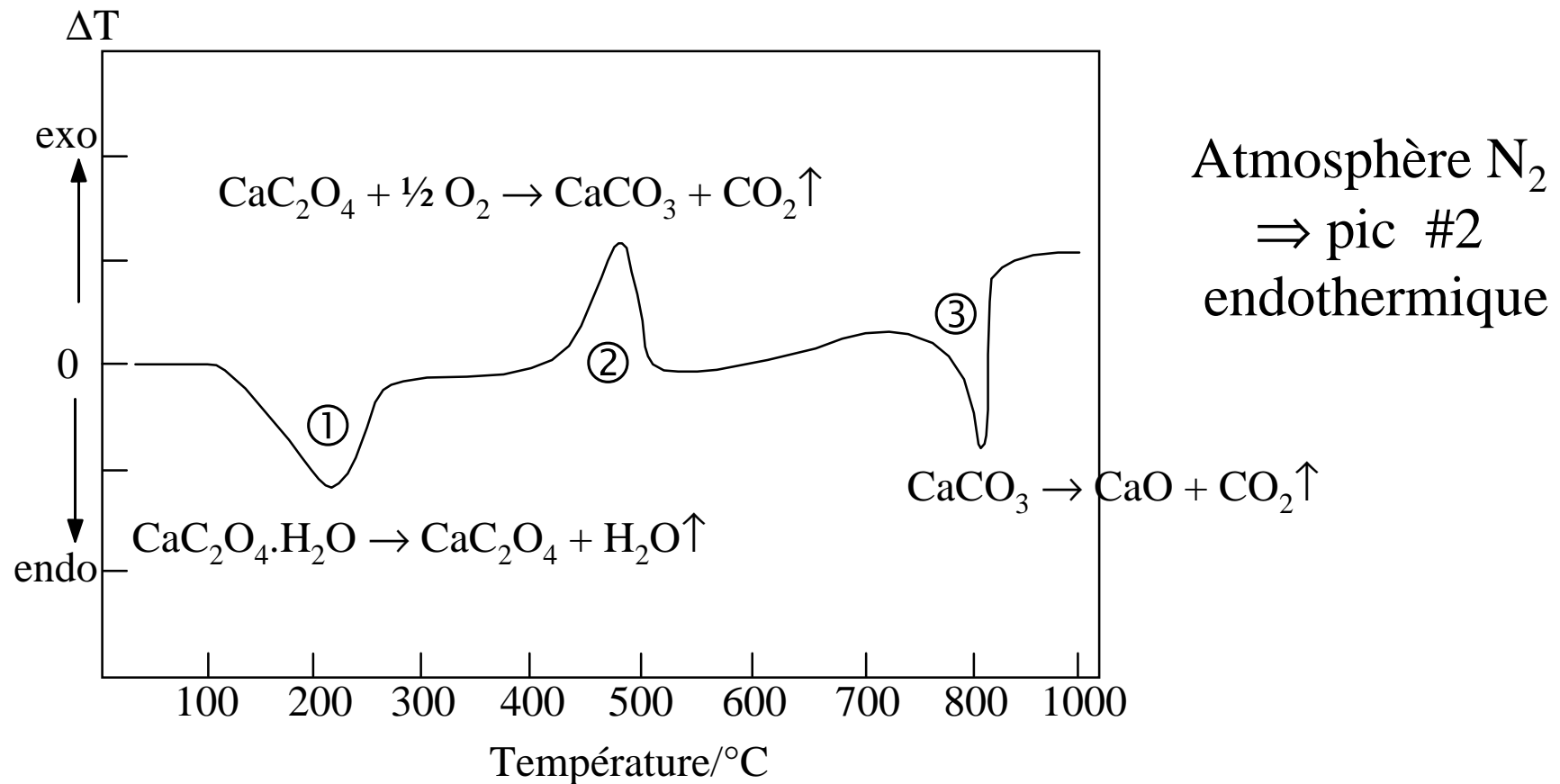
→ Même source de chaleur pour l'échantillon et la référence

$S = R \Leftrightarrow$ 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

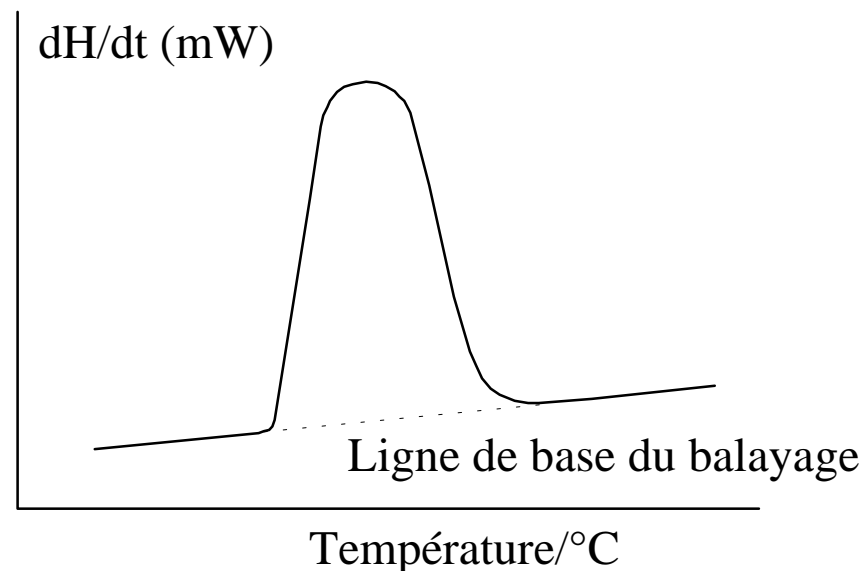
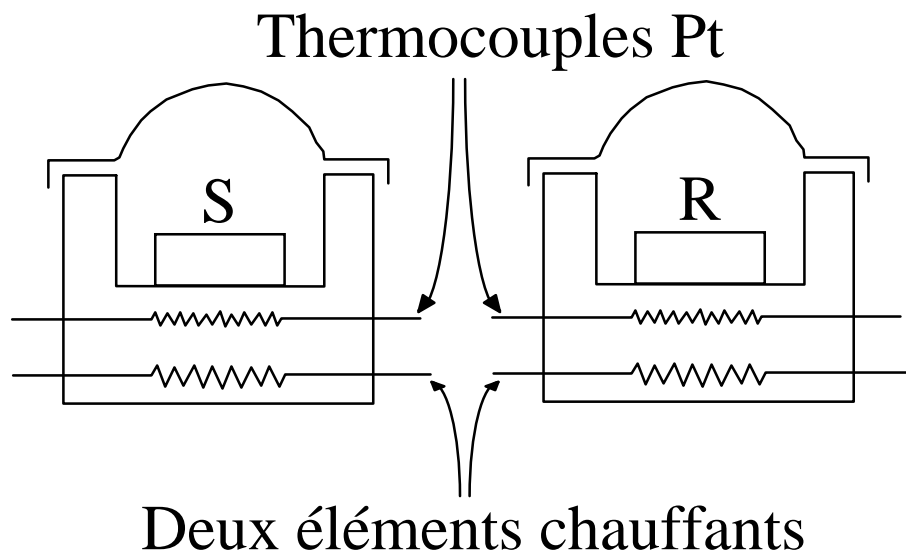
Aire du pic d'ATD
= $f(\Delta H, C_p, R)$

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

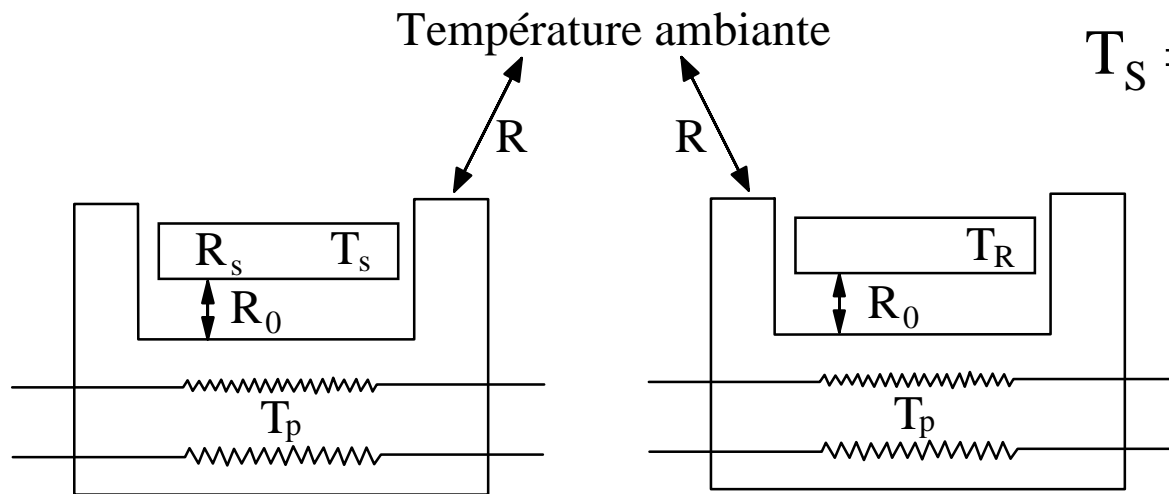
Brevet US 3263484 (Perkin-Elmer)

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



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 ($P < 30$ atm)

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

Étalonnage de l'appareil DSC

	Métal	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H^{\circ}_f(\text{J.g}^{-1})$
Métaux de grande pureté $m_c = 5-10 \text{ mg}$	In	156,4	28,45
	Sn	231,9	60 ± 1
	Pb	327,4	$22,8 \pm 0,6$
	Zn	419,5	111 ± 2
	Al	660,4	388 ± 5

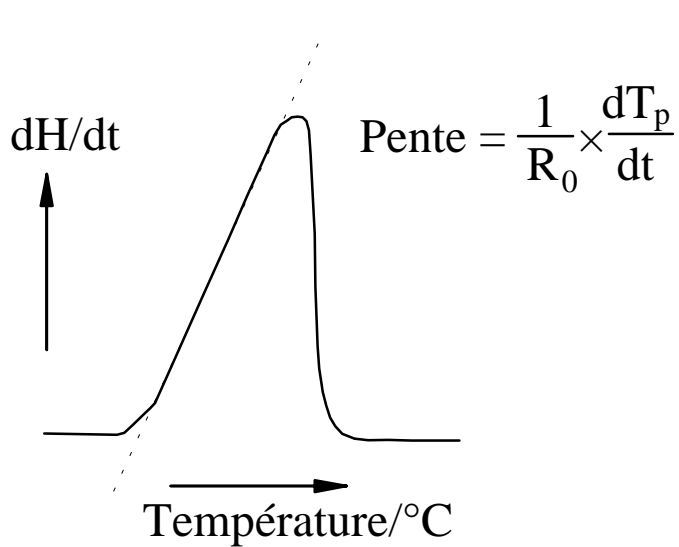
$A_c \equiv$ aire sur thermogramme de calibration $k(\text{J.Aire}^{-1}) = \frac{\Delta H_f \times m_c}{A_c}$

$A_s \equiv$ aire d'un pic sur thermogramme d'un échantillon
de masse m_s et de masse molaire M

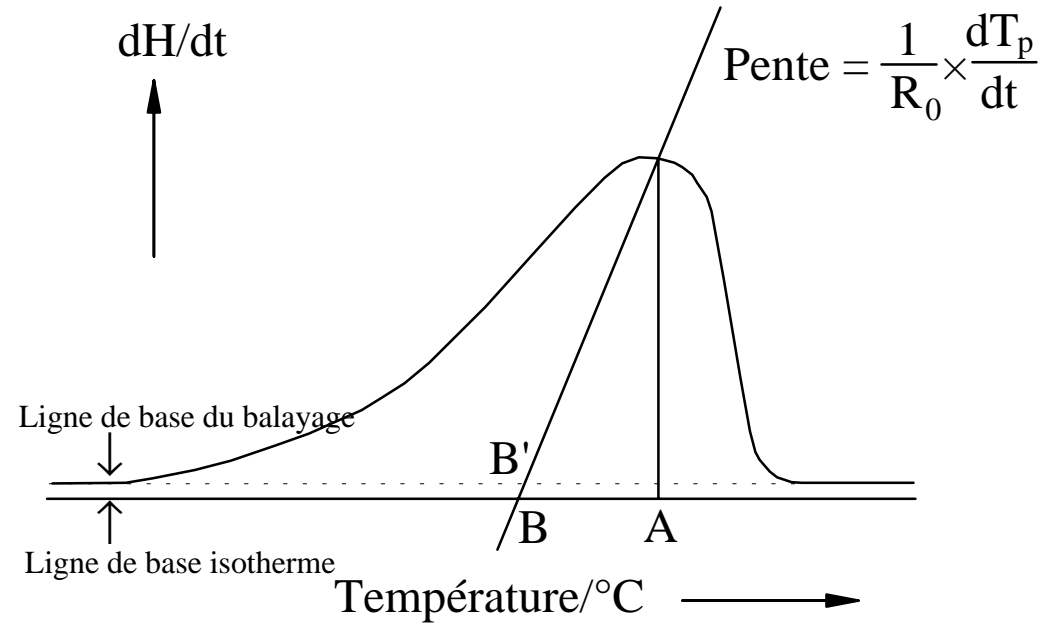
$$\Delta H_s = k \times \frac{M \times A_s}{m_s} (\text{kJ.mol}^{-1})$$

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

Correction de température pour $T_f \pm 0,1^\circ\text{C}$



fusion In 99,999%

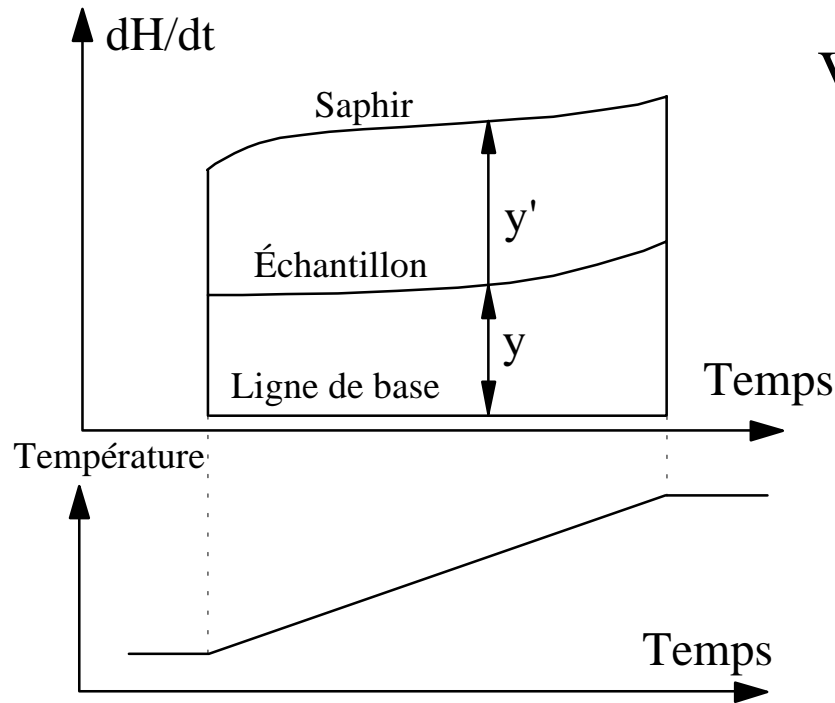


Fusion triphénylméthane 99,9%

$T_f \neq T_{\max}$ sur le thermogramme

$R_0 = f(\text{coupelle, forme échantillon, atmosphère})$

Mesure de capacités calorifiques par DSC ($\pm 0,3\%$)



Vitesse (flux de chaleur) $\propto C_p$

#1 Ligne de base isotherme

#2 Échantillon de masse m

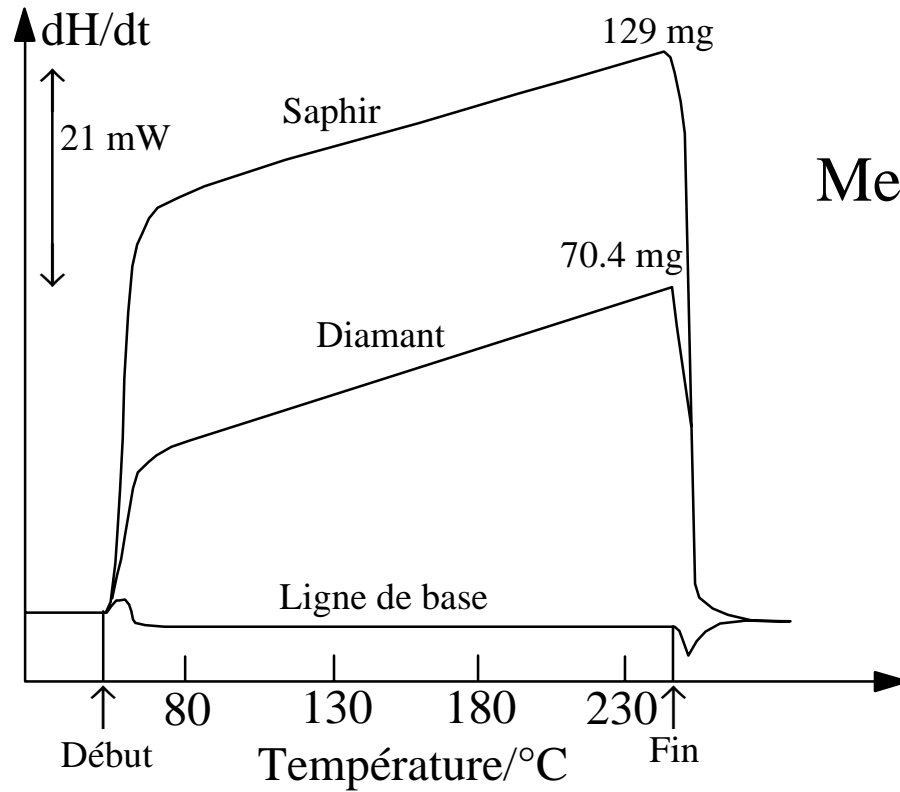
$$y = \frac{dH}{dt} = m \times C_p \times \frac{dT_p}{dt}$$

#3 Masse m' de saphir

$C'_p = f(T)$ bien connus

$$y' = \frac{dH}{dt} = m' \times C'_p \times \frac{dT_p}{dt} \Rightarrow C_p = \frac{y}{y'} \times \frac{m'}{m} \times C'_p$$

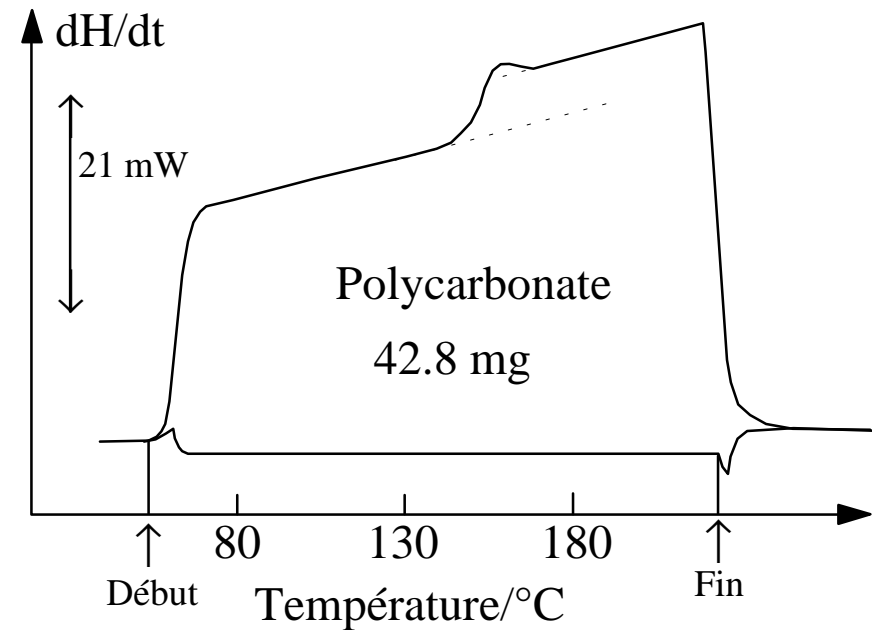
→ Faibles flux de chaleur \Rightarrow sensibilité élevée (4-20 mW)
 et dT_p/dt élevée (5-20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)



Mesure des C_p du diamant

Caractérisation d'une transition vitreuse

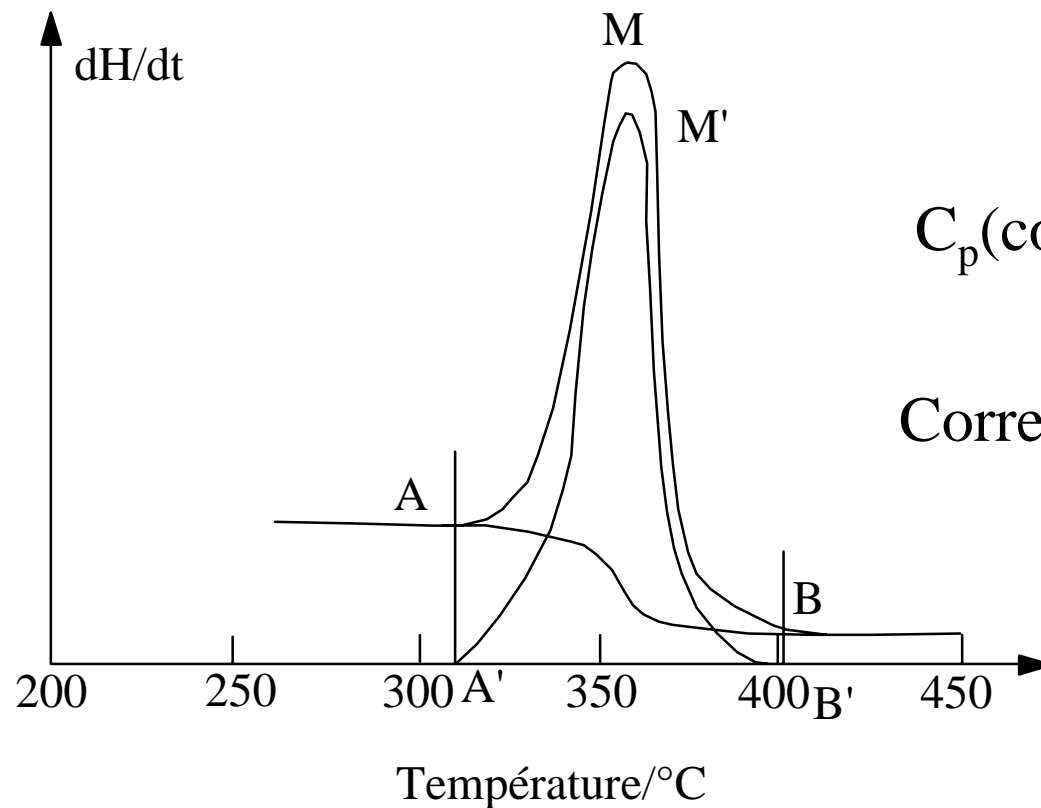
Mesure des points de Curie pour matériaux magnétiques



Correction de ligne de base pour les mesures enthalpiques

Transition avec ΔC_p faible \Rightarrow prolongement de la ligne de base $\Rightarrow \Delta H$

Transition avec fort ΔC_p ou vitesses de balayage élevées
 \Rightarrow corrections de ligne de base



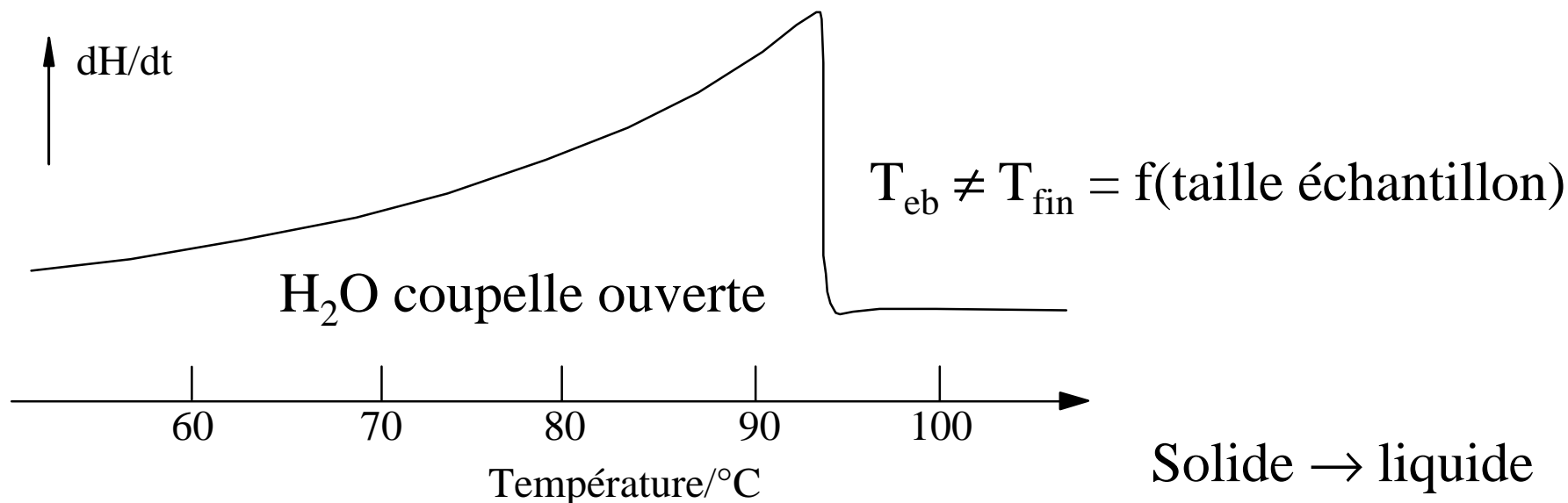
Pyrolyse du coton

$C_p(\text{coton}) \neq C_p(\text{résidu carboné})$

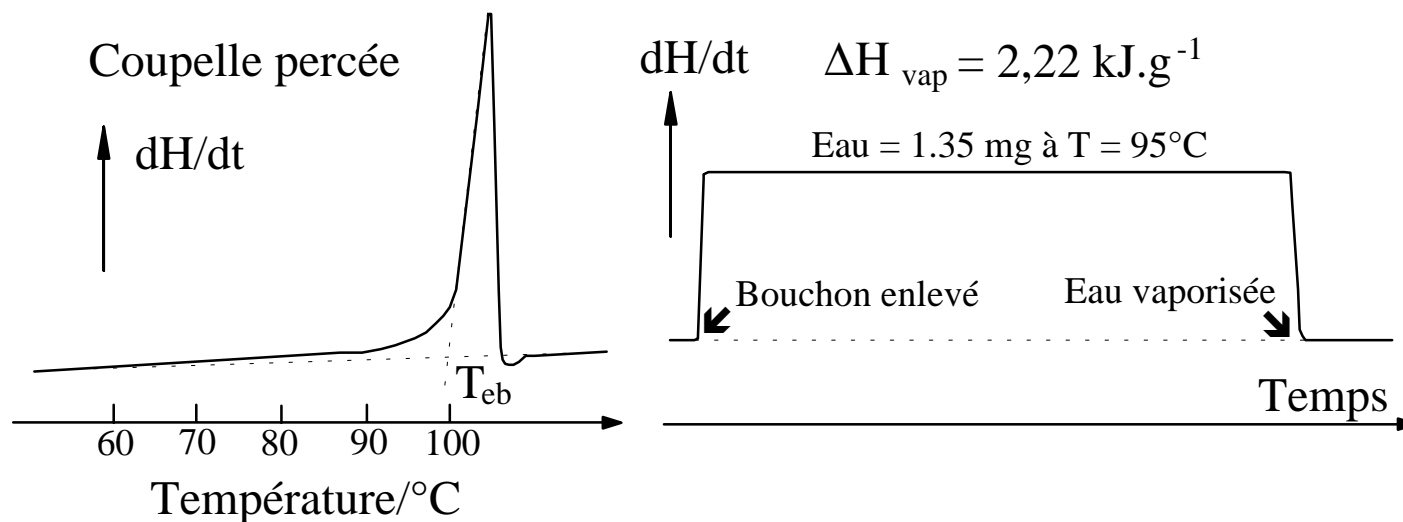
Correction assistée par ordinateur

Points d'ébullition, enthalpies de vaporisation et de sublimation

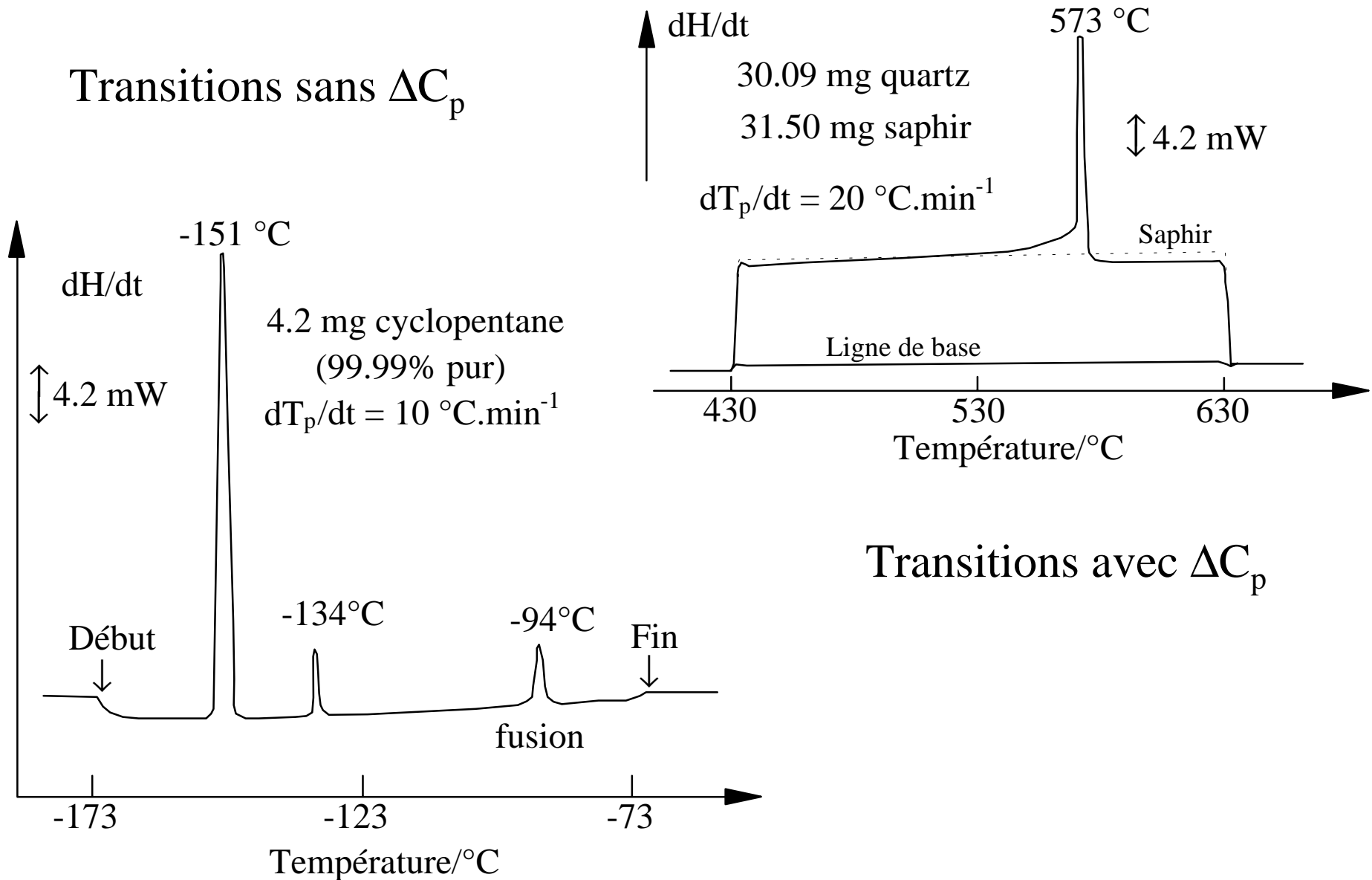
Liquide \rightarrow vapeur: $T = \text{cste} \Leftrightarrow P_{\text{vap}} = \text{cste}$



Solide \rightarrow liquide
indépendant de P



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

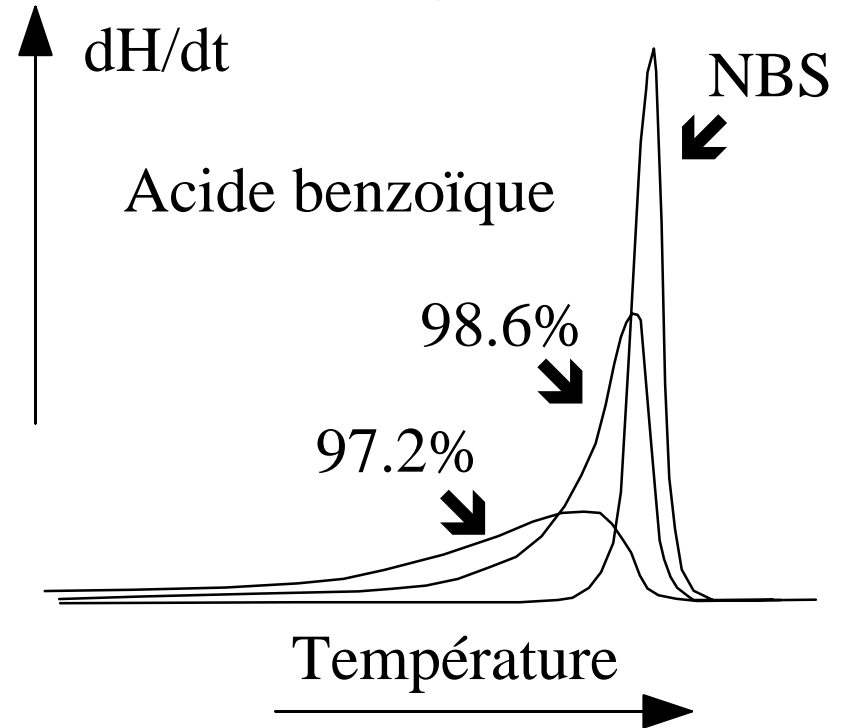


Détermination du taux d'impuretés dans un solide

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

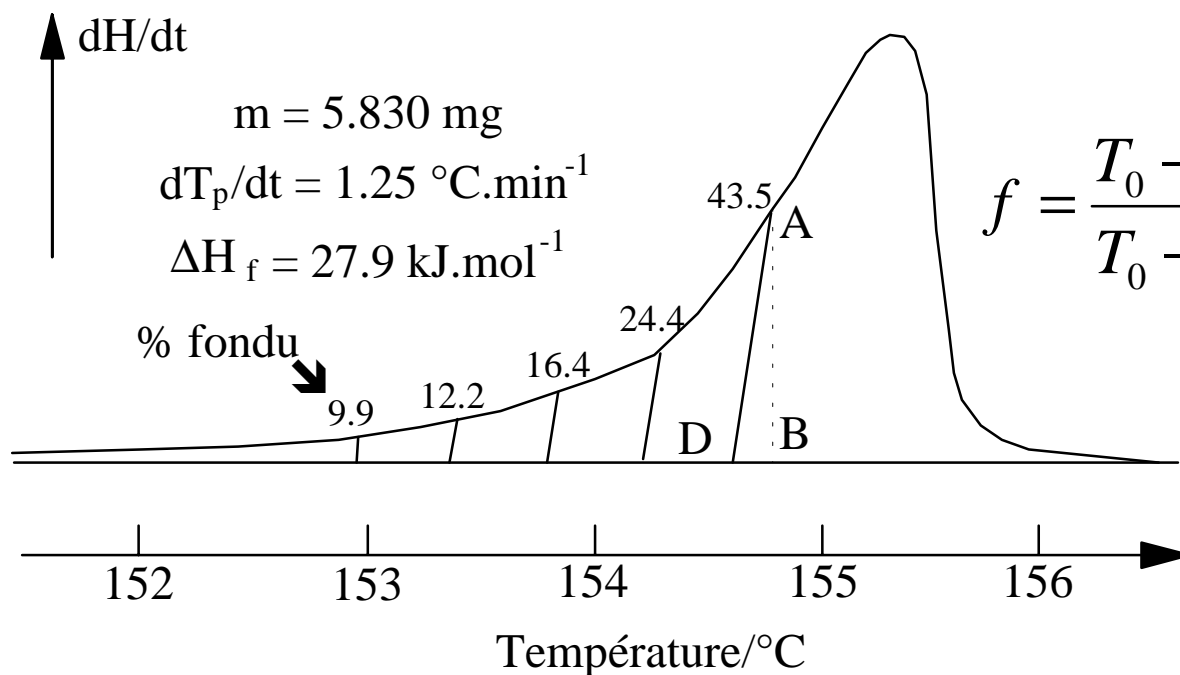
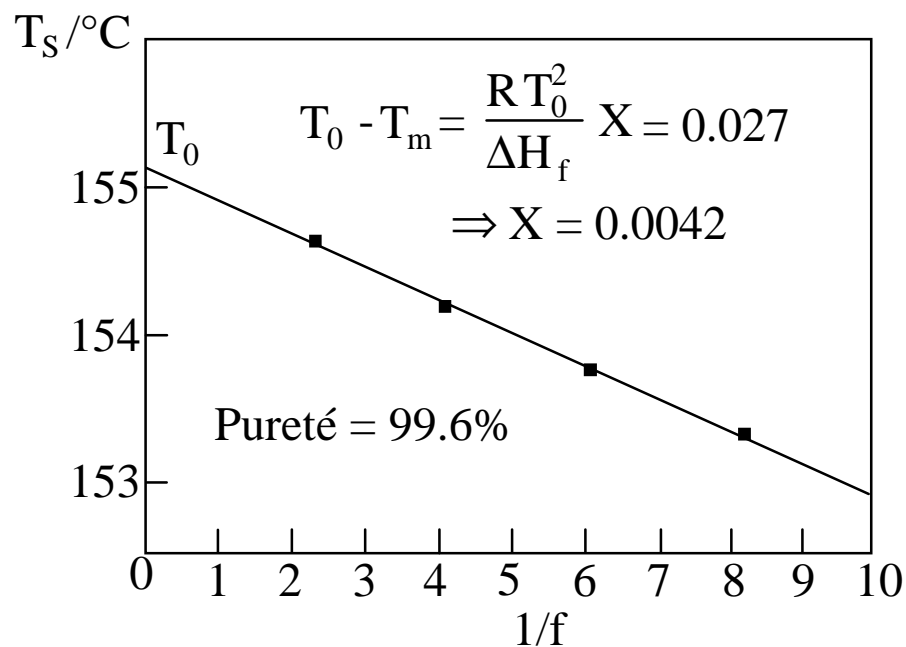
La pureté influe sur la hauteur et largeur du pic



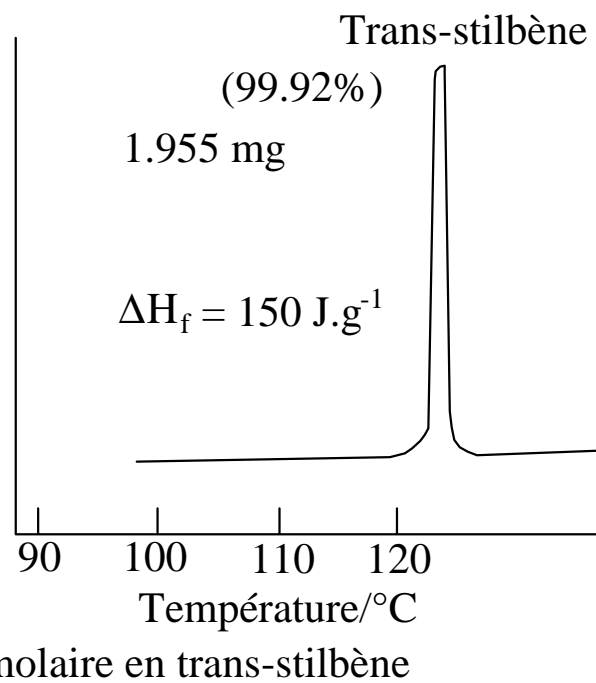
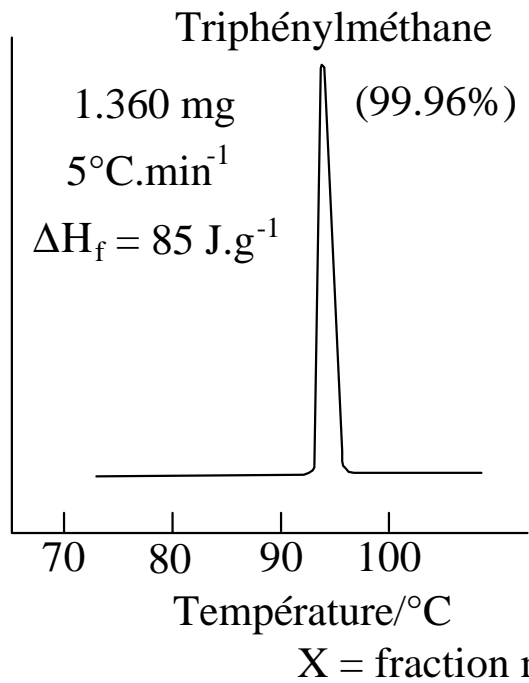
→ Vitesses de balayage lentes: $< 50^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$
et petits échantillons \Rightarrow équilibre de fusion

Pureté de la testostérone

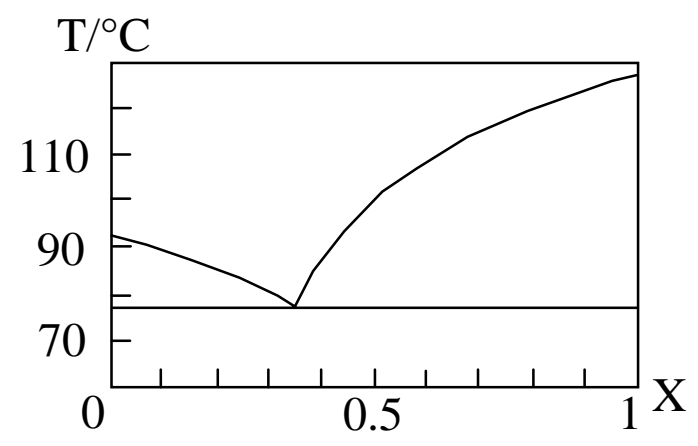
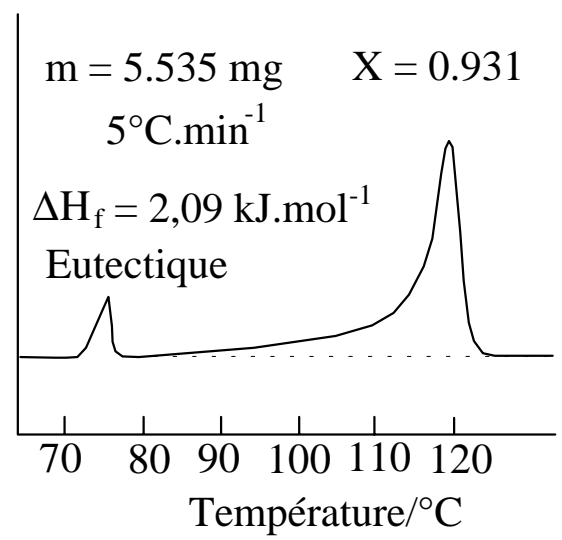
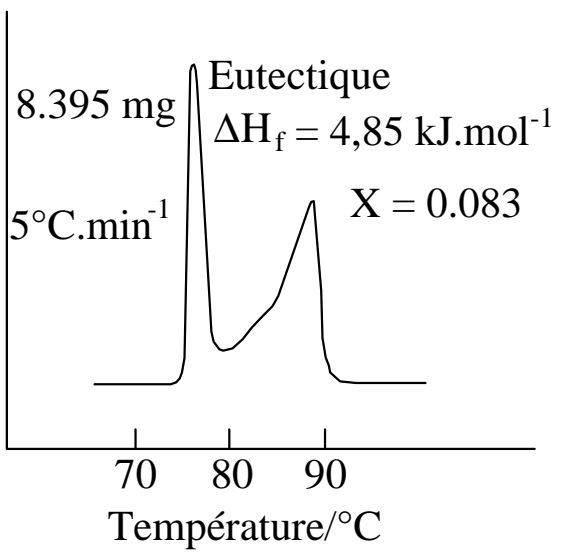
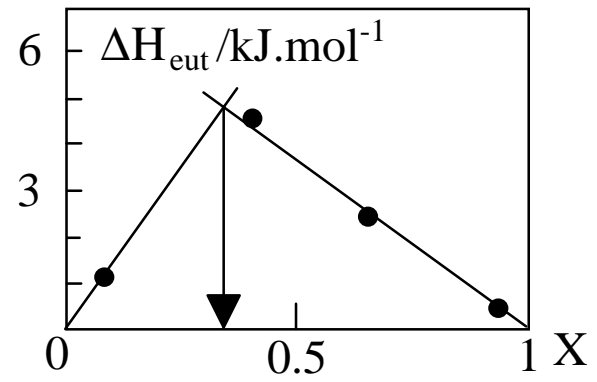
Fraction d'échantillon f
 fondu à $T = T_S$



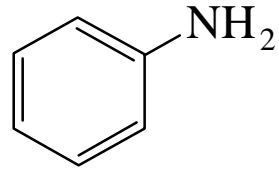
$$f = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_S} \Rightarrow T_S = T_0 - \frac{(T_0 - T_m)}{f}$$



Détermination des diagrammes de phase

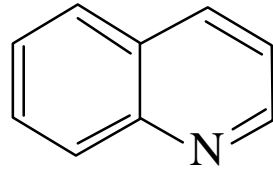


Mise en évidence des effets électroniques en chimie



Aniline

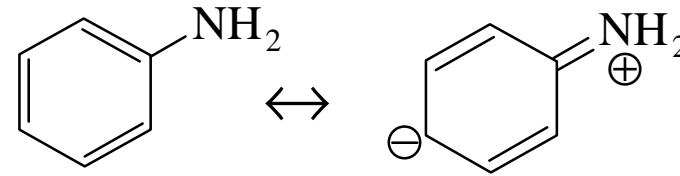
$pK_a = 4,58$



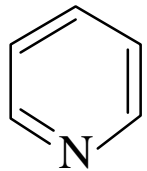
Quinoline

$pK_a = 4,85$

Conjugaison

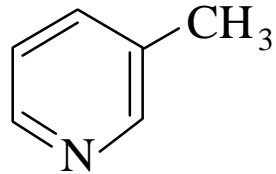


Hyperconjugaison
avec groupement Me



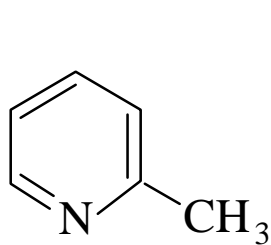
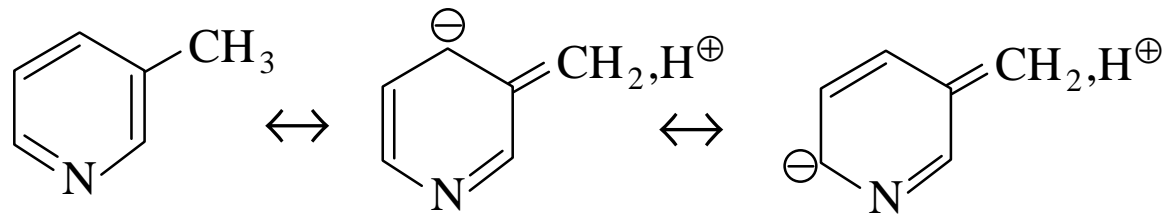
Pyridine

$pK_a = 5,22$



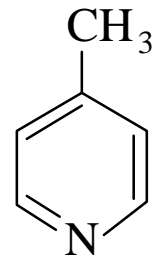
β -picoline

$pK_a = 5,63$



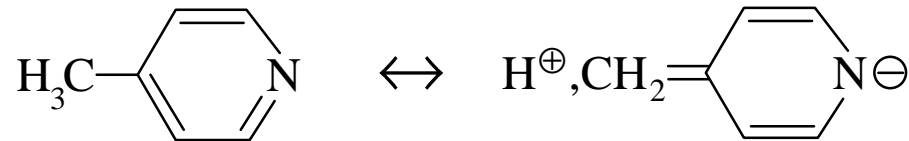
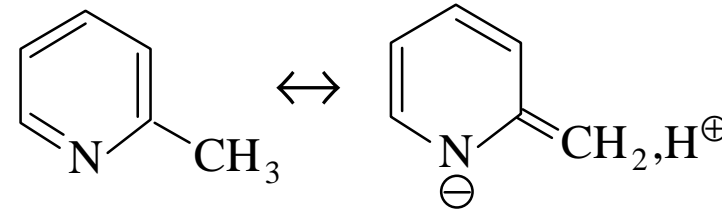
α -picoline

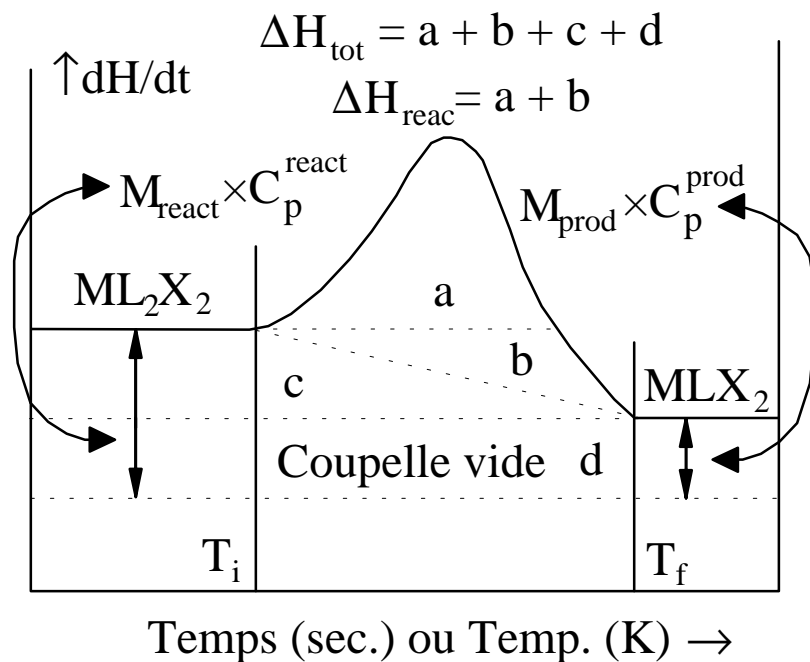
$pK_a = 5,96$



γ -picoline

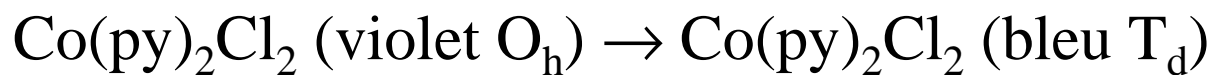
$pK_a = 5,98$





L	X = Cl	X = Br	X = I
Py	120 ± 2	114 ± 4	52 ± 1
α-Pic	110 ± 2	89 ± 4	51 ± 1
β-Pic	92 ± 3	71 ± 1	-
γ-Pic	130 ± 3	100 ± 4	46 ± 2
Quin	127 ± 1	129,3 ± 0,2	-
An	149 ± 2	-	-

Enthalpies de réaction (kJ.mol⁻¹)



$$T = 400\text{K} \Rightarrow \Delta H = 13 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta H_{DSC}: \beta\text{-Pic} < \alpha\text{-Pic} < \text{Py} < \text{Quin} < \gamma\text{-Pic} < \text{An}$ et $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$

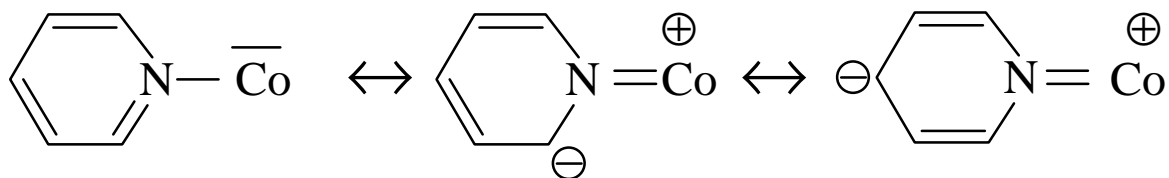
→ Ordre de basicité: $\text{An} < \text{Quin} < \text{Py} < \beta\text{-Pic} < \alpha\text{-Pic} < \gamma\text{-Pic}$

→ Fréquences de vibration IR:

$\nu(\text{Co-N})$ $\alpha\text{-Pic} < \beta\text{-Pic} < \text{py} < \gamma\text{-Pic}$
 cm^{-1} 233 240 243 244

Quin > Py car
 délocalisation π
 plus importante

→ Rétrodonation $\pi(\text{Co} \rightarrow \text{L})$:

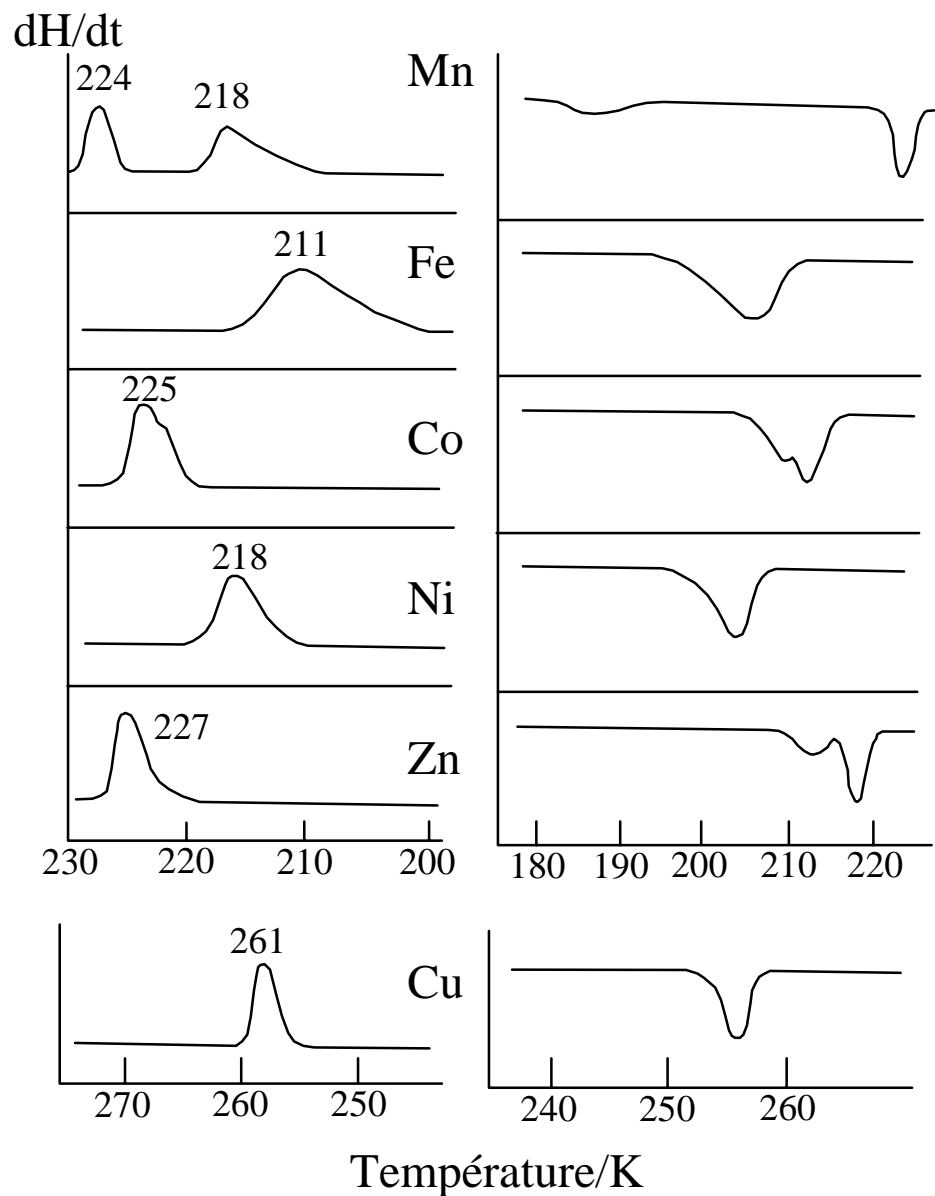


Compétition en 2,4,6
 entre $\pi(\text{Co} \rightarrow \text{L})$ et
 hyperconjugaison Me
 pour $\beta\text{-Pic}$

→ Gêne stérique Me $\Leftrightarrow \alpha\text{-Pic} < \text{Py} < \gamma\text{-Pic}$

L	Mn	Fe	Co	Ni
Py ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	119	128	120	136
An ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	126	117	149	135

Complexes $(Et_4N)_2MCl_4$



Ions $[MCl_4]^{2-}$ et $[NR_4]^+$
 $dT_p/dt = 4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

Métal	ΔH_{tr}	ΔS	Symétrie
Mn	8	36	T_d
Fe	7	34	T_d
Co	9	41	T_d
Ni	7	34	D_{2d}
Cu	2	10	D_{4h}
Zn	9	39	T_d

$\Delta H_{tr}/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S/ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Mesure des enthalpies de formation

→ Oxyde Au_2O_3 : DSC $dT_p/dt = 16 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous N_2



$$T_i = 402 \text{ K}$$

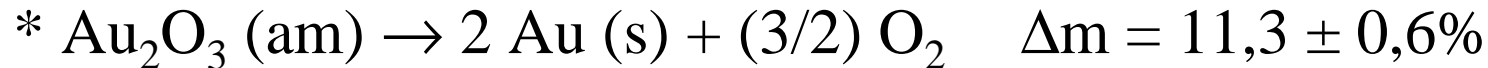
$$T_{\text{max}} = 449 \text{ K}$$

$$T_f = 471 \text{ K}$$

$$\Delta H_1(T_{\text{max}}) = -8,7 \pm 1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle = 112,5 \pm 1,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (320-340K)}$$

$$\Rightarrow \Delta H_1(298) = -8,7 \pm 1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$T_i = 581 \text{ K}$$

$$T_{\text{max}} = 633 \text{ K}$$

$$T_f = 657 \text{ K}$$

$$\Delta H_2(T_{\text{max}}) = 15,8 \pm 1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H_2(298) = 21,7 \pm 1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

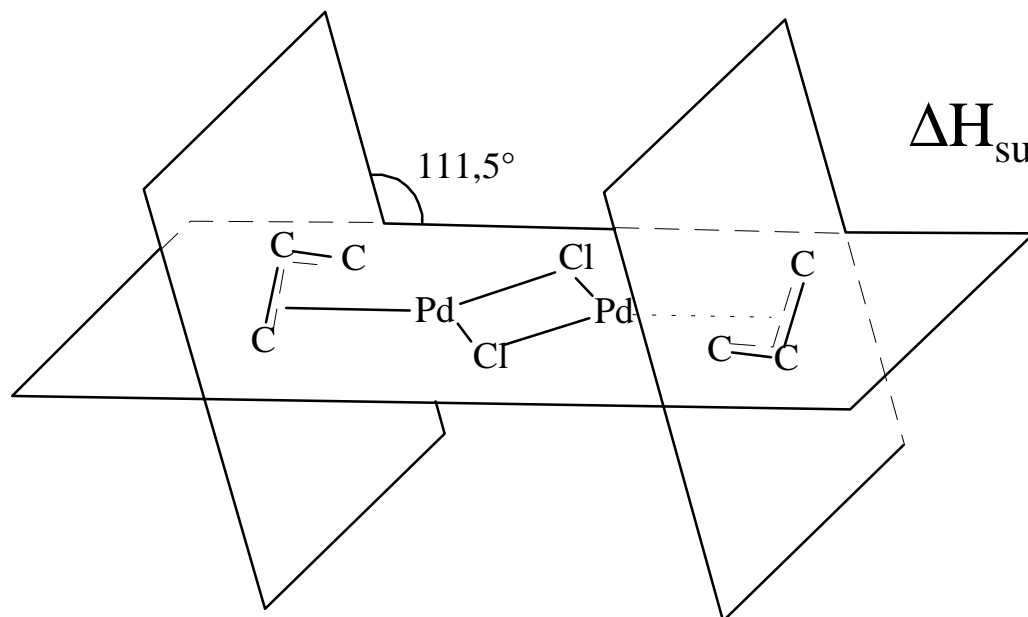


$$\Delta_f H^\circ(\text{Au}_2\text{O}_3, \text{s}) = -13,0 \pm 2,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Au}_2\text{O}_3, \text{s}) = 75,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow S^\circ = 105 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Énergie de liaison dans le complexe $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ (CAP2)



$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{CAP2}) = 125,5 \pm 2,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\text{PdCl}_2(\text{c}) \equiv$ Chaînes de PdCl_4
avec ponts di- μ_2 -Cl liées par
forces de Van der Waals



$$\Delta H_2 = 2\bar{D}(\text{Pd} - \text{allyl}) + 4\bar{D}(\text{Pd} - \text{Cl})$$

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{CAP2}) = \Delta_f H^\circ(\text{CAP2}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CAP2}, \text{c})$$

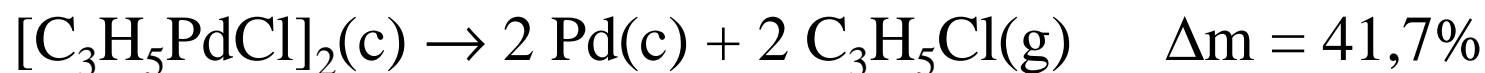


$$\Delta H_4 = \Delta_f H^\circ(\text{Pd}, \text{g}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{Cl}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{PdCl}_2, \text{c})$$

$$= 378,2 + 2 \times 121,7 - (-171,5)$$

$$\Rightarrow \Delta H_4 \sim 4 \langle D(\text{Pd}-\text{Cl}) \rangle = 793,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Mesures DSC à $dT_p/dt = 16 \text{ K.min}^{-1}$



$$T_i = 434 \text{ K}$$

$$T_{\max} = 452 \text{ K}$$

$$T_f = 470 \text{ K}$$

$$\Delta H_1(T_{\max}) = 100,8 \pm 1,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C_p(298 \rightarrow 452\text{K}) = 219,7 \rightarrow 368,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H_1(298) = 105,0 \pm 1,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_1 = 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CAP2}, \text{c})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}, \text{g}) = -1,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CAP2}, \text{c}) = -107,6 \pm 1,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{CAP2}, \text{g}) = 18 \pm 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



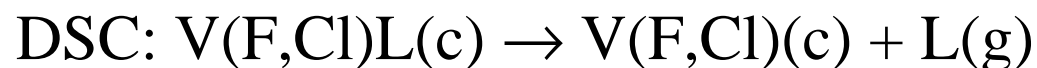
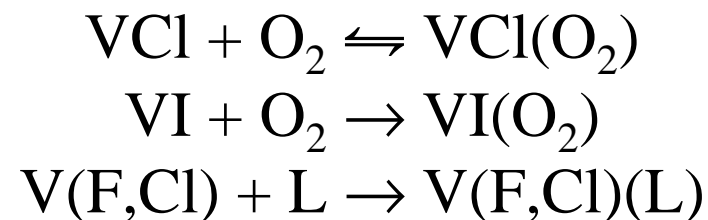
$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_5, \text{g}) \sim 142 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow$$

$$\Delta H_2 = 2 \times [378,2 + 121,7 + 142] - 18 = 1266 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\bar{D}(\text{Pd} - \text{allyl}) = \frac{1266 - 793,1}{2} = 237 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{Calorimétrie: } (\sigma\text{-Pt-Ph}) = 251 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Complexe de Vaska $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{X}$ (VX)

X	L	$\Delta\text{H}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	T/K	$\Delta\text{m}(\%)$
F	C_4F_6	$99,2 \pm 0,3$	480	$17,5 \pm 0,1$
Cl	C_4F_6	$95,7 \pm 1,7$	430	$18,1 \pm 0,7$
F	C_2F_4	$79,4 \pm 1,9$	480	$11,8 \pm 0,2$
Cl	C_2F_4	$67,2 \pm 1,9$	460	$10,9 \pm 0,6$
Cl	SO_2	40 ± 1	457	7,9
Cl	O_2	-92 ± 4	414	3,9



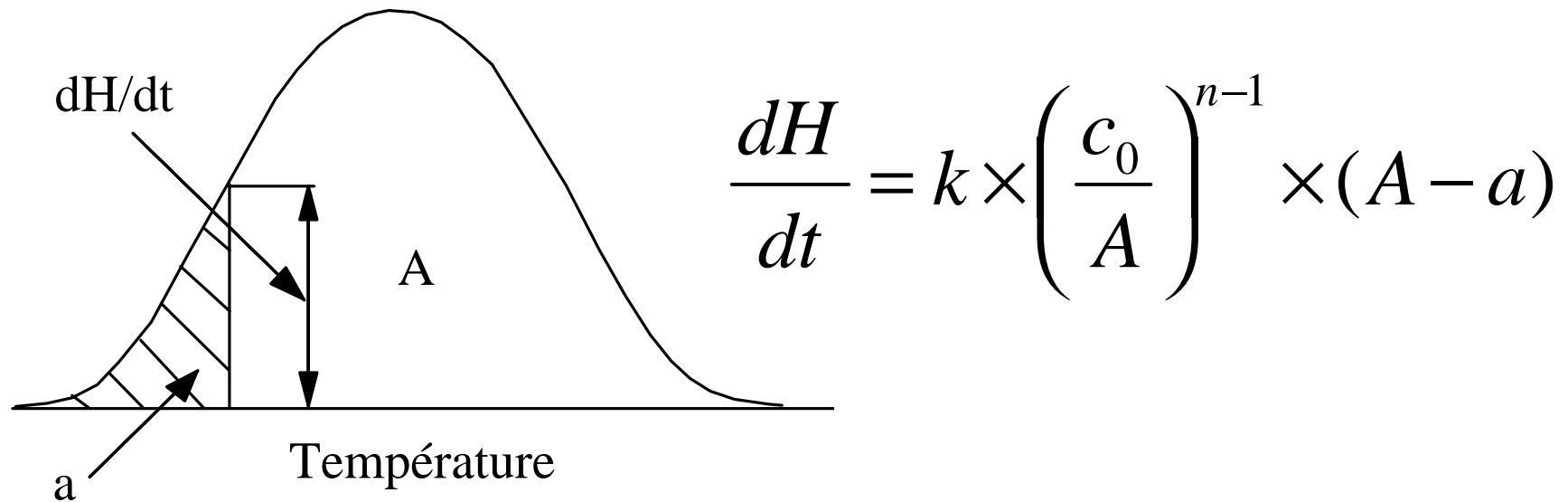
$$\begin{aligned} D_{\text{O-O}} &\sim 142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } D_{\text{O=O}} = 494 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta\text{H} &\sim 2 \times D_{\text{Ir-O}} + (D_{\text{O-O}} - D_{\text{O=O}}) \Rightarrow D_{\text{Ir-O}} \sim 130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Enthalpies de solution dans C_6H_6 :

$$\text{O}_2 = +3,16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \text{VCl} = +2,17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



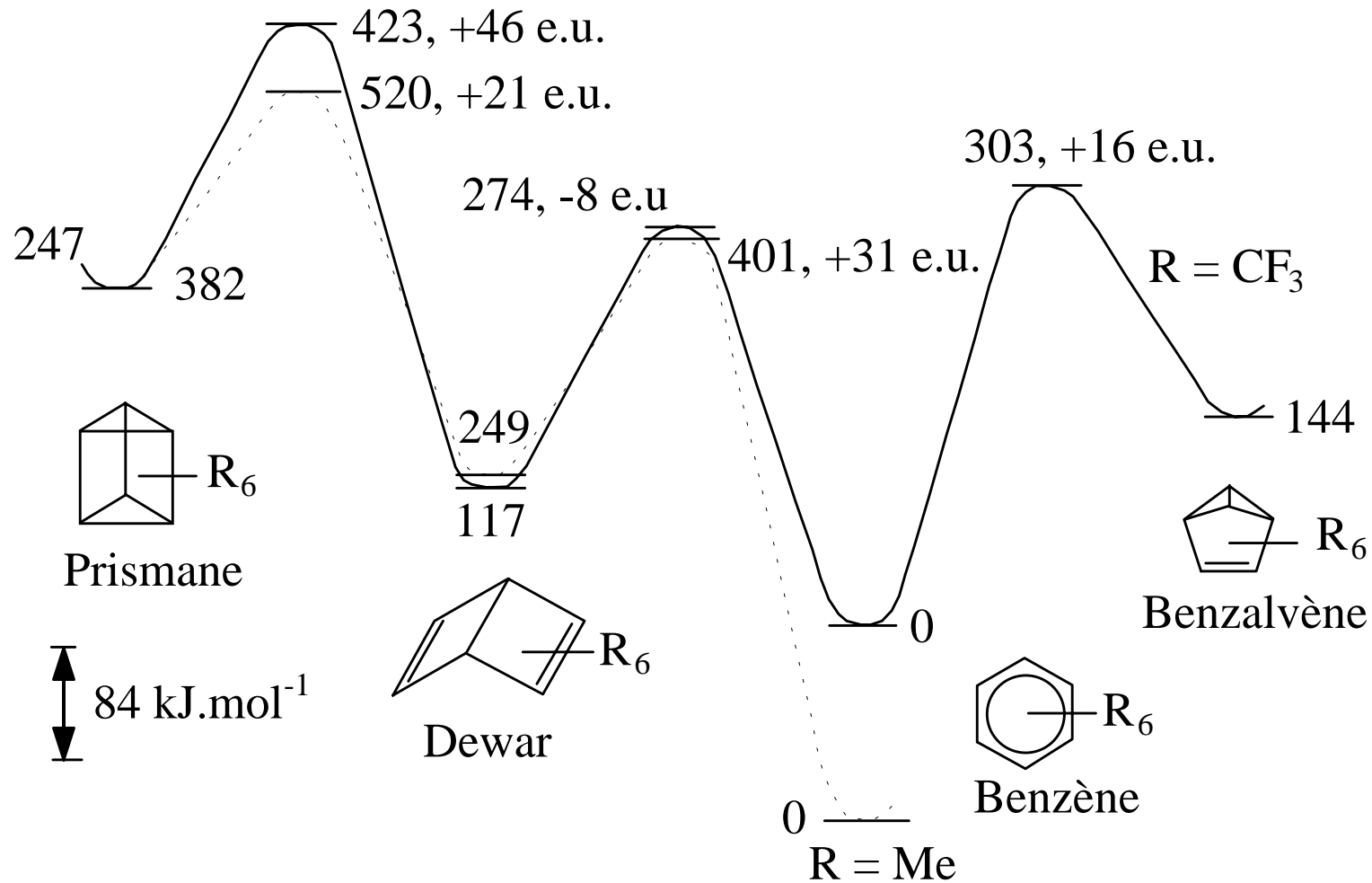
Mesures cinétiques et thermodynamiques



$A \equiv$ Aire totale sous le pic $\propto \Delta H$

Détermination des énergies et des entropies de transition

Isomères du benzène: $(CR)_6$ R = H, Me, CF_3



$C(C_2F_6)_6$: Dewar plus stable que benzène \Rightarrow
 Stabilisation des cycles contraints par les groupements perfluoroalkyls