

# Chapitre II :

## ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) (differential thermal analysis (DTA))

L'ATD a été imaginée par  
Roberts-Austen en 1899

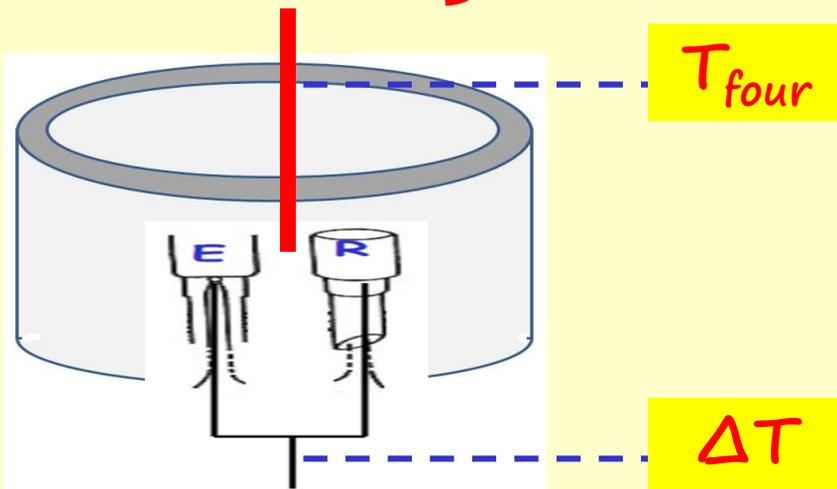
### Son principe consiste

\* à chauffer dans une **four** :  $T^{\circ}\text{C}$  programmée  
et atmosphère contrôlée

\* un **échantillon actif E**

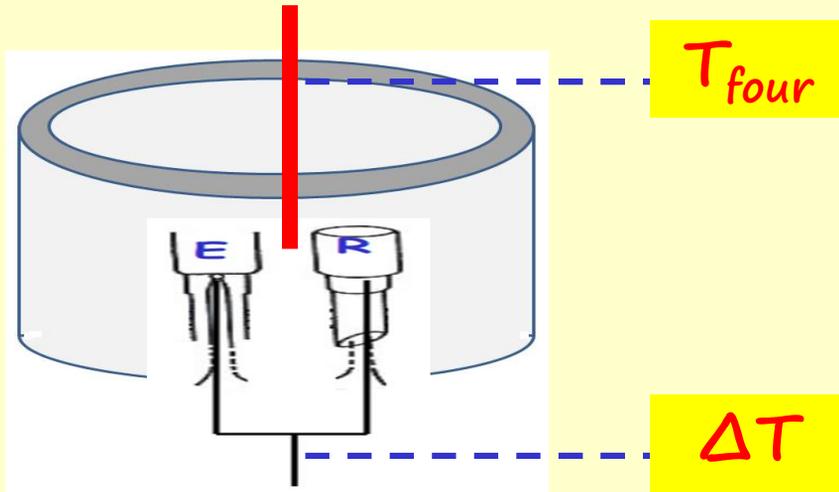
\* et un **échantillon témoin R**  
(inerte thermiquement  
et chimiquement),  
Alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (en général)

disposés  
symétriquement  
dans le four



Et on mesure :

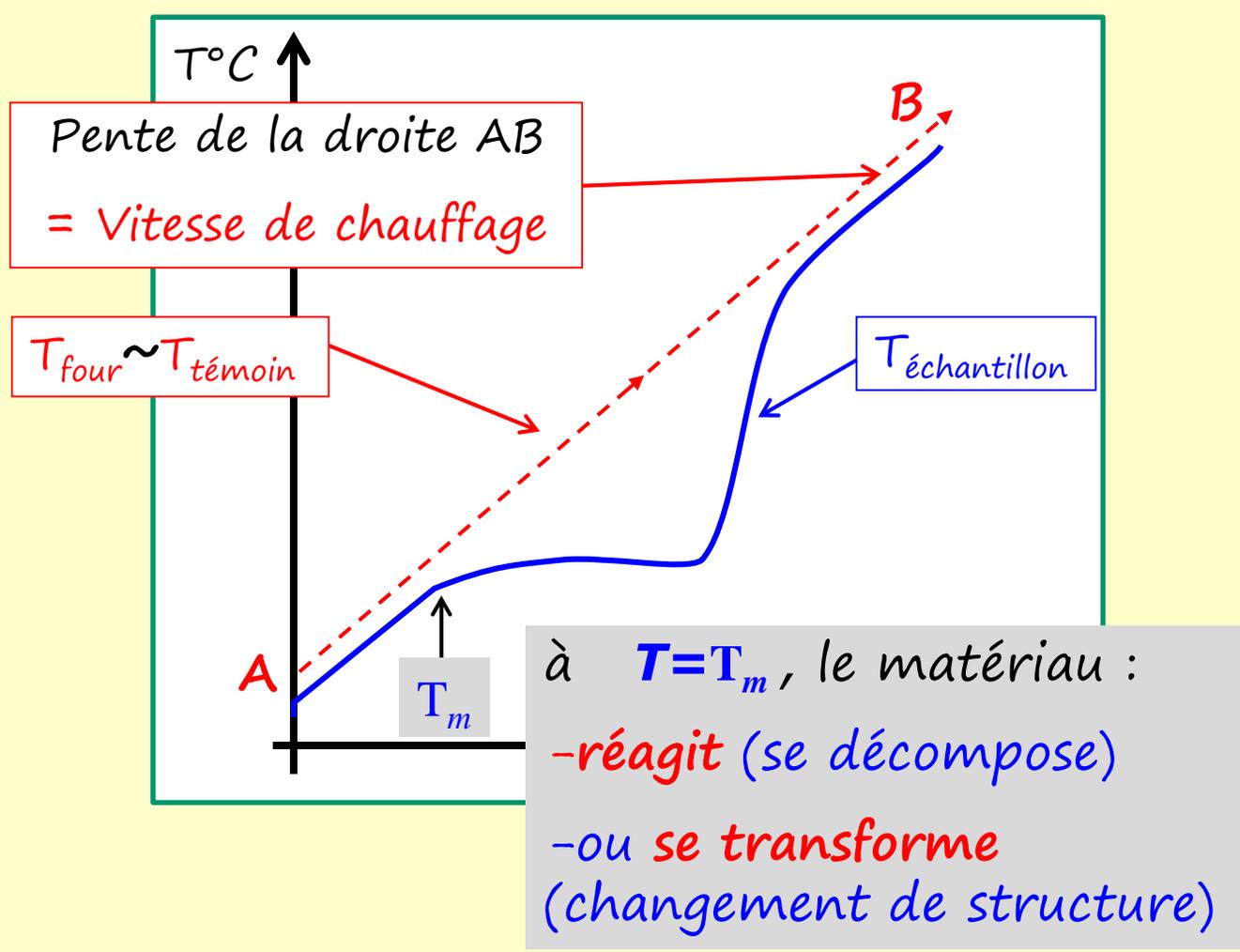
$$(\Delta T) = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{témoin}} = f(T_{\text{four}})$$



$T_{four}$

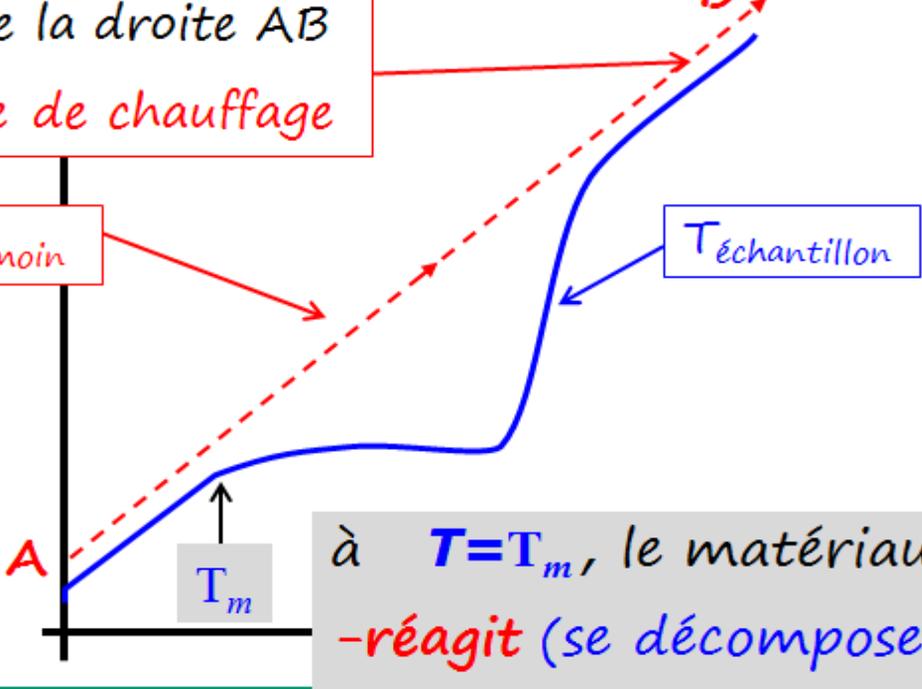
$\Delta T$

Et on mesure :  
 $(\Delta T) = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{témoin}} = f(T_{four})$



Pente de la droite AB  
= Vitesse de chauffage

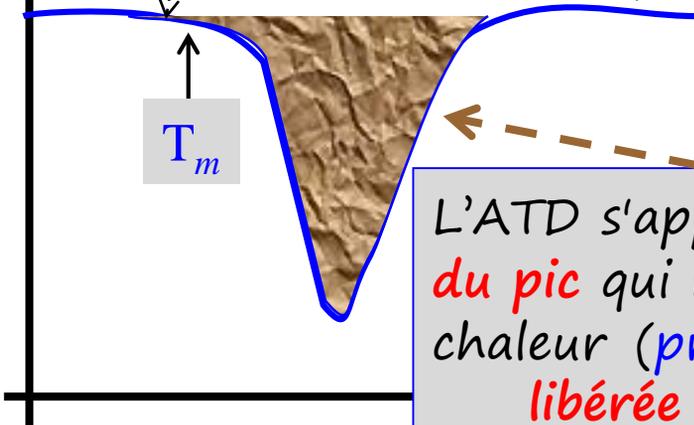
$T_{\text{four}} \sim T_{\text{témoin}}$



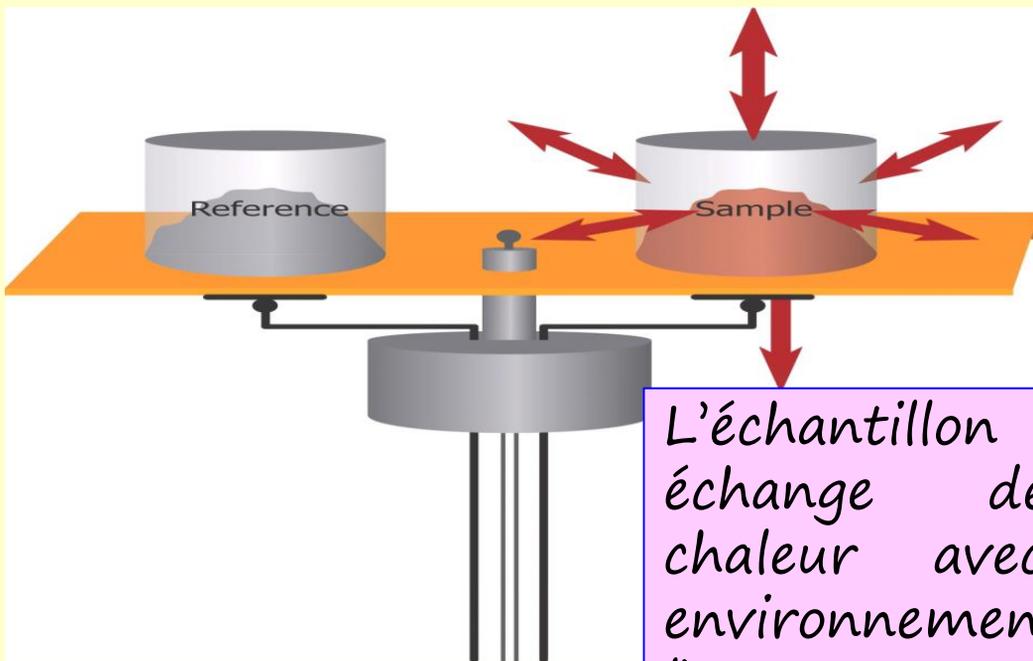
à  $T = T_m$ , le matériau :  
- réagit (se décompose)  
- ou se transforme (changement de structure)

$\Delta T$

En l'absence de toute transformation ou réaction,  $T_{\text{échantillon}}$  varie à la même vitesse que celle de la référence :  $\Delta T = 0$ ,  
→ le signal restera nul. (ligne de base)

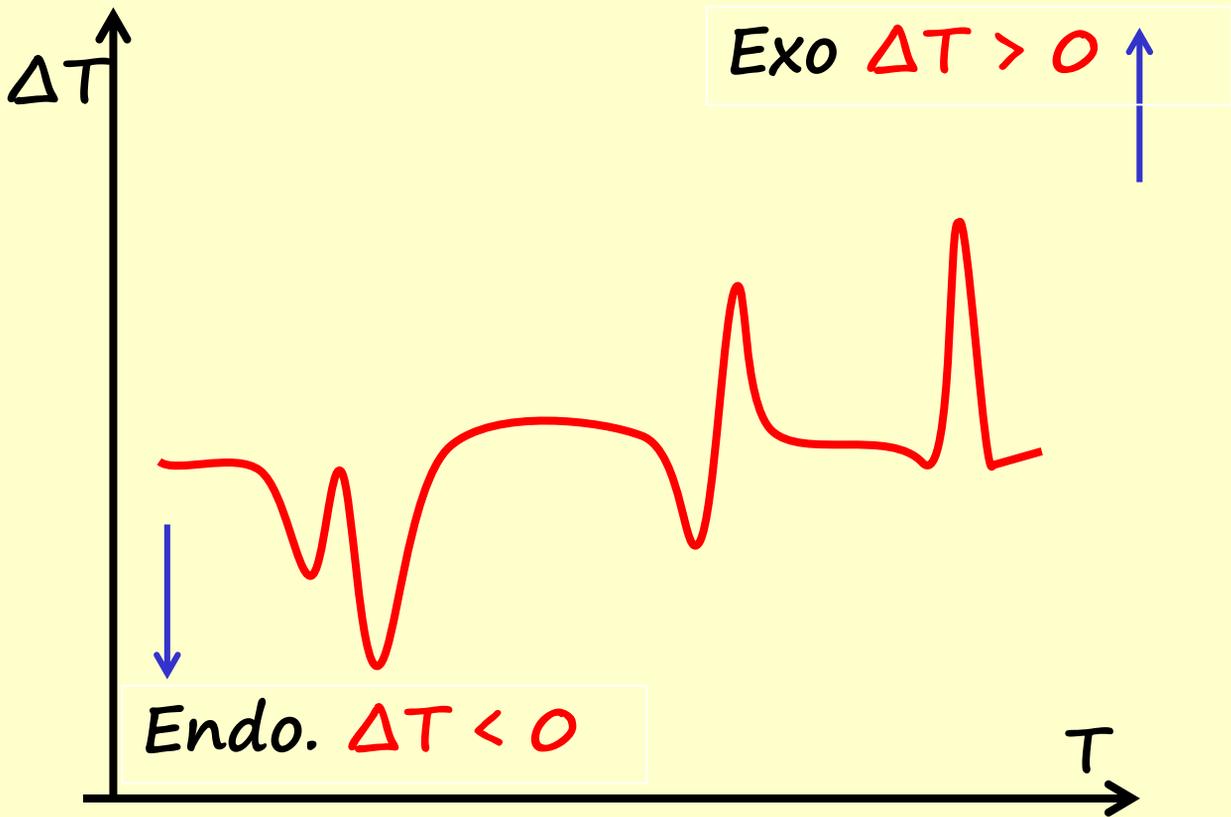


L'ATD s'appuie sur la surface  $S$  du pic qui nous renseigne sur la chaleur (proportionnelle à  $S$ ) libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations du matériau

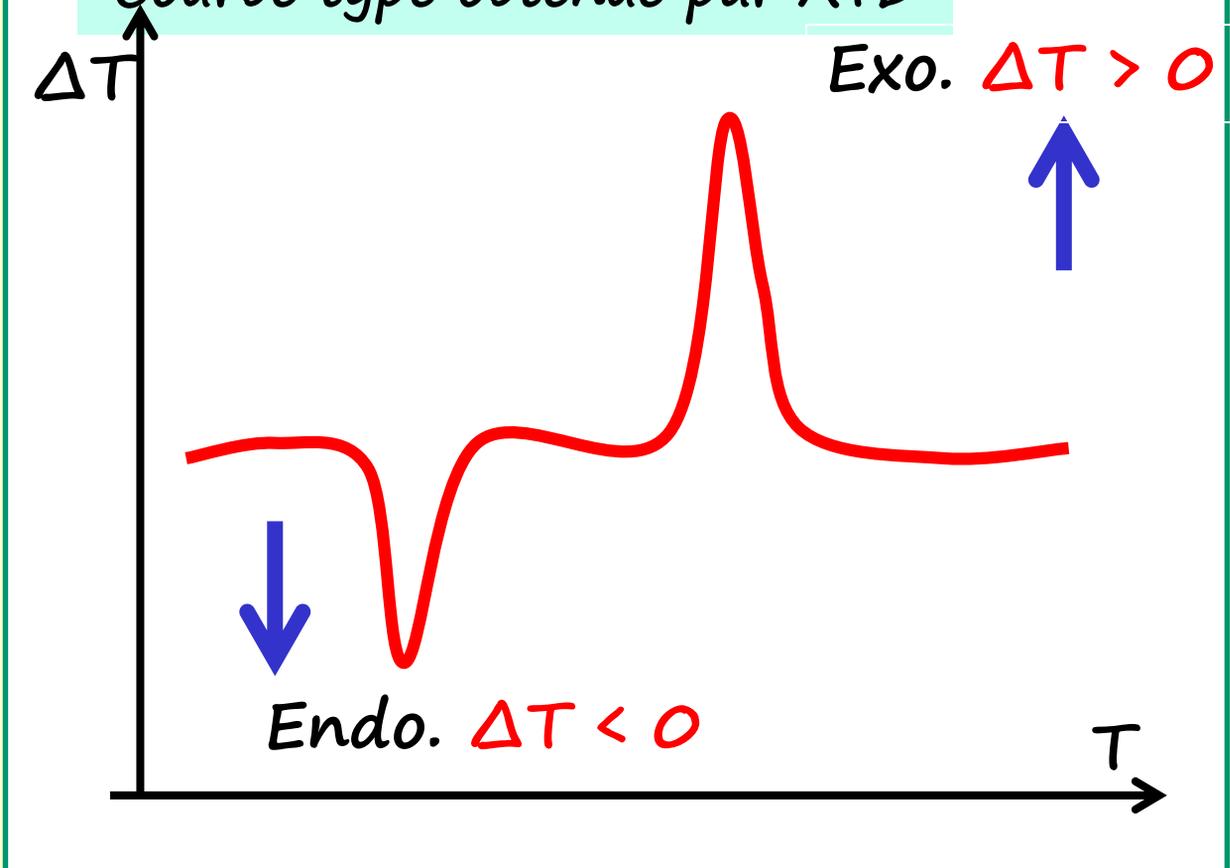


L'échantillon échange de la chaleur avec son environnement que l'on peut quantifier

Courbe type obtenue par ATD



## Courbe type obtenue par ATD



On distingue 5 principales classes de transformations impliquant des changements énergétiques et apparaissant sur les courbes d'ATD :

- décompositions (généralement endo),

- réactions avec un gaz actif (endo. ou exo.)  
suivant le cas d'une oxydation  
ou d'une réduction,

- réactions à l'état solide,

- Polymorphisme / Allotropisme,

- fusion / solidification

- transition vitreuse, ...etc

Les courbes **ATD** sont influencées par les mêmes facteurs qui influencent les courbes **ATG** :

- Atmosphère (gaz et débit),

- Vitesse de chauffage

- Aspect de l'échantillon (massif ou pulvérulent)

-.....etc

Pour comparer des courbes **ATD**, Il est conseillé de se placer dans les mêmes conditions expérimentales :

- matériau du creuset (nacelle),

- vitesse de montée en température,

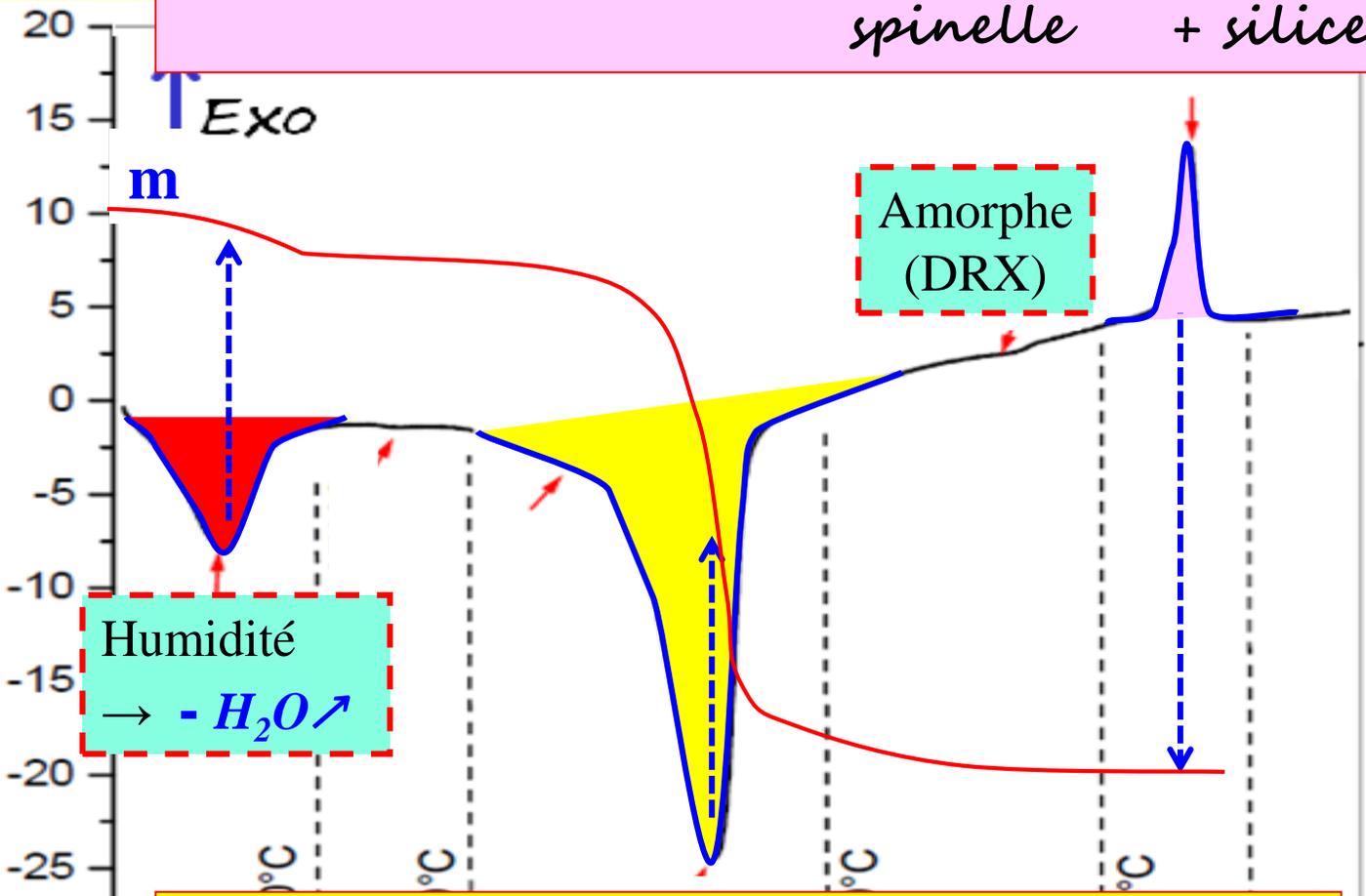
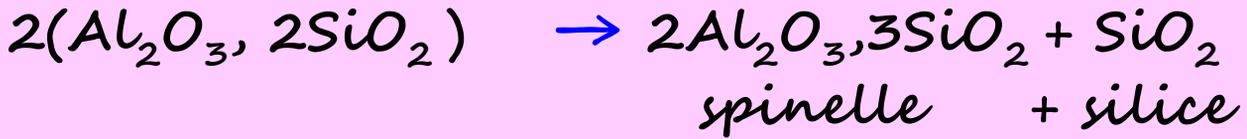
- débit et nature gazeux

- masse de l'échantillon, granulométrie, ...etc

Les essais d'**ATD** sont très souvent pratiqués simultanément avec l'**ATG**

ATD de la kaolinite  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$   
 ou  $Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O$

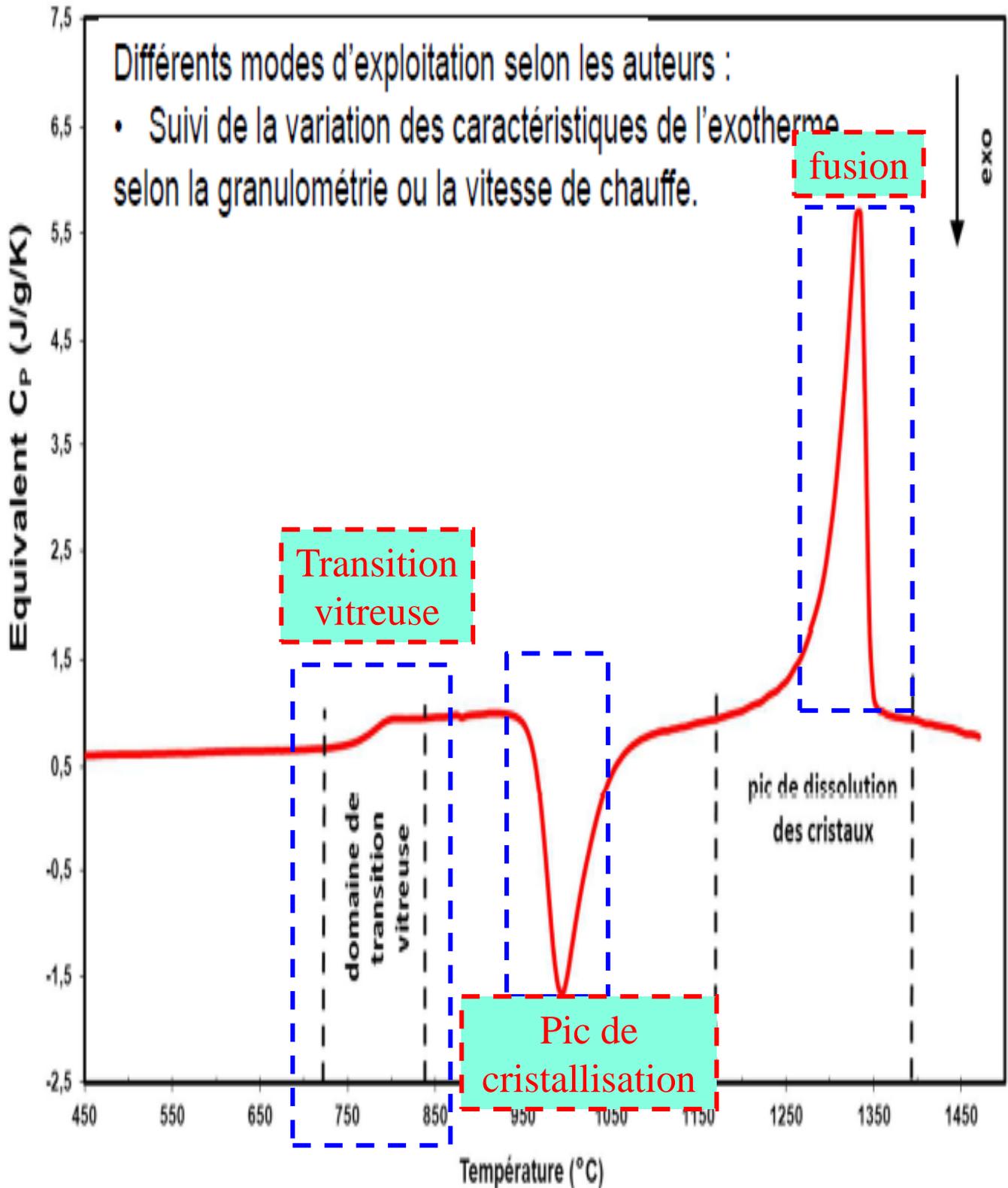
Exothermique (sans perte de masse)



Endothermique

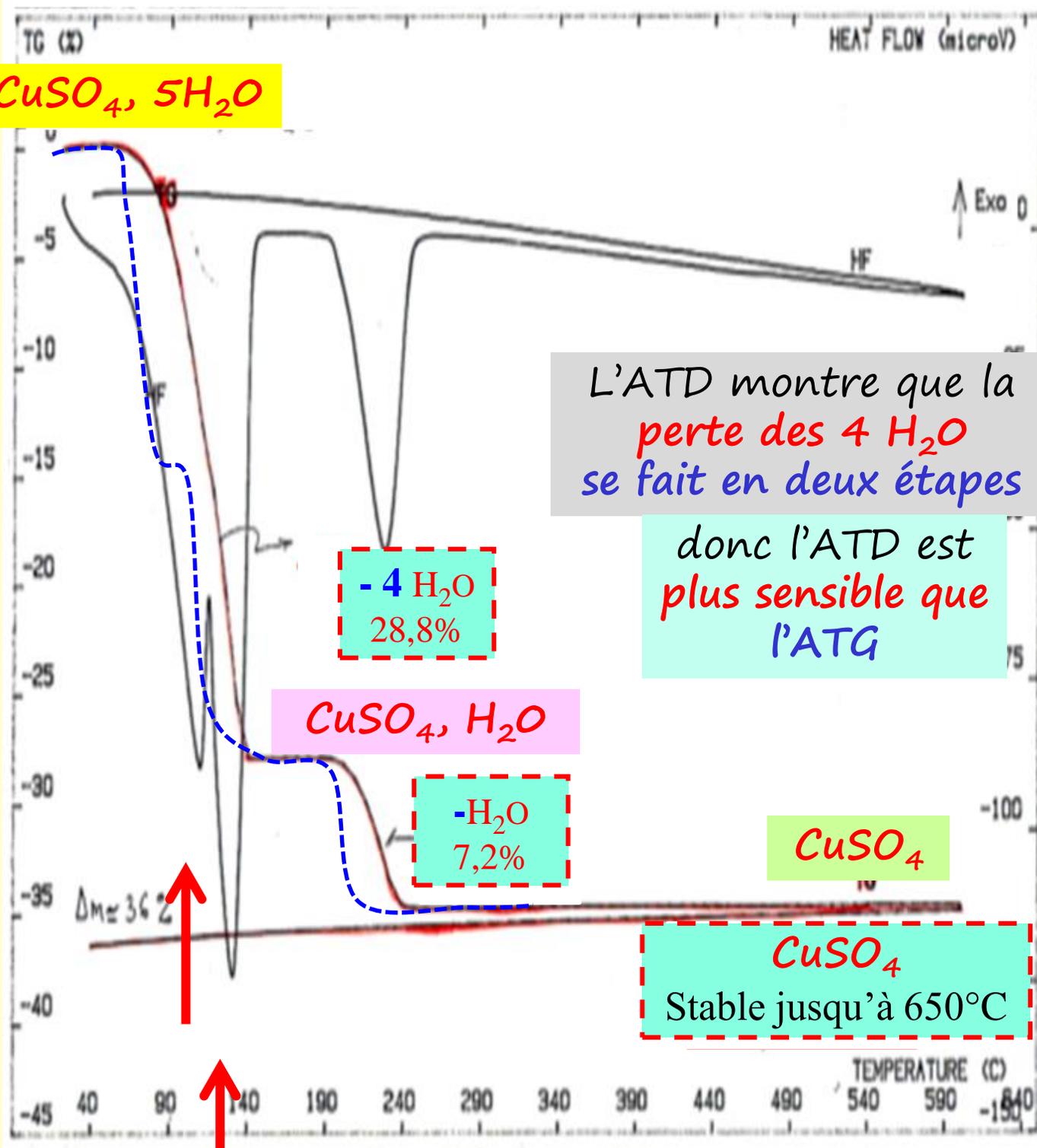


# ATD d'un verre



# Décomposition d'un sulfate de cuivre pentahydraté

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

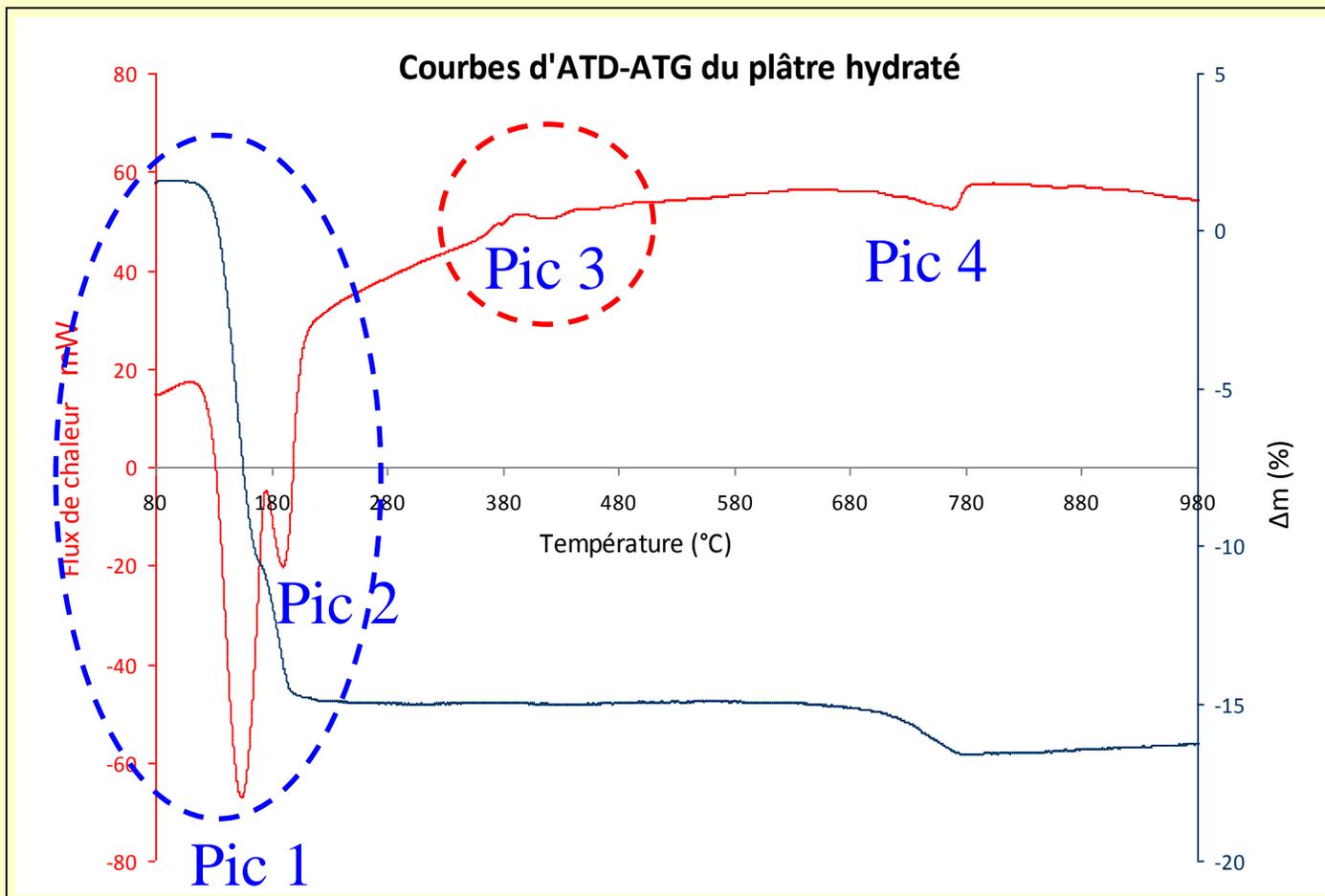


L'ATD montre que la **perte des 4  $\text{H}_2\text{O}$**  se fait en deux étapes

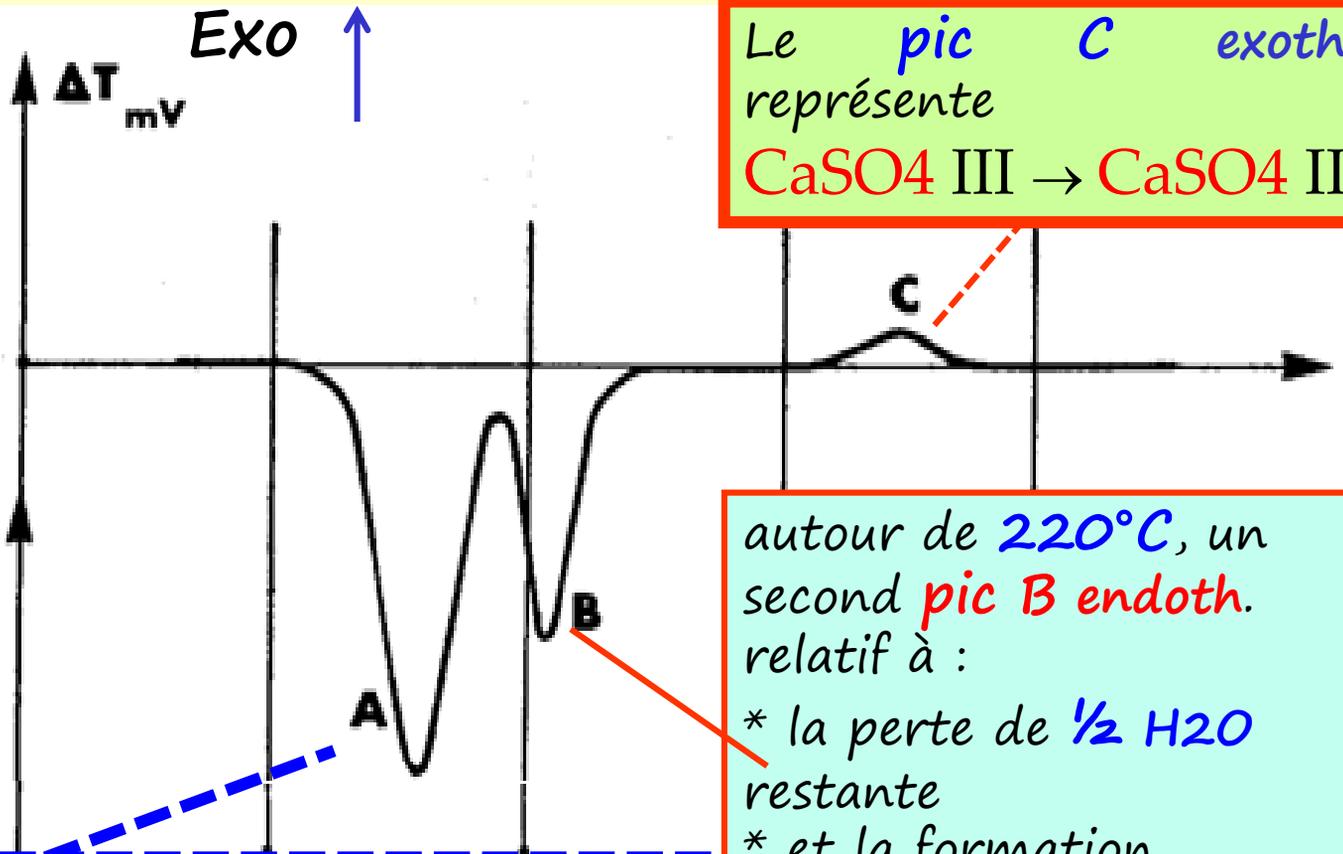
donc l'ATD est **plus sensible que l'ATG**

# Décomposition d'un plâtre hydraté industriel (faux plafond)

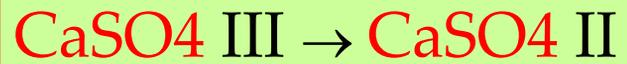
\* Plâtre hydraté = *gypse* :  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Déshydratation en 2 étapes : **-3/2 moles d'eau**  
**puis -1/2 mole d'eau**



# ATD du gypse pur



Le pic C exoth. représente



autour de  $220^\circ\text{C}$ , un second pic B endoth. relatif à :

\* la perte de  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  restante

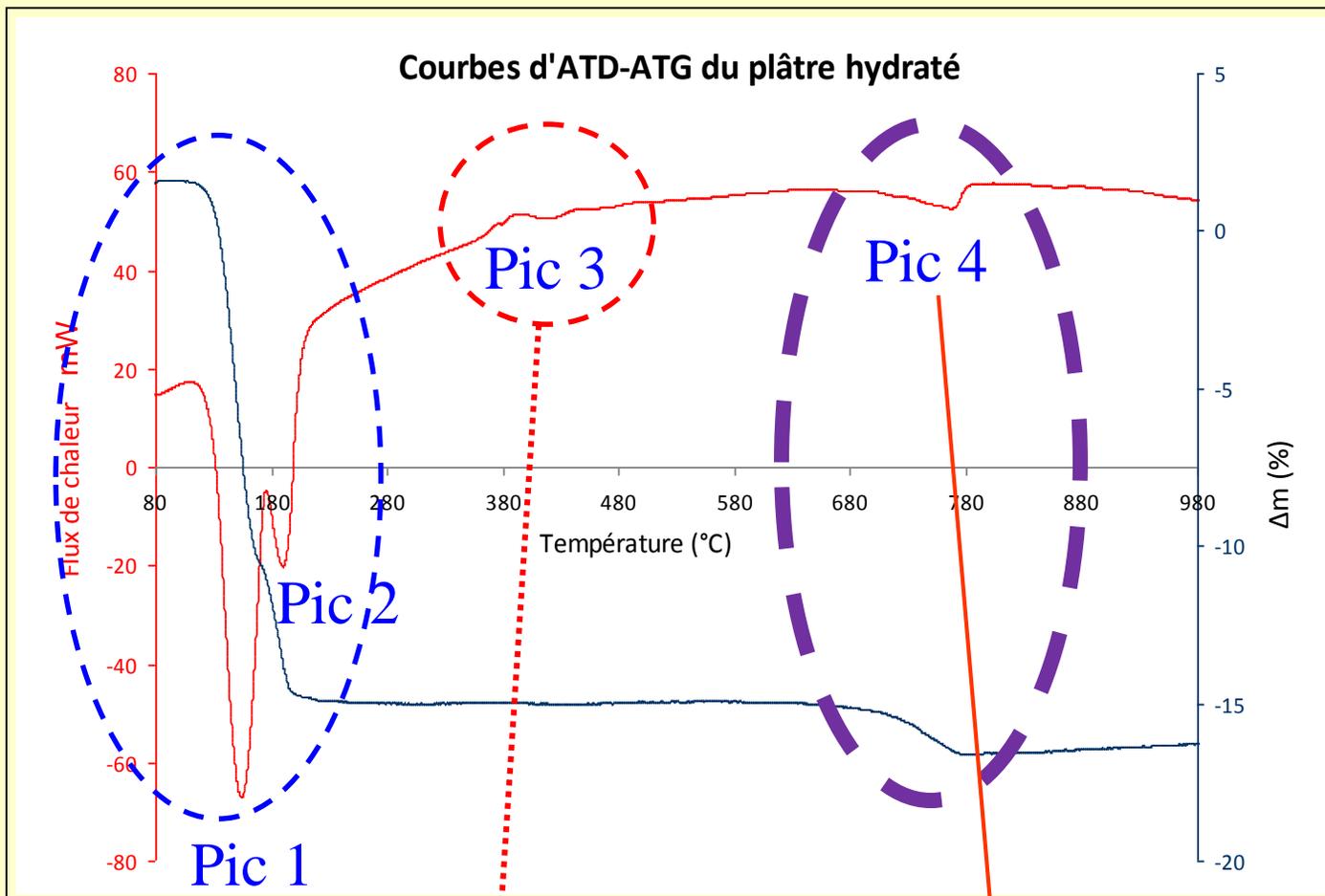
\* et la formation d'anhydrite  $\text{CaSO}_4 \text{ III}$

vers  $150^\circ\text{C}$ , un pic endoth. relatif à la perte de  $\frac{3}{2}$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$  et à la formation du Hemihydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . (plâtre)

# Décomposition d'un plâtre hydraté industriel (faux plafond)

\* Plâtre hydraté = *gypse* :  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Déshydratation en 2 étapes : **-3/2 moles d'eau**  
**puis -1/2 mole d'eau**

\* Impuretés :  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$



*exo.*

Anhydrite  $\text{CaSO}_4$  III  $\rightarrow$   $\text{CaSO}_4$  II  
de structures différentes (DRX)

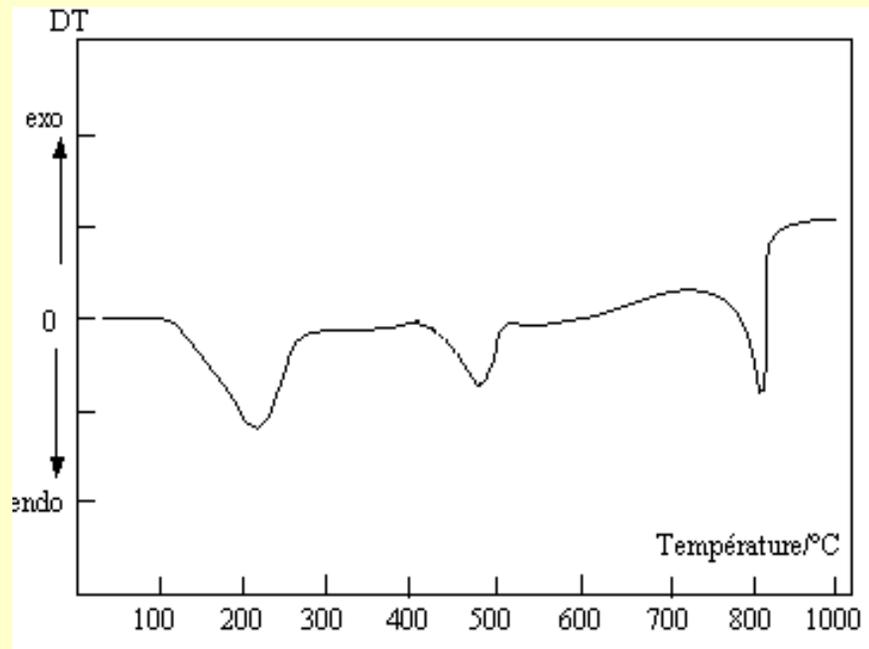
*endo*

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$

# Courbe d'ATD influencés par la nature du gaz

Cas de l'oxalate de calcium monohydraté  
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atmosphère :  
Sous Argon





% perte de masse

70  
60  
50  
40  
30  
20  
10  
0  
-10

0 200 400 600 800 1000 1200

T°C

19,16%

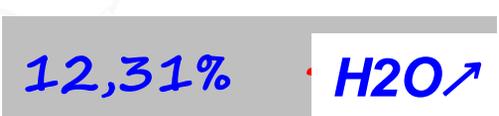
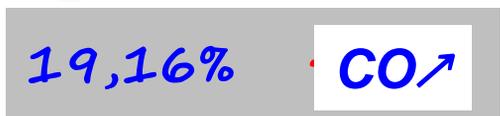
CO<sub>2</sub> ↗

19,16%

CO ↗

12,31%

H<sub>2</sub>O ↗

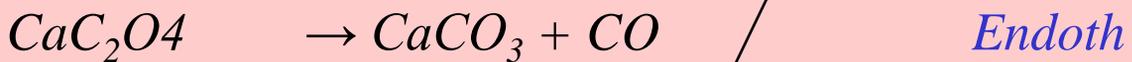
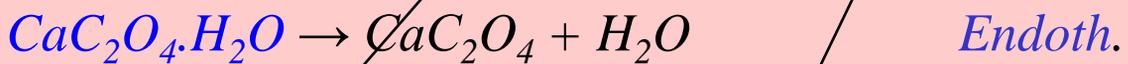
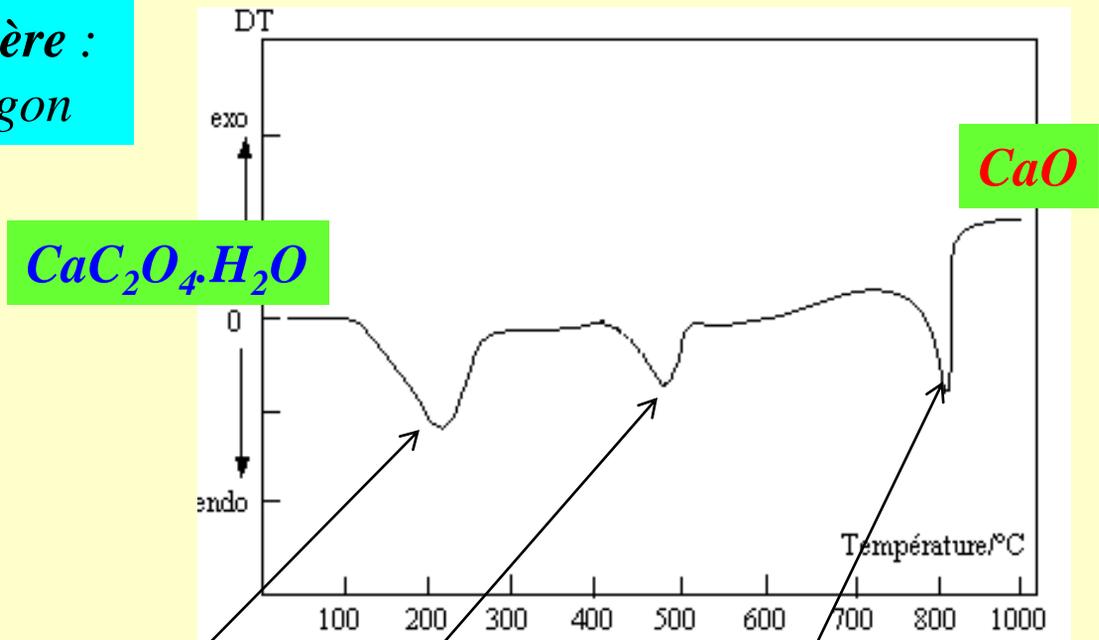


9:48

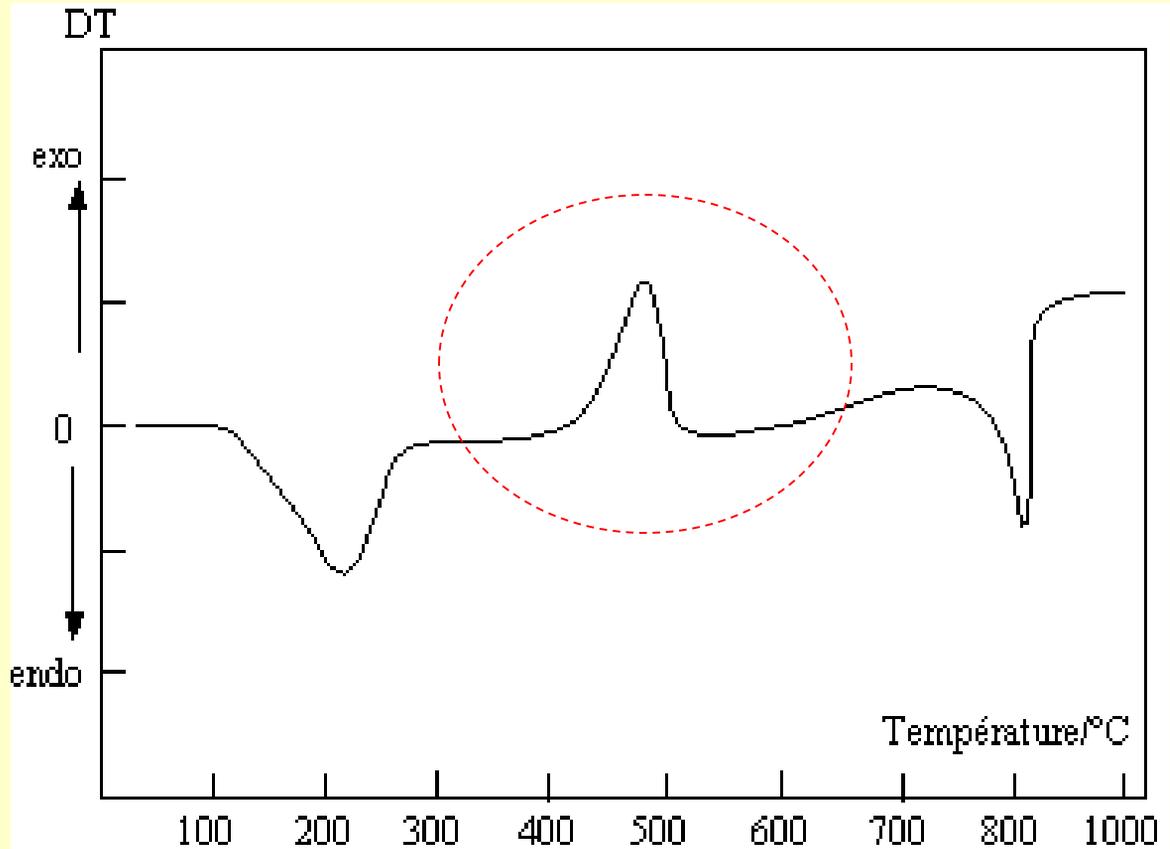
# Courbe d'ATD influencés par la nature du gaz

Cas de l'oxalate de calcium monohydraté  
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

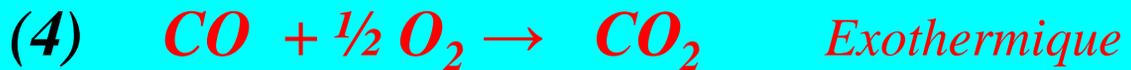
Atmosphère :  
Sous Argon



*Atmosphère :*  
*Sous une pression oxygène*  
*ou bien avec un balayage par l'air*



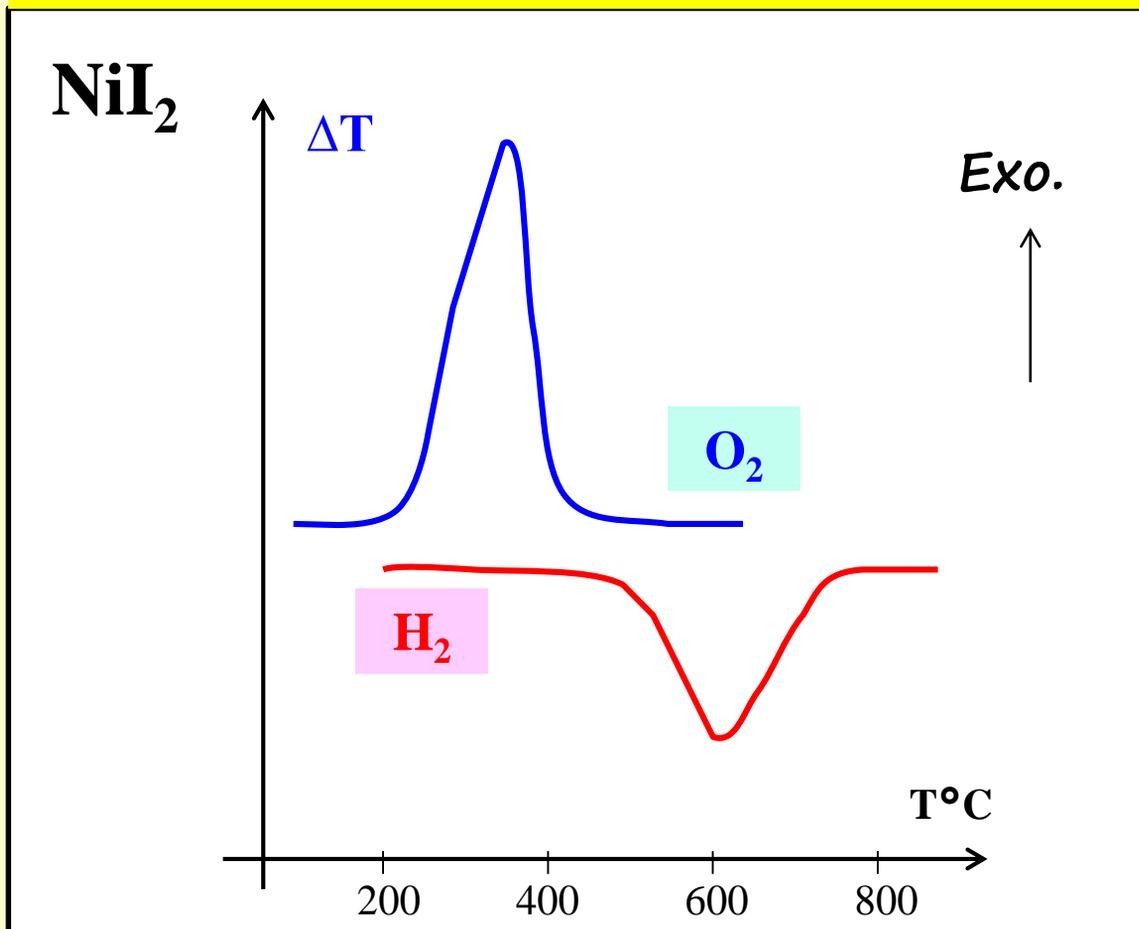
Le Monoxyde de carbone CO sera oxydé par l'oxygène de l'air suivant la réaction :



**Réaction fortement exothermique**, dont l'effet s'opposera, sur la courbe, à l'effet endothermique de la décomposition de l'oxalate. Avec un excès d'air suffisant ou bien sous oxygène, c'est **l'effet exothermique qui doit l'emporter**.

*La réaction (4) étant beaucoup plus énergétique que la réaction (2).*

# Action chimique du gaz sur une réaction

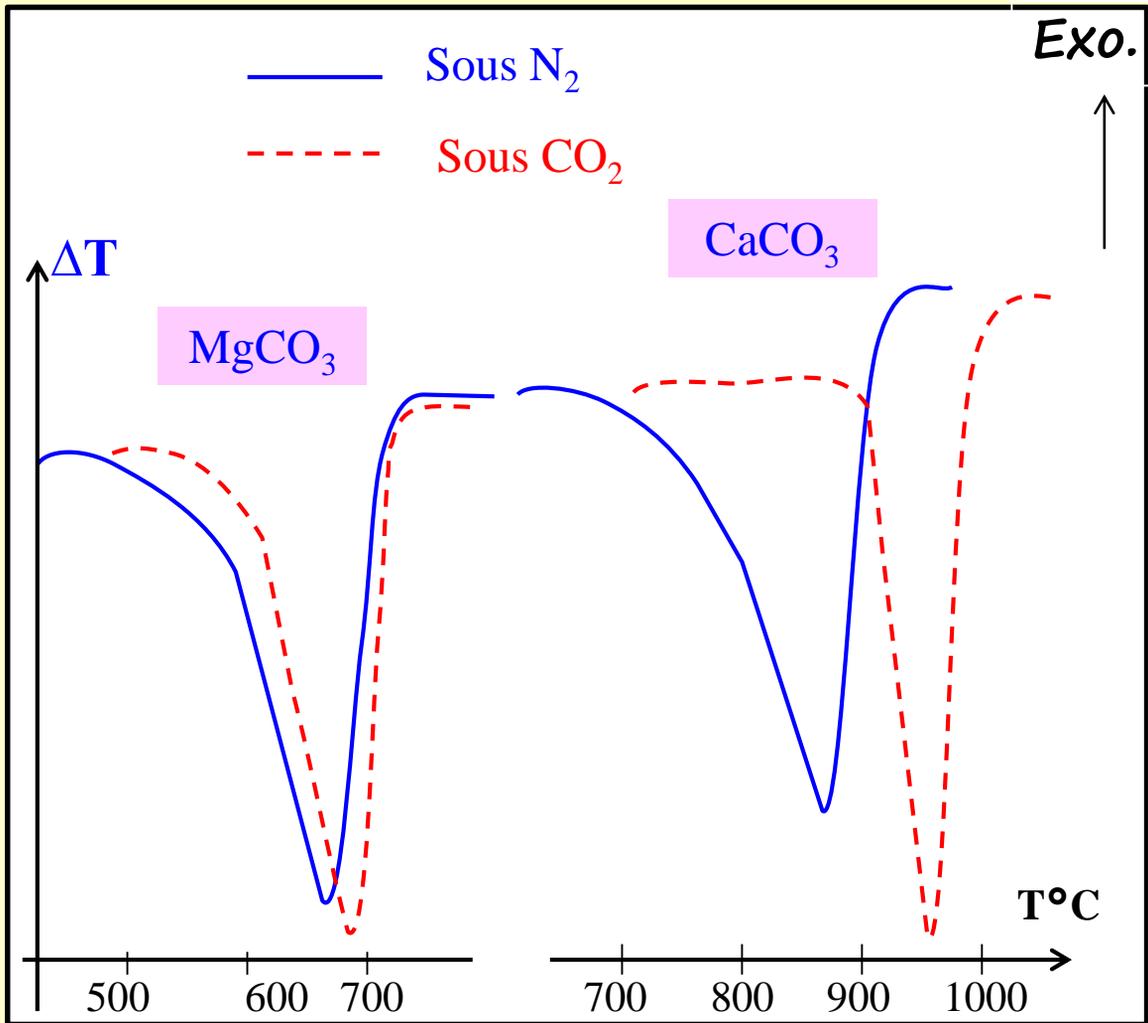


**Exo**



**Endo**

## Influence de l'atmosphère du four

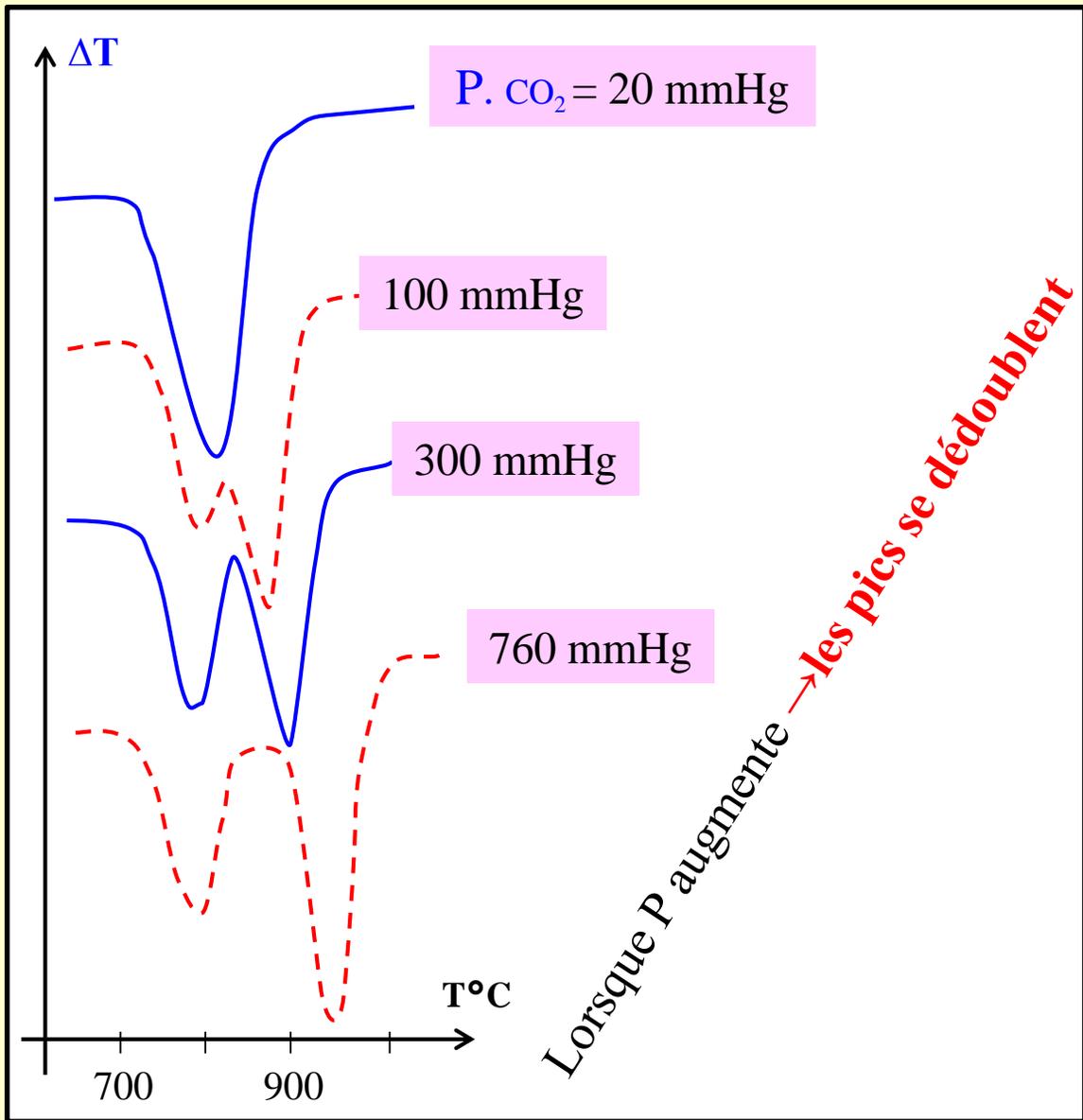


**$\text{CO}_2$  n'est pas inerte, il réagit avec l'oxyde formé**

Dans le cas de  $\text{CaCO}_3$  la réaction est déplacée vers la gauche

et la décomposition ne peut se faire que par un apport d'énergie supplémentaire d'où une T de décomposition plus élevée

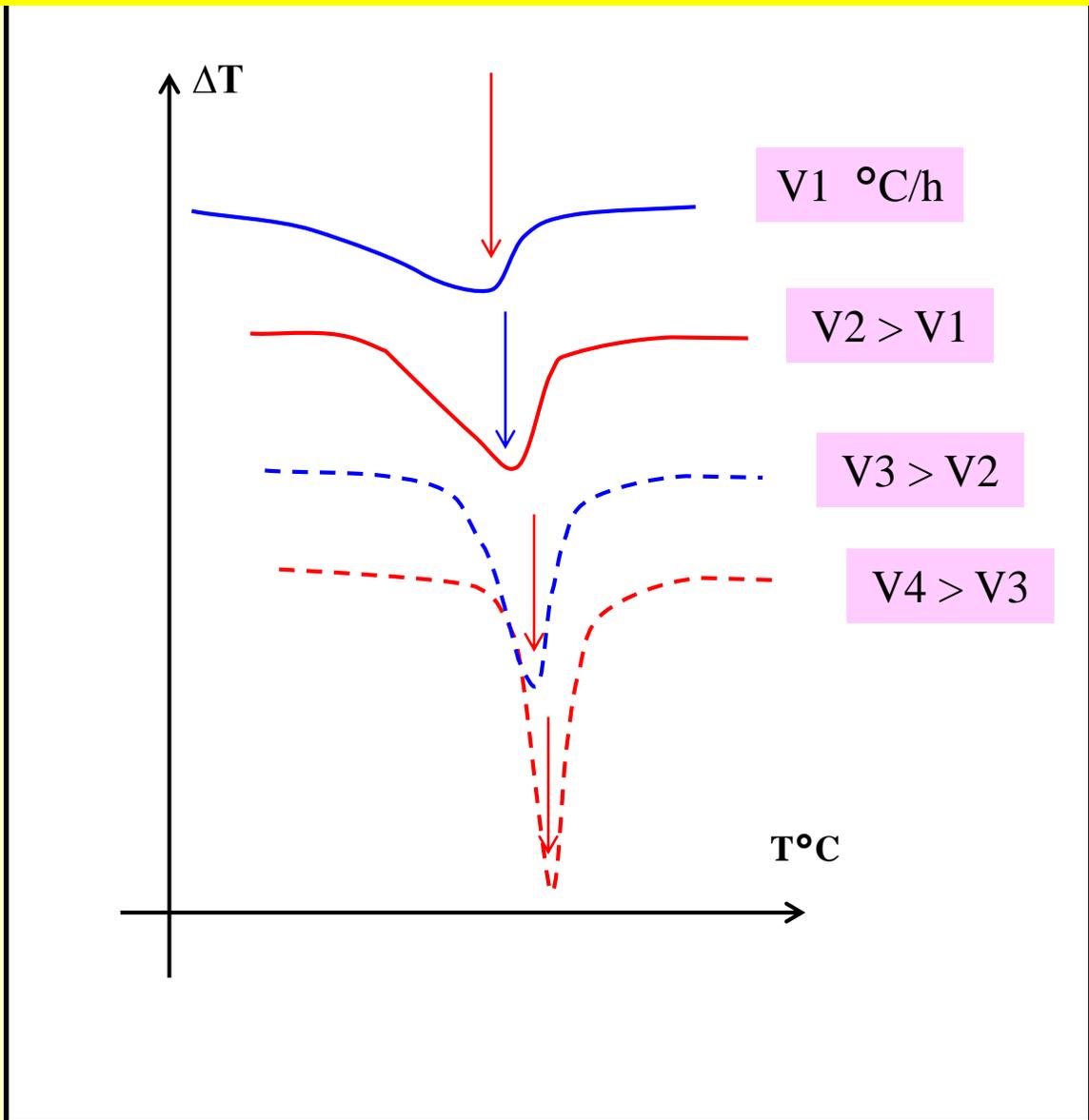
# Influence de la pression partielle de $\text{CO}_2$ sur la décomposition de la dolomite $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$



**Quelque soit P** → Le 1<sup>er</sup> pic est tjs à la même T



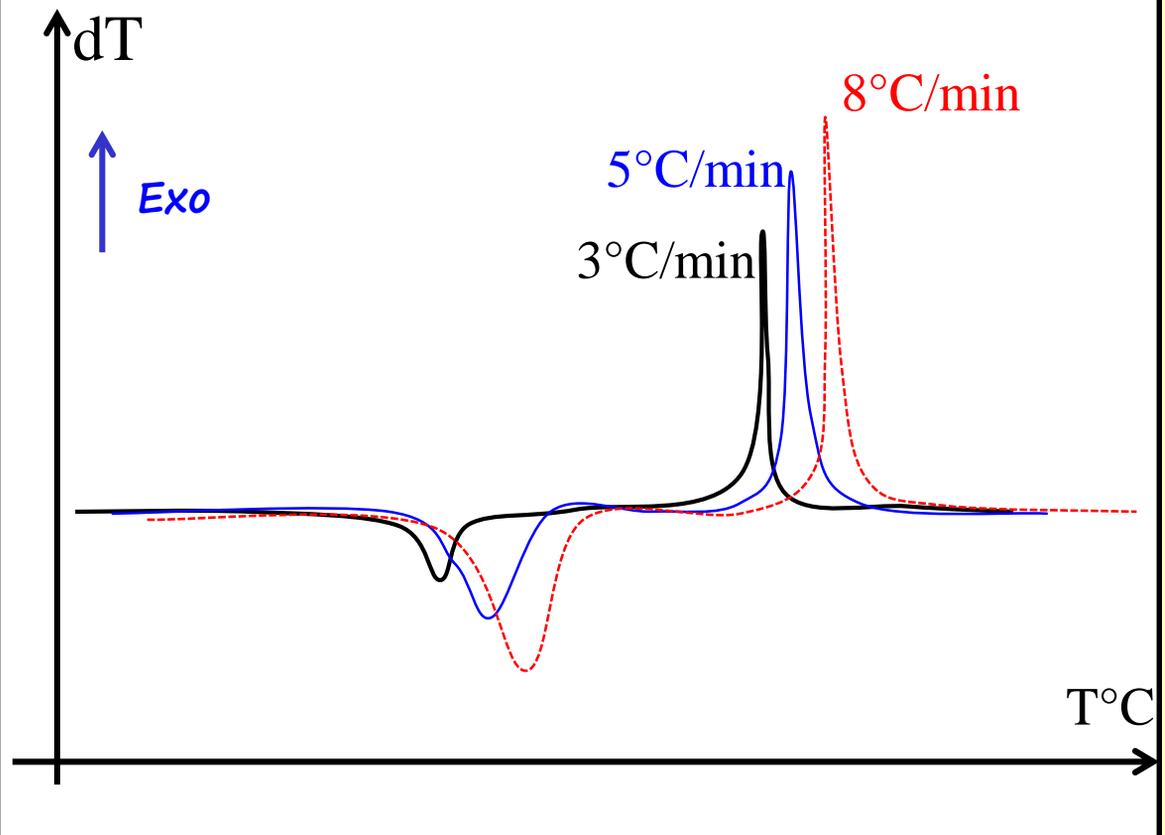
## Courbes d'ATD influencées par la vitesse de chauffage



**Lorsque la vitesse de chauffe augmente**  
→ Le pic est plus marqué

**Plus la vitesse de chauffe augmente**  
→ Les pics sont décalés vers les hautes T

*les courbes ATD de la kaolinite avec différentes vitesses de chauffe.*



Tous les phénomènes thermiques (endo et exo) sont **décalés** vers les **hautes températures**

et **augmentent d'intensité**

lorsque la **nitese** augmente de 3 à 8°C  
(même remarque pour l'ATG)

Déshydratation

Déshydroxylation

*Kaolinite,  $Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O$*

*Illite,  $KAl_2(OH)_2, AlSi(O,OH)_{10}$*

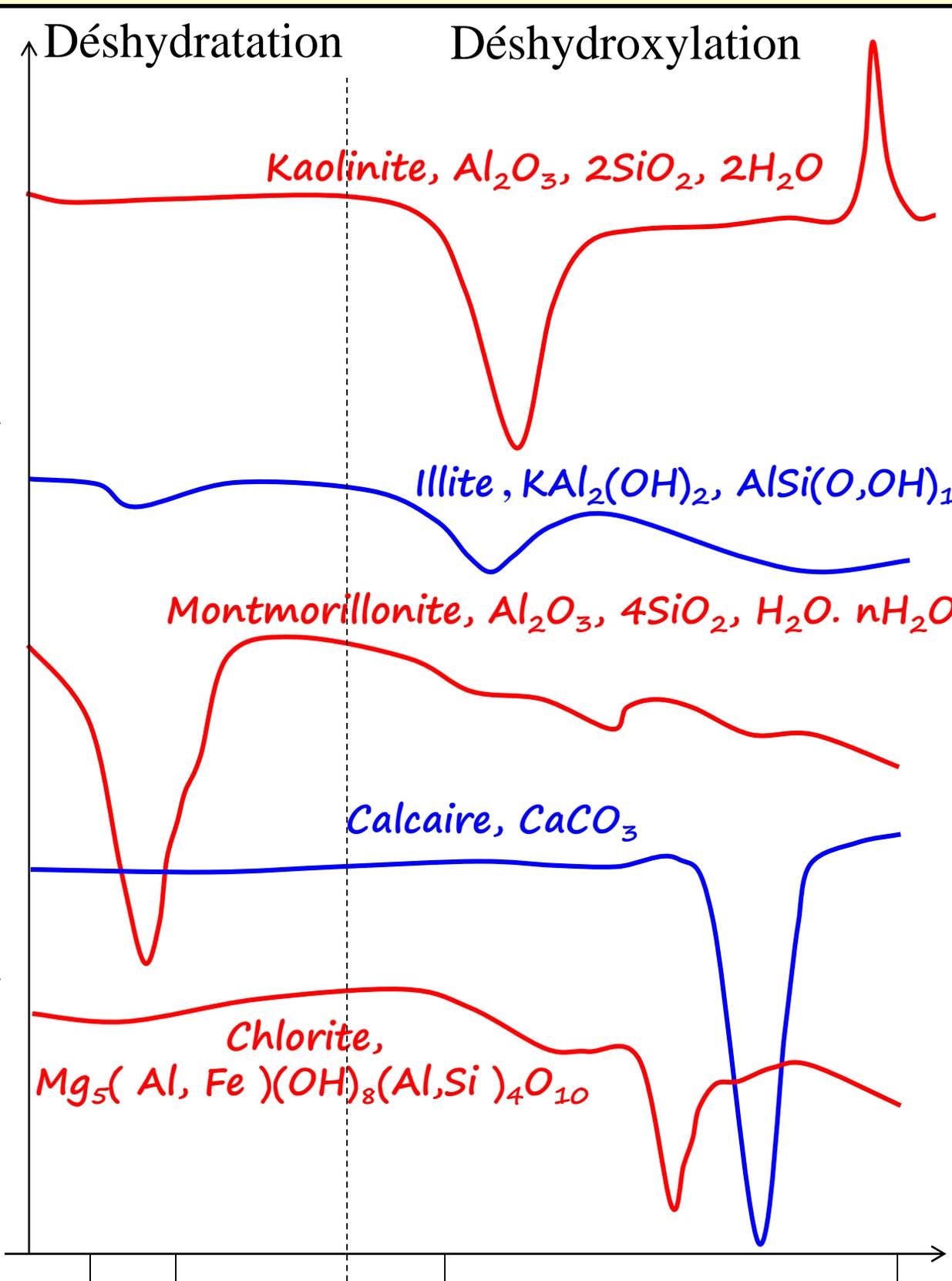
*Montmorillonite,  $Al_2O_3, 4SiO_2, H_2O, nH_2O$*

*Calcaire,  $CaCO_3$*

*Chlorite,  
 $Mg_5(Al, Fe)(OH)_8(Al, Si)_4O_{10}$*

exo  
↑  
Endo  
↓

100 200 500 1000 °C





Eau de cristallisation  $H_2O \rightarrow$  perte sous forme  $H_2O$

Hydroxyde  $OH^- \rightarrow$  perte sous forme  $H_2O$

Carbonate  $CO_3^{2-} \rightarrow$  perte sous forme  $CO_2$

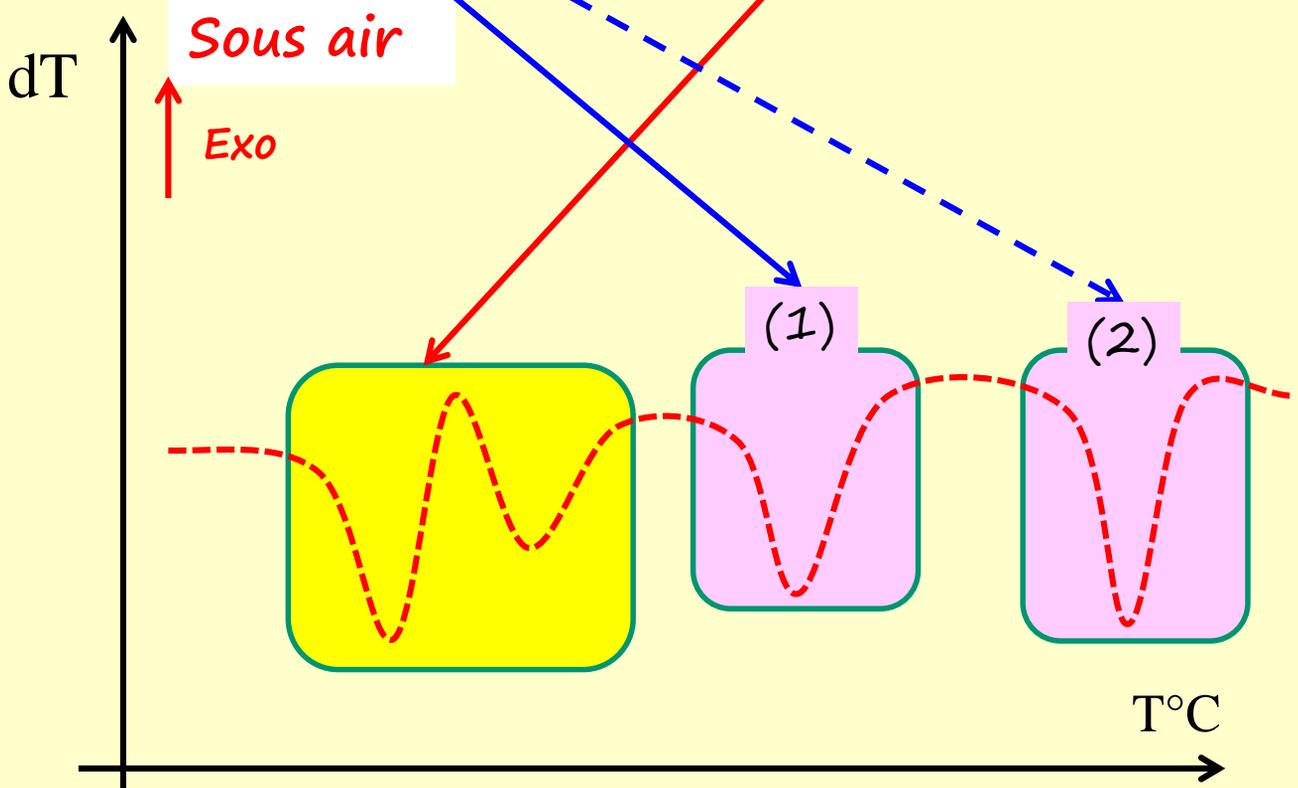
Oxalate  $C_2O_4^{2-} \rightarrow$  perte sous forme  $CO + CO_2$

Sulfate  $SO_4^{2-} \rightarrow$  perte sous forme  $SO_3$

# Décomposition d'oxalate hydrate (endo et exo)

Décomposition de l'oxalate  
(1) →  $\text{CO} \uparrow$ , endo → Carbonate  
(2) →  $\text{CO}_2 \uparrow$ , endo → Oxyde

Déshydratation en une ou plusieurs étapes  
→  $\text{H}_2\text{O} \uparrow$ , endo



# Décomposition de sulfate hydrate

Décomposition de l'oxalate  
→  $\text{SO}_3$  ↗, endo → Oxyde

Déshydratation en une  
ou plusieurs étapes →  
 $\text{H}_2\text{O}$  ↗, endo

