

<i>Notations</i>	1
<i>Introduction</i>	5
Références bibliographiques	6
1. Rappels de thermodynamique, cinétique, thermique	7
1.1. <i>Thermodynamique chimique</i>	7
1.1.1. Systèmes	7
1.1.2. Variables d'état	7
1.1.3. Fonctions d'état	9
1.1.4. Phases	13
1.1.5. Thermodynamique et d.s.c.	15
1.2. <i>Thermodynamique des phases divisées</i>	19
1.2.1. Modèle de Gibbs	20
1.2.2. Influence de la courbure sur l'équilibre d'un corps pur	21
1.2.3. Déplacement du point triple	22
1.2.4. Applications	22
1.3. <i>Équilibre entre phases dans les systèmes binaires</i>	23
1.3.1. Variance d'un système	23
1.3.2. Équation des courbes d'équilibre diphasé. Cas des solutions idéales	24
1.3.3. Systèmes réels	25
1.3.4. Diagramme de Tamman	26
1.4. <i>Cinétique chimique</i>	27
1.4.1. Cinétique isotherme	28
1.4.2. Ordre au cours du temps	29
1.4.3. Influence de la température sur la vitesse	32
1.4.4. Influence d'autres paramètres	33
1.4.5. Cas des réactions réversibles	34
1.5. <i>Thermique. Analogie électricité-chaleur</i>	35
1.5.1. Bases théoriques	35
1.5.2. Modèle général	37
Références bibliographiques	38

2.	<i>Température</i>	41
2.1.	<i>Propriétés de la température</i>	41
2.2.	<i>Échelles de température</i>	42
2.2.1.	Température et échelle thermodynamique	42
2.2.2.	Échelle thermodynamique de température	42
2.3.	<i>Thermomètres</i>	43
2.3.1.	Thermomètres fondamentaux	43
2.4.	<i>Thermomètres secondaires physico-chimiques</i>	45
2.4.1.	Thermomètres à dilatation	45
2.4.2.	Thermomètres à changement d'état	46
2.5.	<i>Thermomètres secondaires électriques</i>	47
2.5.1.	Thermomètre à variation de résistance	47
2.5.2.	Thermomètres à effet thermoélectrique	49
2.6.	<i>Les thermomètres à rayonnement</i>	51
2.6.1.	Loi du corps noir	51
2.6.2.	Pyromètres optiques à disparition de filament	52
2.6.3.	Pyromètres optiques à mesure de puissance	52
2.6.4.	Capteurs Infrarouge	52
2.7.	<i>Thermomètres basés sur d'autres propriétés physiques</i>	52
2.7.1.	Variation de fréquence	52
2.7.2.	Variation de capacité	52
2.7.3.	Diode	52
2.7.4.	Susceptibilité magnétique	53
2.8.	<i>Instruments de repérage de la température (ITS-90)</i>	53
2.9.	<i>Remarque</i>	53
	Références bibliographiques	53
3.	<i>La calorimétrie isotherme</i>	55
3.1.	<i>Modélisation</i>	56
3.2.	<i>Différents types de calorimètres isothermes</i>	56
3.2.1.	Calorimètre isopéribolique	57
3.2.2.	Calorimètre adiabatique	59
3.2.3.	Calorimètre à flux de chaleur	60
3.2.4.	AC calorimétrie	65
3.3.	<i>Applications</i>	68
3.3.1.	Conversion énergie-chaleur	69
3.3.2.	Détermination des grandeurs fondamentales	69
3.3.3.	Étude des transformations et des réactions	71
	Références bibliographiques	74
4.	<i>Appareillage d.s.c.</i>	83
4.1.	<i>Principe des appareils de d.s.c.</i>	84
4.2.	<i>d.s.c. à compensation de puissance</i>	85

4.2.1.	Réalisation	85
4.2.2.	Appareil à flux et à compensation	86
4.3.	<i>d.s.c. à flux de chaleur</i>	87
4.3.1.	Réalisation	87
4.4.	<i>d.s.c. adiabatiques</i>	92
4.4.1.	Réalisation	92
4.4.2.	Fonctionnement d'un d.s.c. adiabatique	94
4.5.	<i>Appareils monocellules (SC^2)</i>	94
4.5.1.	Principe	94
4.5.2.	Réalisation	94
4.6.	<i>d.s.c. sous pression</i>	95
4.7.	<i>d.s.c. haute température</i>	97
4.8.	<i>Chauffage par un faisceau lumineux</i>	97
4.9.	<i>Creusets</i>	98
4.9.1.	Géométrie	98
4.9.2.	Fermeture	99
4.9.3.	Masse du creuset	99
4.9.4.	Nature des matériaux des creusets	100
4.10.	<i>Automatisation des mesures</i>	100
4.11.	<i>Couplage avec d'autres techniques</i>	100
4.11.1.	Thermomicroscopie	100
4.11.2.	Diffraction des rayons X	102
4.11.3.	Photocalorimétrie	103
4.11.4.	Thermo-optométrie	104
4.11.5.	a.t.g.	104
4.11.6.	Analyse des gaz (e.g.a.)	105
4.11.7.	Autres appareils	105
4.11.8.	Autres propriétés	106
	Références bibliographiques	106

Modélisation de la d.s.c.

Programmation linéaire de la température 115

5.1.	<i>Modélisation des différents appareils de d.s.c.</i>	115
5.1.1.	Modélisation d'un d.s.c. adiabatique	116
5.1.2.	Modélisation d'un d.s.c. à compensation	117
5.1.3.	Modélisation d'un d.s.c. à flux de chaleur	120
5.1.4.	Étude du fonctionnement d'un d.s.c. à flux de chaleur	125
5.2.	<i>Modélisation d'une transition du premier ordre</i>	129
5.2.1.	Calcul de la température des nacelles	130
5.2.2.	Nacelle référence	131
5.2.3.	Signal calorimétrique	131
5.2.4.	Simulation	132
5.3.	<i>Modélisation d'un équilibre : $A \rightleftharpoons B$</i>	135
5.3.1.	Le système est toujours à l'équilibre	135
5.3.2.	Vitesse finie d'atteinte de l'équilibre	136

5.3.3.	Départ à l'équilibre thermodynamique	137
5.3.4.	Départ hors équilibre thermodynamique	138
5.4.	<i>La ligne de base</i>	140
5.4.1.	Approche expérimentale	140
5.4.2.	Définition de la ligne de base	140
5.4.3.	Ligne de base empirique pour une transition du premier ordre	141
5.4.4.	Ligne de base réelle pour une transition du premier ordre	143
5.4.5.	Cas d'un équilibre	144
5.5.	<i>Correction du signal calorimétrique</i>	145
5.5.1.	Correction en ligne	146
5.5.2.	Analyse harmonique	146
5.5.3.	Approche « modèles »	146
	Références bibliographiques	147

6. *Modélisation d'un d.s.c. à flux de chaleur.*

	<i>Programmation non-linéaire de la température</i>	153
6.1.	<i>Programmation linéaire de la température avec une modulation périodique</i>	154
6.1.1.	La d.s.c. modulée ou TM DSC®	155
6.1.2.	Capacité thermique complexe	156
6.2.	<i>Équations de la d.s.c. modulée. Système sans transformation</i>	157
6.2.1.	d.s.c. à flux à cellules couplées et impédances thermiques	157
6.2.2.	d.s.c. à cellules couplées et capacités thermiques vraies	159
6.2.3.	Vérification des propriétés du modèle	159
6.2.4.	d.s.c. à flux à cellules indépendantes	161
6.2.5.	d.s.c. à compensation	163
6.3.	<i>Équations de la d.s.c. modulée avec une transformation dans le produit</i>	163
6.3.1.	Cas général	163
6.3.2.	Signification physique des paramètres	164
6.3.3.	Cas particuliers	164
6.4.	<i>Simulation</i>	165
6.4.1.	Modélisation de la réaction	166
6.4.2.	Modèle du calorimètre	166
6.4.3.	Calculs	167
6.4.4.	Résultats	168
6.4.5.	Influence des paramètres	169
6.4.6.	Intérêt de la d.s.c. modulée	172
6.5.	<i>Programmation de la température en escaliers</i>	173
6.5.1.	Calculs	173
6.5.2.	Discussion	174
6.6.	<i>Fonctionnement en isopéribolique</i>	175
	Références bibliographiques	175

7.	<i>Pratique de la d.s.c.</i>	181
7.1.	<i>Étalonnage et étalons</i>	181
7.2.	<i>Étalonnage de la température</i>	182
7.2.1.	Étalonnage de la température à l'échauffement	182
7.2.2.	Étalons de température au chauffage	185
7.2.3.	Étalonnage de la température au refroidissement	185
7.3.	<i>Étalonnage en quantité de chaleur et en puissance</i>	186
7.3.1.	Étalonnage en quantité de chaleur au chauffage	186
7.3.2.	Étalonnage en puissance	191
7.3.3.	Les étalons	192
7.4.	<i>Causes d'erreurs</i>	197
7.4.1.	Variation des résistances thermiques	197
7.4.2.	Influence de la nature du gaz de balayage	197
7.4.3.	Gradients thermiques	198
7.4.4.	Vitesse de chauffe	198
7.4.5.	Conductivité thermique, émissivité	199
7.4.6.	Variation de la ligne de base instrumentale	199
7.4.7.	Pesée	199
7.5.	<i>Détermination de la température</i>	200
7.6.	<i>Ligne de base</i>	202
7.7.	<i>Fonction de transfert, déconvolution.</i>	
	<i>Détermination de la correction de l'appareil</i>	202
7.7.1.	Analyse harmonique	203
7.7.2.	Filtrage inverse	203
7.7.3.	Utilisation des modèles	203
7.8.	<i>Surfaces partielles. Degré d'avancement d'une transformation ξ</i>	205
7.9.	<i>Séparation de plusieurs effets</i>	206
7.9.1.	Loi décrivant les effets thermiques	206
7.9.2.	Loi cinétique sur le premier pic	207
7.10.	<i>Performance des appareils</i>	207
7.10.1.	Caractérisation de l'appareil seul	207
7.10.2.	Transformation	209
7.11.	<i>Représentation des résultats</i>	211
7.12.	<i>Procédure générale d'étalonnage</i>	212
	Références bibliographiques	212
8.	<i>Applications de la d.s.c. Systèmes proches de l'équilibre.</i>	
	<i>Programmation linéaire de la température</i>	221
8.1.	<i>Conditionnement des échantillons</i>	221
8.2.	<i>Capacité thermique vraie et capacité thermique apparente</i>	222
8.2.1.	Appareil de d.s.c. non-étalonné	222
8.2.2.	Appareil de d.s.c. non-étalonné avec des creusets différents	223
8.2.3.	Appareil de d.s.c. étalonné	224
8.2.4.	Mesure avec une seule expérience	224

8.2.5.	Capacité thermique des liquides et de systèmes en cours de réaction	224
8.2.6.	Précision de la mesure des capacités thermiques	224
8.2.7.	Quelques valeurs de capacité thermique	225
8.3.	<i>Transitions</i>	225
8.3.1.	Réversibilité	227
8.3.2.	Transitions du premier ordre ou proches du premier ordre	228
8.3.3.	Quelques exemples	231
8.3.4.	Transition du deuxième ordre	235
8.3.5.	Transitions d'ordre supérieur	237
8.4.	<i>Diagrammes de phases binaires</i>	237
8.4.1.	Méthode	237
8.4.2.	Atteinte de l'équilibre. Réversibilité	238
8.4.3.	Exemples	238
8.4.4.	Solubilité	240
8.5.	<i>Vaporisation, sublimation</i>	240
8.5.1.	Rappel thermodynamique	240
8.5.2.	Équilibre liquide-vapeur	241
8.5.3.	Équilibre solide-vapeur	243
8.5.4.	Étalons	245
8.6.	<i>Ligne de base</i>	245
8.6.1.	Ligne de base empirique	246
8.6.2.	Ligne de base réelle	248
8.7.	<i>Conduction thermique</i>	248
8.7.1.	Conduction thermique des solides	248
8.7.2.	Conduction thermique d'un gaz	251
	Références bibliographiques	251

9. *Applications de la d.s.c. Systèmes hors équilibre, cinétique. Isotherme et programmation linéaire de la température* 261

9.1.	<i>Aspect théorique</i>	261
9.1.1.	Vitesse de transformation fonction du temps et de la température	262
9.1.2.	Quantité transformée	263
9.1.3.	Modèles cinétiques, dimensions et unités	264
9.2.	<i>Méthodes isoconversionnelles</i>	264
9.2.1.	Méthode de Kissinger	265
9.2.2.	Méthode de Ozawa, Flynn, Wall	267
9.2.3.	Généralisation de Kissinger et Ozawa	268
9.2.4.	Méthode de Friedman	269
9.2.5.	Méthode « sans modèle » de Vyazovkin	270
9.2.6.	Méthode de Freeman et Caroll	271
9.2.7.	Méthode de Malek	271
9.3.	<i>Autres méthodes</i>	273
9.3.1.	Méthode directe. Méthode de Borchardt et Daniels	273
9.3.2.	Méthode intégrale. Méthode de Coats-Redfern	274
9.3.3.	Utilisation des points caractéristiques de la courbe	275

9.3.4.	Vitesse de chauffe variable	276
9.3.5.	Réactions multiples	276
9.4.	<i>Discussion des mesures et de leur exploitation</i>	277
9.4.1.	Calculs	277
9.4.2.	Effet de compensation	277
9.4.3.	Discussion du résultat des mesures	278
9.5.	<i>Cinétique isotherme</i>	279
9.5.1.	Expériences	279
9.5.2.	Dépouillement des expériences	280
9.6.	<i>Verres et amorphes</i>	281
9.6.1.	Théorie des verres et transition vitreuse	281
9.6.2.	Propriétés thermiques des verres	285
9.6.3.	Cristallisation des verres et des amorphes	293
	Références bibliographiques	298

10. *Applications analytiques de la d.s.c.* *Programmation linéaire de la température* 317

10.1.	<i>Détermination de la pureté</i>	317
10.1.1.	Rappel thermodynamique	317
10.1.2.	Expérience	319
10.1.3.	Calcul direct	319
10.1.4.	Méthodes basées sur l'équation de Sondack	320
10.1.5.	Prise en compte de l'appareil. Modèle simple	322
10.2.	<i>Phases divisées</i>	324
10.2.1.	Équilibre solide-liquide. La thermoporosimétrie	324
10.2.2.	Équilibre liquide-liquide. Les émulsions	328
10.2.3.	Influence de la courbure sur les changements de phases	329
10.2.4.	Caractérisation de la structure poreuse de matériaux	329
10.3.	<i>Dosages calorimétriques</i>	330
10.3.1.	Produits pétroliers	330
10.3.2.	Ciments, gypse	332
10.3.3.	Domaine alimentaire	332
10.3.4.	Produits pharmaceutiques et biologiques	332
10.4.	<i>Polymères</i>	336
10.4.1.	Réaction de polymérisation	336
10.4.2.	Détermination du taux de cristallinité	337
10.4.3.	Cristallisation	338
10.4.4.	Transition vitreuse	339
10.4.5.	Divers	340
10.5.	<i>Réactions de formation et de décomposition</i>	340
10.5.1.	Réactions gaz-solide	340
10.5.2.	Réactions d'oxydation. Étalon	341
10.5.3.	Réactions photochimiques	342
10.6.	<i>Sécurité</i>	342
	Références bibliographiques	343

11. Applications de la d.s.c.	
 <i>Programmation non-linéaire de la température</i>	357
11.1. <i>Mode de programmation non-linéaire de la température</i>	357
11.1.1. Programmation discontinue de la température	357
11.1.2. Programmation continue de la température : rampe plus modulation périodique	358
11.2. <i>Programmation en escaliers</i>	359
11.2.1. Capacité thermique	359
11.2.2. Détermination de la pureté	361
11.2.3. Détermination de la masse molaire	364
11.2.4. Cinétique. Méthodes de relaxation	365
11.2.5. Transition vitreuse	366
11.2.6. Détermination de la conductibilité thermique	366
11.3. <i>Vitesse de chauffe contrôlée</i>	367
11.4. <i>d.s.c. modulée</i>	368
11.4.1. Modélisation, dépouillement	368
11.4.2. Capacité thermique	369
11.4.3. Cinétique	371
11.4.4. Transition vitreuse	371
11.4.5. Fusion, cristallisation	373
11.4.6. Transitions	375
11.4.7. Détermination de la conductibilité thermique	376
11.4.8. Causes d'erreur	376
11.4.9. Étalonnage	377
Références bibliographiques	378