



UNIVERSITE Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen



Master M1 Géo_ressources
Travaux Pratiques n°1

Analyse Thermogravimétrique ATG

Généralités :

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps.

Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Les techniques complémentaires les plus souvent utilisées sont :

- la calorimétrie (DSC) ;
- l'analyse thermique différentielle (ATD)

La thermogravimétrie peut donc être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. L'évaporation, la sublimation, l'oxydation font partie des transformations qui seront détectées par la thermogravimétrie.

Les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse (comme une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectées par la TG et il faudra se tourner vers des méthodes d'analyse complémentaires (ATD ou DSC pour ne citer que les plus courantes).

Manipulations :

a) Manipulations préliminaires

- Optimisation de la ligne de base.
- Etalonnage en température et en énergie en produit étalon Indium et Zinc.

b) Etude du CaCO_3 (carbonate de calcium)

Peser une quantité de 10 mg de CaCO_3 et mettre l'échantillon dans un creuset en alumine.

A 20°C/min effectuer la suite des manipulations suivantes

- Chauffe de 25 à 1000°C
- Refroidissement

1) à quoi sert l'étude de la décomposition de CaCO_3 ?

2) Interpréter le thermogramme de décomposition ? Exprimer la perte de masse totale en termes de pourcentage de CaCO_3 de votre échantillon.

3) Interpréter le thermogramme de l'indium ? que donne-t-il comme information ?



Analyse Différentielle à Balayage DSC

Généralités :

De façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée (généralement linéaire) de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée.

Cependant on trouvera aussi des études en fonction du temps à température constante ou non. De nombreux domaines de l'analyse sont ainsi couverts : de façon non exhaustive, la calorimétrie, la thermogravimétrie, la dilatométrie... L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (de façon courante DSC Differential Scanning Calorimetry) se rapportent à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur.

Les domaines d'application de la DSC sont donc très variés : mesure de la pureté d'un produit, mesure de la capacité thermique, étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc), étude du polymorphisme, étude des diagrammes de phases binaires et ternaires de produits minéraux et organiques, étude de la stabilité thermique des composés organiques, étude des réactions d'oxydation, de réduction, de réticulation...

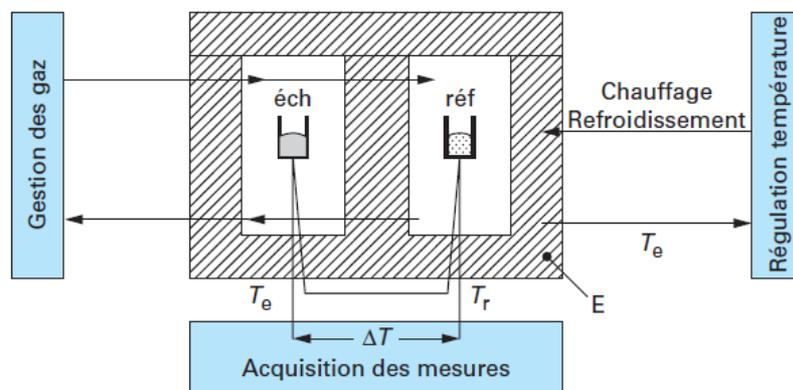


Fig1. Schéma de principe du fonctionnement de la DSC

Trois types de transitions mettant en jeu des effets thermiques sont visibles en DSC :

a) Transition thermodynamique de premier ordre

b) (1) transition thermodynamique de deuxième ordre

Ces deux transitions thermodynamiques sont isothermes en théorie (invariance des variables intensives). En fait, on observe toujours un étalement de température, en raison du retard causé par l'échange thermique entre cellules de mesures et capsules d'échantillons. Pour cela, la température de transition est prise au pied du décrochement de ligne de base, au début de la transition (Onset de Température).

b) (2) transition vitreuse (T_v ou T_g) qui est une transition cinétique résultant du changement de la dynamique moléculaire entre l'état vitreux (mouvement moléculaire localisé) et l'état liquide (mouvement de grande amplitude) dans les substances qui ne peuvent pas ou peu cristalliser. Il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre les deux états. La transition n'est pas isotherme. En raison de sa nature cinétique, elle dépend de la vitesse de chauffe et cette dernière doit être impérativement précisée.

c) Réactions chimiques (polymérisation, réticulation, oxydation...) qui peuvent être analysées aussi bien en isotherme qu'en balayage de température. On peut caractériser des chaleurs de réaction ou des températures optimales.

Manipulations :

- Optimisation de la ligne de base.
- Etalonnage en température et en énergie en produit étalon Aluminium.

Peser une quantité de 10 mg d'un polymère et mettre l'échantillon dans un creuset en alumine.

A 20°C/min effectuer la suite des manipulations suivantes :

- Chauffe de 30 à 100°C puis maintenir à 100°C pendant 5 minutes
- Refroidissement rapide à 30°C
- Chauffe de 30 à 280°C (HOLD)
- Refroidissement contrôlé à 30°C à 10°C/min
- Deuxième chauffe de 30°C à 280°C
- Refroidissement

1) Tracer les différentes transitions citées dans le polycopié

2) Commentez les différentes étapes.

2) Comparez les valeurs des Températures (T_g , T_c et T_f) avec les données de la littérature.

3) Calculez le taux de cristallinité du polymère fourni ($\Delta H_0 = 10$ KJ/mol de motif).

4) Comment à partir d'une mesure de flux thermique, l'appareil permet-il d'exprimer les résultats en J/g ?



LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Ce travail pratique a pour but de permettre une approche expérimentale de l'utilisation de la microscopie électronique à balayage et plus exactement de mettre en évidence l'importance de la préparation des échantillons et des interactions entre le faisceau électronique et l'échantillon ainsi que de montrer la complémentarité de l'analyse EDS avec la microscopie électronique à balayage dans la caractérisation d'un matériau.

Présentation du microscope électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage est utilisée dans de nombreux domaines scientifiques : domaine médical et biologique mais aussi dans divers secteurs comme les semi-conducteurs, la métallurgie, les céramiques.

C'est un outil de caractérisation des matériaux solides (pulvérulents ou massifs) permettant de visualiser la forme et la taille des particules, la topographie, les défauts, les fractures, les faciès et textures des minéraux et matières premières, ... Un microscope électronique à balayage se compose d'une colonne optique à électrons, d'un circuit de vide et de la partie électronique. La colonne du microscope électronique à balayage est remarquablement courte par rapport à celle du microscope en transmission, étant donné qu'il n'y a pas d'autres lentilles sous l'échantillon.

Le système EDS, par collection et l'analyse des photons X, permet la microanalyse de la surface d'un échantillon de façon qualitative et semi-quantitative. Il est donc possible de déterminer les éléments présents dans l'échantillon et la composition de l'échantillon. Par conséquent, nous allons identifier chimiquement un échantillon inconnu.

Manipulations :

- 1) Présentation du Microscope électronique à balayage et ces différents compartiments.
- 2) Préparation des échantillons
- 3) Clichés de l'échantillon analyser et spectre EDX
- 4) Noter les conditions de prise des clichés ainsi que celle de l'EDS
- 5) Interprétation des résultats Meb et EDX



UNIVERSITE Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen



Master M1 Géo-Ressources Travaux Pratiques n°4

Dosage du cuivre par spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique largement utilisée pour l'analyse de plus de 70 éléments de la classification périodique parfois à l'état de traces.

BUT : le but de cette manipulation est de trouver le pourcentage réel de Cu déposé sur le support dans différents solides tel que 3% Cu/SBA-15 ,1% Cu/SBA-15 et 5%. Cu/SBA-15

PRINCIPE ET DOMAINE D'APPLICATION :

- En spectrométrie d'absorption atomique, on mesure l'absorbance :

$$A = K.c$$

A : Absorbance (sans unité)

c : Concentration de l'élément

k : Coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

- Le dosage du cuivre, par absorption atomique se fait dans les meilleures conditions pour les concentrations en cuivre allant jusqu'à 4 mg/L (4ppm).

REACTIFS :

Nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (M= 181,55 g/mol), HCl, HNO_3 , l'eau distillée.

Matériels :

Fioles jaugées 25-50-100- 250 mL, Entonnoir, Papier filtre, Erlenmeyer 250mL, Pipete automatique 1000-5000 μ L, Pipete automatique 1-10 μ L.

MODE OPERATOIRE :

Étalonnage

- Préparer 100mL d'une solution de sel de cuivre de concentration en Cu 4ppm. Calculer la masse nécessaire du sel de cuivre pour préparer cette solution.

-Dans une série de fiole de **100ml**, préparer des solutions à différentes concentration telles que : **0.4; 1.2; 2.8** et **3.6** ppm à partir de la solution concentrée de 4ppm.

Minéralisation du solide :

Soit une masse du matériau à analyser m pour préparer une solution avec une concentration de Cuivre de 2ppm dans une fiole de 25mL. Introduire cette masse dans un erlenmeyer. Ajouter quelques gouttes d'eau. Ajouter 20ml d'acide chlorhydrique pure (35%), et quelques gouttes d'acide nitrique (0.5 ml). Mettre sur plaque chauffante, porter à ébullition pendant 5minutes jusqu'à dissolution totale du solide

Refroidir, puis filtrer et transvaser dans une fiole jaugée de 250 ml et compléter avec l'eau distillée.



UNIVERSITE Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen



Master M1 Géo-Ressources Travaux Pratiques n°5

Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

I. Introduction :

La technique à transformée de Fourier est un développement récent de la spectroscopie infrarouge grâce aux possibilités des techniques informatiques modernes d'enregistrement et du traitement de grandes quantités de données. Elle s'est imposée comme méthode standard et a totalement supplanté sur le marché les appareils IR conventionnels.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La *Figure 1* décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson (réalisé en 1891), (*Figure 1*). Les radiations issues de la source rencontrent dans cet interféromètre une séparatrice (diviseur optique), formée d'un film de germanium déposé sur une lame de KBr. La semi-transparence de cette plaque permet de générer deux faisceaux dont l'un est dévié sur un miroir fixe (1) et (2) l'autre sur un miroir mobile, dont on fait varier la distance à la séparatrice.

Cette plaque est de plus traitée pour laisser passer l'intégralité des signaux (3) et (4) issus des réflexions sur ces deux miroirs. L'interférence de ces deux signaux (constructive ou destructive, selon la position du miroir) se produit donc à ce niveau. Ces deux faisceaux, recombinaés sur le même trajet (5), traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue.

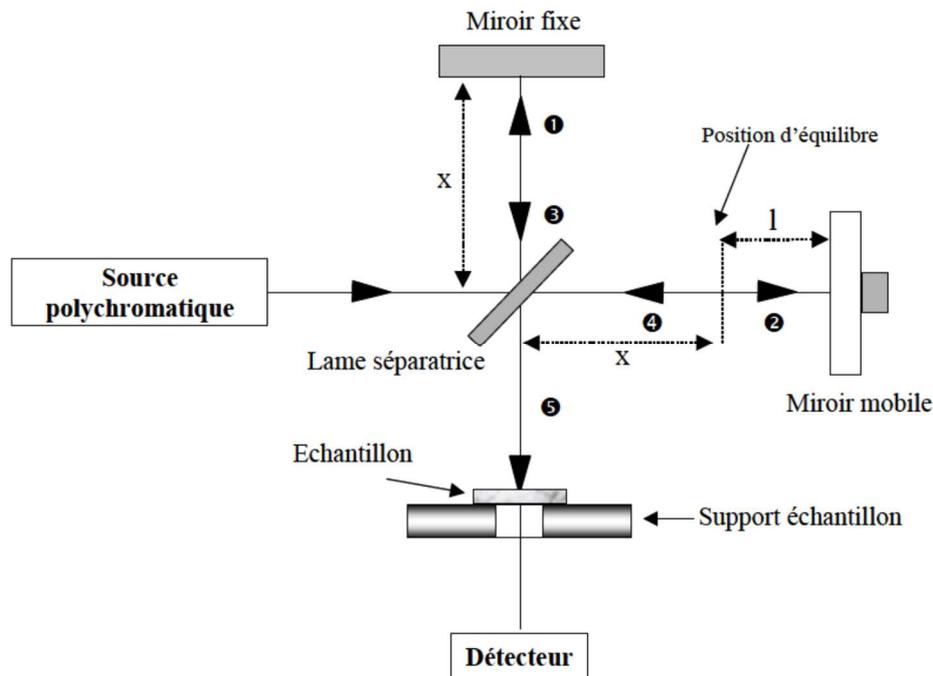


Figure 1 : Interféromètre de Michelson

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (**Figure 2**), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

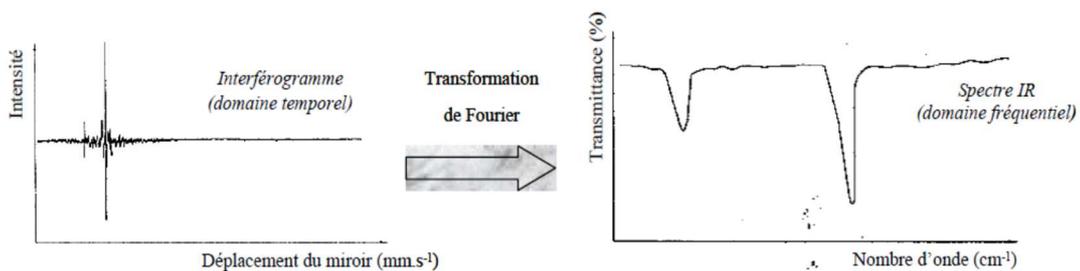


Figure 2 : Passage de l'interférogramme au spectre IR par transformation de Fourier

- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le **Tableau 1** présente quelques exemples de bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques. Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences.

- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>élongation</i>	2950-2850
	CH _x <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH _x <i>élongation</i>	3050-3000
	C=C <i>élongation</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH	3400 (large)
	C-O <i>élongation</i>	1250-1050
	OH <i>déformation</i>	(1 ^{aire} <2 ^{aire} <3 ^{aire} <Phénol)
Cétone	C=O <i>élongation</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>élongation</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>élongation</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Amine	NH <i>élongation</i>	3400-3300 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	NH <i>déformation</i>	1650-1550 (1 ^{aire} >2 ^{aire} >Arom.)
	C-N <i>élongation</i>	1350-1250 (1 ^{aire} <2 ^{aire} <Arom.)
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>élongation</i>	740-690
	SO ₂	1380-1300
Silane	Si-O <i>élongation</i>	1080
	Si-O <i>bending</i>	805

Tableau 1. Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés Organiques

II. Manipulation :

- 1) Rappel sur le principe de la spectroscopie IRTF
- 2) Présentation de l'appareil (mise en marche et étalonnage)
- 3) faire les spectres IRTF de différents polymères :
 - a) film d'amidon
 - b) Poly(4-vinylpyridine) (P4VP)
 - c) Polyacrylamide (PAM)

- d) Poly(éthylène téréphtalate) (PET)
 - e) Polystyrène PS
 - f) Poly(butylacrylate) P BuA
- 4) Interprétations des différents spectres

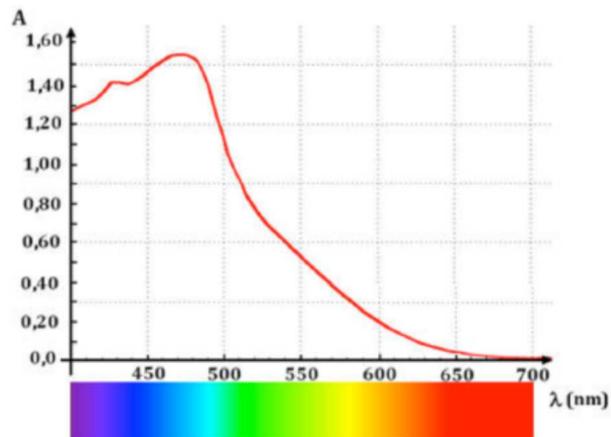
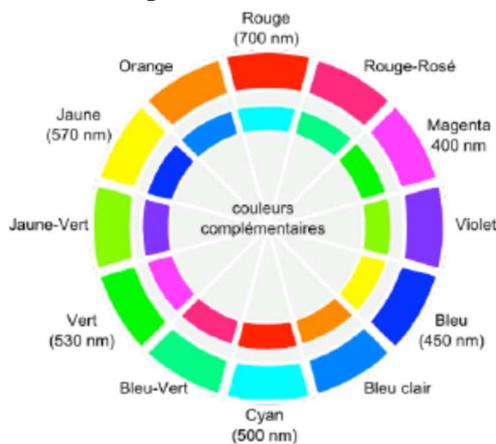


Spectrophotométrie UV-visible

I. Généralités :

La spectrophotométrie est l'étude de l'interaction entre la matière et le rayonnement. Lorsque la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée. Si une substance absorbe dans le domaine visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), alors elle est colorée. Éclairée par de la lumière blanche, elle prendra la couleur des radiations qui parviennent à traverser, couleurs complémentaires des couleurs absorbées.

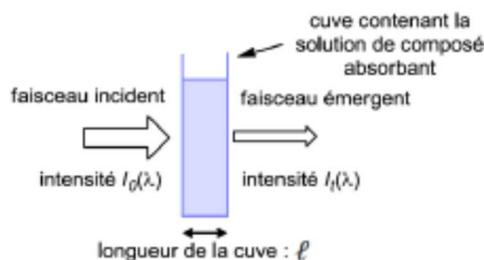
On peut utiliser le cercle chromatique qui permet de visualiser rapidement quelles sont les couleurs complémentaires.



Exemple : une solution de diode I_2 absorbe principalement les rayonnements de longueur d'onde entre 450 et 500 nm (bleu-violet) : la solution est alors jaune-orangée (couleurs complémentaires des rayonnements absorbés, situées en face dans le cercle chromatique).

Loi de Beer-Lambert

Considérons une radiation monochromatique (de longueur d'onde λ) incidente, d'intensité $I_0(\lambda)$. Cette radiation traverse une épaisseur ℓ de solution du composé X de concentration C qui absorbe la lumière partiellement. L'intensité transmise est $I_t(\lambda) < I_0(\lambda)$.



On définit :

- la **transmittance** de la solution : $T = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)}$; $0 < T < 100\%$
- l'**absorbance** de la solution (ou densité optique) : $A = -\log T$ (A est ainsi une grandeur positive sans dimension).

L'expérience montre que pour une solution peu concentrée en substance absorbante, la relation suivante, dite loi de Beer-Lambert, est vérifiée :

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C$$

A : absorbance.

ℓ : longueur de la cellule en cm.

C : concentration de substance absorbante en mol. l⁻¹

$\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'absorption molaire (fonction de la nature de la substance, de la longueur d'onde de la lumière λ , de la nature du solvant et de la température T) l.mol⁻¹.cm⁻¹.

II. Manipulation :

1) Rappel sur le principe de la spectroscopie UV-Visible

2) Présentation du spectrophotomètre UV-Visible.

3) Présentation de spectres UV-Visible de quelques molécules connues.

4) Détermination d'une concentration inconnue d'un colorant par UV-Visible :

a) Préparer une solution mère de colorant C₀ d'une concentration de 50 mg/l, ensuite préparer par dilution quatre (04) solutions C₁, C₂, C₃, C₄ d'une concentration de 40 mg/l, 30 mg/l, 20 mg/l et 10 mg/l.

b) Faire les spectres UV-visible des cinq solutions préparer. Sur ces spectres, relever la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

c) Déterminer sur la courbe la longueur d'onde à utiliser pour construire la courbe d'étalonnage.

d) Tracer la courbe d'étalonnage.

e) Réaliser le spectre UV-visible de deux solutions de concentration inconnue C_{x1} et C_{x2}

f) Déterminer les concentrations des deux solutions C_{x1} et C_{x2}