

Utilisation de la thermogravimétrie *

par Maurice Bonnafet, Jacques Mercier
et Marcel Cogniat,

(Société SETARAM, 101, rue de Sèze, 69451 Lyon
Cedex 3).



M. Bonnafet



J. Mercier.

Utilisation de la thermogravimétrie

Parmi les phénomènes accessibles à la mesure au cours d'une réaction chimique ou physique les variations de poids ou de force présentent beaucoup d'intérêt.

En effet, dès qu'il y a échange de matière entre un échantillon et son environnement il y a variation de masse.

Comme fréquemment l'une des variables est la température, une technique s'est développée qui a pris le nom de « thermogravimétrie ». Par extension, la thermogravimétrie englobe la mesure de forces diverses possible avec le même appareillage. Elle peut être appliquée aux études magnétiques, densimétriques, viscosimétriques, aérodynamiques, électrostatiques, granulométriques, à la mesure des rayonnements, etc...

La thermogravimétrie est une technique expérimentale fondamentalement quantitative.

Une pesée en continu est nécessaire pour suivre la cinétique de réaction en maîtrisant bien les conditions d'environnement. Dans ce but, de nombreux systèmes ont été développés.

Pour maintenir la position de l'échantillon constante et disposer d'un signal électrique facilement exploitable, les thermobalances actuelles comportent un asservissement électronique.

Une installation complète doit pouvoir recevoir de nombreux organes complémentaires : fours, régulations de températures, dérivateur de signal, enregistreur, conditionnement d'atmosphère, analyse thermique différentielle, rayons X, etc...

Des phénomènes parasites sont causes d'erreurs sur les mesures et un système correct doit être conçu pour rendre ces erreurs négligeables. En particulier, dans tous les cas où des variations très faibles sont à détecter et où l'on utilise une microbalance, la symétrie du dispositif s'impose.

Intérêts des mesures gravimétriques continues

Fréquemment, lors d'une réaction chimique ou physique, il y a échange de matière entre l'échantillon et son environnement ce qui se traduit par une variation de masse de l'échantillon.

L'étude des équilibres chimiques et de la cinétique des réactions a depuis longtemps conduit les chercheurs à suivre et étudier ces variations. Certaines publications sur ce sujet datent du début de notre siècle.

Dans ce but, on a d'abord utilisé des balances traditionnelles de laboratoire plus ou moins modifiées. Par la suite, des appareils spécialisés

* Exposé présenté à la « Conférence de thermocinétique » organisée, les 4 et 5 mars 1976 à Cadarache, par le Groupe de thermodynamique expérimentale de la Division de chimie analytique de la S.C.F. sur le thème : *Détermination des paramètres cinétiques et des mécanismes réactionnels par les méthodes thermiques d'analyse.*

ont été construits dans les laboratoires de recherche. Mais comme il n'est pas raisonnable de fabriquer un appareil pour chaque problème à résoudre, des balances adaptées à ces besoins ont été commercialisées.

Comme l'une des variables les plus courantes dans l'étude de la cinétique des réactions est la température, ces instruments, complétés par des fours pour la mise en température des échantillons, ont pris le nom de « thermobalances », et une technique baptisée « thermogravimétrie » s'est développée.

Simultanément, on a enfermé la balance dans une enceinte pour se rendre maître de l'atmosphère entourant l'échantillon.

Mais les qualités des thermobalances en font des instruments d'étude précieux chaque fois qu'il y a des variations de masse ou de force concernant l'échantillon.

On peut citer les exemples suivants :

- Mesures magnétiques, étude de la susceptibilité magnétique par les méthodes de Faraday et Gouy, détermination des points de Curie.
- Mesures de densités de solides, de liquides ou de gaz par différentes méthodes.
- Mesures de tensions superficielles ou interfaciales par la méthode de la lame ou de l'étrier.
- Mesures de viscosité.
- Mesures de granulométrie.

Principes des balances pour thermogravimétrie

Les premières balances utilisées pour les études thermogravimétriques étaient en général des balances à fléau dont on détectait l'inclinaison pour mesurer les variations de masse. Différents types de capteurs ont été utilisés dans ce but, des systèmes optiques ou photoélectriques, des palpeurs à contacts électriques, des capteurs magnétiques, capacitifs ou à ionisation, même des jauges de contrainte. Les mesures, par ces procédés, ont un inconvénient majeur : elles nécessitent un choix entre l'étendue de mesure et la sensibilité. En effet, l'inclinaison du fléau et la résolution du capteur sont limitées.

Dans certains cas, le fléau est remplacé par un peson. En particulier, l'utilisation de ressorts constitués par des hélices de quartz est fréquente sous le nom de peson de MacBain. Mais, par principe, avec tous ces dispositifs, l'échantillon se déplace d'une quantité non négligeable lorsque la masse varie. Comme le champ opératoire n'est jamais parfaitement homogène, les conditions expérimentales évoluent. Dans un four, la zone de température constante est limitée ; dans l'entrefer d'un électroaimant l'espace utile est encore plus réduit.

Le besoin s'est donc rapidement fait sentir de balances qui maintiennent l'échantillon à position constante ou pratiquement constante. Des systèmes ont été imaginés pour rétablir l'équilibre en conservant une sensibilité suffisante. On a automatisé des balances à chaîne, des balances de torsion, compensé les variations par des forces électromagnétiques ou électrostatiques, parfois même par des poussées hydrostatiques ou radiométriques.

La variété des capteurs de détection de l'équilibre est grande : détection par palpeur à contacts électriques, jauges de contrainte, inductances électromagnétiques variables ou couplées, transformateurs différentiels, condensateurs variables ou cellules photoélectriques ; des éléments radioactifs associés à des chambres d'ionisation ont même été utilisés. Peu de ces dispositifs ont fait l'objet de développements ultérieurs. Ils ont souvent été réalisés pour des besoins particuliers et n'avaient pas toujours les caractéristiques nécessaires en stabilité et vitesse de réponse. Les thermobalances actuellement commercialisées couramment utilisent un système d'équilibrage électromagnétique. La détection est généralement photoélectrique, parfois électromagnétique. Ces balances permettent de s'affranchir beaucoup des vibrations parasites par la stabilité apportée par l'asservissement.

La mesure de masse est ramenée à la mesure d'une grandeur électrique facilement exploitable.

Exemple de fonctionnement d'une microbalance

La microbalance dont le schéma de principe est indiqué par la figure 1 est un exemple assez caractéristique des balances à compensation automatique.

Il s'agit d'une balance à fléau (1) articulé sur un ruban de torsion (2) tendu par deux lames ressorts (3). Le fléau est asservi à position constante :

Un volet optique (4) solidaire du fléau occulte partiellement le faisceau lumineux d'une micro lampe (5) qui éclaire deux photocellules fixes (6). Le support de ce volet est muni de deux aimants permanents à haute

- Mesures de surface spécifique et porosité.
- Éventuellement, mesures de forces électrostatiques, aérodynamiques ou de rayonnements.

Par extension, on inclut généralement ces mesures dans la thermogravimétrie lorsqu'elles sont pratiquées avec une thermobalance. Dès qu'un échange se produit entre un échantillon mécaniquement lié à la thermobalance et son environnement, non lié à la balance, il se produit une variation de la masse de l'échantillon égale à la masse des produits transférés. En outre, comme on accède directement, facilement, avec précision et fidélité, à la mesure des masses, la thermogravimétrie est une technique fondamentalement précise.

La réalisation de balances de plus en plus sensibles a conduit à distinguer une catégorie particulière appelée généralement « microbalances » ou « microthermobalances ».

Cependant, pour que les résultats obtenus soient suffisamment significatifs, un certain nombre de conditions sont à remplir, en particulier, la connaissance et la maîtrise de l'environnement et la suppression ou réduction des phénomènes parasites associés à la mesure.

Dans ce but, la balance et l'appareillage annexe doivent remplir un certain nombre de conditions et des précautions doivent être prises lors de la mise en œuvre des manipulations et de l'interprétation des résultats.

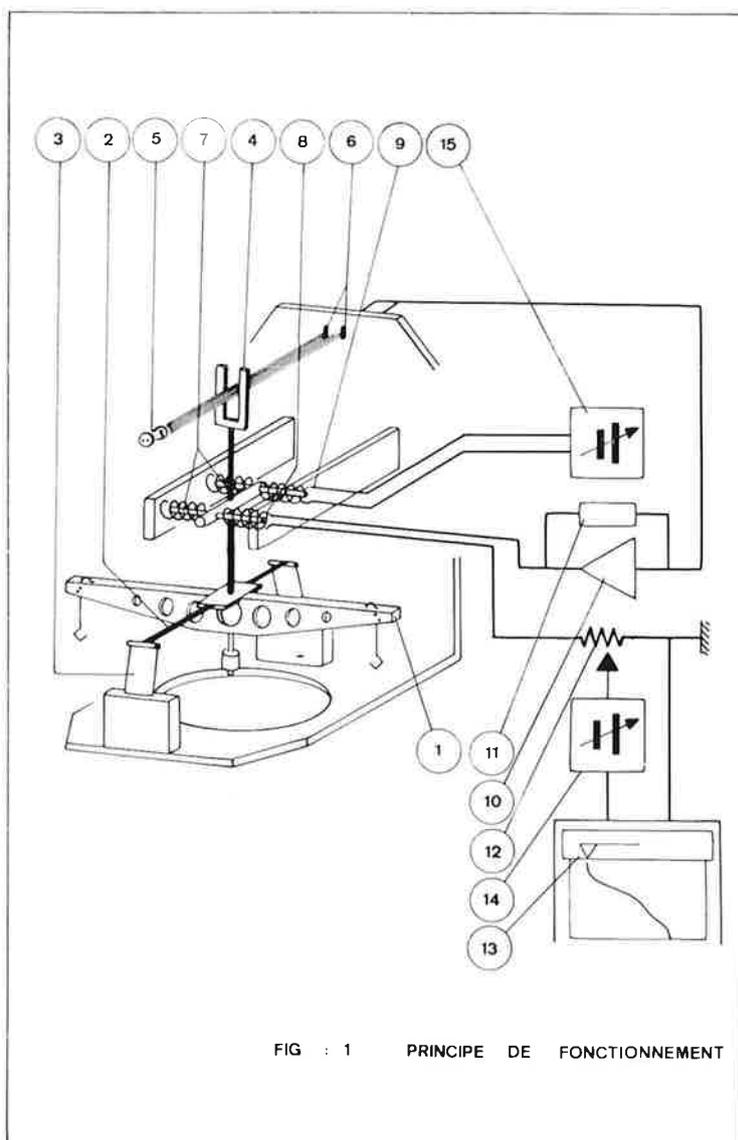


FIG : 1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

stabilité (7) qui plongent dans deux paires de solénoïdes fixes (8) et (9).

Un amplificateur à grand gain (10) reçoit le signal des photocellules. Le courant de sortie de cet amplificateur est appliqué à l'une des

paires de solénoïdes (8) et l'action de ces derniers sur l'un des aimants maintient le fléau en position lors de la mesure.

Un circuit correcteur (11) associé à l'amplificateur assure la stabilité de l'asservissement.

La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique ramène la mesure des masses pendues ou des écarts de masse à une mesure de courant.

Une différence de potentiel proportionnelle au courant d'équilibrage

Caractéristiques et conditions d'emploi des thermobalances

Pour le choix et l'utilisation correcte d'une balance, il est important de connaître un certain nombre de caractéristiques de l'appareil. Il s'agit essentiellement de la charge utile, de la gamme d'équilibrage automatique, de la sensibilité, de la fidélité et de la dérive thermique.

Lorsqu'il existe des dispositifs annexes, tarage ou système de décalage d'origine de la mesure, il est bon de connaître leur gamme de réglage, leur précision et leur dérive thermique.

● La charge utile, appelée quelquefois capacité par analogie, avec le terme anglais équivalent, correspond bien en général à la charge que l'on peut appliquer sur un seul des bras du fléau, suspensions et creusets inclus. Cependant, certains constructeurs indiquent parfois la charge totale sur le fléau.

● La gamme d'équilibrage correspond à la variation de force ou de masse qui peut être rééquilibrée par le dispositif de compensation automatique. Un même appareil peut comporter plusieurs gammes d'étendue différente et avoir pour chacune d'elle des caractéristiques de sensibilité et fidélité différentes.

● La sensibilité, appelée parfois aussi mobilité ou résolution, correspond à la plus petite variation de force ou de masse qui puisse être décelée compte tenu du signal parasite de « bruit de fond » de l'appareil. Elle peut être définie en valeur absolue, en valeur relative par rapport à la charge ou en valeur relative par rapport à la gamme d'équilibrage.

● La fidélité ou stabilité, appelée aussi précision dans les documentations en langue anglaise ou les traductions, correspond à la stabilité de l'indication de la balance à moyen terme en l'absence de variations des paramètres d'environnement, température en particulier. Elle est parfois fonction de la charge ou de la gamme de mesure.

● La dérive thermique doit être décomposée en deux termes pour être définie complètement. Le premier est la dérive qui apparaît, pour un courant d'équilibrage nul ou très faible, c'est-à-dire lorsque la balance est pratiquement à l'équilibre, lorsque la température varie en l'absence de toute force de compensation électrique.

Cette variation est due généralement essentiellement à une dissymétrie mécanique du système ou à une imperfection de l'asservissement; cette grandeur doit se définir en valeur absolue.

Le second terme est la dérive qui s'ajoute lorsqu'une force électroma-

gnétique est produite. Ce phénomène est lié à la mesure électrique elle-même mais surtout à la variation du facteur de couplage causée par l'évolution des aimants. Cette grandeur est proportionnelle à la force d'équilibrage électromagnétique.

est prélevée sur un atténuateur à résistances (12) et appliquée à un enregistreur potentiométrique (13).

Une source de courant stabilisé, réglable (15) et étalonnée, alimente une seconde paire de solénoïdes produisant une force stable ajustable manuellement pour réaliser un tarage électromagnétique.

Une source de tension étalonnée (14) permet, par le jeu combiné de la tension de décalage qu'elle fournit et de l'atténuateur (12), de dilater une portion intéressante de l'enregistrement.

gnétique est produite. Ce phénomène est lié à la mesure électrique elle-même mais surtout à la variation du facteur de couplage causée par l'évolution des aimants. Cette grandeur est proportionnelle à la force d'équilibrage électromagnétique.

Équipements complémentaires et techniques associés à la thermogravimétrie.

Les thermobalances et microthermobalances modernes permettent des études dans des domaines de fonctionnement très variés.

Elles sont enfermées dans des enceintes étanches où l'on peut conditionner l'atmosphère. Dans ce but, on peut utiliser des pompes à vide, des systèmes de circulation de gaz ou de mise sous pression.

Des fours et cryostats commandés par des systèmes de régulation de température précis permettent un fonctionnement depuis $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à $2\ 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Des équipements permettent d'associer à l'analyse thermogravimétrique A.T.G d'autres techniques fournissant, dans le même temps, des informations complémentaires sur le même échantillon ou sur un autre échantillon identique placé dans le même environnement.

On peut citer, par exemple.

● l'analyse thermogravimétrique dérivée, D.T.G., qui permet d'étudier la vitesse de variation de poids ou de force à l'aide d'un calculateur analogique spécialisé, on obtient ainsi des renseignements encore plus précis sur la cinétique des réactions,

● l'analyse thermique différentielle, A.T.D., qui peut être faite sur un second échantillon (A.T.D. combinée) ou sur le même échantillon (A.T.D. simultanée),

● l'analyse de gaz émis, A.G.E. L'évolution de la composition de l'atmosphère qui environne l'échantillon au cours de la réaction est suivie pendant la durée de l'expérience à l'aide d'un chromatographe.

● la diffractographie des rayons X peut être aussi réalisée simultanément avec la thermogravimétrie.

Pour profiter au mieux des possibilités des microbalances symétriques, la plupart des équipements, fours, cryostats, circulations de gaz existent en version symétrique.

Quelques causes d'erreurs en thermogravimétrie

S'il est assez facile de mettre en évidence des variations de poids rapides inférieures au microgramme, il est moins aisé de garder pendant toute une manipulation une fidélité du même ordre.

En effet, une manipulation sans aucune précaution peut conduire à des résultats inexploitablement ou totalement erronés. Mais la connaissance des causes d'erreurs, de leur ordre de grandeur, permet souvent d'en limiter considérablement les effets par un choix judicieux des conditions expérimentales et de l'appareillage.

Les causes d'erreurs sont de deux ordres :

● les erreurs proprement instrumentales, c'est-à-dire qui caractérisent la balance comme instrument de physique. Leurs limites sont définies par les caractéristiques de la balance,

● les erreurs opératoires qui dépendent essentiellement de la nature des phénomènes mis en jeu dans l'expérience, qui réagissent sur l'instrument de mesure lui-même ou qui perturbent et modifient le poids apparent de l'objet étudié.

Sans vouloir faire une étude exhaustive de ces erreurs et sans prétendre donner des formules de correction pour s'en affranchir, il est bon de chiffrer l'ordre de grandeur des perturbations que l'on rencontre dans toute expérience. Une expérience de thermogravimétrie fait intervenir :

- la poussée d'Archimède,
- les forces de viscosité par écoulement le long des parties mobiles,
- l'effet dynamique des dégagements gazeux,
- les effets de turbulences autour des suspensions et des nacelles,
- les forces provoquées par les gradients thermiques que l'on appelle généralement « poussées radiométriques » bien que ce terme ne convienne pas parfaitement.

Nous avons vu précédemment qu'un élément important de la dérive thermique est lié à la grandeur des forces d'équilibrage électromagnétiques. Un bon moyen de diminuer l'influence des variations de la température ambiante consiste à travailler avec une balance qui serait presque à l'équilibre en l'absence de force électromagnétique ce qui est souvent possible.

En particulier, si cela n'est pas indispensable, il est généralement préférable de ne pas utiliser les dispositifs de tare électromagnétique ou de décalage d'origine qui équipent l'appareil. Un examen attentif des caractéristiques montre qu'ils peuvent être à l'origine d'erreurs gênantes. Si toutefois ils sont nécessaires, une utilisation judicieuse permet des mesures précises.

Par exemple, il peut se produire en cours d'une expérience de fortes variations de masse sans intérêt fondamental suivies de variations plus faibles que l'on veut connaître avec précision. Tout l'art de l'expérimentateur consiste à régler les conditions initiales de façon telle qu'au départ les forces électromagnétiques soient éventuellement fortes pour devenir presque nulles dans la zone intéressante, la précision est ainsi fortement améliorée.

Poussée aérostatique

L'ensemble conteneur et produit représente 1 cm³ de matière supposée dans l'air à la pression P (pascal) et la température T (K) la poussée en dynes s'exprime par :

$$A = 1,293 \times 0,981 \times \frac{273}{T} \times \frac{P}{1,013 \cdot 10^5}$$

ce qui conduit pour différentes températures et pressions au tableau suivant.

Poussée d'Archimède en dynes par cm³.

T	P	(1 Atm. env.)		(env. 1 Torr)		10 ¹
		10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴	10 ³	
100	35	3,5	0,35	0,035	0,004	< 10 ⁻³
200	17	1,7	0,17	0,017	0,002	< 10 ⁻³
300	12	1,2	0,12	0,012	0,001	< 10 ⁻³
600	6	0,6	0,06	0,006	< 10 ⁻³	< 10 ⁻³
900	4	0,4	0,04	0,004	< 10 ⁻³	< 10 ⁻³
1 200	3	0,3	0,03	0,003	< 10 ⁻³	< 10 ⁻³
1 900	2	0,2	0,02	0,002	< 10 ⁻³	< 10 ⁻³

Cette formule et le tableau simplifié qui en découle rappellent l'ordre de grandeur de phénomène connus dont on oublie parfois l'importance. Principalement, on peut remarquer que, pour un montage sans précautions particulières, une manipulation réalisée à pression atmosphérique, entre la température ambiante (300 K environ) et 1 200 K, subira une perturbation de 0,9 dyne/cm³ environ. Cela est presque équivalent à une variation de masse de 1 mg.

Une correction est théoriquement toujours possible mais, si l'on souhaite obtenir une résolution de l'ordre du microgramme sur les variations de masse, la correction est 1 000 fois plus grande que le seuil de mesure. Il est donc certain qu'un montage opératoire limitant cet effet nuisible s'impose.

Pour réduire l'influence des variations de la poussée d'Archimède, il est évident qu'il est nécessaire de diminuer le volume des éléments pesés soumis à ces variations. Mais cela ne suffit pas du tout dans le cas de mesures qui réclament une grande sensibilité. Seule une symétrie aussi parfaite que possible de tout l'appareillage expérimental donnera des résultats satisfaisants : deux creusets identiques chargés d'un même volume de produit, inerte d'un côté, actif de l'autre, dans les deux chambres d'un four symétrique. Il est généralement facile de réaliser une symétrie à 5 % près ce qui diminue de vingt fois les effets perturbateurs. Avec plus de précautions, il est possible d'obtenir une amélioration plus importante.

Écoulement gazeux le long d'un fil de suspension

Suivant la configuration du système, l'écoulement gazeux le long du fil produit par viscosité une force qui s'ajoute ou se retranche au poids réel.

Ce peut être le cas lors d'un balayage gazeux, d'une fuite ou même d'une désorption ou d'un dégagement gazeux dans le produit contenu par la nacelle.

La force exercée s'exprime par la formule :

$$B = \frac{4L}{(c^2 + a^2) \log \frac{c}{a} + (c^2 - a^2)} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{\mu}{\rho_0} \cdot q$$

L Longueur de la suspension en mètres.
T Température absolue en K (T₀ normal).
P Pression absolue en Pascals (P₀ normal).
μ Viscosité en Poiseuilles.
q débit gazeux en kilogramme par seconde.
c rayon du tube laboratoire en mètre.
a rayon de la suspension en mètre.
ρ₀ masse volumique du gaz à T₀P₀.
B est la force résultante en Newton.

Pour un tube laboratoire de 1 cm de rayon et pour une longueur de suspension de 1 m, si a² ≪ c², on peut écrire plus simplement :

$$B = \frac{4 \cdot 10^4}{\log \frac{c}{a} + 1} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{\mu}{\rho_0} \cdot q$$

Dans l'air, μ = 2 · 10⁻⁵, ρ₀ = 1,293, P₀ = 1,013 · 10⁵ Pa à la température ambiante, T = 293 K :

$$B = \frac{6,7 \cdot 10^4}{1 + \log \frac{c}{a}} \cdot \frac{q}{P}$$

et, pour q exprimé en microgrammes par seconde et B en dynes, la formule s'écrit :

$$B = \frac{6,7}{1 + \log \frac{c}{a}} \cdot \frac{q}{P}$$

Cas d'une fuite de 1 μg/s.

Forces de viscosité en dynes.

cm a	P	(1 Atm. env.)		(1 Torr env.)		10
		10 ⁵	10 ⁴	10 ³	10 ²	
0,2		2,6 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁴	2,6 · 10 ⁻³	2,6 · 10 ⁻²	0,26
0,1		2 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻²	0,2
0,01		1,2 · 10 ⁻⁵	1,2 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁻³	1,2 · 10 ⁻²	0,12

Cas d'un balayage de 300 μg/s (soit 0,91/h TPN d'air).

Forces de viscosité en dynes.

cm a	P	Atm.		1 Torr	
		10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴	10 ³
0,2		7,8 · 10 ⁻³	7,8 · 10 ⁻²	0,78	7,8
0,1		6 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻²	0,6	6
0,01		3,6 · 10 ⁻³	3,6 · 10 ⁻²	0,36	3,6

On constate que l'on gagne relativement peu à réduire le diamètre de la suspension. Par contre, la perturbation est proportionnelle à la longueur de suspension balayée. Elle croît comme l'inverse de la tempéra-

ture et les résultats trouvés montrent qu'il est indispensable de réaliser des montages symétriques de balayage pour compenser les perturbations importantes, même à la pression atmosphérique.

Écoulement gazeux autour de la nacelle

On peut assimiler la nacelle à un disque de rayon b et la force appliquée au disque est :

$$C = \frac{1}{2} \rho v^2 S$$

où v est la vitesse de fluide en m/s, ρ sa masse volumique en kg/m³ et S la surface du disque en m²

$$C \approx \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{b^2}{(c^2 - b^2)^2} \cdot \frac{q^2}{\rho}$$

$$\frac{C}{B} \approx \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{bc^2}{c^2 - b^2} \cdot \left(1 + \text{Lg} \frac{c}{a}\right) \cdot \frac{q}{\mu L}$$

Ce rapport ne dépend pas des paramètres thermodynamiques mais seulement de la géométrie du système, de la nature et du débit du fluide. Avec les valeurs retenues dans nos exemples :

$$\frac{C}{B} \approx 3 \cdot 10^{-3} q \text{ (kg/s)}$$

Ce rapport reste petit à tous les débits envisagés et il n'y a généralement pas lieu de tenir compte de la perturbation apportée par l'écoulement autour de la nacelle.

Effet dynamique provoqué par une éjection de gaz d'un produit posé sur la nacelle

La force de réaction exercée sur la suspension par un produit se décomposant et éjectant des gaz à la vitesse v est :

$$D = \frac{d}{dt} (mv) = m \frac{dv}{dt} + v \frac{dm}{dt}$$

Si l'on suppose le régime d'éjection établi $\frac{dv}{dt} = 0$, il reste :

$$D = v \frac{dm}{dt} = V \cdot q$$

Le volume est éjecté à travers la section de la nacelle : $S = \pi b^2$.

Il est lié au débit masse par : $\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{q}{\rho}$

La vitesse d'éjection est : $v = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{q}{\rho S}$

Donc,

$$D = \frac{q^2}{\pi \rho b^2}$$

on a, en particulier, $\frac{D}{C} = 2 \left(\frac{c^2 - b^2}{b^2}\right)^2$ et, comme c et b n'ont pas des ordres de grandeurs très différents, D ne sera pas grand devant C et sera aussi le plus souvent négligeable devant B . Cet effet ne deviendrait perceptible qu'à des pressions très basses.

Effets de turbulences aérodynamiques autour des suspensions et des nacelles

Ces effets sont un peu de même nature que les phénomènes d'écoulement. Ils sont liés soit aux circulations de gaz soit, plus fréquemment, aux mouvements engendrés par les variations de poussées aérostatiques dues aux gradients de température. Le caractère aléatoire de ces phénomènes produit un tracé erratique, un « bruit de fond », qui nuit à la précision des mesures. Leur étude théorique serait très complexe; nous nous contenterons de quelques remarques de caractère pratique.

Pour limiter les turbulences, on a généralement intérêt à limiter les dimensions des chambres d'analyse; on obtient souvent de bons résultats en utilisant des tubes anticonvections qui, placés très près des suspensions et des nacelles, atténuent fortement les effets perturbateurs. Ceux-ci varient (environ) avec le cube du diamètre du tube. La masse spécifique de l'atmosphère de travail a une grosse influence sur l'importance des phénomènes. Plus le gaz est dense, plus les perturbations sont grandes. Chaque fois que la nature de l'atmosphère n'intervient pas dans la réaction, l'utilisation d'un gaz léger, hélium par exemple, est préférable.

Il y a toujours intérêt à manipuler en provoquant une circulation de gaz contrôlée; cela permet d'être plus facilement maître du régime et d'obtenir ainsi des résultats plus simples à interpréter ou à corriger. De plus, ce procédé a l'avantage de renouveler l'atmosphère au voisinage de l'échantillon maintenant ainsi des conditions constantes d'échange entre celui-ci et son environnement.

Il est évident que si l'on a la possibilité de combiner les deux systèmes en travaillant avec un balayage d'hélium, on obtiendra de bons résultats. L'inconvénient des balayages de gaz est d'apporter une force parasite. Il est important de commander la circulation avec des éléments détenteurs et pertes de charge très stables. Chaque fois que l'on dispose d'un montage expérimental symétrique, le circuit de balayage devra l'être aussi, ainsi, on arrive à s'affranchir des perturbations.

Un système bien conçu permet d'ajuster le rapport des débits pour équilibrer les forces d'entraînement gazeux.

Effet de gradient thermique

Des articles très intéressants (voir les références bibliographiques ci-après) ont tenté de mettre un peu d'ordre dans ces questions en introduisant la notion de forces longitudinales de Knudsen dans le domaine des faibles pressions et des pressions intermédiaires caractérisées par le fait que, dans le domaine des faibles pressions, la force croît avec la pression alors que, dans l'autre, elle décroît et qu'elle est proportionnelle au gradient de température qui règne sur l'enceinte qui entoure l'objet considérée.

Si λ est le libre parcours moyen à la pression P , a et c étant respectivement les rayons de la suspension et du tube laboratoire, les domaines de pression faibles et intermédiaires sont situés de part et d'autre d'une pression $P_0 = \frac{P\lambda}{\sqrt{ac}}$ et l'on peut calculer les forces parasites par des expressions de la forme :

$$E_B = K_B(a, c) \frac{P\Delta T}{T} \quad E_I = K_I(a, c) \frac{T\Delta T}{P}$$

Par exemple, dans l'air, pour $L = 0,1$ m, $a = 10^{-3}$ m, $c = 10^{-2}$ m.

$$E_B = P \frac{\Delta T}{T} \quad E_I = 6 \cdot 10^6 \frac{T\Delta T}{P}$$

et l'on peut calculer un tableau à deux entrées pour $\frac{E_B}{\Delta T}$ et $\frac{E_I}{\Delta T}$

Valeurs de $\frac{E}{\Delta T}$ en dynes par degré d'écart thermique.

T/K	P/P ₀	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	(1 Torr) 100	1 000
30		3,5 · 10 ⁻⁵	3,5 · 10 ⁻⁴	3,5 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁶
100		10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³		0,6 · 10 ⁻³	0,6 · 10 ⁻⁴	0,6 · 10 ⁻⁵
300		0,35 · 10 ⁻⁵	0,35 · 10 ⁻⁴	0,35 · 10 ⁻³	0,35 · 10 ⁻²	0,2 · 10 ⁻²	0,2 · 10 ⁻³	0,2 · 10 ⁻⁴
1 000		10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³		0,6 · 10 ⁻³	0,6 · 10 ⁻⁴

$\frac{E_B}{\Delta T}$ zone de recouvrement $\frac{E_I}{\Delta T}$
des formules

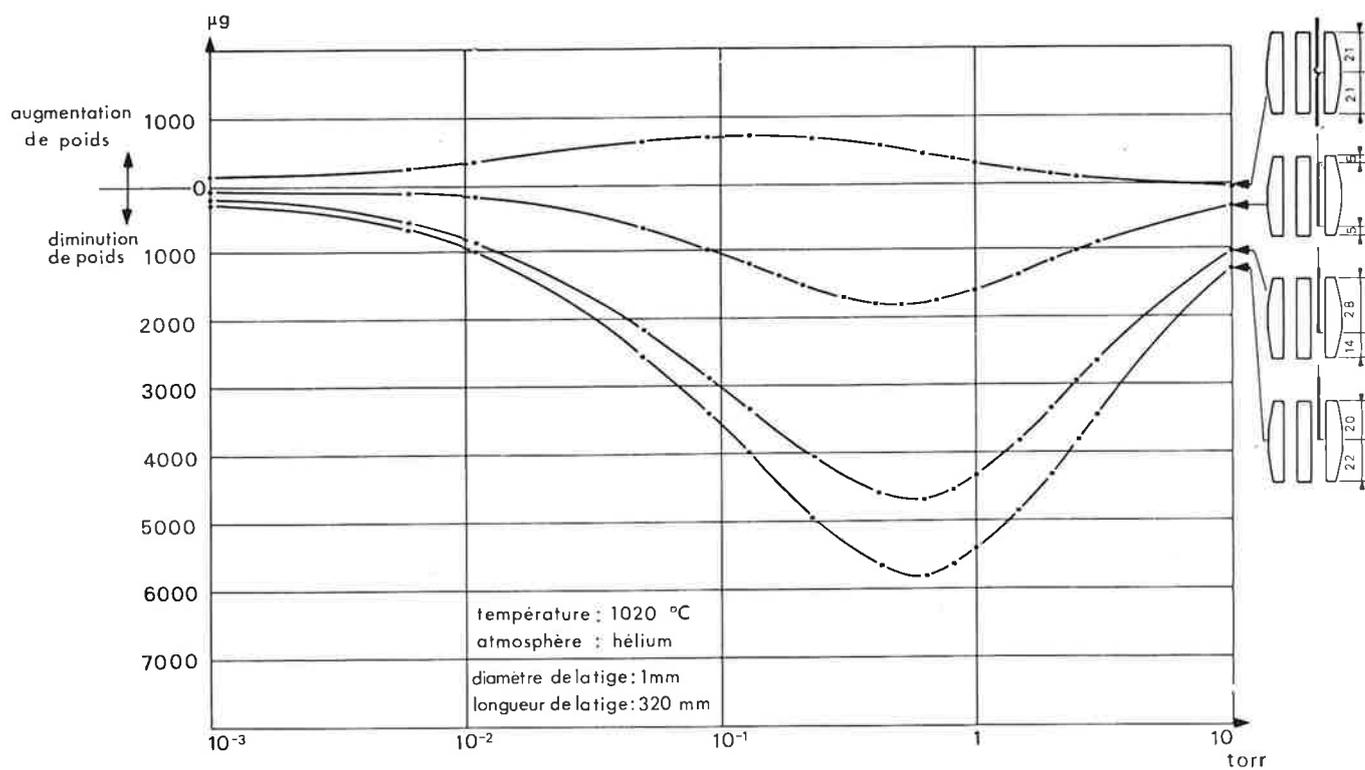


Figure 2. Effet de gradient thermique.

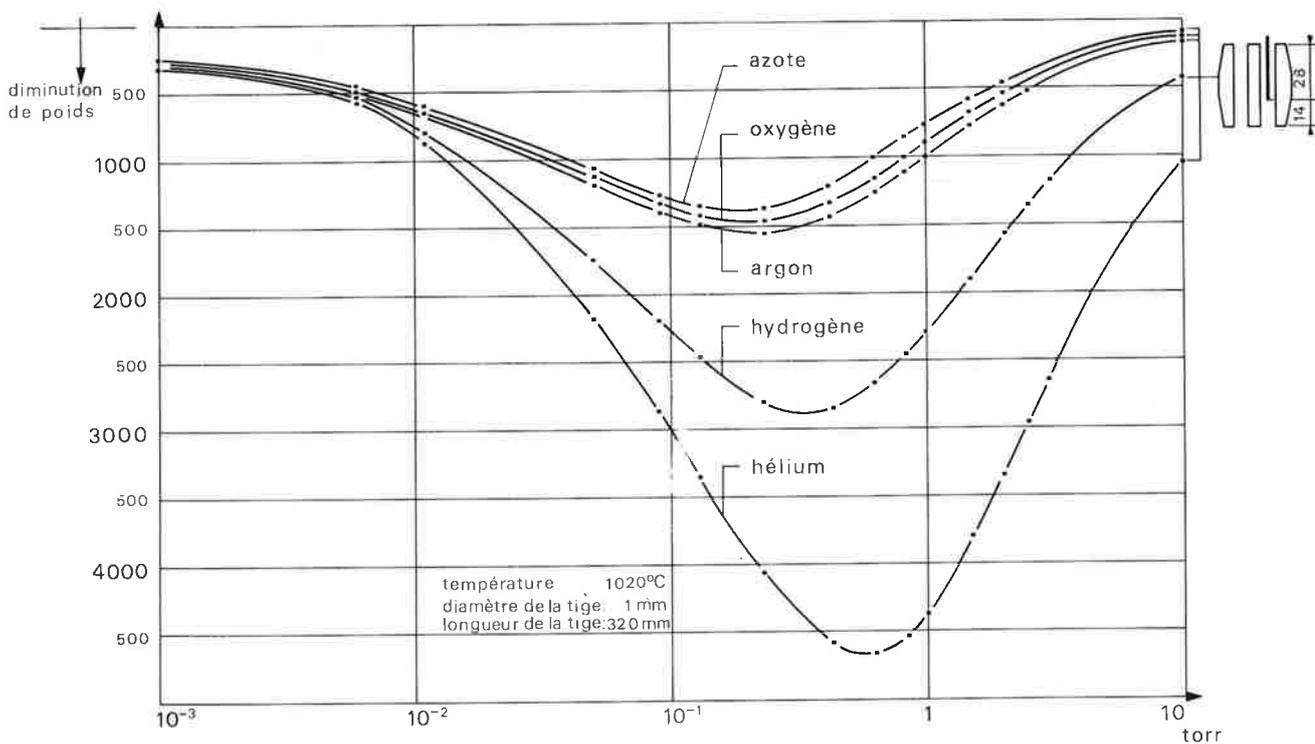


Figure 3. Effet de gradient thermique.

Il faut noter que les plus fortes perturbations apparaissent entre 1 torr et 10^{-3} torr. En effet, expérimentalement, on obtient les plus mauvais résultats dans une installation qui fonctionne à la pression fournie par une pompe à vide primaire. Les influences évoluent assez nettement avec la nature des gaz résiduels.

On remarque aussi que, pour la géométrie définie ci-dessus, la perturbation maximale est de l'ordre du microgramme par degré d'écart de température sur la paroi qui entoure l'objet.

On conçoit que, si le plan de symétrie thermique du tube laboratoire ne coïncide pas avec celui de l'objet pendu, les forces résultantes puissent être grandes.

Or, en fait, on est volontairement dissymétrique puisque la nacelle est normalement placée au centre thermique du four.

Un bon moyen théorique de rattraper la symétrie est de suspendre en dessous de la nacelle un élément de suspension symétrique de l'attache supérieure.

En pratique, on obtient généralement de bons résultats en cherchant expérimentalement la position où la perturbation est la plus faible. Cela sera d'autant plus facile que le four utilisé aura une zone homogène de grande longueur et que la suspension sera de petit diamètre.

Les courbes de la figure 2 sont des courbes expérimentales qui font apparaître la grandeur de l'effet de gradient thermique en fonction de la position d'une suspension de diamètre 1 mm à l'intérieur d'un tube laboratoire de diamètre 15 mm en atmosphère d'hélium à l'intérieur d'un four à 1 020 °C.

Les courbes de la figure 3 montrent, pour une position relative donnée des mêmes éléments, l'influence de la nature du gaz sur les forces exercées.

Un montage symétrique permet aussi de compenser en partie les perturbations dues à cet effet de gradient thermique.

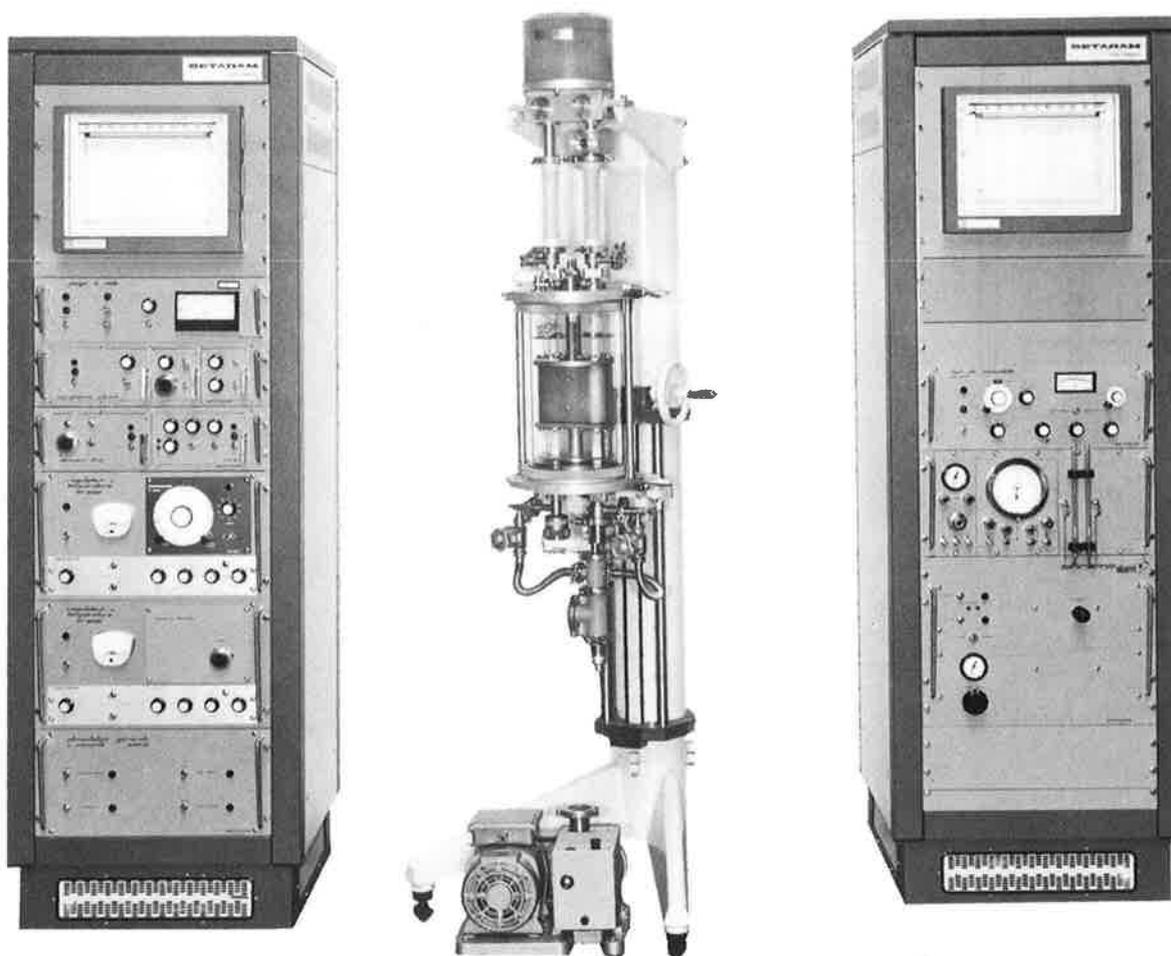
Conclusions

Les thermobalances et microthermobalances sont des appareils extrêmement utiles, sensibles et précis. Cependant, quand on les utilise il ne faut jamais oublier qu'elles mesureront toutes les composantes verticales des forces auxquelles elles sont soumises sans pouvoir distinguer les grandeurs à mesurer des effets parasites.

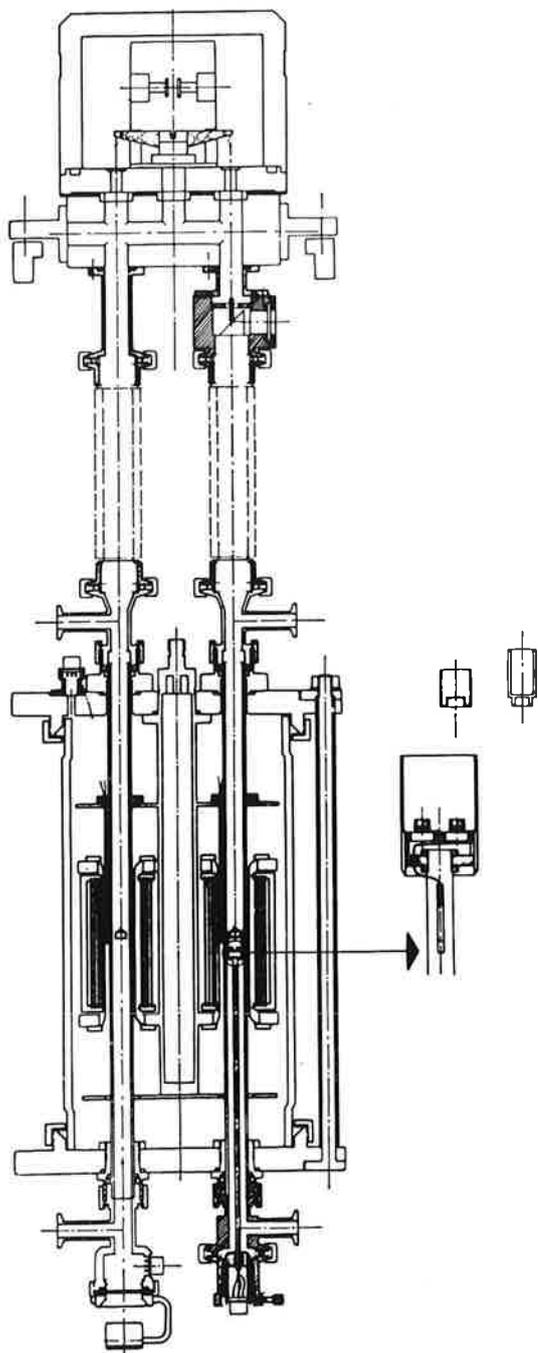
L'exposé qui précède indique les principales causes d'erreurs sans avoir la prétention d'en faire une étude approfondie. Dans la plupart

des cas, il est facile d'en éviter les effets nuisibles et d'obtenir des résultats très exacts.

Il est important cependant d'associer à la balance un appareillage de qualité. Les fours ou cryostats doivent avoir des zones de températures homogène suffisamment grandes, les régulations de températures doivent être très stables ainsi que les dispositifs de réglage de circulation de gaz.



Microthermoanalyseur symétrique pour A.T.G., D.T.G., A.T.D., A.G.E. jusqu'à 1 700 °C.



Bibliographie

- (1) J. A. Poulis, B. Pelupessy, C. H. Massen and J. M. Thomas, Longitudinal Knudsen forces, *J. Sci. Instr.*, 1964, **41**, 295.
- (2) J. A. Poulis, C. H. Massen and J. M. Thomas, Longitudinal Knudsen forces II, *J. Sci. Instr.*, 1966, **43**, 234.
- (3) C. H. Massen, B. Pelupessy, J. M. Thomas and J. A. Poulis, Knudsen forces in the intermediate pressure range, *Vacuum Microbalance Techniques*, 1966, **5**, 1.
- (4) T. Steensland and K. S. Forland, A contribution to the theory of the Thermomolecular flow effect in microbalances, *Vacuum Microbalance Techniques*, 1966, **5**, 17.
- (5) K. M. Behrondt, C. H. Massen, J. A. Poulis and T. Steensland, Longitudinal Thermomolecular flow at intermediates pressures, *Vacuum Microbalances Techniques*, 1966, **5**, 33.
- (6) L. Leitzner, S. Gal and P. Timar, Symmetrical heating to eliminate the disturbing effect of Knudsen forces, *Progress in Vacuum Microbalance Techniques*, 1975, **3**, 51.
- (7) B. Jalon, Problems in vacuum thermogravimetry and their cure, *Progress in Vacuum Microbalance Techniques*, 1973, **2**, 85.

← Coupe d'un microthermoanalyseur symétrique pour A.T.G., D.T.G., A.T.D., A.G.E.