

# L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) Application à la chimie

**Pierre Claudy\*** directeur de recherche CNRS

**Summary :** *The differential scanning calorimetry (DSC) and its application to chemistry*

*Differential scanning calorimetry is at the junction of three sciences : thermophysics, thermodynamics and chemical kinetics. A short description of the contribution of these sciences to DSC is given, so as to have a better insight of this thermal analysis technique. The most important applications of DSC are described, with a special emphasis on the physicochemical analysis of petroleum products, and the use of non-linear heating rate.*

**Mots clés :** *DSC, thermique, thermodynamique, cinétique, applications.*

**Key-words :** *DSC, thermophysics, thermodynamics, kinetics, applications.*

Les méthodes thermiques d'analyse [1-6] connaissent un développement grandissant. Un échantillon est soumis à une température variable avec le temps, et sa réponse (masse, propriétés électriques, optiques, spectroscopique, enthalpique etc.) est mesurée. Parmi ces méthodes, l'analyse calorimétrique différentielle [7, 8], due à Boersma [9], et plus connue sous l'abréviation DSC, connaît un essor exceptionnel, lié à la fois à sa commodité de mise en œuvre, à la faible masse d'échantillon utilisée, et au spectre très large des phénomènes enthalpiques qui peuvent être étudiés.

En effet, il faut noter les points suivants :

- Toute évolution d'un système est accompagnée (ou est entraînée) par un échange d'énergie avec l'extérieur.
- Toute forme d'énergie peut être convertie en chaleur.

Ainsi, la calorimétrie paraît un outil universel de connaissance de l'évolution de la matière, avec le temps, la température ou bien la pression.

Un spectre d'action aussi large a le défaut de ses qualités : la détermination de la quantité de chaleur n'est pas spécifique, et il faut s'appuyer sur les techniques d'analyse, la thermodynamique et la cinétique pour interpréter le comportement thermique du produit.

## La DSC : constitution et fonctionnement

En raison de sa constitution physique, et des produits étudiés, la DSC se trouve au carrefour de trois sciences :

- la thermique qui prend en compte la constitution et les transferts de chaleur dans le calorimètre,
- la thermodynamique chimique qui décrit l'état d'équilibre du système,
- la cinétique chimique qui donne la vitesse d'évolution en direction de l'équilibre.

\* Laboratoire des matériaux organiques à propriétés spécifiques (LMOPS), UPR 9031, BP 24, 69390 Vernaison.  
Tél. : 04.78.02.22.65. Fax : 04.78.02.77.38.  
E-mail : lmops69@imaginet.fr

L'exploitation et l'interprétation des résultats seront donc basées sur ces lois.

## Thermique et DSC

Deux types d'appareil de DSC sont disponibles commercialement. Ces appareils appartiennent à deux familles distinctes.

### DSC à compensation de puissance

Un appareil de DSC à compensation de puissance [10-14] est constitué de deux microfours placés dans le même environnement isotherme. Chaque four reçoit un échantillon en cours d'étude et un matériau dont on sait qu'il n'a aucune transformation, dit matériau inerte. Ils sont enfermés dans des creusets métalliques. Les deux fours sont chauffés simultanément à la même vitesse  $\beta$ . La différence de puissance nécessaire au respect de cette égalité est le signal calorimétrique  $\Delta W$ .

### DSC à flux de chaleur

Un appareil de DSC à flux de chaleur [15-17] est constitué d'un four contenant un échantillon en cours d'étude et un matériau inerte, dit de référence, enfermés dans des creusets métalliques. Un dispositif convenable [15] permet de mesurer la différence de température entre les creusets, comme pour l'ATD, si bien que ces premiers appareils de DSC étaient appelés « ATD quantitative » [16, 17]. Cependant, la géométrie particulière du capteur permet que cette différence de température soit proportionnelle à la différence des puissances absorbées par chaque nacelle.

### Propriétés

Ces deux montages calorimétriques différentiels [18, 19] permettent de s'affranchir des défauts de la programmation de température, ou des perturbations externes.

Une modélisation simplifiée d'un appareil à flux de chaleur donnée figure 1, est basée sur la loi d'Ohm thermique [21-27]. Ce schéma permet une compréhension facile du fonctionnement de ces appareils. Le flux de chaleur est échangé entre un four, représenté par un générateur de tension E, et les nacelles, représentées par des capacités électriques C et C', à travers une résistance thermique R entre le four et chaque nacelle. Malheureusement, les nacelles échangent aussi de la chaleur entre elles à travers une résistance r, si bien que la nacelle référence ne suit pas la température du four, et que la quantité de chaleur, à un instant donnée, n'est pas facile à déterminer. Les problèmes de convolution du signal devront être pris en compte [28].

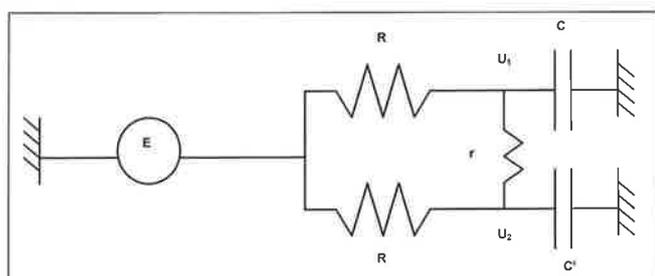


Figure 1 - Représentation d'un appareil à flux de chaleur.  
 E : température du four  
 U<sub>1</sub> : température du produit  
 U<sub>2</sub> : température de la référence  
 R : résistance four-creuset  
 r : résistance creuset-creuset  
 C = capacité thermique côté produit  
 C' = capacité thermique côté référence.

### Discussion

En principe, les appareils à compensation de puissance, en raison de leur constitution, ne devraient pas souffrir de ces défauts.

L'expérience, vérifiée et justifiée par les équations issues du modèle, montre qu'il est avantageux que les appareils possèdent des constantes de temps petites (typiquement, inférieur à 60 s). Les appareils de DSC sont en effet des calorimètres miniaturisés. Les masses de produits étudiés sont comprises entre 1 et 30 mg. Ils sont enfermés dans des creusets métalliques de quelques dizaines de µL.

### Thermodynamique et DSC

L'état thermodynamique d'un système est décrit par ses variables d'état. Dans le cas général, et à moins d'apporter la preuve du contraire, un système est supposé être le siège d'une ou plusieurs transformations. Prigogine [29] a montré que trois variables d'état sont nécessaires et suffisantes. Il écrit  $H = f(T, P, \xi)$  ou  $\xi$  est le degré d'avancement de la transformation.

La capacité thermique C<sub>p</sub> de ce système s'écrit :

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} \left(\frac{d\xi}{dT}\right) + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} \left(\frac{dP}{dT}\right) \quad (1)$$

A pression constante, le terme dP/dT est nul et (1) se réduit aux deux premiers termes. C<sub>p</sub> est appelé la capacité thermique apparente. Elle est la somme de la capacité thermique vraie du système C<sub>pξ</sub> et de la capacité thermique dite configurationnelle C<sub>pc</sub>.

$$C_{pc} = \Delta_{tr} H_T^P \left(\frac{d\xi}{dT}\right) \quad (2)$$

Cette capacité thermique configurationnelle n'est autre que l'effet enthalpique de la transformation  $\Delta_{tr} H_T^P$  multiplié par la dérivée du degré d'avancement par rapport à la température. Bien entendu, si le système n'est pas le siège d'une transformation, alors C<sub>p</sub> = C<sub>pξ</sub> puisque C<sub>pc</sub> = 0.

La capacité thermique vraie est la somme de la capacité thermique de chacun des constituants du système. Par exemple, admettons avoir l'équilibre :



La capacité thermique C<sub>pξ</sub> est donnée par :

$$C_{p\xi} = (1-\xi) C_p(A) + \xi C_p(B) \quad (3)$$

### Cinétique et DSC

La puissance nécessaire pour chauffer l'échantillon à la vitesse de chauffe β (à pression constante) sera :

$$W = \beta C_{p\xi} + \Delta_{tr} H \frac{d\xi}{dt} \quad (4)$$

Elle est donc la somme de la puissance nécessaire pour chauffer l'échantillon qui ne subirait aucun changement, augmentée de la puissance absorbée par la transformation, ce qui semble une évidence.

La vitesse d'une transformation est gouvernée par les lois de la cinétique chimique. Elle est donnée à température variable par l'équation (5), très largement acceptée et utilisée, mais dont la validité est cependant contestée [30, 31] :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\beta} f(\xi) A_{exp} \left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

S'il est admis que la vitesse de la transformation est proportionnelle à l'écart du système par rapport à l'équilibre, ou bien à l'affinité de la transformation, alors on peut montrer que la transformation en question est toujours en retard sur l'état d'équilibre. Ce retard est une fonction complexe de la vitesse de chauffe, mais il est le plus souvent d'autant plus grand que la vitesse de chauffe est élevée.

### Équation de la DSC

Le signal différentiel ΔW donné par un appareil DSC, est la différence entre la puissance absorbée par le produit et la référence où par hypothèse, il n'y a pas de transformation. D'où :

$$\Delta W = \beta (C_{p\xi} - C_p(r)) + \Delta_{tr} H \frac{d\xi}{dt} \quad (6)$$

Cette équation est l'équation de base de la DSC. Le terme C<sub>pξ</sub> - C<sub>p</sub>(r) est appelé la ligne de base. Elle peut être aussi définie comme étant « le signal obtenu en l'absence d'effet thermique ». La variation d'enthalpie sera calculée en intégrant par rapport au temps, le signal calorimétrique moins la ligne de base, de l'heure de début à l'heure de fin.

### Calculs

Actuellement, les mesures sont stockées sous forme de données numériques, dont il faut extraire les informations pertinentes, à l'aide des programmes adaptés.

### Fonction instrumentale

Pour tout calcul, il est indispensable d'éliminer la fonction instrumentale, c'est-à-dire obtenir la relation donnant la capacité thermique apparente de l'échantillon en fonction de sa température,  $C_p = f(T)$ . Le plus souvent, cette fonction instrumentale est négligée, en raison des faibles constantes de temps.

### La ligne de base

La plus grande difficulté de l'exploitation de la DSC sera l'établissement de la ligne de base [32-36]. Le plus souvent, un polynôme plus ou moins arbitraire représentant la fonction donnée par (3) est utilisée. La détermination approchée de la ligne de base est cependant possible.

Dans le cas simple de l'équilibre,  $A \leftrightarrow B$ , le signal  $\Delta W$  avant et après transformation permettra de connaître  $C_p(A)$  et  $C_p(B)$  comme décrit plus loin. Si le degré d'avancement  $\xi$  est connu à toute température, alors, la position de la ligne de base est connue d'après (3). Le processus de calcul se déduit immédiatement :

- Une première ligne de base est supposée,
- L'effet thermique, donc le degré d'avancement  $\xi$  est calculé par rapport à cette ligne de base,
- Ceci conduit à une nouvelle ligne de base, plus approchée que la précédente.

Ce processus itératif est répété, jusqu'à ce que les lignes de base successives restent dans une fourchette préétablie.

### Étalonnage

Il s'agit d'un point très important, qui conditionne la qualité des résultats, et la confiance qu'il est possible de leur accorder. Les appareils doivent être étalonnés en température [37-44] et en quantité de chaleur [45-49]. Des recommandations de l'ICTA [41, 49] et des normes ont été développées (ISO/CD 11357-1) sur l'emploi des appareils de DSC et sur le mode de dépouillement des mesures.

### Discussion

Les expériences et l'exploitation des résultats se heurtent à plusieurs difficultés :

- Les appareils utilisent de faibles ou très faibles quantités de produit, ce qui pose le problème de l'échantillonnage, surtout pour les solides.
- La DSC sera utilisée pour les études en phase condensée, de préférence sans dégagement gazeux, pour éviter de perturber les transferts de chaleur autour de l'échantillon.
- Pour avoir un signal calorimétrique  $\Delta W$  plus important, à masse d'échantillon la plus faible possible [50], il faut augmenter la vitesse de chauffe, et donc s'éloigner de l'équilibre. Un compromis ou un mode opératoire particulier [51] doivent être trouvés.

Les résultats peuvent être résumés de la façon suivante :

- La sensibilité des appareils, définie comme étant deux fois le bruit, peut atteindre  $0,3 \mu W$  [52].
- La reproductibilité et la précision des résultats [53], que ce soit en température ou en quantité de chaleur, dépend de

celle des résistances thermiques de contact, de l'identité du positionnement des creusets, et de la nature (air, gaz de balayage, gaz issu de la décomposition...) de la phase gazeuse qui les environne [54].

Dans tous les cas, l'équation (4) montre que l'exploitation et l'interprétation des grandeurs mesurées passe par un examen attentif et fondé des variables d'état du système étudié.

## Applications thermodynamiques de la DSC

Il s'agit d'applications basées sur des équations issues de la thermodynamique chimique [29]. Il faut, pour leur utilisation, s'assurer que les hypothèses faites pour l'établissement des équations théoriques sont effectivement respectées.

### Capacité thermique

La première mesure est la détermination de la capacité thermique apparente  $C_p$ . Elle est effectuée [55-62] en admettant que la puissance thermique mesurée, corrigée (cf. le paragraphe ci-avant sur la fonction instrumentale) et après étalonnage de l'appareil. Suit la relation :

$$\Delta W = \beta (C_p - C_p(r)) \quad (7)$$

où  $C_p(r)$  est la capacité thermique de la référence.

Cette valeur de la capacité thermique apparente est nécessaire pour évaluer les bilans thermiques, par exemple d'un processus industriel. En général, trois expériences sont nécessaires pour une détermination, si bien que le cumul des erreurs entraîne une erreur de 5 %.

### Transitions

Un système peut être sujet à un grand nombre de transformations d'origines très diverses. Par exemple :

- les transitions [63, 64] de premier ordre comme définies par Ehrenfest, de phase, fusion, cristallisation [65],
- les transitions cristallines [66, 67], ou dans les polymères [68-72],
- les transformations magnétiques, électriques,
- les transformations ordre-désordre, la transition vitreuse, et beaucoup d'autres encore.

La DSC permet la détermination de la capacité thermique apparente du système selon (7), et le calcul de la variation d'enthalpie par soustraction de la ligne de base selon l'équation (3).

### Diagrammes de phases d'équilibre

Sous réserve que l'équilibre thermodynamique soit obtenu, il sera possible de tracer des diagrammes d'équilibre pour les phases condensées [75]. Le plus souvent, la méthode synthétique est utilisée. Il est possible de tracer les diagrammes de Tammann des paliers invariants, ce qui permet ainsi la détermination des coordonnées les plus importantes du système.

### Diagrammes de phases hors équilibre

À vitesse de refroidissement élevée [76-81], des phases hors équilibre peuvent être obtenues. L'étude du passage

d'un système vitreux au système d'équilibre a été décrit pour quelques systèmes [76, 79, 80]. Il est à noter que l'obtention de systèmes hors équilibre correspond très souvent aux conditions des processus industriels.

### Transition vitreuse

Des verres peuvent être obtenus à partir du liquide, même à vitesse de refroidissement faible. Au réchauffage, les solides vitreux obtenus redonnent une phase liquide plus ou moins viscoélastique. Cette transformation se déroule sur un domaine de température appelé le domaine de transition vitreuse, dans lequel les propriétés mécaniques du verre varient beaucoup. C'est la raison pour laquelle des normes sont en cours d'établissement (ISO/DIS 11357-2) pour définir « la température de transition vitreuse » à partir d'expériences DSC (figure 2).

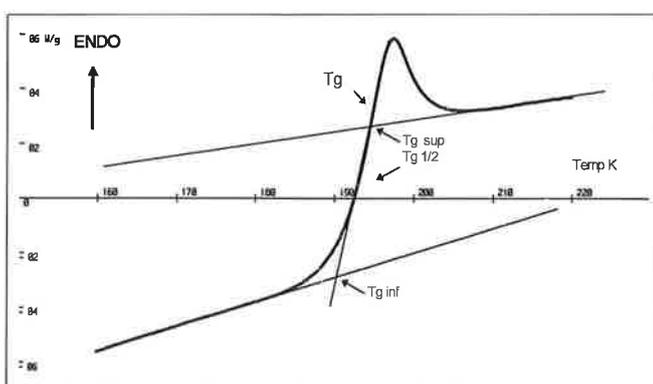


Figure 2 a - Tg verre de glycérol recuit 1 h à 173 K. 4 températures sont représentées.

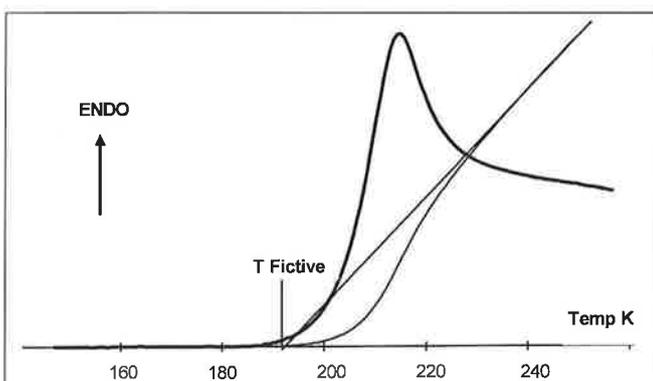


Figure 2 b - Température fictive du glycérol recuit 1 h à 173 K.

Pour une vitesse de chauffe déterminée, quatre températures sont définies [82], qui caractérisent le matériau.

En fait, il faut ajouter une cinquième température, dite température fictive  $T_{fic}$  [83-85]. C'est la température à laquelle l'enthalpie (extrapolée) du verre est égale à l'enthalpie (extrapolée) du liquide. Cette grandeur permet de rendre compte de l'état de l'état « relaxation enthalpique » du verre, d'ailleurs mesuré par d'autres méthodes [83-87], et qui semble reliée à la variation des propriétés mécaniques du verre avec le temps.

Les mesures DSC permettent de distinguer un état microcristallin d'un état amorphe [88], mais n'apportent pas, jusqu'à ce jour et malheureusement, d'éclaircissement sur la nature réelle de la transition vitreuse.

### Détermination de la pureté

Dans le cas d'un système constitué d'un corps A et d'impuretés, la fusion ne s'effectue plus à température constante. Il est possible de calculer le taux d'impuretés à partir de la relation température-degré d'avancement de la fusion de l'échantillon [89-94], moyennant des hypothèses thermodynamiques sur le comportement des impuretés. En particulier :

- elles ne doivent être solubles que dans la phase liquide, c'est-à-dire qu'elle ne forment pas de solution solide,
- elles doivent être suffisamment diluées pour être assimilées à des solutions idéales.

Les appareils de DSC contiennent usuellement des logiciels qui permettent le calcul de pureté. Il faut noter que les hypothèses ou les conditions de l'équilibre thermodynamique ne sont peut être pas réalisées, surtout à vitesse de chauffe élevée. De plus, la fonction instrumentale n'est pas vraiment prise en compte, si bien qu'une correction mathématique due à Sondack [95] est adoptée, sans justification réelle.

### Étude des phases divisées

Il est connu, depuis fort longtemps [96-97] que la température du point triple d'un corps pur dépend du rayon de courbure des interfaces solide-liquide-gaz. En simplifiant beaucoup, la température du point triple de l'eau sera d'autant plus basse que ses cristaux seront petits [98].

Ceci est vrai pour des métaux [99], pour des cristaux [100, 101], ou pour des polymères pour lesquels la fusion, ou la température de transition, ou de surfusion [102], ou de transition vitreuse [103-105] sont fonction du rayon de courbure de leurs interfaces.

### Thermoporosimétrie

Un application découlant de ce qui précède, mais inattendue de la DSC, est la thermoporosimétrie, appelée aussi thermoporométrie [106-108], c'est-à-dire la détermination des rayons et des volumes poreux.

Un solide poreux est imbibé d'un excès d'un liquide. Au refroidissement, c'est tout d'abord cet excès qui cristallise. La cristallisation du liquide peut se poursuivre dans les pores, par développement de ce cristal à l'intérieur du pore, dès que la température permet que son rayon de courbure soit égal au rayon du pore.

A partir de la variation de l'enthalpie  $\Delta H$  sur un petit domaine de température  $dT$ , autour de la température  $T$ , il est possible d'établir dans le cadre de cette hypothèse :

- le rayon moyen du pore, donné par la température  $T$  et  $T + dT$

- le volume total du liquide dans le pore de ce rayon, donné par la quantité de chaleur due à la cristallisation entre les températures  $T$  et  $T + dT$ .

Au réchauffage, si les pores sont très peu différents d'une sphère, leur rayon de courbure  $r$  est le même qu'au refroidissement et la capacité thermique apparente sera la même. Par contre, pour un pore de rayon  $\rho$  et de longueur  $l$ , le rayon de courbure  $r$  au refroidissement est  $1/r = 2/\rho$ , différent de celui

mesuré à l'échauffement  $1/r = 1/\rho + 1/l \approx 1/\rho$ . Les capacités thermiques apparentes seront différentes. Cet écart permet la détermination d'un facteur de forme des pores [109], qui tend vers 1 si les pores ont une forme proche de la sphère.

Les applications de cette méthode concernent, entre autres, la détermination de la tension interfaciale liquide-solide [110], la porosité de produits minéraux [111-113] ou de polymères [114], l'étude du frittage [115].

### Émulsions

Plus généralement, la DSC permet l'étude des phases divisées telles les émulsions simples ou multiples [116-121], les couches minces [122-125] et les phénomènes de nucléation [125], etc.

## Cinétique des transformations

L'établissement de relations entre la température, le temps, et le degré d'avancement d'une transformation a ouvert la voie aux études cinétiques. Les programmes de calcul, utilisés dans les appareils commerciaux, sont basés sur l'équation (5). L'équation de  $f(\xi)$ , est donnée par une expression générale due à Sestak [126, 127] :

$$f(\xi) = \xi^n (1 - \xi)^m (-\log(1 - \xi))^p \quad (8)$$

où l'un au moins des exposants est nul. Le plus souvent,  $n = 0$ ,  $p = 0$ .

### Cinétique isotherme

Le système est amené le plus rapidement possible à la température  $T$  où se déroulera l'expérience en isotherme. Dans certains cas, il est possible d'introduire directement la nacelle, dans le four.

Les équations utilisées seront celles de la cinétique isotherme.

### Cinétique à vitesse de chauffe constante

L'étude est conduite en programmation linéaire de la température. Ces études reposent sur l'équation (4) et l'équation (5), dans le cas particulier où  $f(\xi) = (1 - \xi)^n$ , soit :

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{1}{\beta} (1 - \xi)^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

En faisant le rapport de la dérivée seconde et première de cette équation, il vient :

$$T^2 \frac{\frac{d^2\xi}{dT^2}}{\frac{d\xi}{dT}} = \frac{n}{(1 - \xi)} T^2 \frac{d\xi}{dT} + \frac{E}{R} \quad (10)$$

Le premier terme est tracé en fonction du second. La pente donne l'ordre de la réaction, et l'ordonnée à l'origine donne l'énergie d'activation  $E$ .

### Cinétique à différentes vitesses de chauffe

L'étude est conduite en effectuant plusieurs expériences à différentes vitesses de chauffe en programmation linéaire de

la température. La courbe de capacité configurationnelle donnée par (2) est un pic, caractérisé par son degré d'avancement  $\xi_m$  à la température de son maximum  $T_m$ . En ce point, Kissinger [132, 133] et Ozawa [134] ont utilisé le fait que la dérivée seconde de l'équation (9) s'annule. Puisque la vitesse de transformation n'est pas nulle, ils écrivent :

$$\frac{1}{\beta} n (1 - \xi_m)^{n-1} A \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = \frac{E}{RT_m^2} \quad (11)$$

Puisque  $\xi_m$  ne dépend pas de la vitesse de chauffe, en traçant :

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{E}{RT_m} + \text{cste} \quad (12)$$

il est possible d'obtenir  $E$ . La détermination de l'asymétrie de la courbe DSC permet de remonter à l'ordre de la réaction. Cette méthode a été généralisée [136]. Les méthodes de calcul s'appuient alors sur la simulation des courbes à partir de modèles [137].

La méthode isoconversionnelle due à Friedman [138] semble en plein développement. La fonction  $f(\xi)$  est éliminée en mesurant la vitesse de la réaction pour la même valeur de  $\xi$ , à différentes températures. Les expériences sont effectuées pour différentes vitesses de chauffe.

Un domaine d'application important est l'étude de la sécurité des réactions chimiques [139]. Toutefois les études cinétiques sont très délicates, et leurs résultats doivent être acceptés avec beaucoup de prudence [140].

## Applications analytiques

Une grande classe d'application est représentée par les applications analytiques de la DSC. Il existe en effet des cas où le signal calorimétrique peut être relié sans ambiguïté à une transformation d'un constituant particulier. La détermination de cette énergie permet de remonter à la masse de ce constituant.

### Analyse

En utilisant l'enthalpie de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  de la silice [141], il est possible, à partir de l'effet thermique ayant lieu dans un ciment, de remonter à la quantité de silice présente. De même la caractérisation de polymorphes cristallins de produits pharmaceutiques [142], ou bien de polymères [143, 144] peut être effectuée.

### Produits pétroliers

Dans le cas de fluides pétroliers complexes, la DSC peut apporter beaucoup d'informations.

Tout d'abord, les gazoles [145], les bitumes [146], les bruts [147] ont un comportement thermique très semblable. Il est facile d'identifier une transition vitreuse, suivie d'un massif correspondant à la dissolution des fractions cristallisables qui ont précipité au refroidissement (figure 3).

Il est donc possible, à l'échauffement, de caractériser la matrice hydrocarbonée par sa température de transition vitreuse. Les expériences ont permis de déterminer la ligne

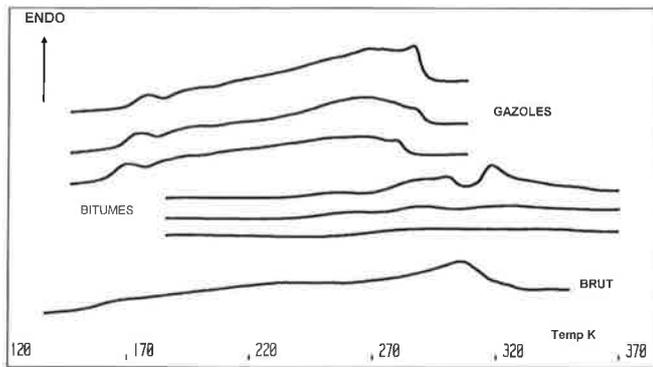


Figure 3 - Trace d'un brut, de 3 bitumes, et de 3 gazoles de diverses provenances.

de base. La mesure de la quantité de chaleur due à la dissolution des fractions cristallisées peut alors s'effectuer. Des expériences séparées donnent l'enthalpie de dissolution des n-paraffines dans les matrices pétrolières. Comme les fractions cristallisées sont composées en grande partie de ces n-paraffines, il est possible de remonter à la composition du mélange de départ [145, 146, 148], et même de pouvoir donner une répartition grossière de la longueur des paraffines.

Les produits pétroliers lourds tels les bitumes présentent, comme les polymères et pour des raisons similaires, des phénomènes de relaxation, c'est-à-dire que leurs propriétés dépendent du couple temps-température (figure 4). Ce comportement complique bien évidemment toutes les analyses, car il faut tout d'abord effacer l'ancien passé thermique, pour partir d'un état connu et reproductible.

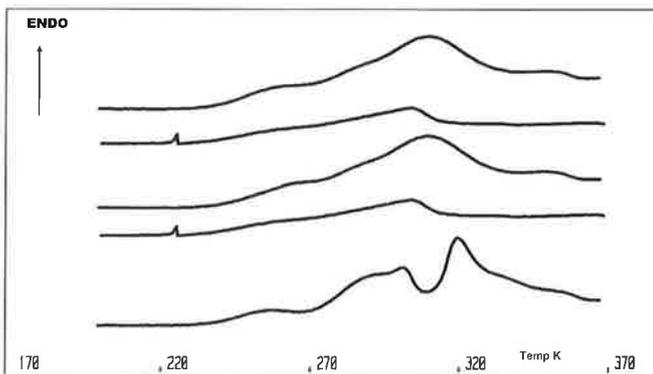


Figure 4 - Relaxation d'un bitume. Du bas vers le haut :  
 - bitume après 24 heures à température ambiante, montée jusqu'à 373 K, à 3,5 K/min.  
 - refroidissement à -3,5 K/min,  
 - second chauffage à 3,5 K/min,  
 - second refroidissement à -3,5 K/min.  
 Les phénomènes sont reproductibles, si le passé thermique est le même. Le petit pic à basse température est probablement dû à la brisure du verre.

Dans le cas des gazoles, au refroidissement et en partant d'une phase homogène liquide, des cristaux apparaissent qui définissent la température de cristallisation commençante  $T_{cc}$ . L'expérience a prouvé [149] que cette température est celle du point de trouble normalisé (ASTM), mais elle est obtenue avec beaucoup plus de précision et de facilité que dans le cas de la norme.

La corrélation entre la quantité de paraffine précipitée au refroidissement et la température limite de filtrabilité (TLF) et le point d'écoulement (PE) a montré que la TLF et le PE

sont atteints quand, respectivement, 0,4 % ou 1 % de paraffine ont précipité.

Cette précision de la méthode analytique a autorisé l'étude et la mise au point d'additifs [151, 152], qui modifient la température du point de trouble en changeant les fonctions thermodynamiques de l'équilibre cristal-solution, ou bien en intervenant sur la taille des cristaux, donc sur leur solubilité.

Dans le cas des bitumes, constitués de molécules lourdes, la dissolution des fractions cristallisées au réchauffage s'accompagne de deux effets thermiques. L'étude particulière de la dissolution d'une n-paraffine pure [153] montre qu'elle s'effectue en deux étapes distinctes (figure 5).

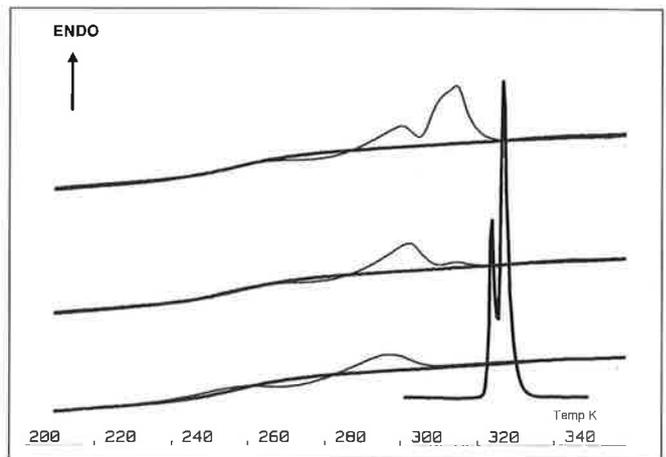


Figure 5 - Paraffines dans un bitume. Superposition des tracés d'un bitume pur, et de ce même bitume avec différentes quantités d'une n-paraffine pure :  $C_{24}H_{50}$ , dont la transition et la fusion sont représentées. De bas en haut : 2,51 %, 4,03 %, 7,01 % en poids. La dissolution se fait en une ou deux étapes, selon la concentration. Ceci est attribué à la formation de deux liquides.

Ceci ne peut être compris qu'en admettant qu'il existe deux liquides non miscibles dans lesquels la solubilité de la paraffine est différente. Cette hypothèse est confirmée par la thermomicroscopie à contraste de phase qui montre, en effet, la présence de deux liquides.

## Programmation non linéaire de la température

La DSC présente l'inconvénient, important, de donner des résultats qui peuvent être fort loin de l'équilibre. C'est pourquoi une idée, simple dans son principe, est d'opérer en utilisant une programmation discontinue [154-156] de la température - c'est-à-dire en escaliers - et ainsi passer d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre.

L'équation (4) montre que la puissance thermique est la somme d'au moins deux termes qu'il paraît intéressant de séparer, et l'utilisation d'une vitesse de chauffe variable semble un bon choix.

## Programmation en escaliers

L'expérience est constituée de rampes de température pendant une durée déterminée [157-159] suivies de paliers isothermes, donc d'escaliers de température de hauteur constante. Le signal est formé d'une succession de pics

caractérisés par leur surface, leur pente à l'origine et leur constante de temps (figure 6).

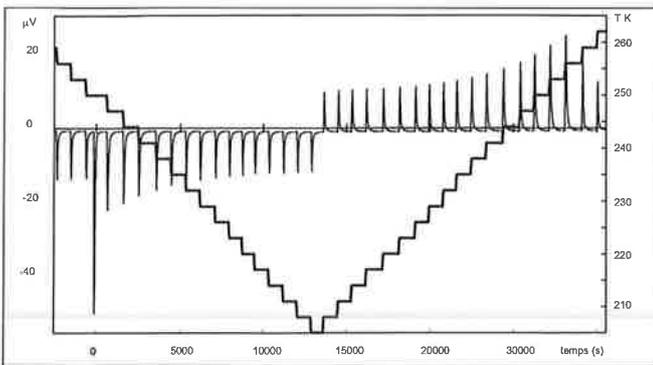


Figure 6 - Expérience en escaliers de température.

La courbe discontinue est la température, dont l'échelle est à droite. Précipitation, puis dissolution d'une paraffine dans une matrice pétrolière. Au refroidissement, deux pics identiques sont d'abord observés, dus à la capacité thermique de la solution  $C_{p\xi}$ . Le troisième pic apparaît, dû à  $C_{p\xi}$  puis en isotherme, la précipitation se produit. La solution était donc sursaturée. Pour les pics suivants, ces deux phénomènes sont confondus.

- La surface de chacun des pics permet la détermination de la capacité thermique apparente, avec une excellente précision [157].

- Une étude attentive de l'équation (2) montre que, lors du début de l'escalier, il est possible de séparer la capacité thermique vraie  $C_{p\xi}$  de l'effet thermique  $\Delta_{tr}H d\xi/dT$  [158]. La pente du pic  $p$  est donc donnée par l'équation (7).

- La retombée du pic contient, outre les constantes de temps dues aux capacités thermiques de l'appareil de mesure et des capacités thermiques du système étudié, la constante de temps de la transformation, donc des informations sur la cinétique de la transformation ayant lieu dans l'échantillon [160-162].

En raison de la possibilité d'approcher ou d'atteindre l'équilibre thermodynamique, dont un critère est la coïncidence des valeurs à l'échauffement et au refroidissement, l'utilisation de l'équation de Skau pour la détermination de la pureté (cf. le paragraphe ci-avant sur la détermination de la pureté) peut être faite d'une façon rigoureuse [163, 164].

### Programmation en rampe + sinus

La commercialisation récente d'appareils conçus pour ajouter une modulation périodique à la rampe de température du four ou de la référence selon :  $T = T_0 + \beta t + A_F \sin(\omega t)$  permet de créer une modulation de la température de l'échantillon [165-169], donc du signal calorimétrique, si les capacités thermiques (produit et référence) sont différentes. Le signal calorimétrique peut s'écrire sous la forme d'une partie modulée, déphasée par rapport à la modulation du four, et d'un niveau continu :

$$\Delta W = A_1 \cos(\omega t) + A_2 \sin(\omega t) + ct + d \quad (13)$$

Par un calcul simple [165, 170], il est possible d'extraire trois informations :

- Avec le niveau continu, la capacité thermique apparente :  $\Delta W_c = ct + d = \beta C_p$

Cette capacité serait la même que celle observée à la vitesse de chauffe  $\beta$  sans modulation, sous réserve que le système chimique et l'appareil de DSC se comportent comme des systèmes linéaires.

- Avec la modulation, une capacité thermique complexe [171] :

$$C_c = C_r + j C^* \quad (\text{avec } j^2 = -1)$$

La partie réelle  $C_r$  est appelée « l'effet réversible », tandis que  $C^*$  est « l'effet non réversible ». Pour l'instant, la signification physique de  $C^*$  n'est pas clairement établie [172-174]. Notons qu'une interprétation thermodynamique et cinétique des phénomènes commence à se développer [175].

Cette méthode est sensible à des effets thermiques fonction du temps et de la température, c'est-à-dire de la fréquence, comme le prouvent les études de la transition vitreuse [176-178]. En prenant en compte la relation (4), il s'agit de transformations dont la constante de temps est de l'ordre de grandeur de la période de la modulation de la température.

La précision de la détermination de la capacité thermique est excellente, mais la réponse de l'appareil ne serait pas linéaire [170, 178-181].

A titre d'exemple est représenté le comportement thermique d'un gazole, avec les trois informations décrites ci-dessus (figure 7).

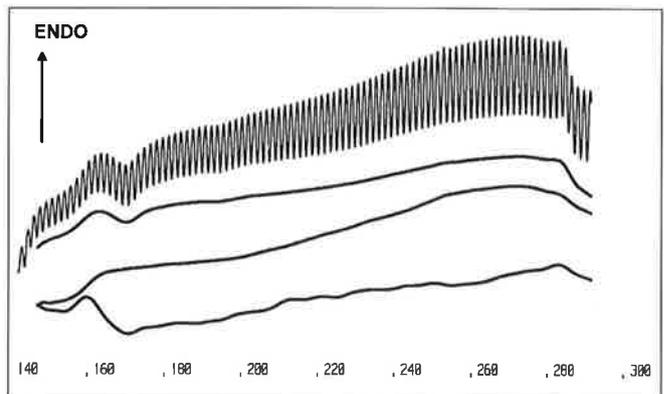


Figure 7 - Carburant diesel. Rampe (3,5 K/min) + modulation sinusoïdale (période 32 s, amplitude 2 K). En unités arbitraires, de haut en bas :

- l'expérience brute,

- le continu,

- l'amplitude (capacité thermique vraie),

- la tangente de l'angle du déphasage (effet thermique).

Si les cinétiques sont rapides, la distinction entre capacité thermique vraie et effet thermique n'est plus possible.

En partant de la température la plus basse, se manifestent successivement :

- La transition vitreuse : il y a une augmentation de  $C_p$ , un pic sur la partie « non réversible » et une augmentation analogue à celle observée sur  $C_p$ , mais à température plus élevée.

- Deux effets exothermiques très visibles sur  $C_p$ , mais qui disparaissent sur le signal « réversible », et sont sans action sur la partie « non réversible ». Ces deux effets sont donc indépendants de la température et il s'agit de cristallisation.

- A température plus élevée, tous les signaux se suivent, le système se comporte comme une capacité thermique vraie, car la vitesse d'évolution du système est rapide par rapport à la fréquence d'excitation.

Ces conclusions rejoignent celles exposées plus haut (cf. le paragraphe ci-avant sur les produits pétroliers) et les résultats de Hensel [182].

La modulation de température appliquée à la DSC est en plein développement [183], comme le prouve le grand nombre de publications consacrées à ce sujet.

## Conclusion

En conclusion, la DSC est une technique d'analyse thermique qui a un très grand nombre d'applications, dans tous les domaines des matériaux et de la chimie.

La mise au point de normes [184] décrivant les performances, le mode de dépouillement des expériences rendent la DSC de plus en plus importante dans le domaine du contrôle industriel. De même son utilisation dans les domaines de l'agronomie (185-186) ou de la biochimie [187] mérite d'être signalée.

La détermination de la ligne de base est une difficulté très grande qui gêne considérablement l'interprétation des expériences, ou même peut induire des erreurs fondamentales. Il est cependant permis d'espérer que le chauffage non linéaire, associé à une analyse rigoureuse de l'ensemble des phénomènes mis en jeu (cf. le paragraphe ci-avant sur l'équation de la DSC), permettra d'apporter une solution au moins partielle à cette irritante question.

## Références

- [1] Dollimore D., Thermal analysis, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 147R-53R.
- [2] Brown M. E., Introduction to Thermal, *Techniques and applications*, Analysis Chapman and Hall, London, **1988**.
- [3] Wunderlich B., *Thermal analysis*, Academic Press Inc., New York, **1990**.
- [4] Mathot B.F., *Calorimetry and thermal analysis*, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, **1994**.
- [5] Haines P.J., *Thermal methods of analysis*, Blackie Academic & Professional, London, **1995**.
- [6] Viney C., *Thermochim. Acta*, **1997**, *315*, 1-75 ; special issue : Progress in thermal analysis, techniques and applications.
- [7] Höhne G., Hemminger W., Flammersheim H. J., *Differential scanning calorimetry*, Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [8] Bershtein V.A., Egorov V. M., *Differential scanning calorimetry of polymers*, Ellis Horwood, New York, **1994**.
- [9] Boersma S. L., A theory of differential thermal analysis and new methods of measurement and interpretation, *J. Am. Cer. Soc.*, **1955**, *38*, p. 281-83.
- [10] Tanaka S., Theory of power-compensated DSC, *Thermochim. Acta*, **1992**, *210*, p. 67-76.
- [11] Schawe J.E.K., Höhne G.W.H., Schick C., Dynamic behavior of power-compensated DSC. Part 3, The influence of material properties (an error evaluation), *Thermochim. Acta*, **1994**, *244*, p. 33-48.
- [12] Schawe J.E.K., Schick C., Höhne G.W.H., Dynamic behavior of power-compensated DSC. Part 4, The influence of changes in material properties, *Thermochim. Acta*, **1994**, *244*, p. 49-59.
- [13] Watson E.S., O'Neil M.J., Brenner N., Principle of differential scanning calorimeter, *Anal. Chem.*, **1964**, *36*, p. 1233.
- [14] Dosch E. L., A scanning calorimeter based on a transistor junction, *Thermochim. Acta*, **1974**, *8*, p. 93-95.
- [15] King W.H., Camili C.T., Findis A.F., Thin film thermocouples for DTA, *Anal. Chem.*, **1968**, *40*, p. 1330.
- [16] Ozawa T., A new method of quantitative differential thermal analysis, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **1966**, *39* (10), p. 2071-2085.
- [17] Pacor P., Applicability of the Dupont 900 DTA apparatus in quantitative differential thermal analysis, *Anal. Chim. Acta*, **1967**, *37*, p. 200-208.
- [18] Höhne G.W., Bader A.E., Hönle St., Physical properties of a vacuum-deposited thermopile for heat measurements, *Thermochim. Acta*, **1995**, *251*, p. 307-317.
- [19] Calvet E., Emploi du microcalorimètre différentiel et à compensation par effet Peltier en analyse thermique différentielle quantitative, *J. Chim. Phys.*, **1962**, *59*, p. 319-323.
- [20] Calvet E., Gambino M., Michel M. L., ATD quantitative. Application aux orthophosphates monopotassique et monosodique, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1964**, p. 2208-2211.
- [21] Baxter R.A., A scanning microcalorimeter cell based on a thermoelectric disc - Theory and applications, *Thermal Analysis*, vol. 1, Academic Press, New York, London, **1969**.
- [22] Seybold K., Meisel T., Cservalvi T., Modeling of quantitative DTA equipment I, Electric analog approach, *J. Thermal Anal.*, **1979**, *15*, p. 93-99.
- [23] Mraw S.C., Mathematical treatment of heat flow DSC and DTA instruments, *The Review of Scientific Instruments*, **1982**, *53* (2), p. 228.
- [24] Claudy P., Commerçon J.C., Létoffé J.-M., Heat transfer in a disc-type DSC apparatus I - Experimental, *Thermochim. Acta*, **1983**, *65*, p. 45-251.
- [25] Claudy P., Commerçon J.C., Létoffé J.-M., Heat transfer in a disc-type DSC apparatus, II - Theoretical representation, *Thermochim. Acta*, **1983**, *68*, p. 305-316.
- [26] Jang G.W., Rajeshwar K., Equivalent-circuit modeling of a heat-flux DSC cell analysis of thermal resistance factors and comparison with experimental data, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, p. 416-421.
- [27] Jang G.W., Rajeshwar K., Computer simulation of DSC : influence of thermal resistance factors and simple optimization of peak resolution, *Anal. Chem.*, **1986**, *60*, p. 1003-1009.
- [28] Claudy P., Commerçon J.-C., Létoffé J.-M., Heat transfer in a disc-type DSC apparatus, III - Theoretical and experimental correction of the calorimetric signal in scanning mode, *Thermochim. Acta*, **1983**, *68*, p. 317-327.
- [29] Prigogine I., Defay R., *Thermodynamique Chimique*, Editions Desoer, Liège, **1950**.
- [30] Urbanovici E., Segal E., Procedures for deriving kinetic equations for the non-isothermal kinetics of heterogeneous decompositions, *ICTAC News*, **1994**, *1*, p. 13-35.
- [31] Nawada H. P., Discussion on the correctness of the rate expression for non isothermal kinetics, *Thermochim. Acta*, **1994**, *242*, p. 239-241.
- [32] Heuvel H. M., Lind K.C.J.B., Computer analysis and correction of DSC data for effects due to thermal lag and heat capacity change, *Anal. Chem.*, **1970**, *42*, p. 1044-1048.
- [33] Guttman C.M., Flynn J.H., On the drawing of the base line for differential scanning calorimetric calculations of heats of transition, *Anal. Chem.*, **1973**, *45*, p. 408-410.
- [34] Smith G.W., Base line construction for determination of transition enthalpies by differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, **1977**, *21*, p. 431-435.
- [35] Mraw S.C., Naas D.F., The measurement of accurate heat capacity by DSC. Comparison of DSC results on pyrite (100 K to 800 K) with literature values from precision adiabatic calorimetry, *J. Chem. Thermodynamics*, **1979**, *11*, p. 567-584.
- [36] Wiesener S., Woldt E., An algorithm for the reconstruction of the true specimen of a differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, **1991**, *187*, p. 357-362.
- [37] Hemminger W., Sarge S. M., Calibration as an aspect of quality assurance in differential scanning calorimetry (DSC) measurements, *Thermochim. Acta*, **1994**, *245*, p. 181-187.
- [38] Willcocks P.H., Aspects of quality assurance within the industrial thermal analysis laboratory, *Thermochim. Acta*, **1995**, *256*, p. 1-9.
- [39] Höhne G.W.H., Cammenga H.K., Eysel W., Gmelin E., Hemminger W., The temperature calibration of scanning calorimeters, *Thermochim. Acta*, **1990**, *160*, p. 1-12.
- [40] Callanan J.E., Dermitt K.M., Westrum E.W., Fusion of mercury : a new certified standard for DSC, *J. Chem. Thermodynamics*, **1990**, *22*, p. 225-230.
- [41] Charsley E.L., Laye P.G., Richardson M., Feasibility study on the determination of accurate temperature values for the ICTA certified reference materials : potassium chromate, *Thermochim. Acta*, **1993**, *216*, p. 331-334.
- [42] Cammenga H.K., Eysel W., Gmelin E., Hemminger W., Höhne G.W.H., Sarge S. M., The temperature calibration of scanning calorimeters. Part 2, Calibration substances, *Thermochim. Acta*, **1993**, *219*, p. 333-342.
- [43] Höhne G.W.H., Schawe J., Schnick C., Temperature calibration on cooling using liquid crystal phase transitions, *Thermochim. Acta*, **1993**, *221*, p. 129-137.
- [44] Skoglund P., Fransson A., Accurate temperature calibration of differential scanning calorimeters, *Thermochim. Acta*, **1996**, *276*, p. 27-39.
- [45] Cammenga H.K., Steer A.G., Experimental investigations on factors influencing the calibration of heat flux calorimeters, *Thermochim. Acta*, **1993**, *229*, p. 15-25.
- [46] Sarge S.M., Gmelin E., Höhne G.W.H., Cammenga H.K., Hemminger W., Eysel W., The calorific calibration of scanning calorimeters, *Thermochim. Acta*, **1994**, *247*, p. 129-168.
- [47] Wolf G., Schmidt H.-G., Bohmhammel K., Differential scanning calorimetry. A reliable method of enthalpy calibration, *Thermochim. Acta*, **1994**, *235*, p. 23-29.
- [48] Sarge S.M., Hemminger W., Gmelin E., Höhne G.W.H., Cammenga H.K., Eysel W., Metrologically based procedures for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC, *J. Therm. Anal.*, **1997**, *49* (2), p. 1125.
- [49] Richardson M.L., Report on the standardization workshop, 11<sup>th</sup> ICTA, **1996**, *J. Therm. Anal.*, **1997**, *49* (2), p. 1121-1125.
- [50] Mraw S.C., O'Rourke D., Accuracy of DSC for heat capacities of organic compounds at high temperatures. New method for enthalpy of fusion by DSC, *J. Chem. Thermodynamics*, **1981**, *13*, p. 199-200.
- [51] Tiers G.V.D., The reliable measurement of DSC onset points by internal referencing, Part I, *Thermochim. Acta*, **1993**, *226*, p. 249-255.
- [52] Wies S., Geyer A., Eysel W., The limit of detection in differential scanning calorimetry, *J. Thermal Anal.*, **1992**, *38*, p. 277-287.
- [53] Grin P.G., Owren G.A., Maehlun H.S., Accuracy analysis in flow calorimetry, *Thermochim. Acta*, **1995**, *256*, p. 9-17.
- [54] Poessnecker W., Heat losses which cannot be compensated for and their contribution to the temperature dependence of calorific measuring errors in dynamic differential calorimeters, *Thermochim. Acta*, **1993**, *229*, p. 97-109.
- [55] Diot M., Capacités thermiques, *Techniques de l'Ingénieur, Mesures et Contrôle*, **1993**, R 2970.
- [56] Hatakeyama T., Kanetsuna H., Thermal analysis of polymer samples by a Round Robin method, Part III, Heat capacity measurements by DSC, *Thermochim. Acta*, **1989**, *146*, p. 311-316.
- [57] Claudy P., Létoffé J.-M., Utilisation d'un capteur de haute sensibilité à la détermination précise de la capacité calorifique de 170 à 370 K par ACD, *Thermochim. Acta*, **1991**, *186*, p. 111-122.

- [58] Illekova E., Aba B., Kuhn F.A., Measurements of accurate specific heats of metallic glasses by differential scanning calorimetry (DSC). Part I, Analysis of theoretical principles and accuracies of suggested measurement procedures, *Thermochim. Acta*, **1992**, *195*, p. 195-209.
- [59] Jin Y., Wunderlich B., Single-run heat capacity measurement by DSC : principle, experimental and data analysis, *Thermochim. Acta*, **1993**, *226*, p. 155-161.
- [60] Nakasono K., Takamizawa K., Shiokawa K., Urabe Y., Simultaneous determination of the heat capacity and the heat of the transitions for long-chain compounds with a heat-flux type DSC, *Thermochim. Acta*, **1994**, *233*, p. 175-185.
- [61] Löwen B., Schulz S., Seippel J., Heat capacity measurement by calibration with dynamic correction of the calorimetric output signal of a thermopile heat conduction calorimeter, *Thermochim. Acta*, **1994**, *235*, p. 147-152.
- [62] Osawa T., Kanari K., Heat capacity measurement by differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, **1996**, *288*, p. 39-51.
- [63] White M.A., Characterization of solid-solid phase transitions : DSC versus adiabatic calorimeter, *Thermochim. Acta*, **1984**, *74*, p. 55-62.
- [64] Cammenga H.K., Steppuhn I.D., Polymorphic status of sorbitol : solution calorimetry versus DSC, *Thermochim. Acta*, **1993**, *229*, p. 253-256.
- [65] Lucci A., Tamanini M., Battezzati L., Venturolo G., Etude calorimétrique et cinétique de la recristallisation du cuivre par analyse calorimétrique différentielle (DSC), *J. Thermal Anal.*, **1978**, *14*, p. 93-97.
- [66] Gonthier-Vassal A., Zwart H., Romain F., DSC study of 2-bromothiophene : a compound with three melting points, *Thermochim. Acta*, **1992**, *202*, p. 87-96.
- [67] Perrenot B., Widmann G., Polymorphism by differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, **1994**, *234*, p. 31-39.
- [68] Tan S., Su A., Li W., Zhou E., The crystallization behavior of the metastable melts of poly(ethylene terephthalate) from the multiple melting process, *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19*, p. 11-14.
- [69] Xiaodong Zhang, Guanyi Shi, The effect of a  $\beta$ -nucleator on the crystallization and melting behavior of ethylene/propylene random and block copolymers, *Thermochim. Acta*, **1994**, *235*, p. 49-59.
- [70] Mathot V.B.F., *Thermochim. Acta*, **1994**, *238*, 1-459. Special issue : Thermal analysis and calorimetry in polymer physics.
- [71] Riga A.T., Patterson G.H., *Thermochim. Acta*, **1994**, *243*, 1-297. Special issue : Thermal characterization of polymers, chemicals and biological materials. A collection of papers presented at the 22<sup>nd</sup> North American Thermal Analysis Society Conference, Denver, Co, États-Unis, 19-22 September 1993.
- [72] Hatakeyama T., Kanetsuna H., Thermal analysis of polymer samples by a Round Robin method, Part II, Factors affecting heats of transition, *Thermochim. Acta*, **1989**, *138*, p. 327-335.
- [73] Wang Ge, Harrison I. R., Polymer melting : thermal resistance effects in a DSC, *Thermochim. Acta*, **1993**, *230*, p. 309-317.
- [74] Haberfeld J.L., Reffner J.A., Thermal optical and DSC of chemically crosslinked polyethylene, *Thermochim. Acta*, **1976**, *15*, p. 307-313.
- [75] Gaune-Escard M., Bros J. P., Calorimetric determination of equilibrium phase diagram of inorganic systems, *Thermochim. Acta*, **1979**, *31*, p. 323-339.
- [76] Harran D., Jouanicou A., Détermination du prolongement métastable de la courbe de congélation du binaire glycérol-eau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, *11-12*, p. 1737-1742.
- [77] Harran D., Comportement thermique et courbe de transition vitreuse du binaire glycérol-eau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1978**, *1-2*, I-39, p. 44.
- [78] Harran D., Comportement thermique et courbe de transition vitreuse du binaire glycérol-eau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1978**, *1-2*, I-39, p. 44.
- [79] Claudy P., Létouffé J.-M., Coumoux J.J., Cohen-Adad R., Etude par ACD du domaine hors d'équilibre du système  $x\text{LiCl}-(1-x)\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x < 0,18$ ), *J. Thermal Anal.*, **1984**, *29*, p. 423-431.
- [80] Mehl P., Crystallization in glass-forming aqueous solutions during warming : numerical construction of non-isothermal DSC thermocurves during warming from isothermal data. Application to 42,5 % w/w 1,2 propanediol/water, *Thermochim. Acta*, **1993**, *223*, p. 157-165.
- [81] Murthy S.S.N., Kumar D., Glass formation in organic binary liquids studied using differential scanning calorimetry, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1993**, *89*, p. 2423-2427.
- [82] Jones P., The results of a round-robin study conducted on glass transition temperature determinations using hydroxy-terminated polybutadiene polymers, *Thermochim. Acta*, **1993**, *212*, p. 123-129.
- [83] Flynn J.H., Thermodynamic properties from DSC by calorimetric methods, *Thermochim. Acta*, **1974**, *8*, p. 69-81.
- [84] Moynihan C.T., Eastel A.J., Eastel A.J., M.A. DeBolt, Dependence of fictive temperature of glass on cooling rate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1976**, *59*, p. 12-16.
- [85] Claudy P., Jabrane S., Létouffé J.-M., Annealing of a glycerol glass : enthalpy, fictive temperature and glass transition temperature change with annealing parameters, *Thermochim. Acta*, **1996**, *293*, p. 1-11.
- [86] Mehl M., The isothermal relaxation of the glassy state of 60 % w/w ethylene glycol in water : a possible nucleation process below the glass transition, *Thermochim. Acta*, **1993**, *226*, p. 27-32.
- [87] Mehl P.M., Calorimetric investigation of the glass transition and relaxation in 60:40 ethylene glycol:water. Part I, Isothermal annealing experiments, *Thermochim. Acta*, **1993**, *213*, p. 177-197.
- [88] Chen L.C., Spaepen F., How to use calorimetry to distinguish a microcrystalline structure from an amorphous structure, *Materials Science and Engineering*, **1991**, *A133*, p. 342-345.
- [89] Kiss G., Seybold K., Meisel T., Calorimetric test of purity. I - Analysis and description of the melting curve  $dH/dT$  versus temperature, *J. Thermal Analysis*, **1981**, *21*, p. 49-56.
- [90] Golonka G., Kaczala P., Lamy P., Siguret D., Détermination de la pureté des substances chimiques par ACD, *J. Thermal Analysis*, **1984**, *29*, p. 807-813.
- [91] Sarge S., Bauerecker S., Cammenga H.K., Calorimetric determination of purity by simulation of DSC curves, *Thermochim. Acta*, **1988**, *129*, p. 309-324.
- [92] Widmann G., Scherer O., A new program for DSC purity analysis, *J. Thermal Analysis*, **1991**, *37*, p. 1957-1964.
- [93] Calvet T., Tauler E., Cuevas-Diarte M.A., Housty J.R., Mondieig D., Haget Y., Van Miltenburg J.C., Application of the « shape-factors method » to purity analysis of compounds by thermal methods, *Thermochim. Acta*, **1992**, *204*, p. 271-280.
- [94] Bader R.G., Schawke J.E.K., Höhne G.W.H., A new method of purity determination from the shape of fusion peaks of eutectic systems, *Thermochim. Acta*, **1993**, *229*, p. 85-96.
- [95] Sondack D.L., Simple equation for linearisation of data in DSC purity determinations, *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, p. 888.
- [96] Prigogine I., Defay R., Tension superficielle et adsorption. Editions Desoer, Liège, **1951**.
- [97] Goodrich F.C., Algebraic method in capillary thermodynamics, *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, *64* (12), p. 3403-3415.
- [98] Brun M., Lallemand A., Quinson J.-F., Eyraud C., Changement d'état liquide  $\leftrightarrow$  solide dans les milieux poreux. II - Etude théorique de la solidification d'un condensat capillaire, *J. Chim. Phys.*, **1973**, *70* (6), p. 979-989.
- [99] Berman R.P., Kurzon A.E., The size dependence of the melting point of small particles of indium, *Can. J. Physics*, **1974**, *11*, p. 923-929.
- [100] Finotello D., Qian S.H., Iannacchione G. S., AC calorimetric studies of phase transitions in porous substrates, Superfluid helium and liquid crystals, *Thermochim. Acta*, **1997**, *305*, p. 303-316.
- [101] Martinie B., Troccaz M., Claudy P., Létouffé J.-M., Etude des transformations liquide  $\leftrightarrow$  solide  $\leftrightarrow$  solide de l'iodure d'argent divisé, *J. Phys. Chem. Solids*, **1987**, *48*, p. 943-946.
- [102] Hotta Y., Hiraoka R., Yamaoka T., Effect of particle size and polarity of long-chain molecules in polymeric films on the supercooling temperature, *High Perform. Polym.*, **1997**, *9*, p. 369-383.
- [103] Jackson C.L., McKenna G.B., Vitrification and crystallization of organic liquids confined to nanoscale pores, *Chem. Mater*, **1996**, *8*, p. 2128-2137.
- [104] Jackson C.L., McKenna G.B., The melting behavior of organic materials confined in porous solids, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93* (12), p. 9002-9011.
- [105] Jackson C.L., McKenna G.B., The glass transition of organic liquids confined to small pores, *J. Non-Crystalline Solids*, **1991**, *131-133*, p. 221-224.
- [106] Brun M., Lallemand A., Lorette G., Quinson J.-F., Richard M., Eyraud C., Changement d'état liquide  $\leftrightarrow$  solide dans les milieux poreux. I - Etude expérimentale de la solidification de l'eau et du benzène, *J. Chim. Phys.*, **1973**, *70* (6), p. 973-978.
- [107] Brun M., Lallemand A., Quinson J.-F., Martinie B., Rossignol J., Raseneur B., Eyraud C., Changement d'état liquide solide dans les milieux poreux. III - Application à une méthode calorimétrique de détermination du spectre des rayons de pores, *J. Chim. Phys.*, **1973**, *70* (6), p. 990-996.
- [108] Quinson J.-F., Brun M., Lallemand A., Eyraud C., Détermination de la tension superficielle liquide-solide  $\gamma_{ls}$  par une méthode thermique, *C.R. Acad. Sci., Paris*, **1977**, *284B*, p. 405-408.
- [109] Brun M., Lallemand A., Quinson J.-F., Eyraud C., A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores : the thermoporometry, *Thermochim. Acta*, **1977**, *21*, p. 59-88.
- [110] Quinson J.-F., Brun M., Létouffé J.-M., Claudy P., Développement de la méthode thermique de mesure de la tension superficielle liquide-solide, *J. Thermal Analysis*, **1983**, *28*, p. 87-93.
- [111] Bantia N., Pigeon M., Lachance L., Calorimetric study of freezable water in cement paste, *Cement and Concrete Research*, **1989**, *19*, p. 939-950.
- [112] Ishikiriya K., Todoki M., Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, **1995**, *256*, p. 213-226.
- [113] Beddoe R.E., Setzer M.J., Phase transformation of water in hardened cement paste. A Low-temperature DSC Investigation, *Cement and Concrete Research*, **1990**, *20*, p. 236-242.
- [114] Price D.M., Bashir Z., A study of the porosity of water-plasticized polyacrylonitrile films by thermal analysis and microscopy, *Thermochim. Acta*, **1995**, *249*, p. 351-366.
- [115] Lallemand A., Quinson J.-F., Eyraud C., Etude du frittage par thermoporosimétrie, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, **1975**, *280B*, p. 329-332.
- [116] Dumas J.P., Clausse D., Broto F., A study of thermograms obtained through differential scanning calorimetry of an emulsion of a supercooled liquid, *Thermochim. Acta*, **1975**, *13*, p. 261-275.
- [117] Senatra D., Gabrielli G., Guarini G., Thermal analysis of water in oil microemulsions, *Phys. Sci.*, **1989**, *41*, p. 207-215.
- [118] Potier L., Raynal S., Seiler M., Grossiord J.-L., Clausse D., Study of state transitions within multiple W/O/W emulsions using calorimetry (DSC), *Thermochim. Acta*, **1992**, *204*, p. 145-155.
- [119] Haandrikman G., Daane G.J.R., Kerkhof F.J.M., Van Os N.M., Microcalorimetric investigation of the solubilization of water in reversed micelles and water-in-oil microemulsions, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, p. 9061-9068.
- [120] Dumas J.-P., Zeraoui Y., Strub M., Heat transfer inside emulsions, Determination of the DSC thermograms. Part I - Crystallization of the undercooled droplets, *Thermochim. Acta*, **1994**, *236*, p. 227-237.
- [121] Dumas J.-P., Zeraoui Y., Strub M., Heat transfer inside emulsions, Determination of the DSC thermograms. Part II - Melting of the crystallized droplets, *Thermochim. Acta*, **1994**, *236*, p. 239-248.
- [122] Bakouche O., Gerlier D., Létouffé J.-M., Claudy P., Phase separation of miscible phospholipids by sonication of bilayer vesicles, *Biophys. J.*, **1986**, *50*, p. 1-4.
- [123] Taylor K.M-G., Morris R.M., Thermal analysis of phase transition behaviour in liposomes, *Thermochim. Acta*, **1995**, *248*, p. 289-301.
- [124] Aquilano D., Cavalli R., Gasco M.R., Solid lipospheres obtained from hot microemulsions in the presence of different concentrations of cosurfactant : the crystallization of stearic acid polymorphs, *Thermochim. Acta*, **1993**, *230*, p. 29-37.

- [125] Ganguly S., Adishesaiah K.S., Ice nucleation in emulsified aqueous salt solutions : a DSC study, *Colloids and Surfaces*, **1992**, *66*, p. 105-111.
- [126] Sestak J., Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures, *Thermochim. Acta*, **1971**, *3*, p. 1-12.
- [127] Sestak J., Beggren G., Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures, *Thermochim. Acta*, **1971**, *3*, p. 1-12.
- [128] Romanetti R., Zahra C., Détermination du modèle thermocinétique d'un phénomène par convolution avec la fonction d'appareillage, Optimisation des paramètres de ce modèle, *Thermochim. Acta*, **1975**, *12*, p. 343-351.
- [129] Vyazovkin S., Kinetic information and models used for its extraction, *Thermochim. Acta*, **1992**, *200*, p. 461-466.
- [130] Reich L., Use of databases in the kinetics analysis of two parallel first order reaction, *Thermochim. Acta*, **1994**, *231*, p. 177-184.
- [131] Jing-Song Liu, Xian-Cheng Zeng, An-Min Tian, Yu Deng, Thermokinetic research method for first-order reactions, *Thermochim. Acta*, **1994**, *231*, p. 39-47.
- [132] Kissinger H.E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1956**, *57*, p. 217-221.
- [133] Kissinger H.E., Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.*, **1957**, *29*, p. 1702-1706.
- [134] Ozawa T., Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *J. Thermal Anal.*, **1970**, *2*, p. 301-324.
- [135] Ozawa T., A modified method for kinetic analysis of thermoanalytical data, *J. Thermal Anal.*, **1976**, *9*, p. 369-373.
- [136] Llopiz J., Roinero M.M., Jerez A., Laureiro Y., Generalization of the Kissinger equation for several kinetic models, *Thermochim. Acta*, **1995**, *256*, p. 205-211.
- [137] Sbirrazzuoli N., Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 2 - Effect of additional noise on single-peak methods, *Thermochim. Acta*, **1996**, *273*, p. 169-184.
- [138] Friedman H.L., *J. Polym. Sci.*, **1965**, *50*, p. 183.
- [139] Bosch H.W., Schliephake V., Safety assessment for polyetherol production using reaction kinetic data, *Thermochim. Acta*, **1993**, *225*, p. 189-199.
- [140] Brown M., Flynn R.M., Flynn J.H., Report on the ICTA Kinetics Committee (August 1992 to September 1994), *Thermochim. Acta*, **1995**, *256*, p. 477-483.
- [141] Norton G.A., The determination of quartz using differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, **1994**, *237*, p. 295-304.
- [142] Giron D., Thermal analysis and calorimetric methods in the characterisation of polymorphs and solvates, *Thermochim. Acta*, **1994**, *248*, p. 1-59.
- [143] Knappe S., Urso C., Applications of thermal analysis in the rubber industry, *Thermochim. Acta*, **1993**, *227*, p. 35-42.
- [144] Ten Brinke G., Oudhuijs L., Ellis T.S., The thermal characterization of multi-component systems by enthalpy relaxation, *Thermochim. Acta*, **1994**, *238*, p. 75-98.
- [145] Bosselet F., Letoffe J.-M., Claudy P., Valentin P., Etude du comportement thermique des n-alcane dans des milieux hydrocarbonés complexes par analyse calorimétrique différentielle. II - Détermination du taux de n-alcane contenu dans un gazole, Détermination du point de trouble, *Thermochim. Acta*, **1983**, *70*, p. 19-34.
- [146] Albert M., Bosselet F., Claudy P., Letoffe J.-M., Lopez E., Neff B., Comportement thermique des bitumes routiers. Détermination du taux de fractions cristallisées par analyse calorimétrique différentielle, *Thermochim. Acta*, **1984**, *84*, p. 101-110.
- [147] Claudy P., Letoffe J.-M., Orrit J., Chagué B., Crude oils and their distillates : Characterization by differential scanning calorimetry, *Fuel*, **1988**, *67*, p. 58-61.
- [148] Létoffé J.-M., Claudy P., Garcin M., Volle J.-L., Crude oils : Evaluation of crystallized fractions of crude oils by differential scanning calorimetry. Correlation with gas chromatography, *Fuel*, **1995**, *74-1*, p. 92-95.
- [149] Claudy P., Letoffe J.-M., Neff B., Damin B., Diesel fuels : Determination of onset crystallization temperature, pour point and filter plugging point by differential scanning calorimetry. Correlation with standard test methods, *Fuel*, **1986**, *65*, p. 861-864.
- [150] Gimzewski E., Audley A., Monitoring wax crystallisation in Diesel using differential scanning calorimetry (DSC) and microcalorimetry, *Thermochim. Acta*, **1993**, *214*, p. 149-155.
- [151] Bosselet F., Letoffe J.-M., Claudy P., Damin S.B., Maldonado P., Etude du comportement thermique des n-alcane dans des milieux hydrocarbonés complexes par analyse calorimétrique différentielle. IV - Etude de l'action d'additifs abaissant le point de trouble, *Thermochim. Acta*, **1983**, *70*, p. 49-62.
- [152] Claudy P., Létoffé J.M., Bonardi B., Vassilakis D., Damin B., Interactions between n-alkanes and cloud point-cold filter plugging point depressants into a Diesel fuel. A thermodynamic study, *Fuel*, **1993**, *72-6*, p. 821-827.
- [153] Claudy P., Planche J.-P., Létoffé J.M., Martin D., Thermal behavior of asphalt cements, *Thermochim. Acta*, **1998**, *453* (4), p. 1-11.
- [154] Synger J., Automated, stepping differential calorimeter for the analysis of purity, *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, p. 1380-1384.
- [155] Simonsen K.A., Zaharescu M., A new differential thermal analysis method, *J. Thermal Analysis*, **1979**, *15*, p. 25-35.
- [156] Regelsberger M., Wernhardt R., Rosenberg M., Fully automated calorimeter for small samples with improved sensitivity, *J. Phys. Sci. Inst.*, **1986**, *19*, p. 525-532.
- [157] Mraw S.C., Naas D.F., The measurement of accurate heat capacity by DSC. Comparison of DSC results on pyrite (100 K to 800 K) with literature values from precision adiabatic calorimetry, *J. Chem. Thermodynamics*, **1979**, *11*, p. 567-584.
- [158] Claudy P., Commerçon J.-C., Létoffé J.-M., Quasi static study of the glass transition of glycerol by DSC, *Thermochim. Acta*, **1988**, *128*, p. 251-260.
- [159] Kerr W.L., Reid D.S., The use of stepwise differential scanning calorimetry for thermal analysis of foods, *Thermochim. Acta*, **1994**, *246*, p. 299-308.
- [160] Finholt J.E., The temperature jump method for the study of fast reactions, *J. Chem. Ed.*, **1968**, *6*, p. 394-397.
- [161] Winkler H., Progrès récents dans l'étude des réactions chimiques rapides par les techniques de relaxation, *Endeavor*, **1974**, *33* (119), p. 73-79.
- [162] Zuda A., The technique of step heating applied to thermal analysis, *Thermochim. Acta*, **1974**, *8*, p. 217-219.
- [163] Staub H., Perron W., New method of purity determination by means of calorimetric differential thermal analysis, *Anal. Chem.*, **1974**, *46*, p. 128-130.
- [164] Kiss G., Seybold K., Meisel T., Calorimetric test of purity. II Comparison of dynamic and stepwise measuring technique, *J. Thermal Analysis*, **1981**, *21*, p. 57-66.
- [165] Reading M., Hahn B. K., Crowe B., Method and apparatus for modulated differential analysis, US patent 5224775, 6 July 1993.
- [166] Sauerbrunn S., Crowe B., Reading M., Modulated differential scanning calorimetry, *American Laboratory*, **1992**, *8*, p. 44-47.
- [167] Reading M., Elliot D., Hill dV.L., A new approach to the calorimetric investigation of physical and chemical transitions, *J. Thermal Analysis*, **1993**, *40*, p. 949-955.
- [168] Reading M., Elliot D., Hill V.L., Some aspects of the theory and practice of modulated differential scanning calorimetry, *J. Thermal Analysis*, **1993**, *40*, p. 949.
- [169] Gill P.S., Sauerbrunn S.R., Reading M.J., Modulated differential scanning calorimetry, *J. Thermal Analysis*, **1993**, *40*, p. 931-939.
- [170] Claudy P., Létoffé J.-M., Heat transfer in a disc-type DSC apparatus. IV Applicability of the coupled cells model to periodic temperature modulation, *J. Thermal Anal.*, **1998**, *53*, p. 737-749.
- [171] Wunderlich B., Jin Y., Boller A., Mathematical description of differential scanning calorimetry based on periodic temperature modulation, *Thermochim. Acta*, **1994**, *238*, p. 277-293.
- [172] Jones K.J., Kinshott I., Reading M., The origin and interpretation of the signals of MTDSC, *Thermochim. Acta*, **1997**, *305*, p. 187-200.
- [173] Höhne G.W.H., Remark on the interpretation of the imaginary part C'' of the complex heat capacity, *Thermochim. Acta*, **1997**, *305*, p. 121.
- [174] Reading M., Elliot D., Hill V.L., Some aspects of the theory and practice of modulated differential scanning calorimetry, Proc. 21th North American Thermal Analysis Society, **1992**, p. 145-150.
- [175] Schawe J.E.K., Principles for the interpretation of temperature-modulated DSC measurements, Part 2 : A thermodynamic approach, *Thermochim. Acta*, **1997**, *305*, p. 111-124.
- [176] Donth E., Korus J., Hempel E., Beiner M., Comparison of DSC heating rate and HCS frequency at the glass transition, *Thermochim. Acta*, **1997**, *305*, p. 239-250.
- [177] Weyer S., Hensel A., Korus J., Schick C., Broad band heat capacity spectroscopy in the glass-transition region of polystyrene, *Thermochim. Acta*, **1997**, *305*, p. 251-256.
- [178] Korus J., Beiner M., Busse K., Kahle S., Unger R., Donth E., Heat capacity spectroscopy at the glass transition in polymers, *Thermochim. Acta*, **1997**, *305*, p. 99-110.
- [179] Hatta I., Muramatsu S., High precision heat capacity measurement by dynamic differential scanning calorimetry, Japan, *J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*, p. L858-L860.
- [180] Wunderlich B., Boller A., Okazaki I., Kreimeier S., Linearity, steady state and complex heat capacity in modulated differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, **1996**, *282/283*, p. 143-155.
- [181] Ozawa T., Kanari K., Linearity and non-linearity in DSC : a critique on modulated DSC, *Thermochim. Acta*, **1995**, *253*, p. 183-188.
- [182] Zanier A., Jäckle H.W., Heat capacity measurement of petroleum fuels by modulated DSC, *Thermochim. Acta*, **1996**, *287*, p. 203-212.
- [183] Schick C., Höhne G.W.H., *Thermochim. Acta*, **1997**, *305*, p. 1-378. Special Issue : Temperature modulated calorimetry.
- [184] ISO/1357, 1 - Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle DSC - Principes généraux, 2 - Transition vitreuse, 3 - Température et enthalpie de fusion et cristallisation, 4 - Détermination de la capacité thermique massique, 5 - Polymérisation et cinétique, 6 - Temps d'induction, 7 - Cinétique de cristallisation.
- [185] Schiradi A., *Thermochim. Acta*, **1994**, *246* (2), p. 249-439. Special issue : Applications of calorimetry and thermal analysis to food systems and processes.
- [186] Ford J.L., *Thermochim. Acta*, **1995**, *251*, p. 1-357. Special issue : Pharmaceuticals and thermal analysis.
- [187] Kemp R.B., Schaarschmidt B., *Thermochim. Acta*, **1995**, *250* (2), p. 215-381. Special issues, Papers presented at the ninth conference of the international society for biological calorimetry, Berlin-Schmerwitz, 27-31 mai 1994.