

50.376
-1966
21

N° d'ordre 52

E. de P.

50376
1966
21

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE 3^e CYCLE D'ÉLECTRONIQUE

THÈSE DE 3^e CYCLE

Contributions de la conductivité ionique
et des molécules polaires
à la polarisation complexe des zéolithes synthétiques



Membres du Jury : M. GABILLARD, Président
M. LEBRUN, Examineur
M. LIEBAERT, Examineur

Présentée à Lille, le 22 Juin 1966

par

Alain CHAPOTON

CONTRIBUTIONS DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE
ET DES MOLECULES POLAIRES
A LA POLARISATION COMPLEXE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

- o o o -

Une partie de ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat de recherches (62 FR 107) avec la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU

Professeurs Honoraires

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, FLEURY, GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER,
ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY, KAMPE DE FERIEET.

Doyen

M. TILLIEU, Professeur de Physique

Assesseurs

MM. DURCHON Professeur de Zoologie
HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale

Professeurs

MM. BACCHUS	Astronomie Calcul Numérique
BECART	Physique
BERKER	Mécanique des Fluides
BLOCH	Psychophysiologie
BONNEMAN-BEMIA	Chimie et Physico-Chimie Industrielles
BONTE	Géologie appliquée
BOUGHON	Mathématiques
BOUISSET	Physiologie animale
BOURIQUET	Botanique
CELET	Géologie
CORSIN	Paléobotanique

.../...

.../...

MM. DECUYPER	Mathématiques
DEDEKIER	Professeur associé de Mathématiques
DEFRETTIN	Biologie marine
DEHORS	Physique industrielle
DELATTRE	Géologie
DELEAU	Géologie
DELHAYE	Chimie minérale
DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
GABILLARD	Radioélectricité et Electronique
GERMAIN	Chimie générale et Chimie organique
GLACOT	Chimie
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC	Zoologie
HOCQUETTE	Botanique générale et Appliquée
LEBEGUE	Botanique
Mme LEBEGUE	Physique
M. LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBAERT	Radioélectricité
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie minérale
MARION	Chimie
Mlle MARQUET	Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
MAUREL	Chimie
MENESSIER	Géologie
MONTREUIL	Chimie Biologie
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Physique expérimentale
PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
POITOU	Algèbre supérieure
POUZET	Calcul numérique
PROUVOST	Géologie

.../...

.../...

MM. ROUELLE	Physique et Electricité Industrielles
SAVARD	Chimie générale
SCHALLER	Zoologie
SCHILTZ	Physique
Mme SCHWARTZ	Analyse supérieure
MM. TRIDOT	Chimie
VIVILR	Biologie animale
WATERLOT	Géologie et minéralogie
WERTHEIMER	Physique

Maîtres de Conférences

MM. ANDRE	Zoologie
BEAUFILS	Chimie appliquée
BLANCHARD	Chimie générale
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIU	Mathématiques
CHASTRIETTE	Chimie générale
COMBET	Mathématiques
CONSTANT	Physique
DANZE	Géologie
DERCOURT	Géologie et minéralogie
DEVRAINNE	Chimie minérale
Mme DRAN	Chimie appliquée
MM. FOATA	Mathématiques
FOURET	Physique
GAVORET	Physique
HERZ	Mathématiques
HUARD DE LA MARRE	Calcul numérique
LACOMBE	Mathématiques
MAES	Physique
MONTARIOL	Chimie
MORLAMBEZ	Physique
MOUVIER	Chimie

.../...

.../...

MM. NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique
RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie biologique
TUDO	Chimie minérale appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique Industrielle

Secrétaire Général, Attaché Principal

M. LEGROS

Attachés d'Administration

MM. COLLIGNON

FACON

JANS

LEROY

A MES PARENTS

Ce travail a été réalisé dans le Service de Radioélectricité et Electronique de la Faculté des Sciences de LILLE.

Nous remercions Monsieur le Professeur GABILLARD, Directeur de ce Service, d'avoir bien voulu nous accueillir.

Nous exprimons notre très vive reconnaissance à Monsieur le Professeur LEBRUN qui nous a accepté dans son Laboratoire et qui nous a confié cette étude. Malgré ses très nombreuses activités, il n'a cessé de nous guider, conseiller et encourager dans notre travail et s'est intéressé avec beaucoup d'amabilité à tous nos problèmes.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur LIEBAERT pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée.

Pendant la préparation de cette thèse, nous avons bénéficié du concours sympathique de toute l'équipe des "Diélectriques hétérogènes" et en particulier de la collaboration très amicale de Monsieur FONTAINE et de Monsieur WACRENIER. Avec ce dernier, nous avons développé la théorie de Wagner, ce qui nous a permis de tirer de nouvelles informations quantitatives des spectres tracés. Nous les en remercions beaucoup.

Nous n'oublions pas tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont apporté leur aide. Qu'ils en soient ici remerciés.

INTRODUCTION

Ces dernières années, l'emploi de la spectroscopie hertzienne s'est avéré très fécond dans l'étude des matériaux solides : cristaux ioniques (37, 44, 50, 62, 66, 75, 76), semi-conducteurs (13, 33, 37, 45, 50, 66, 77) et photoconducteurs (34, 35, 45, 66). Les spectres d'absorption d'énergie donnent en effet des indications sur les molécules, atomes ou ions en groupes et apportent en particulier, des renseignements sur les défauts de réseau.

Plus récemment, cette méthode a été utilisée pour étudier le phénomène d'adsorption sur les corps poreux, phénomène bien souvent lié aux défauts de réseau (12, 26, 32, 37, 43, 51, 53, 54, 85, 92). Les interprétations proposées sont encore très controversées et bien des publications sur le sujet ont un intérêt très limité étant donné l'étroite bande de fréquence dont se sont contentés les auteurs et la trop grande dispersion des résultats obtenus (58).

Pour ces différentes raisons, le Professeur LEBRUN a entrepris l'étude diélectrique, à large bande de fréquence, de nombreux produits (57, 58, 59, 60) : mélanges sable et eau, argiles (25, 81), aluminos activées (89), gels de silice (30) et zéolithes synthétiques plus ou moins hydratés (39). Ces dernières ont fait l'objet de notre travail.

Nous en avons tracé les spectres hertziens complets (1Hz-12GHz) faisant varier tour à tour différents paramètres : structure de la zéolithe, hydratation de l'échantillon, température, etc. Puis, nous nous sommes efforcé d'identifier, de classer et d'interpréter chacun des mécanismes observés, et ceci, à la lumière d'autres résultats obtenus dans le même laboratoire. A notre connaissance, sur une gamme de fréquence aussi étendue, une telle étude systématique n'avait jamais été faite.

Nous divisons cet exposé en trois parties : la première concerne quelques rappels sur la polarisation des diélectriques et sur la texture des

zéolithes, la deuxième traite des résultats expérimentaux et la troisième de leur interprétation.

Dans la première partie, nous indiquons les divers processus possibles de polarisation des diélectriques et nous insistons plus particulièrement sur l'effet MAXWELL-WAGNER et l'absorption dipolaire.

Dans chaque cas, nous donnons les expressions de la permittivité complexe et de la fréquence critique. Puis, après avoir rappelé la texture des zéolithes telle qu'elle apparaît aux rayons X, nous donnons quelques généralités sur le processus d'adsorption sélective de ces corps poreux.

Dans la deuxième partie, nous présentons l'ensemble de nos résultats expérimentaux et montrons que la polarisation complexe résulte de plusieurs mécanismes (souvent quatre). Pour chacun d'eux, nous donnons l'amplitude, la fréquence critique, l'énergie d'activation et le paramètre de distribution dont nous étudions les variations en fonction de la teneur en eau, de la température et du type de zéolithe. Nous classons ensuite les quatre domaines en deux groupes bien distincts, ceux liés à la conductivité (polarisation interfaciale) et ceux liés aux molécules polaires adsorbées (durée de vie des liaisons, relaxation dipolaire).

Dans la troisième partie, à partir d'un modèle envisagé, nous donnons une interprétation possible de chacun des mécanismes; le nombre important de facteurs de forme et de paramètres intervenant dans les diélectriques hétérogènes n'autorise que difficilement l'approche des vérifications quantitatives.

Toutefois, il a été possible :

- de mettre en évidence les différents aspects de la polarisation complexe des zéolithes.
- de calculer la permittivité et la conductivité de chacun des milieux constituant les échantillons hétérogènes.
- de préciser la nature des molécules d'eau adsorbées.

Une étude complémentaire des domaines H.F. doit suivre ce premier travail. C'est alors qu'on pourra exploiter pleinement les spectres présentés aujourd'hui et obtenir de nouvelles informations.

En annexe, nous donnons quelques diagrammes thermogravimétriques des zéolithes étudiées. Nous indiquons le mode de préparation des échantillons et leur méthode de mise en température dans les cellules de mesure. Nous rappelons brièvement les différentes techniques de mesure utilisées, permettant d'obtenir la permittivité complexe d'un diélectrique hétérogène dans la gamme 1 Hz - 12 GHz.

P R E M I E R E P A R T I E

RAPPELS SUR LA POLARISATION DES DIELECTRIQUES
ET SUR LA TEXTURE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

I - POLARISATION DES DIELECTRIQUES

I.1 Polarisation. Vecteur polarisation

Sous l'effet d'un champ électrique, la plupart des corps sont polarisables.

La polarisation peut se concevoir comme la transformation de chaque élément de volume du matériau en doublet électrique. Il est alors normal de la caractériser par un vecteur \vec{P} appelé "vecteur polarisation", représentant le moment électrique moyen par unité de volume. Sa valeur, en fonction du champ appliqué \vec{E} et de la permittivité ϵ du matériau, est donnée par la relation :

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} \quad (\text{II.I})$$

ϵ_0 : permittivité du vide.

I.2 Les mécanismes de la polarisation

La polarisation résulte de plusieurs mécanismes microscopiques

- la polarisation induite électronique ou atomique.
- la polarisation liée aux moments dipolaires des molécules : orientation, association, liaison.
- la polarisation résultant des défauts ponctuels rencontrés dans les solides.
- la polarisation liée aux conductivités différentes des divers milieux constituant les matériaux hétérogènes (polarisation interfaciale).

I.2.1 Polarisation liée aux moments dipolaires des molécules

Sous l'action d'un champ électrostatique ou basse fréquence, les molécules possédant un moment électrique permanent (petits dipôles) tendent à s'orienter dans la direction du champ appliqué. Cette orientation est contrariée par l'agitation thermique et par les forces intermoléculaires.

A cette possibilité d'orientation des molécules, viennent s'ajouter d'autres processus : association de molécules entre elles ou avec des molécules voisines, d'où formation d'édifices labiles et polarisation gouvernée par des durées de vie de liaison (21, 63, 64, 68).

I.2.2 Polarisation interfaciale

Cette polarisation existe dans les diélectriques hétérogènes présentant des régions de conductivités différentes. Sous l'action d'un champ électrique, les porteurs libres de chacune des régions s'accumulent sur les surfaces de séparation de ces dernières et créent ainsi des condensateurs élémentaires.

I.3 Polarisation statique. Polarisation dynamique

La polarisation complexe $P^{\#} = P' - jP''$ prend des valeurs différentes suivant la fréquence du champ alternatif appliqué.

I.3.1 Champ continu

A un instant t , appliquons à un matériau diélectrique donné, un champ continu \vec{E} . A l'instant $t + \Delta t$, si Δt est grand, la polarisation du diélectrique résulte de la somme des polarisations dues à tous les processus possibles énumérés. Supprimons ce champ. Si $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots \tau_m$ sont respectivement les temps de relaxation de chacun des n mécanismes existants tels que :

$$\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 \dots \dots > \tau_m$$

Le retour du diélectrique à l'état initial est gouverné par une loi en e^{-t/τ_1} .

I.3.2 Champ alternatif variable

Appliquons maintenant au même diélectrique un champ alternatif de fréquence f variable. Aux très basses fréquences ($f \ll \frac{1}{\tau_I}$) la polarisation s'effectue encore pour tous les mécanismes; \vec{P} est en phase avec \vec{E} et est égale à la polarisation statique.

A fréquence croissante, pour f de l'ordre de grandeur de $1/\tau_I$, le mécanisme I ne suit plus le champ; \vec{P} et \vec{E} sont déphasés, d'où absorption d'énergie et polarisation complexe: $P^* = P' - jP''$.

Lorsque la fréquence est bien supérieure à $\frac{1}{\tau_I}$, le processus I n'intervient plus sauf par absorption d'énergie.

Ainsi, lorsque la fréquence croît, le nombre de mécanismes observables participant à la "polarisation dynamique" se réduit de plus en plus. Cette dernière devient alors nettement inférieure à la polarisation statique. Pour les fréquences I.R., tous les mécanismes possibles de polarisation interfaciale et d'orientation ne sont plus observables.

Nous comprenons alors l'intérêt d'une étude systématique des diélectriques à fréquence très largement variable. Elle permet de séparer les processus de polarisation par éliminations successives lorsque les temps de relaxation sont suffisamment différents les uns des autres.

I.3.3 Courbes P^* et G fonction de $\log f$

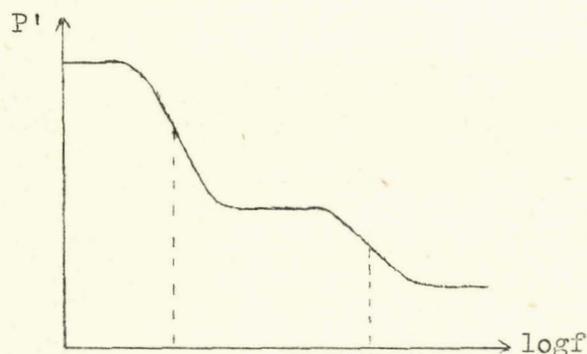


Fig. I33 a

Les figures I33 a et b donnent l'allure des courbes P' et P'' respectivement parties réelle et imaginaire de la polarisation du matériau en fonction du logarithme de la fréquence. Lorsque P'' passe par un maximum (fréquence critique d'un mécanisme) P' décroît brusquement.

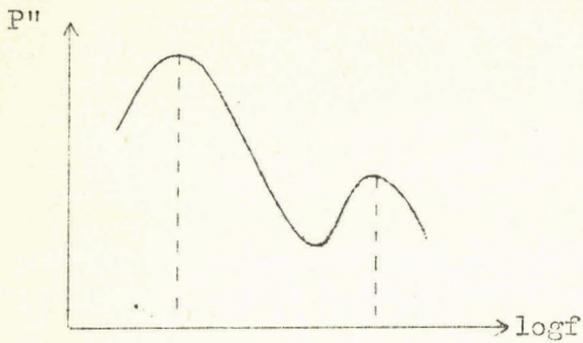


Fig. I33 b

Si l'on représente l'énergie G dissipée dans le diélectrique en fonction de $\log f$, nous obtenons une courbe (Fig. I33 c) toujours croissante (parag. I32 p. I3), G étant liée à P'' par la relation:

$$\frac{G}{\omega} = kP'' \quad (\text{I33.I})$$

ω : pulsation

k : facteur de proportionnalité.

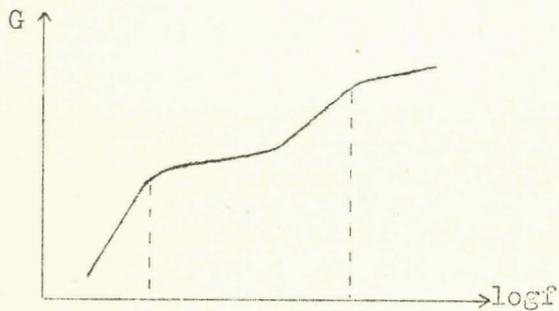


Fig. I33 c

Remarque : A la polarisation $P^* = P' - jP''$ correspond la permittivité complexe du matériau $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$, grandeur donnée directement par l'expérience.

Les courbes ϵ' et ϵ'' fonction de $\log f$ sont analogues aux graphes P' et P'' donnés ci-dessus.

2 - EFFET MAXWELL-WAGNER - ABSORPTION DIPOLAIRE

2.1 Effet Maxwell-Wagner

L'effet Maxwell-Wagner est la manifestation macroscopique de la polarisation interfaciale (parag. I22 p. I2). De très nombreux articles traitent de la question pour différentes géométries des surfaces de séparation des milieux en présence (6,7,65,67,79,81,82,90,91).

Nous n'envisageons ici que deux cas particuliers (89):

- le cas d'inclusions sphériques conductrices noyées dans un milieu peu conducteur.
- le cas d'inclusions sphériques peu conductrices et présentant un mécanisme de polarisation interfaciale, noyées dans un milieu non conducteur.

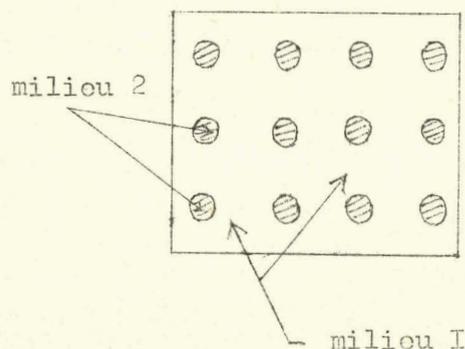
2.1.1. Cas d'inclusions conductrices noyées dans un milieu peu conducteur

Fig. III

Considérons des inclusions sphériques conductrices dans leur masse (milieu 2) de permittivité complexe :

$$\epsilon_2^* = \epsilon'_2 - j \frac{\sigma_2}{\omega \epsilon_0} \quad (2II.1)$$

noyées dans un milieu I peu conducteur ($\sigma_I \ll \sigma_2$) de permittivité complexe :

$$\epsilon_I^* = \epsilon'_I - j \frac{\sigma_I}{\omega \epsilon_0} \quad (2II.2)$$

Appelons P le rapport du volume des inclusions au volume total. En utilisant les formules donnant la polarisabilité d'une sphère diélectrique (ϵ_2^*) plongée dans un milieu I (ϵ_I^*) et en appliquant la formule de CLAUSIUS MOSOTTI, la permittivité ϵ_3^* du matériau équivalent à ces deux milieux est donnée par l'expression de Wagner (91) :

$$\varepsilon_3^* = \varepsilon_I^* \frac{2P(\varepsilon_2^* - \varepsilon_I^*) + (2\varepsilon_I^* + \varepsilon_2^*)}{(2\varepsilon_I^* + \varepsilon_2^*) - P(\varepsilon_2^* - \varepsilon_I^*)} \quad (2II.3)$$

Cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\varepsilon_3^* = \varepsilon_3' - j\varepsilon_3'' = \varepsilon_{\infty 3}' + \frac{\Delta_2}{I + j\omega\tau_2} - j \frac{\sigma_3}{\omega\varepsilon_0} \quad (2II.4)$$

$$\text{avec } \Delta_2 = \varepsilon_{s3}' - \varepsilon_{\infty 3}' \quad (2II.5)$$

ε_{s3}' et $\varepsilon_{\infty 3}'$ sont les permittivités respectivement pour $f \ll \frac{1}{\tau_2}$
et $f \gg \frac{1}{\tau_2}$

L'identification des relations (2II.3) et (2II.4) donne :

$$\tau_2 = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_2} \left(\varepsilon_2' + \frac{2+P}{I-P} \varepsilon_I' \right) \quad (2II.6)$$

$$\sigma_3 = \sigma_I \frac{I+2P}{I-P} \quad (2II.7)$$

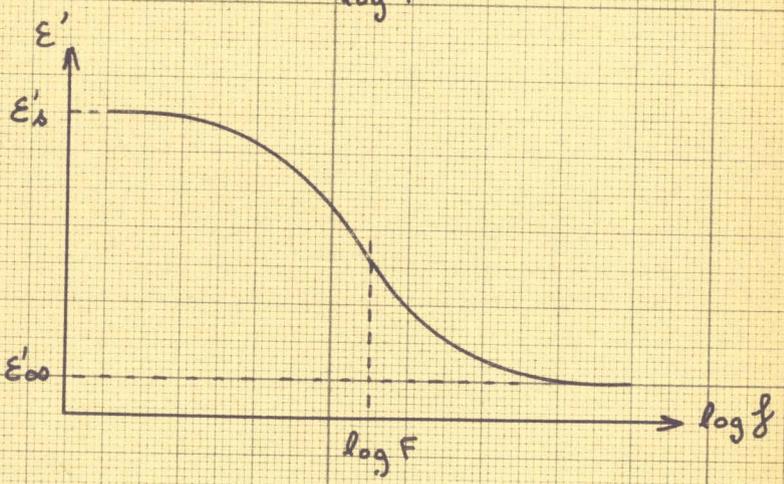
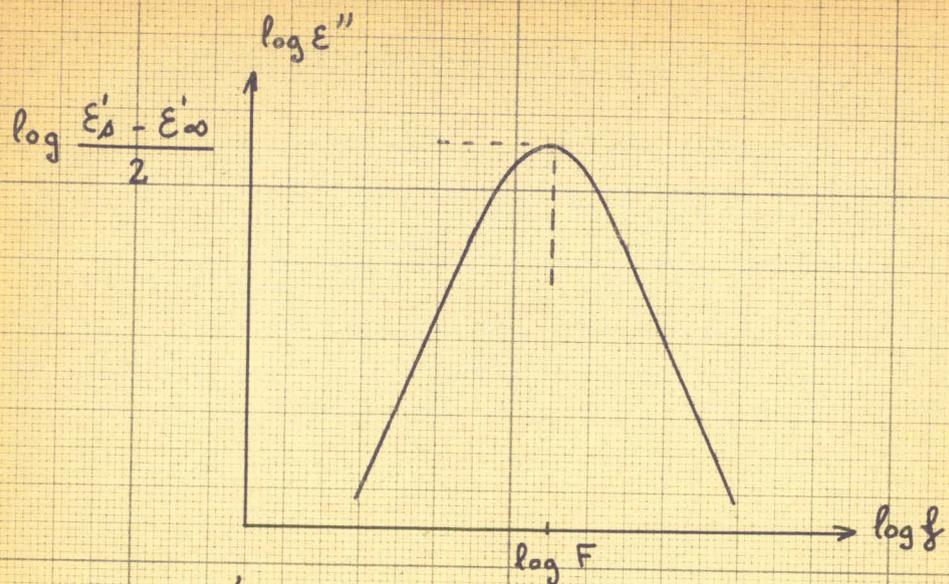
$$\varepsilon_{\infty 3}' = \varepsilon_I' \frac{2(I-P)\varepsilon_I' + (I+2P)\varepsilon_2'}{(2+P)\varepsilon_I' + (I-P)\varepsilon_2'} \quad (2II.8)$$

$$\Delta_2 = \frac{9P\varepsilon_I'^2}{(I-P) \left[(2+P)\varepsilon_I' + (I-P)\varepsilon_2' \right]} \quad (2II.9)$$

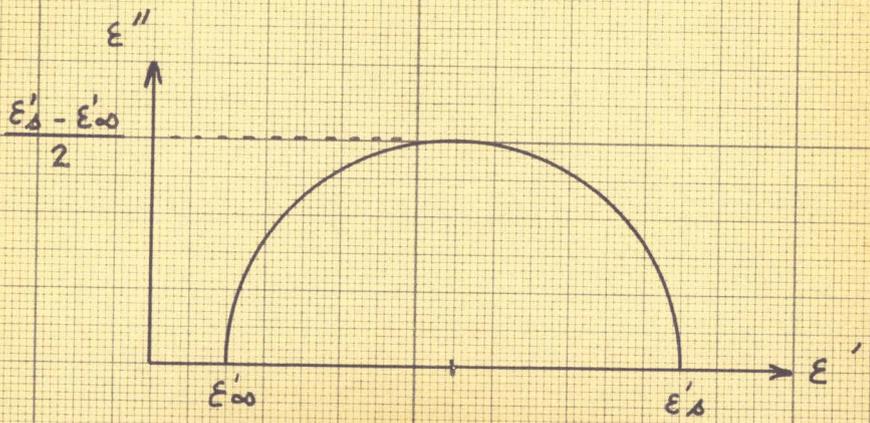
Nous obtenons donc un phénomène analogue à un mécanisme de relaxation dont la fréquence critique $F_2 = \frac{I}{2\pi\tau_2}$ est proportionnelle à la conductivité σ_2 des inclusions et dont l'amplitude $\varepsilon_{2\max}'' = \frac{I}{2} \Delta_2$ est fonction de ε_I' , permittivité du milieu I. C'est l'effet MAXWELL - WAGNER lié aux milieux I et 2 (mécanisme II). Page suivante, nous donnons deux représentations possibles de ce mécanisme.

DEUX REPRESENTATIONS D'UN MECANISME DE RELAXATION NON DISTRIBUE

a) $\log \epsilon''$ et ϵ' fonction de $\log f$



b) ϵ'' fonction de ϵ'



2.I.2 Cas de particules peu conductrices et présentant un mécanisme de polarisation interfaciale noyées dans un milieu non conducteur

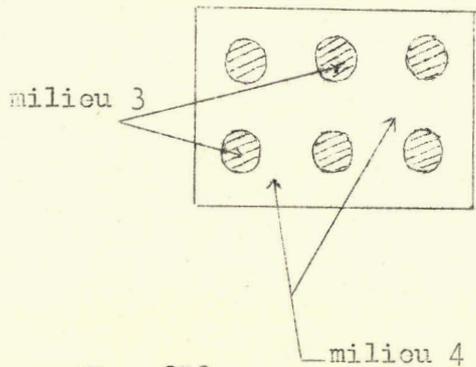


Fig. 2I2

Considérons maintenant des particules sphériques constituées d'un matériau (milieu 3) analogue à celui de l'ensemble des milieux I et 2 du cas précédent. Leur permittivité complexe est alors donnée par la relation (2II.4) :

$$\epsilon_3^* = \epsilon_{\infty 3}' + \frac{\Delta_2}{1 + j\omega\tau_2} - j \frac{\sigma_3}{\omega\epsilon_0}$$

Ce milieu 3 présente bien un mécanisme de polarisation interfaciale de fréquence critique F_2 et sa conductivité σ_3 est de l'ordre de celle de σ_I .

Nous avons en effet :

$$\sigma_3 = \sigma_I \frac{1 + 2P}{1 - P} \quad (2II.7)$$

avec P toujours inférieur à 0,6 pour nos échantillons.

Ces particules sont plongées dans un milieu 4 non conducteur ($\sigma_4 = 0$) de permittivité ϵ_4' .

Si Q est le rapport du volume des particules au volume total, la permittivité du diélectrique équivalent est donnée, comme ci-dessus (parag. 2II p. 15), par l'expression :

$$\epsilon^* = \epsilon_4' \frac{2Q (\epsilon_3^* - \epsilon_4') + (2\epsilon_4' + \epsilon_3^*)}{(2\epsilon_4' + \epsilon_3^*) - Q (\epsilon_3^* - \epsilon_4')} \quad (2II.1)$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty}' + \frac{\Delta_1}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{\Delta_2'}{1 + j\omega\tau_2'} \quad (2II.2)$$

Avec :

$$\tau_I = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_3} \left(\varepsilon'_{\infty 3} + \Delta_2 + \frac{2+Q}{1-Q} \varepsilon'_4 \right) \quad (2I2.3)$$

$$\tau'_2 = \tau_2 \frac{(2+Q) \varepsilon'_4 + (1-Q) \varepsilon'_{\infty 3}}{(2+Q) \varepsilon'_4 + (1-Q) (\varepsilon'_{\infty 3} + \Delta_2)} \quad (2I2.4)$$

$$\varepsilon'_{\infty} = \varepsilon'_4 \frac{2(1-Q) \varepsilon'_4 + (1+2Q) \varepsilon'_{\infty 3}}{(2+Q) \varepsilon'_4 + (1-Q) \varepsilon'_{\infty 3}} \quad (2I2.5)$$

$$\Delta'_2 = \frac{9Q \Delta_2 \varepsilon'^2_4}{\left[(2+Q) \varepsilon'_4 + (1-Q) (\varepsilon'_{\infty 3} + \Delta_2) \right] \left[(2+Q) \varepsilon'_4 + (1-Q) \varepsilon'_{\infty 3} \right]} \quad (2I2.6)$$

$$\Delta_I = \frac{9Q \varepsilon'^2_4}{(1-Q) \left[(2+Q) \varepsilon'_4 + (1-Q) (\varepsilon'_{\infty 3} + \Delta_2) \right]} \quad (2I2.7)$$

Ici l'expression de la permittivité du matériau équivalent montre l'existence de deux domaines de relaxation :

- le premier a sa fréquence critique $F_I = \frac{1}{2\pi\tau_I}$ et son amplitude $\varepsilon''_{I \max} = \frac{1}{2} \Delta_I$

fonction respectivement de σ_3 et ε'_4 .

Il résulte donc d'un nouvel effet MAXWELL - WAGNER entre les milieux 3 et 4 (mécanisme I).

- le second, de fréquence F'_2 proportionnelle à F_2 et d'amplitude $\frac{1}{2} \Delta'_2$, est le domaine II étudié précédemment (parag. 2II p. 15) "vu" à travers le milieu 4 qui le déforme en translatant sa fréquence et en modifiant son amplitude.

Remarque
.....

Nous verrons que de tels effets MAXWELL - WAGNER existent pour les corps poreux, l'un au niveau des alvéoles élémentaires, l'autre au niveau des grains constituant l'échantillon.

2.2 Absorption dipolaire

2.2.I Domaines liés à l'absorption dipolaire

Les molécules d'eau adsorbées par les corps poreux peuvent :

- se fixer à la surface des alvéoles par différents types de liaisons.
- s'associer entre elles pour donner des polymères
- rester relativement libres dans les cavités d'adsorption.

Les édifices formés sont labiles, c'est-à-dire qu'à chaque instant des liaisons se rompent tandis que d'autres se reforment.

Le spectre d'absorption HF ($f > 100$ MHz à 25° C) pourra donc présenter trois domaines différents : a, b, c (14,21,64,68).

Domaine a :

Il est dû à la libération, par rupture de liaisons, de dipôles moléculaires qui peuvent ensuite s'orienter dans le champ. Son temps de relaxation est déterminé par la durée de vie de la liaison : τ_L

Domaine b :

Il résulte de l'orientation générale d'une partie de la molécule : OH par exemple pour la molécule d'eau . Son temps de relaxation est souvent fort distribué.

Domaine c :

Il est la manifestation macroscopique de l'orientation des molécules d'eau relativement libres dans les cavités. Son temps de relaxation τ_0 est petit devant τ_L .

2. 2.2 Rappel des équations de Debye

Les différents mécanismes mentionnés ci-dessus obéissent à des équations du type Debye (24,38).

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon'_\infty + \frac{\Delta}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{\Delta \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (222.1)$$

$$\text{ou } \epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (222.2)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (222.3)$$

τ représentant le temps de relaxation, peut se mettre sous la forme :

$$\tau = A e^{U/kT} \quad (222.4)$$

où U représente l'énergie d'activation du phénomène de relaxation observé.

2.2.3. Remarque

Si le diélectrique se présente sous forme de particules peu conductrices présentant un mécanisme d'absorption dipolaire, noyées dans un milieu non conducteur, la permittivité du matériau équivalent sera donnée par des équations analogues à celles établies parag. 212 p.18

2.3 Mécanisme distribué

Lorsqu'un mécanisme MAXWELL-WAGNER ou d'absorption dipolaire admet un grand nombre de temps de relaxation τ_i , tous voisins du temps moyen mesuré τ , on dit qu'il est distribué.

On ne peut plus alors représenter les variations de la permittivité complexe par les équations classiques (22.I) mais, suivant le cas,

- soit par une expression de type Cole et Cole (20) :

$$\epsilon^* = \epsilon'_{\infty} + \frac{\Delta}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (23I)$$

ou Davidson et Cole (22) :

$$\epsilon^* = \epsilon'_{\infty} + \frac{\Delta}{[1 + j\omega\tau]^{\beta}} \quad (232)$$

α et β sont les paramètres de distribution.

- soit par bien d'autres expressions (63) que nous ne donnons pas ici.

2.3.I. Amplitude maximum d'un mécanisme distribué (Cole et Cole)

Pour un mécanisme présentant une distribution du type Cole et Cole ϵ''_{\max} est lié à Δ par la relation (29) :

$$\epsilon''_{\max} = \frac{I \cos \alpha \pi/2}{2 I + \sin \alpha \pi/2} \Delta \quad (23I.I)$$

où α est le paramètre de distribution

2.3.2 Retour à l'effet MAXWELL - WAGNER

Si dans le diélectrique défini parag. 2II p. 15 la distribution de σ_2 entraîne une distribution du type Cole et Cole du mécanisme II, la permittivité équivalente du matériau (2II.4) s'écrit alors :

$$\epsilon_3^{\text{E}} = \epsilon'_{\infty 3} + \frac{\Delta_2}{1 + (j\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} - j \frac{\sigma_3}{\omega\epsilon_0} \quad (232.1)$$

On montre que les relations (2II.3), (2II.5), (2II.6) et (2II.7) restent valables. Seule, l'expression (2II.4) devient :

$$\tau'_2 = \tau_2 \left[\frac{(2+Q)\epsilon'_{\infty 4} + (1-Q)\epsilon'_{\infty 3}}{(2+Q)\epsilon'_{\infty 4} + (1-Q)(\epsilon'_{\infty 3} + \Delta_2)} \right]^{\frac{1}{1-\alpha_2}} \quad (232.2)$$

2.4. Critères permettant de distinguer les mécanismes de polarisation interfaciale des mécanismes d'absorption dipolaire.

Les mécanismes de polarisation interfaciale (effet MAXWELL-WAGNER) ont :

- une amplitude importante; elle l'est d'autant plus que le rapport du volume des inclusions au volume total est grand; nous avons en effet :

$$\Delta_2 = \frac{9 P \epsilon_I^2}{(1-P) \left[(2+P)\epsilon'_I + (1-P)\epsilon'_2 \right]} \quad (2II.9)$$

- une amplitude constante si la permittivité du milieu I (ϵ'_I) reste fixe et si celle du milieu 2 (ϵ'_2) varie peu (cf. relation précédente).
- une fréquence critique balayant une large gamme de fréquence lorsque la conductivité σ_2 varie dans de grandes proportions puisque :

$$\tau_2 = \frac{\epsilon_0}{\sigma_2} \left[\epsilon'_2 + \frac{2+P}{1-P} \epsilon'_I \right] \quad (2II.6)$$

Par contre, les mécanismes d'absorption dipolaire ont :

- une amplitude liée au nombre de dipôles existants, variant peu avec la température.
- une fréquence critique se déplaçant relativement peu avec la concentration en eau.

Ces différents critères vont nous permettre de classer les 4 domaines d'un même spectre dans l'un ou l'autre de ces deux types de mécanismes (parag. 63 p. 62).

3 - TEXTURE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

Nous avons étudié trois espèces différentes de zéolithes synthétiques (4A, 5A, 13X) fabriquées par le département "UNION CARBIDE" de la "LINDE COMPANY". Elles se distinguent entre elles par leur structure et, par la position et la nature des cations qu'elles renferment (15,47).

3.1 Processus de fabrication des zéolithes synthétiques (5,15).

Les zéolithes sont des aluminosilicates dont la fabrication artificielle a été réalisée pour la première fois en 1950.

Leur préparation se fait en plusieurs étapes successives. Tout d'abord, on mélange silicate, aluminate et hydroxyde de sodium de façon à obtenir une phase homogène. Le type de zéolithe obtenu dépendra des proportions respectives de ces trois constituants. Ce mélange aboutit à la formation d'un gel qui est alors pompé vers un récipient de cristallisation, en acier, maintenu à 100° C sous une pression de 1 atmosphère. La cristallisation est contrôlée par différents procédés, en particulier par diffraction de rayons X; elle dure 45 minutes pour la zéolithe 4 A et 6 heures pour la 13 X. Les cristaux obtenus sont alors lavés, filtrés (0,1 à 10 μ) puis associés sous forme de granulés au moyen d'un matériau inerte qui représente 20% du poids total. Ces granulés, desséchés dans un four rotatif, sont alors enfermés dans des boîtes métalliques étanches pour éviter qu'ils ne s'hydratent à nouveau.

Ce processus nous donne un type de zéolithe ne contenant que des ions Na. On peut remplacer une partie de ceux-ci par des ions Ca en plongeant les cristaux obtenus dans une solution de chlorure de Ca. La proportion d'ions échangés dépendra alors de la température de la solution et du temps pendant lequel les cristaux y auront séjourné.

3.2 Texture des zéolithes 4A

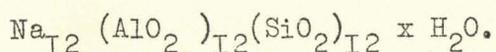
Les zéolithes 4A ont un réseau cubique simple, bâti à partir de blocs élémentaires ayant une structure tétraédrique.

3.2.1 Tétraèdre fondamental

Le tétraèdre fondamental est SiO_4 (27). L'atome Si peut être remplacé par un atome Al à coordination 4. La charpente tétraédrique demeure essentiellement la même mais on doit trouver un ion supplémentaire, ici le Na^+ , pour conserver la neutralité électrique de l'ensemble (70).

3.2.2 Bloc élémentaire

Le bloc élémentaire répond à la formule chimique suivante :



x variable suivant le degré hygrométrique du milieu ambiant (47).

Il est constitué par un assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 décrits précédemment (fig. 322 p. 28)

Chaque bloc élémentaire comprend 6 anneaux octaédriques formés chacun de :

4 atomes O

2 atomes Si

2 atomes Al

Ces anneaux sont reliés entre eux par d'autres atomes O. Il y a ainsi autant d'atomes Si que d'Al mais deux fois plus d'O que de Si et Al.

Cet ensemble détermine une petite cavité rigide de rayon $3,3 \text{ \AA}$ appelée "bloc élémentaire" qui communique à l'extérieur par 8 ouvertures de diamètre $2,6 \text{ \AA}$, anneaux à 6 atomes O.

Pour respecter la neutralité électrique de cette structure, nous trouvons 12 Na^+ . On a pu localiser, par spectres de rayons X, 8 de ces cations. Ils se trouvent très peu en dehors des blocs élémentaires près du centre des anneaux à 6 atomes O. Les 4 autres n'ont pu être localisés, ce qui laisse supposer qu'ils sont très mobiles (15).

3.2.3. Maille élémentaire

La maille du réseau est cubique; à chaque sommet du cube se trouve un bloc élémentaire. Ces blocs réunis entre eux par des ponts à 4 atomes O déterminent une nouvelle cage de rayon $5,7 \text{ \AA}$.

Cette cavité communique avec ses voisins par 6 ouvertures de diamètre $4,1 \text{ \AA}$, délimitées par 8 atomes O appelées "canaux" (fig. 323 p. 28)

3.3 Texture des zéolithes 5A.

Les zéolithes 5A ont une structure identique à celle des 4A à partir desquelles on les obtient en remplaçant 75% des Na^+ par des Ca^{++} . Cet échange de cations entraîne néanmoins une légère modification des distances interatomiques qui fait passer le diamètre des canaux de $4,1 \text{ \AA}$ à 5 \AA mais laisse inchangée la dimension des cavités (⌘).

3.4 Texture des zéolithes 13 X

Leur structure plus complexe, est formée de blocs élémentaires analogues à ceux des 4 et 5A, renfermant toutefois plus d'atomes Si que d'Al ($\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 1,24$). Leur maille est constituée par 10 de ces blocs disposés comme les atomes de carbone dans la structure du diamant et reliés entre eux par des ponts à 6 atomes O. Cet ensemble constitue une grande cavité de rayon 12 \AA communiquant avec ses voisins par des canaux de diamètre $7,5 \text{ \AA}$ formés de 12 atomes O (Fig. 34 p. 28).

Pour respecter la neutralité électrique de la structure, nous trouvons 80 cations Na^+ dont 48 ont pu être localisés.

3.5 Tableau comparatif

Nous rassemblons dans ce tableau (page 29) les caractéristiques essentielles des trois zéolithes étudiées.

(⌘) Ces cavités sont appelées aussi "alvéoles".

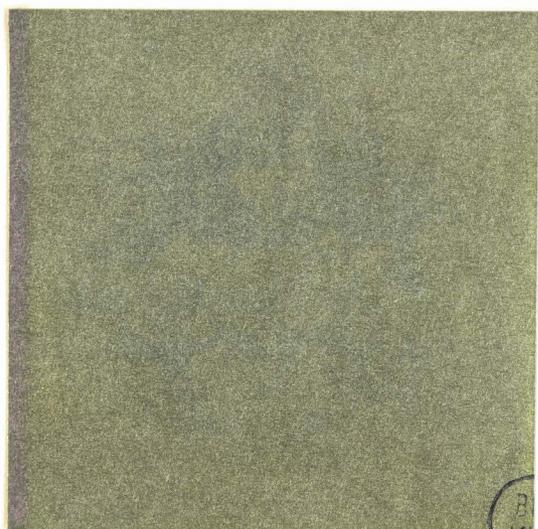


Fig. 322: Bloc élémentaire

Les grosses sphères représentent les atomes d'oxygène, les petites ceux de silicium ou d'aluminium.

Fig. 323: Cavité d'adsorption

Les grosses sphères représentent les blocs élémentaires, les petites les atomes d'oxygène.

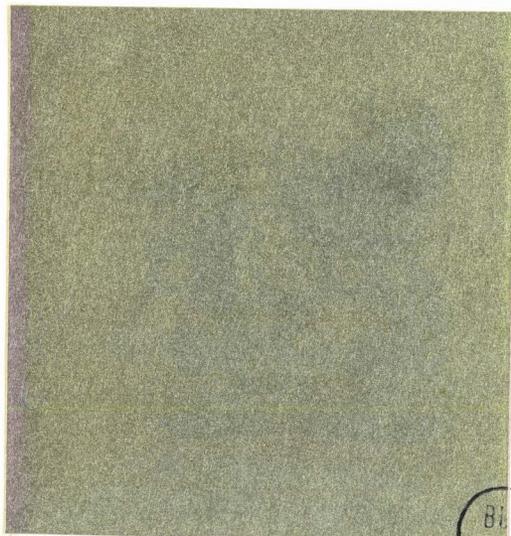
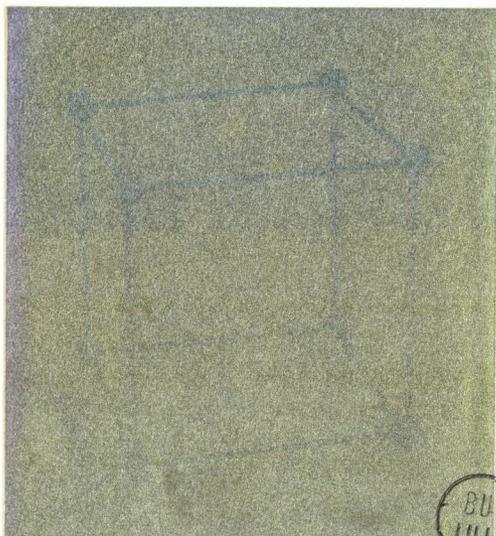


Fig. 34: Texture du I3 X

La photographie ci-contre montre la disposition des atomes de carbone dans la structure du diamant. Les sphères blanches indiquent la position des 10 blocs élémentaires délimitant la cavité d'adsorption du I3 X.



Type de zéolithe	Formule chimique	$\frac{\text{Nb d'atomes Si}}{\text{Nb d'atomes Al}}$	Nb de blocs élémentaires par cavité d'adsorption	Diamètre des canaux	Diamètre des grandes cavités	Volume des cavités d'adsorption / Volume total
4A	$0,96 \pm 0,04 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $1,92 \pm 0,09 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,96	I	$4,1 \text{ \AA}$	$11,4 \text{ \AA}$	45%
5A	$6,24 \text{ Na}_2\text{O} \pm 0,76 \text{ CaO} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $1,92 \pm 0,09 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,96	I	5 \AA	$11,4 \text{ \AA}$	45%
I3 X	$0,83 \pm 0,05 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $2,48 \pm 0,03 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,24	4	$7,5 \text{ \AA}$	$= 24 \text{ \AA}$	51%

3.6 Intérêt de l'étude des zéolithes synthétiques

L'étude des zéolithes synthétiques est intéressante pour différentes raisons :

- elles ont une structure connue, parfaitement définie et uniforme;
- cavités et canaux ont des tailles identiques dans tout le cristal .

- il en existe de différents types bâtis à partir du même bloc élémentaire; pour ce travail, nous en avons choisis trois tels qu'on puisse les comparer deux à deux :

4A et 5A : mêmes cavités d'adsorption, cations différents

4A et 13X : cavités différentes, mêmes cations

5A et 13X : cavités et cations différents

- leur pouvoir adsorbant est sélectif (parag. 4.3 p. 32).

3.7 Remarque : surface spécifique des zéolithes.

Les zéolithes comme la plupart des corps poreux ont une surface interne très importante, de l'ordre de 650 à 800 mètres carrés par gramme; leur surface externe, par contre, n'est que de 1 à 3 mètres carrés par gramme.

Dans le chapitre suivant, nous montrons le rôle essentiel de cette surface dans le mécanisme d'adsorption.

4 - GENERALITES SUR L'ADSORPTION SELECTIVE DES ZEOLITHES

4.1 Historique

Le phénomène d'adsorption est connu depuis presque deux siècles... Il a été découvert par SCHEELÉ en 1773 et par FONTANA en 1777. En 1840, DAMON a montré la possibilité d'hydratation et de déshydratation des zéolithes (47). En 1910, WEIGEL et STEINHOFF montre la sélectivité de cette adsorption (93). A partir de 1930, des travaux très importants sur ces zéolithes naturelles sont entrepris, en Angleterre, par BARRER et ses collaborateurs (8). C'est à la suite de ces études, que la "LINDE COMPANY" commence à s'intéresser à l'application industrielle des zéolithes en vue d'obtenir une nouvelle méthode de séparation sélective des gaz. Dès 1940, elle entreprend des recherches dans ce sens, et en 1950, sort les premières zéolithes synthétiques.

4.2 Adsorption physique - Chimisorption

D'après THOMAS, le pouvoir adsorbant des aluminosilicates résulte des défauts de réseau rencontrés dans leur structure : substitution d'un atome Si par un Al (parag. 32I p. 26). Ceci n'est possible que si cet Al prend une charge négative créant ainsi un centre négatif pouvant s'associer à un cation monovalent. (39). Autour de ces centres, appelés centres actifs, existent des champs capables d'attirer les molécules situées à leur voisinage.

- Si les forces mises en jeu sont de l'ordre de grandeur de celles conduisant à la formation de combinaisons chimiques, les molécules ainsi fixées peuvent être dissociées; elles forment alors avec les atomes de la surface du corps poreux, des composés plus ou moins stables (83). Ce type d'adsorption appelé "chimisorption" peut être une étape intermédiaire de la catalyse hétérogène (7I).

- Au contraire, si les forces intervenant au cours de l'adsorption restent faibles, les molécules ne sont plus dissociées. Nous avons alors affaire à une "adsorption physique" (83).

On peut concevoir que les deux types d'adsorption interviennent dans un même système (83,41). Ainsi, au cours de l'hydratation des zéolithes, des molécules d'eau sont dissociées (31), d'autres hydratent les cations présents dans les cavités d'adsorption (40,48,86) ou sont plus ou moins liées à la surface des cavités (26,74,85).

4.3 Sélectivité de l'adsorption dans les zéolithes

Il ne suffit pas qu'un corps poreux dispose d'une surface active pour qu'il se comporte comme un adsorbant vis à vis d'une phase gazeuse. Il faut tenir compte en effet, de la géométrie des canaux de l'adsorbant par rapport à celle des molécules à adsorber (30); ainsi, dans les zéolithes ne seront adsorbées que les molécules ayant une dimension égale ou inférieure au diamètre des canaux (4,9,47). Pour cette raison, on leur a donné le nom de "tamis moléculaires". Cette propriété originale a fait leur succès dans l'industrie.

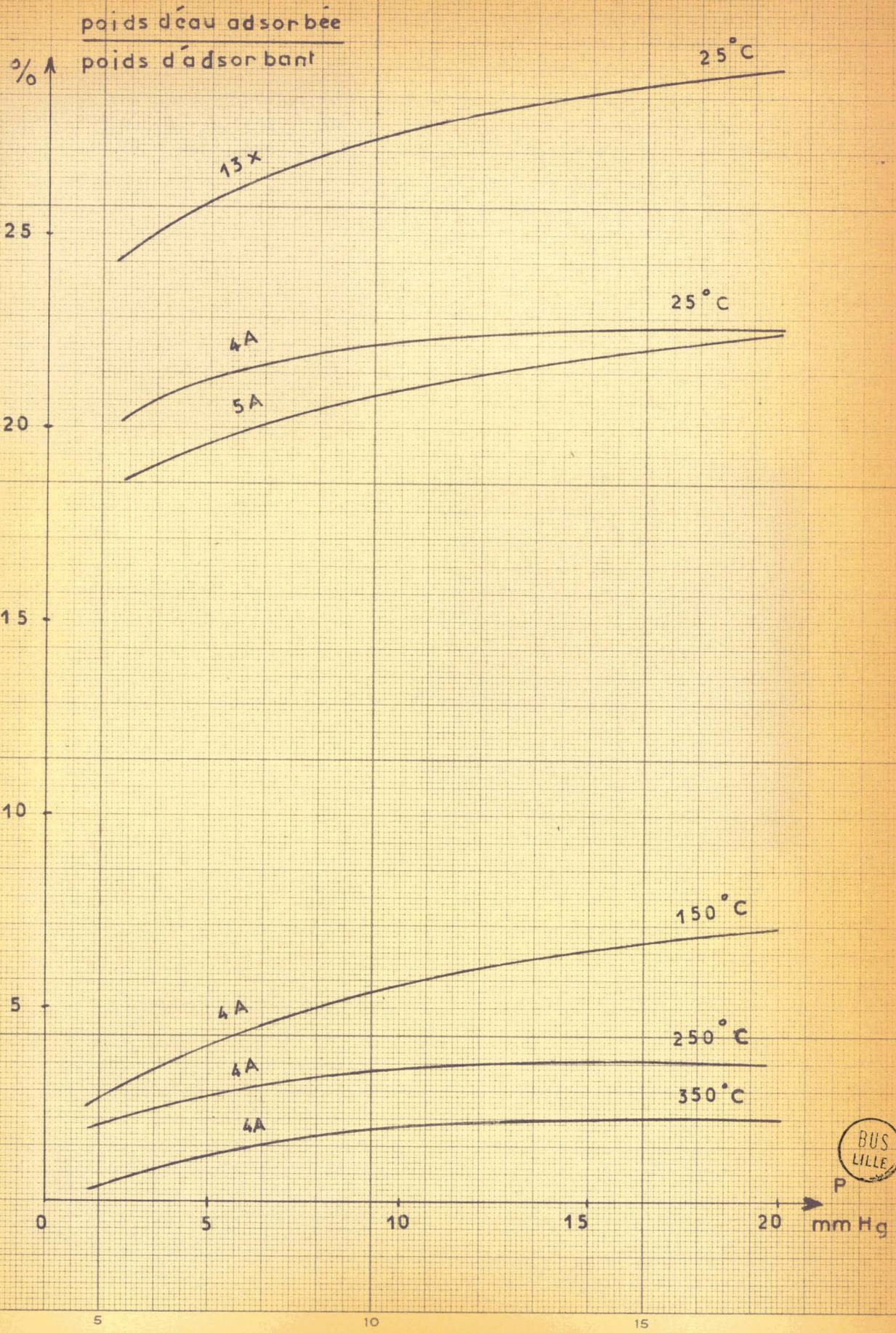
4.4 Les isothermes d'adsorption

Lorsqu'une phase gazeuse est en contact avec une phase solide adsorbante, la quantité adsorbée m est fonction de la température T et de la pression P : $m = f(T, P)$

Si l'on maintient la température constante et si l'on fait varier la pression, la courbe m en fonction de P s'appelle "isotherme d'adsorption". Suivant la dimension des cavités d'adsorption, nous pouvons obtenir diverses formes caractéristiques d'isothermes qui ont été classées en cinq groupes par BRUNAUER, DEMING, et TELLER (16).

La figure, page 33, nous montre quelques unes de ces courbes dans le cas d'adsorption d'eau par différents zéolithes. Elles sont toutes du même type appelé "isotherme de LANGMUIR" caractérisée par une asymptote horizontale traduisant un effet de saturation.

ISOTHERMES D'ADSORPTION DES ZEOLITHES



La connaissance de ces isothermes est d'un grand intérêt; elles permettent de savoir dans quelle proportion une adsorption pourra se faire à température et à pression données. Ainsi, à 300°K et sous pression normale, les trois types de zéolithes étudiés, exposés à l'air libre, exempt de tout gaz étranger sauf de vapeur d'eau n'adsorbent que cette dernière (4). Nous verrons l'importance de cette remarque pour l'hydratation de nos échantillons (parag. II.3 p. 106)

4.5 Cinétique de l'adsorption

L'adsorption d'un gaz par un solide ne se fait pas instantanément. L'équilibre entre les deux phases n'est atteint qu'au bout d'un temps plus ou moins long qui dépend de leur nature, de la température et de la pression.

La cinétique de l'adsorption a pour but l'étude des lois de variation de ce processus en fonction du temps. Elle nécessite l'introduction de constantes de réaction, de coefficients de diffusion etc..... (47,71,84). Nous ne l'aborderons pas dans le cadre de cet exposé.

DEUXIEME PARTIE

ANALYSE

DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

5 - GENERALITES SUR LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude des diélectriques peut se faire soit à fréquence fixe et température variable, soit à température fixe et fréquence variable.

Nous avons choisi cette dernière méthode, qui seule, permet d'étudier un échantillon bien défini; les variations de température entraînent, souvent, une modification de la texture des produits: des changements de phase sont possibles et des mécanismes disparaissent tandis que d'autres apparaissent.

Toutefois, les spectres à fréquence fixe et température variable donnent des renseignements complémentaires intéressants lorsque les mécanismes sont déjà connus (parag. 622 p. 59).

5.1 Présentation des spectres

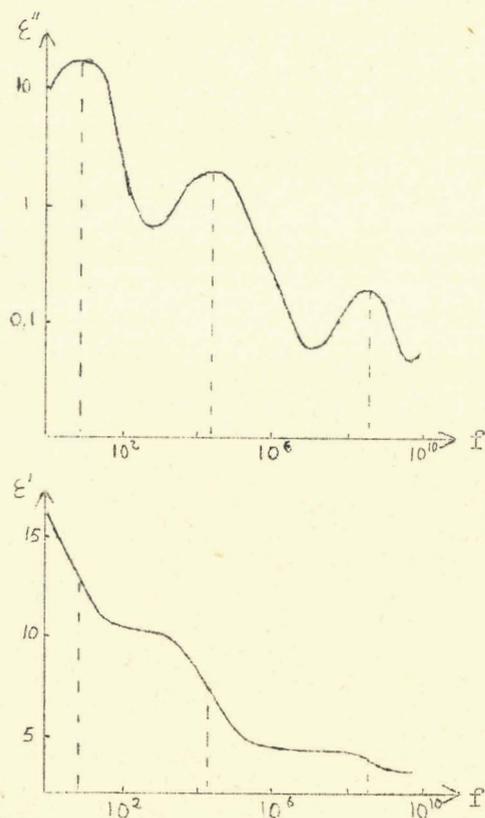


Fig. 5I

Différentes présentations des spectres sont possibles (28). Nous avons choisi celle donnant (fig. 5I) :

- $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$
- ϵ' en fonction de $\log f$

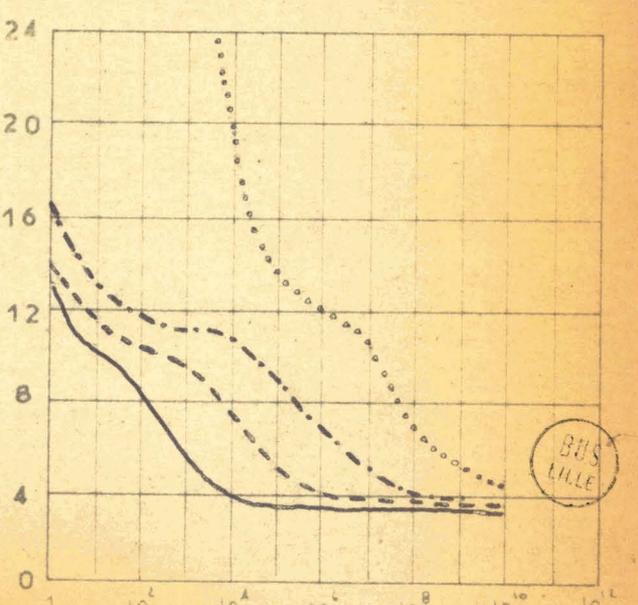
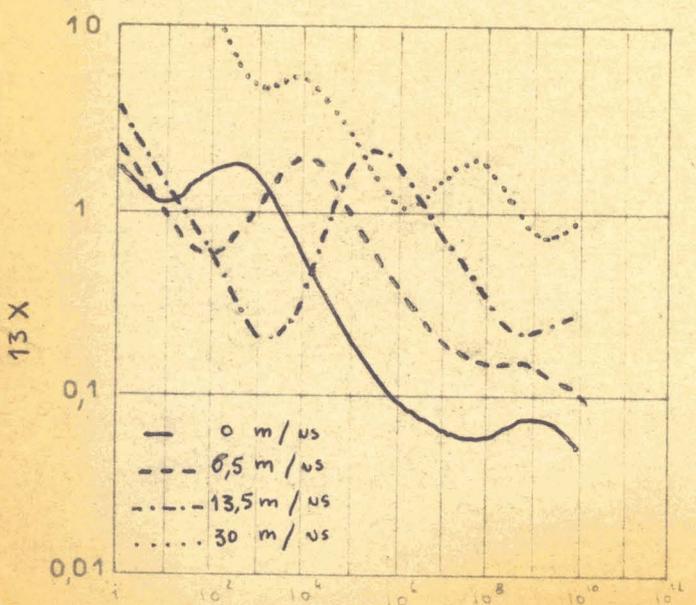
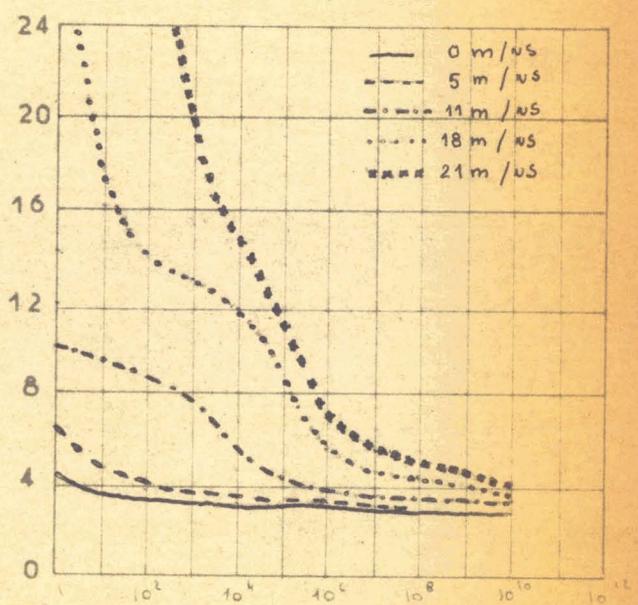
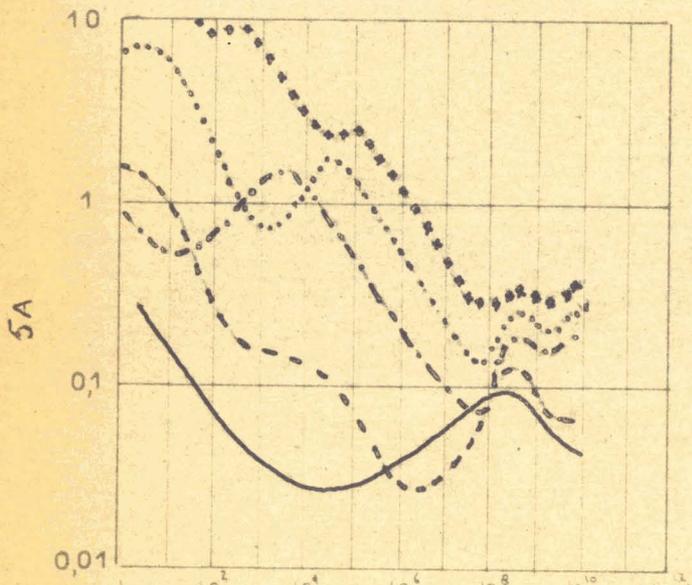
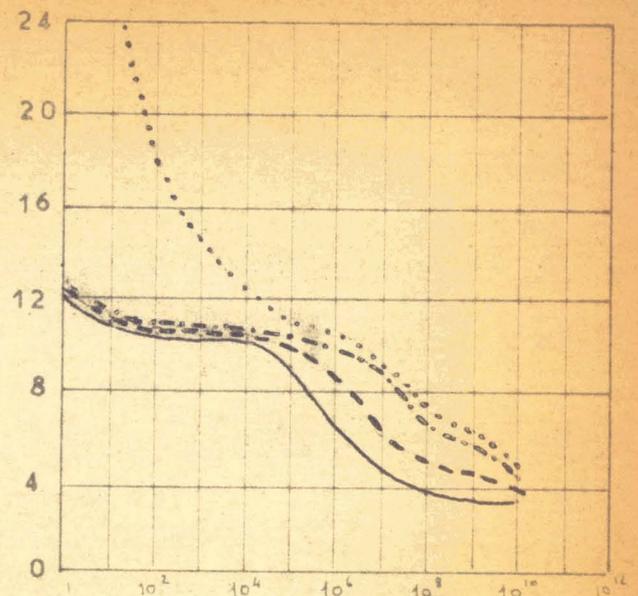
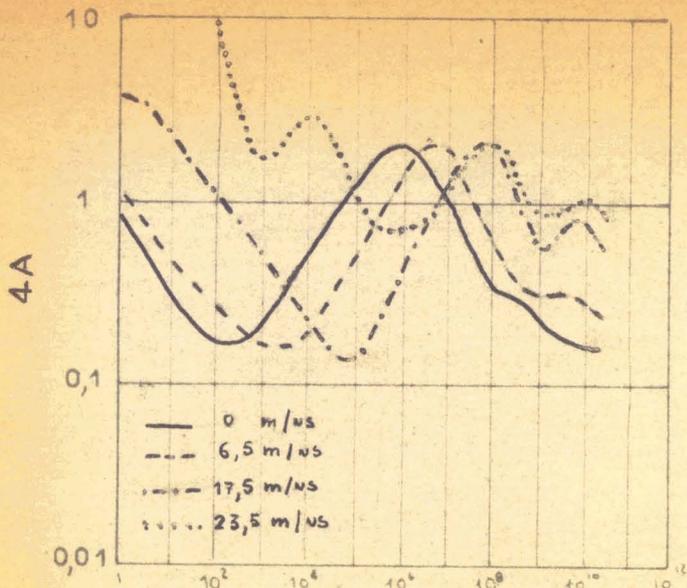
L'échelle logarithmique s'impose pour la fréquence qui couvre une bande de 10 décades et pour ϵ'' qui peut varier dans le rapport 10 000. Au contraire, la variation de ϵ' restant faible, l'échelle linéaire est satisfaisante.

Pages 37 et 38, nous donnons quelques uns des nombreux spectres tracés (plus de 100) (*) d'une part à température fixe et concentration variable (p. 37) d'autre part à concentration fixe et température variable (p. 38) pour les trois types de zéolithes.

(*) L'ensemble des résultats expérimentaux existe au laboratoire; un fascicule récapitulatif est en préparation (annexe V p. II3).

$\log \epsilon'' = f(\log f)$

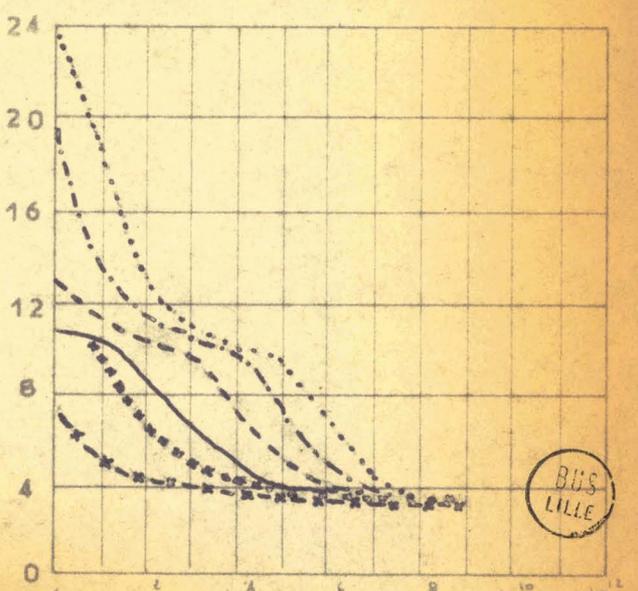
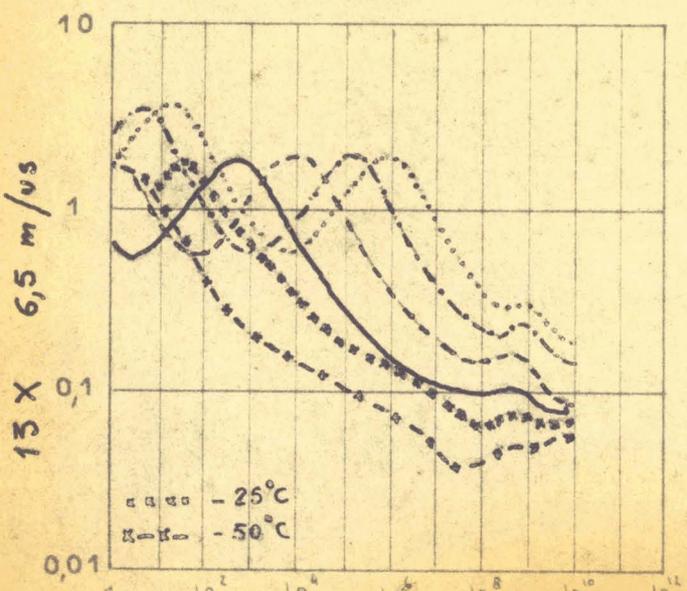
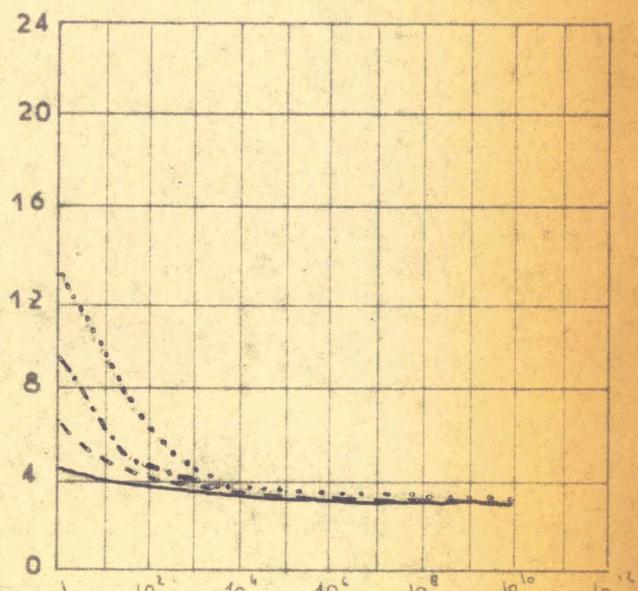
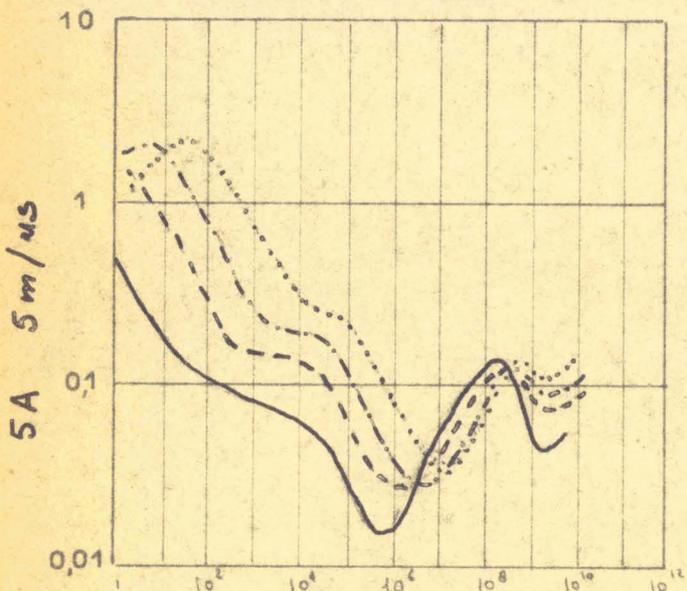
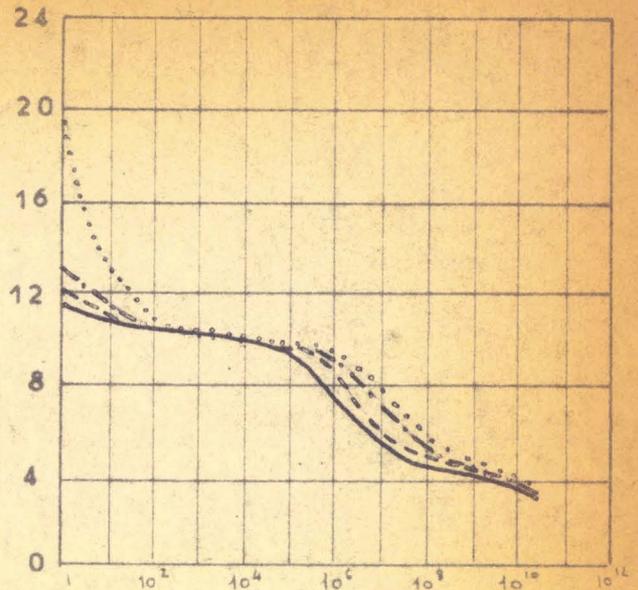
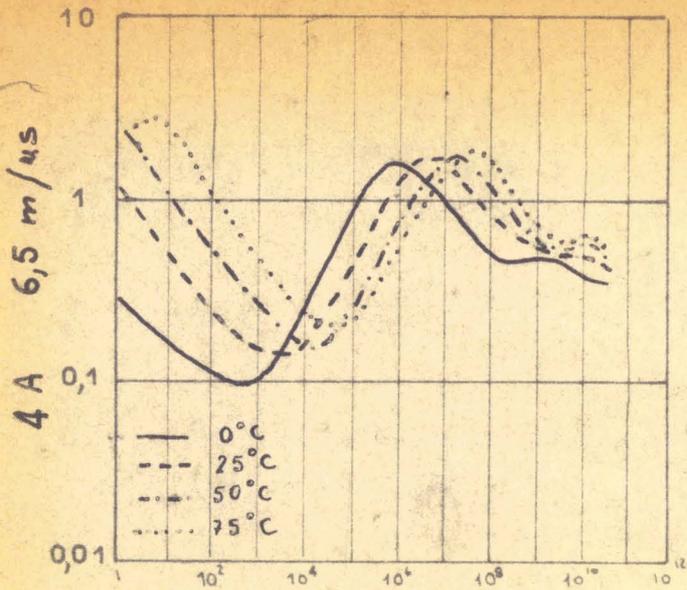
$\epsilon' = v(\log f)$



BUS LILLE

$$\log \epsilon'' = f(\log F)$$

$$\epsilon' = v(\log F)$$


 BUS
 LILLE

5.2 Nomenclature des différents mécanismes observés

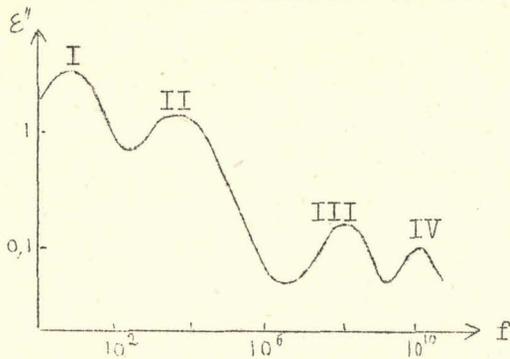


Fig. 52

- I - Domaine T.B.F. au-dessous de 10 kHz
- II - Domaine B.F. entre quelques I/100 de Hz et 10 MHz
- III - Domaine M.F. entre 100 MHz et 5 GHz
- IV - Domaine H.F. au-delà de 5 GHz

Remarques

1) Pour des produits à forte concentration d'eau, échantillons saturés, il apparaît de la conductivité aux T.B.F. qui se manifeste sur les spectres par une brusque remontée de ϵ^* (61) . Elle précède le domaine I et le masque quelquefois.

2) Dans le produit 5A, pour les faibles concentrations en eau, nous observons au voisinage du domaine II, un autre domaine d'amplitude beaucoup plus faible que nous appelons II' .

5.3 Décomposition des spectres

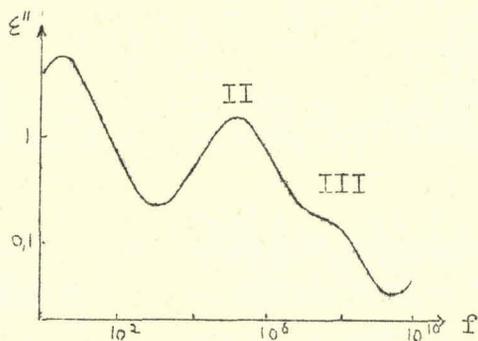


Fig. 53 a

Lorsqu'on examine un spectre $\log \epsilon''$ en fonction de $\log f$ à 25° C, on y distingue plusieurs mécanismes différents : ordinairement quatre (fig. 52) . Pour la commodité de l'exposé, nous les désignons I, II, III, IV .

La décomposition des spectres en domaines élémentaires n'est pas toujours commode, en particulier lorsque deux domaines d'amplitudes très différentes ont des fréquences critiques voisines. C'est souvent le cas pour les mécanismes II et III (Fig. 53 a)

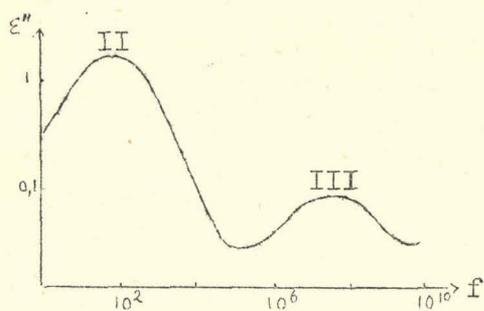


Fig. 53 b

et des gels de silice (60) sur lesquels une étude systématique est en cours (69,60). Quelques essais réalisés avec les zéolithes 13 X ne sont pas aussi satisfaisants.

Page 41 , nous donnons un exemple de décomposition de spectre.

5.4 Distribution des domaines

La plupart des domaines observés sont distribués. La variation de la permittivité complexe en fonction de la fréquence est représentée par une expression du type COLE et COLE plutôt que DAVIDSON et COLE (20,22) :

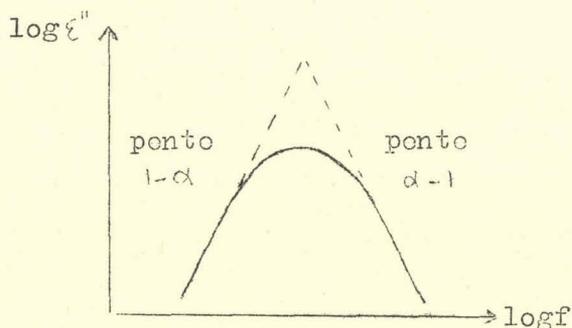


Fig. 54

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\infty} + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (54I)$$

ϵ'_s = permittivité pour $\omega \ll \tau$

ϵ'_{∞} = permittivité pour $\omega \gg \tau$

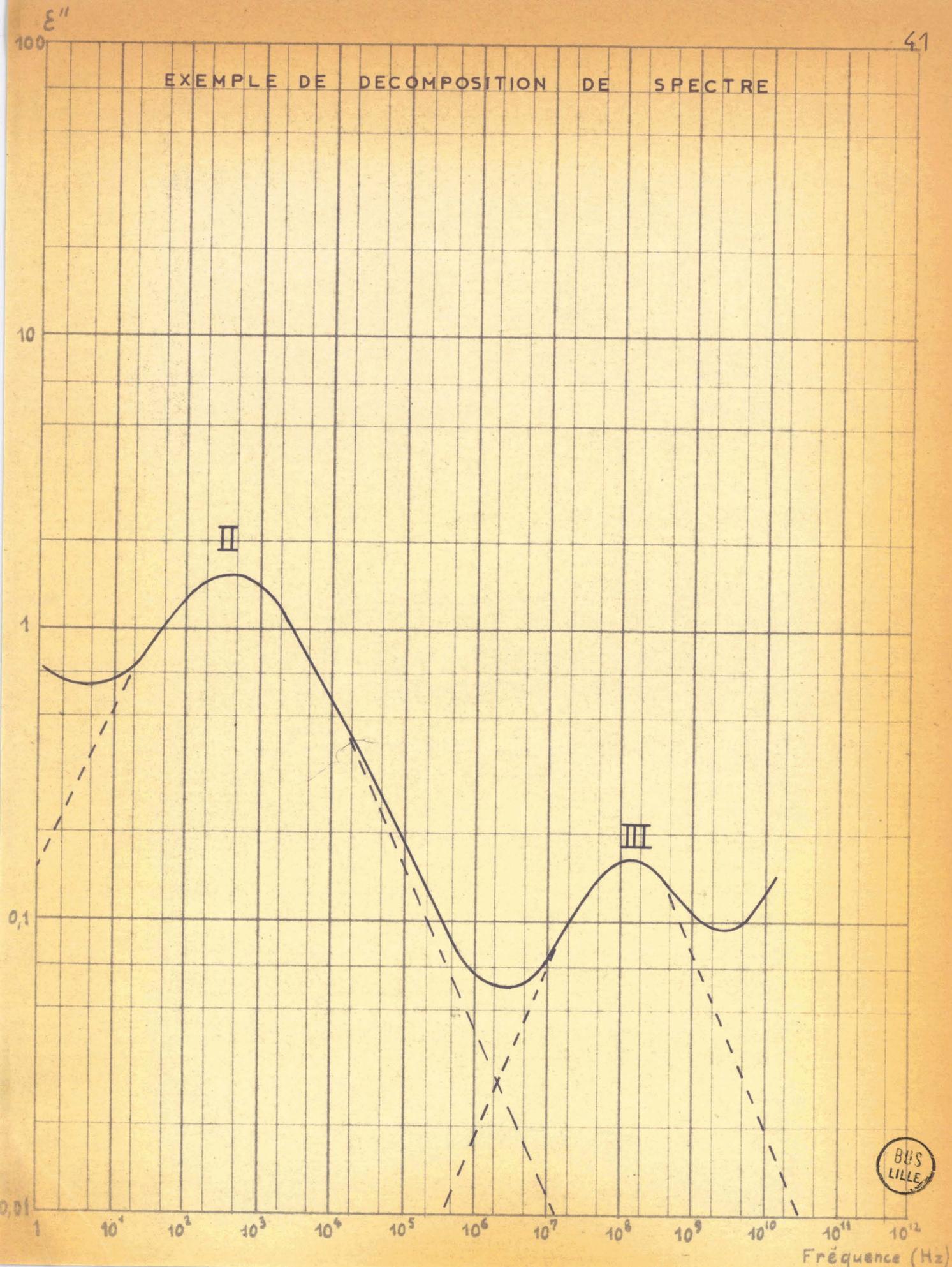
α = paramètre de distribution tel que :

$$0 \leq \alpha \leq 1.$$

On détermine facilement α à partir des pentes des droites ascendante et descendante de la courbe du domaine étudié (fig. 54). On montre qu'elles ont respectivement pour valeur (29) : $1 - \alpha$ et $\alpha - 1$

Pour un mécanisme non distribué, nous avons $\alpha = 0$.

EXEMPLE DE DECOMPOSITION DE SPECTRE



5.5 Energie d'activation des mecanismes

La fréquence critique F de tout processus de relaxation peut se mettre sous la forme dite d'ARRHENIUS :

$$F = A e^{-U/kT} \quad (55I)$$

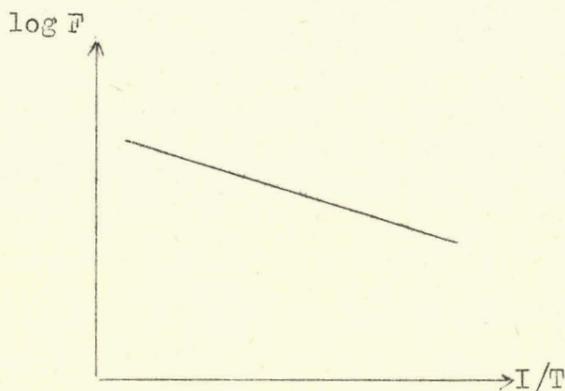


Fig. 55

A : constante ayant la dimension d'une fréquence.

U : énergie d'activation du mécanisme

k : constante de Boltzmann

T : Température absolue

En prenant le logarithme des deux membres de l'expression (55I), on a :

$$\log F = \log A - \frac{U}{kT} \log e \quad (552)$$

Si nous traçons la courbe $\log F$ en fonction de $\frac{1}{T}$, nous obtenons une droite (fig. 55) dont la pente nous permet de calculer U . Théoriquement, la connaissance de F à deux températures est suffisante pour déterminer cette droite. Toutefois, pour éliminer tout risque d'erreur, nous étudions toujours nos échantillons à trois ou quatre températures différentes.

5.6 Résultats expérimentaux

Pour chacun des domaines obtenus, nous donnons :

- l'amplitude
- la fréquence critique
- l'énergie d'activation
- le paramètre de distribution

Ces résultats sont groupés sous forme de tableaux pages 44, 45, 46, 47.

Remarque

Pour la zéolithe 13 X , une étude annexe a montré que l'huile de paraffine dans laquelle nous plongeons tous nos échantillons de manière à les isoler de l'atmosphère extérieure, pénètre à l'intérieur des cavités (x) et venait modifier de façon notable les paramètres du mécanisme II. Aussi, pour ce domaine du 13 X , nous donnons deux séries de valeurs : les unes correspondant à un échantillon plongé dans l'huile de paraffine, les autres dans une atmosphère inerte.

5.7 Précision des résultats

La précision des résultats dépend :

- de la précision des mesures qui est variable suivant la gamme de fréquence dans laquelle on se trouve. Jusqu'à 6 GHz, les mesures sont faites sur un échantillon unique avec une cellule unique; aux fréquences supérieures, nous effectuons les mesures sur des échantillons différents, la précision expérimentale est moindre et l'anisotropie du diélectrique entraîne de nombreuses erreurs systématiques.
- de la difficulté de décomposition des spectres. On a vu alors l'intérêt des mesures à basse température (parag. 53 p. 39)

Pour les domaines I, II et III, on peut souvent admettre que la fréquence critique et l'énergie d'activation sont déterminées à mieux que 8% près, l'amplitude à 10% près. L'erreur commise sur l'évaluation du paramètre de distribution est inférieure à 15%.

Pour le domaine IV, nous ne donnons que des ordres de grandeur la plupart du temps.

 (x) Cette adsorption n'a lieu qu'avec le 13 X dont le diamètre des canaux est beaucoup plus grand (7,5 Å) que celui des 4 et 5A (respectivement 4,1 Å et 5 Å)

Z E O L I T H E 4 A (‡)

Domaine	Concentration		0(150°C)(‡)		6,5		17,5		23,5		0(400°C)(‡)	
	en m/us		F	ϵ''_m	F	ϵ''_m	F	ϵ''_m	F	ϵ''_m	F	ϵ''_m
I	T	0								Ik		
		25	0,015	4,5	0,03	4,0	0,02	4,5	12k	4,0	0,7	4,0
		50	0,23	-	0,4	-	0,5	-	100k	-	5	-
		75	2,5	-	3,5	-	9	-	600k	-	30	-
	U_I	α_I		0,90eV	0,59	0,83eV	0,59	1,0eV	0,54	0,70eV	0,50	0,68eV
II	T	-75	20	1,8			15	1,8				
		-50	600	-	350	1,8	1,5k	-				
		-25			40k	-	150k	-				
		0	350k	-	1 M	-	3,5 M	-	3,5 M	1,6	60	1,7
		25	1M	-	5,3 M	-	15 M	-	15 M	-	500	-
		50	3,2M	-	16 M	-	50 M	-	50 M	-	5 k	-
		75	7 M	-	40 M	-	100 M	-	100 M	-	10k	-
	U_2	α_2		0,33eV	0,50	0,38eV	0,46	0,38eV	0,38	0,38eV	0,30	0,56eV
U'_2	α'_2		0,67eV	-	0,82eV	-	0,82eV					
III	T	0	Domaine noyé dans le précédent									
		25										
		50										
		75										
	U_3	α_3										
IV	T	0									10 G	
		25	14G	0,12	14G	0,30	9 G	0,8			14 G	0,35
		50	20G	0,15	20 G	0,35	15 G	1,0	domaine		20 G	
		75	30G	0,18	30 G	0,40	25 G	1,0	noyé		30 G	
	U_4	α_4		0,12eV		0,12eV		0,17eV			0,12eV	0,40

‡ Voir p471a signification des diverses notations

‡ Echantillon désséché à 150° C ou 400° C

Z E O L I T H E 13 X (*)

Domaine	Concentration		0		6,5		13,5		30			
	on m/us		F	ϵ''_m	F	ϵ''_m	F	ϵ''_m	F	ϵ''_m		
I	T	0										
		25	0,3	3,6	0,3	4,2	0,7	4,0	8k	4,5		
		50	3	-	3	-	5	-	120k	-		
		75	15	-	15	-	40	-		-		
	U_I	α_I		0,70eV	0,49	0,70eV	0,50	0,70eV	0,57	0,95eV	0,50	
II	T	-75										
		-50			0,9	2,0			35k	2,0		
		-25			30	-			1,5M	-		
		0			500	-						
		25	400	1,9	10k	-	400k	1,9	60M	-		
		50	5k	-	120k	-	2M	-	100M	-		
		75	50k	-	900k	-	10M	-	160M	-		
	U_2	α_2		0,89eV	0,47	0,79eV	0,58	0,58eV	0,42	0,18eV	0,50	
U'_2	α'_2				-	-			0,69eV	-		
III	T	-75	Dédoublément				Domaine noyé dans le précédent.					
		-50	du mécanisme									
		-25										
		0	Domaine	300M	0,10							
		25	noyé dans	450M	0,12							
		50	le précé-	700M	0,16							
	75	dent.	900M	0,21								
U_3	α_3			0,12eV								
IV	T	0	F au-delà de 30 GHz									
		25										
		50										
		75										
	U_4	α_4										

(*) Echantillons plongés dans l'huile de paraffine

ZÉOLITHES I3X (*)

Domaine	Concentration		2m/u.s		9m/u.s		16,5m/u.s		30m/u.s	
	en n/u.s		F	ϵ''_m	F	ϵ''_m	F	ϵ''_m	F	ϵ''_m
II	T	0	7k	0,9	700k	0,9	8,5M	0,9		
		25	70k	-	3,5M	-	20M	-	60M	0,95
		50	400k	-	10M	-	45M	-	100M	-
U ₂	α_2		0,63eV		0,40eV		0,25eV		0,18eV	

Notations

- F : fréquence critique exprimée en (Hz), k(Hz), M(Hz) et G(Hz)
- T : Température exprimée en ° C
- U : énergie d'activation exprimée en eV
- U' : nouvelle énergie d'activation intervenant pour des températures inférieures à 0° C
- α : paramètre de distribution
- ϵ''_m : amplitude maximum
- m/u.s : nombre de molécules par unité de surface. Pour les trois zéolithes bâties à partir des mêmes blocs élémentaires, nous prenons comme unité de surface l'aire d'un de ces blocs. (parag. 322 p. 26). Rappelons alors que la surface de la cavité d'absorption des 4A et 5A est égale à celle d'un bloc élémentaire et que celle du I3X est 4 fois plus grande.

(*) Echantillons plongés dans une atmosphère inerte.

6 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ET DE LA TEMPERATURE SUR LA PERMITTIVITE COMPLEXE

Dans ce chapitre, nous précisons la variation des paramètres de chacun des domaines (amplitude, fréquence critique, facteur de distribution, énergie d'activation) en fonction soit de la concentration (nombre de molécules d'eau adsorbées par unité de surface) soit de la température.

A partir des courbes obtenues, nous montrons qu'il est possible de classer les différents domaines d'un même spectre en deux groupes bien distincts.

6.I Etude de la variation des paramètres avec la concentration

En fonction de la concentration en eau, l'amplitude des domaines I et II reste constante tandis que leur fréquence critique augmente rapidement. Par contre, les domaines III et IV ont leur amplitude qui croît avec le nombre de molécules d'eau adsorbées et leur fréquence critique qui ne se déplace pas ou peu.

6.I.I. Domaine I (cf. planche I)

Ce domaine qui existe pour chacune des zéolithes étudiées ne peut être décelé sur les spectres du 5A à faibles concentrations en eau; sa fréquence critique, bien inférieure à 10^{-1} Hz, se trouve en effet en dehors de la gamme de mesure de nos appareils. C'est pourquoi, les courbes donnant la variation des paramètres de ce mécanisme sont incomplètes .

a) Amplitude
.....

Sa valeur, constante en fonction de la teneur en eau, est voisine de 4 pour le 4A ou le 13 X et de 7 pour le 5A .

b) Fréquence critique
.....

Pour les trois zéolithes, la fréquence critique ne varie pratiquement pas jusqu'à 16 molécules d'eau par unité de surface; elle croît ensuite très rapidement.

c) Energie d'activation
.....

Après avoir conservé une même valeur jusqu'à 10 molécules d'eau par unité de surface, l'énergie d'activation du 4A diminue .
Entre 18 et 21 molécules, celle du 5A décroît.
Pour le 13 X, l'énergie d'activation reste constante, puis augmente à partir de 20 molécules par unité de surface.

d) Paramètre de distribution
.....

Les paramètres de distribution du 4A et du 13 X restent constants en fonction de la concentration.
Celui du 5A vaut 0,38 pour 18 molécules d'eau par unité de surface.

6.I.2 Domaine II (cf. Planche II)

On observe toujours ce domaine sur tous les spectres quelles que soient la concentration et la zéolithe étudiée.
Pour le 13 X, nous donnons deux séries de courbes, l'une correspondant à des échantillons plongés dans l'huile de paraffine, l'autre dans une atmosphère inerte.

a) Amplitude
.....

Comme pour le domaine I, l'amplitude de ce mécanisme reste constante. Sa valeur est voisine de 2 pour les zéolithes 4A, 5A et 13X noyées dans l'huile. Pour le 13X étudié sous atmosphère inerte, $\varepsilon''_{2 \text{ max}}$ ne vaut plus que 0,9 .

b) Fréquence critique
.....

Elle varie dans une large gamme pour le 5A, dans une bande plus étroite pour le 13X et très peu pour le 4A (cf. graphes à plus grande échelle p. 51). Pour faire apparaître de nouveaux aspects de cette information, nous donnons p.52 les courbes $\log F'_2 = g(\log n)$. Elles présentent un premier palier ($n < 3m/u.s$) puis une partie rectiligne de pente positive ($3 < n < 20m/u.s$) suivie d'un nouveau palier au voisinage de la saturation . Seul, le graphe du 4A se réduit à un palier unique. Dans leur partie rectiligne, on peut représenter ces courbes par une expression du type :

$$\log F'_2 = C + \Gamma \log n \quad (6I2.I)$$

c) Energie d'activation
.....

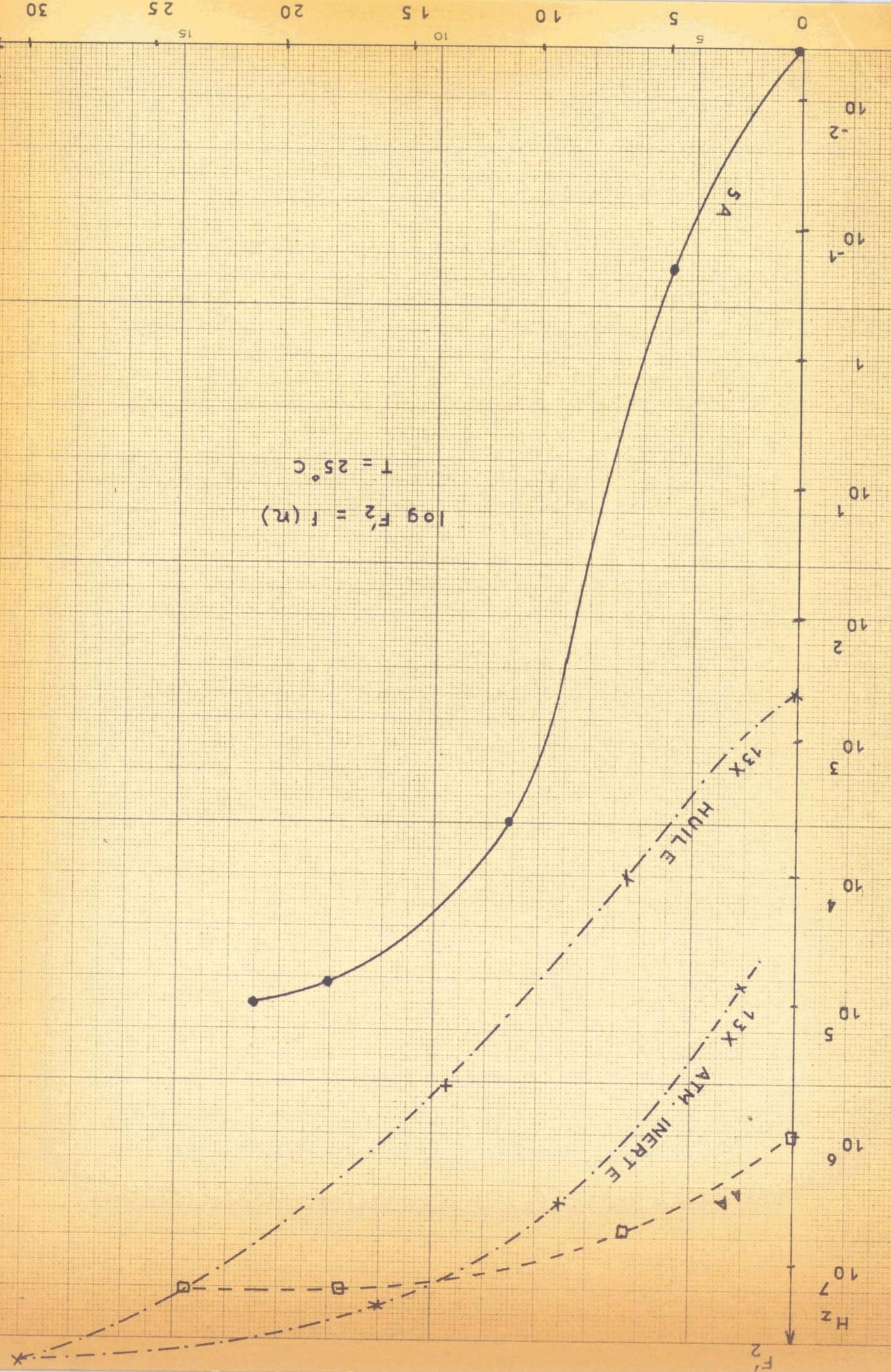
L'énergie d'activation du 4A est constante et égale à 0,38 eV. Celle du 5A décroît jusqu'à 13 molécules d'eau par unité de surface et ne varie plus ensuite. Pour le 13X étudié dans l'huile ou dans une atmosphère inerte, elle diminue constamment.

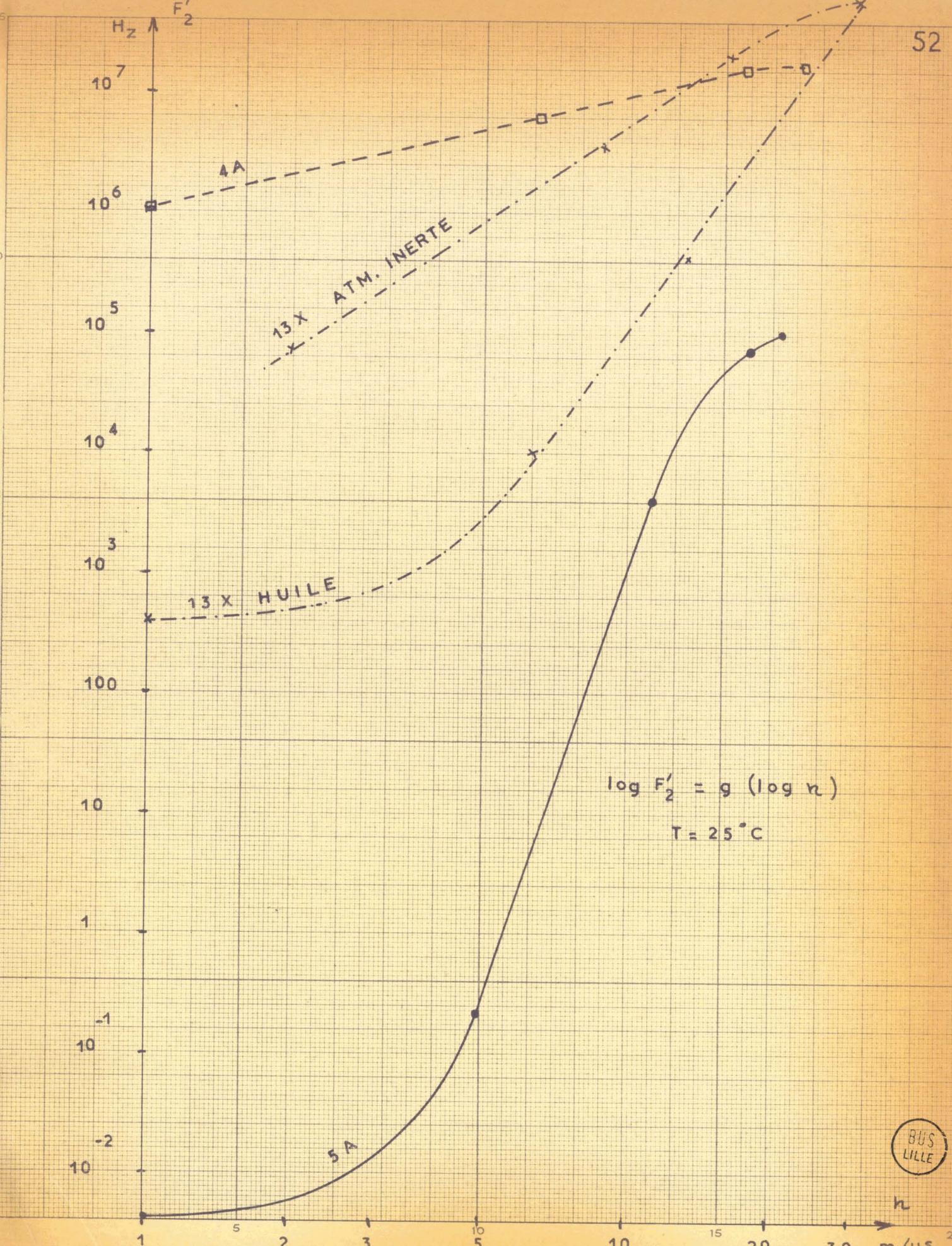
Page 53 , nous donnons les courbes représentant l'énergie d'activation en fonction du logarithme du nombre de molécules d'eau adsorbées par unité de surface: $U_2 = h (\log n)$. Ces graphes sont à rapprocher de ceux obtenus page 52 : $\log F'_2 = g(\log n)$.

305
1977

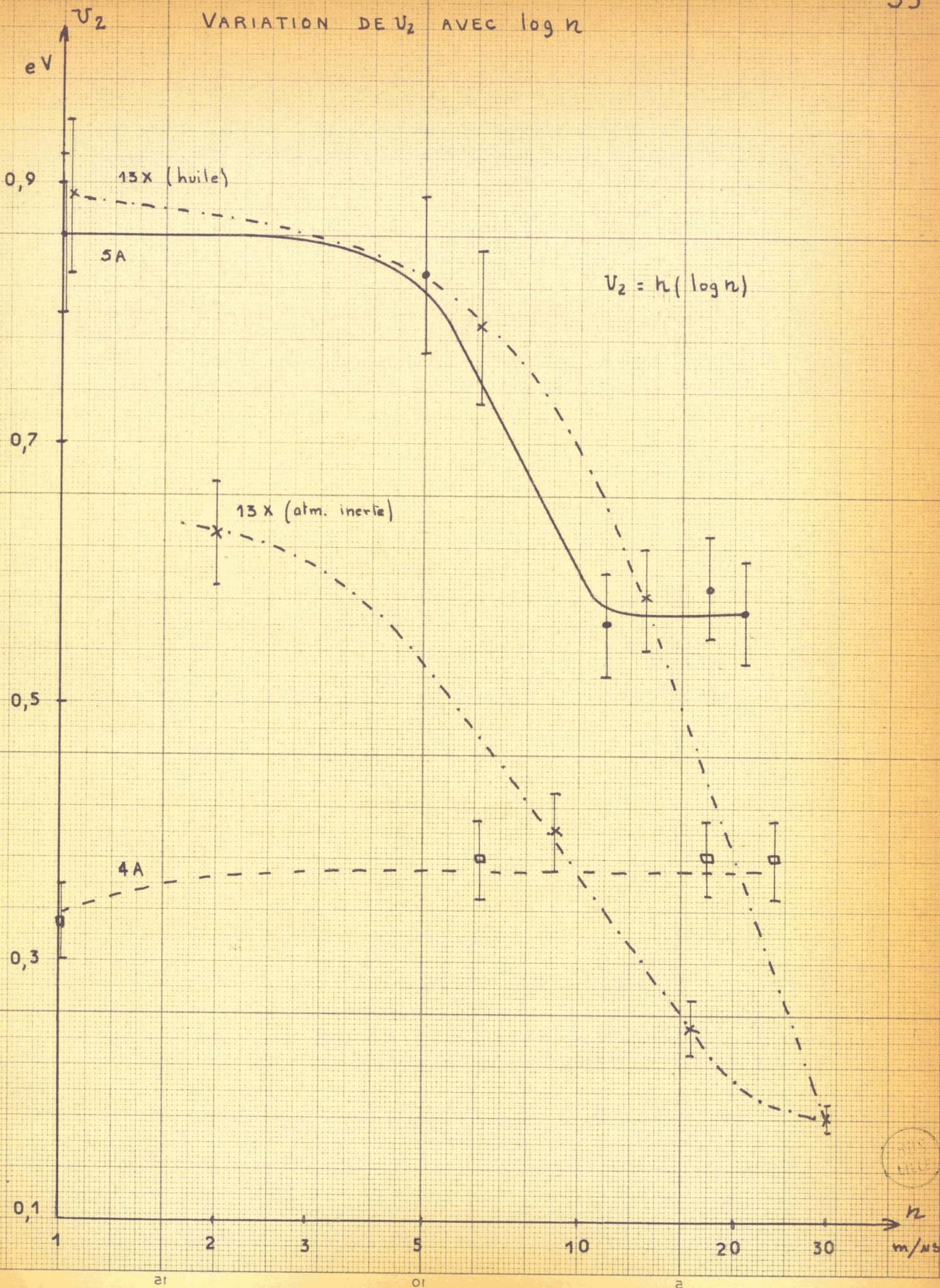
2
30 m/us
n

$\log F'_2 = f(n)$
 $T = 25^\circ\text{C}$





VARIATION DE V_2 AVEC $\log n$



Comme eux, ils présentent deux paliers séparés par une partie rectiligne, ici de pente négative, que l'on peut représenter par une expression du type :

$$U_2 = D - \Theta \log n \quad (6I2.2)$$

Le 4A a un comportement différent, sa courbe se réduit en effet à une horizontale.

d) Paramètre de distribution
.....

Pour le 4A, le paramètre de distribution décroît toujours. Pour les 5A et I3 X, il passe par un maximum au voisinage de 5 molécules par unité de surface.

6.I.3 Domaine III (cf. planche III)

Il est très souvent noyé dans le domaine II; cependant, pour le 5A aux faibles concentrations, il s'en trouve nettement séparé, ce qui nous permet de l'étudier.

a) Amplitude
.....

L'amplitude augmente linéairement avec la concentration

b) Fréquence critique
.....

Aux erreurs d'expérience près, la fréquence critique reste constante.

c) Energie d'activation

L'énergie d'activation varie relativement peu avec la concentration.

d) Paramètre de distribution

Le paramètre de distribution augmente avec le nombre de molécules d'eau adsorbées.

6.I.4 Domaine IV (cf. planche IV)

Le domaine du 4A a sa fréquence critique centrée entre 5 et 20GHz à 25° C. Quelques mesures réalisées à 23 et 36 GHz nous permettent de le préciser partiellement (*).

Pour les zéolithes 5A et 13 X, le mécanisme semble exister avec une fréquence critique bien supérieure. Nous observons en effet, une remontée de ϵ'' à 36GHz pour T = 25° C .

L'amélioration des techniques de mesure dans cette bande de fréquence: est encore nécessaire avant de pouvoir aborder une étude systématique de ce domaine.

a) Amplitude

L'amplitude augmente avec la concentration

b) Fréquence critique

La fréquence critique reste indépendante du nombre de molécules d'eau adsorbées.

 (*) Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur LEBRUN et Monsieur HAUDU-COEUR qui ont eu l'amabilité d'effectuer ces mesures.

c) Energie d'activation

L'énergie d'activation varie peu avec la concentration.

d) Paramètre de distribution

Il est difficile de donner un ordre de grandeur du paramètre de distribution de ce mécanisme :

- d'une part, le domaine III proche du domaine IV modifie notablement sa pente ascendante.
- d'autre part, les mesures réalisées dans la bande 10 GHz-36 GHz sont obtenues à partir de plusieurs échantillons ; d'où des tassements différents. On comprend alors l'intérêt de l'utilisation de la propagation en guide surdimensionné qui permet d'effectuer des mesures sur un même échantillon de 8 à 50 GHz (87).

6.2. Etude de la variation des paramètres avec la température.

Le tracé des spectres à différentes températures a trois buts essentiels :

- calculer l'énergie d'activation des mécanismes
- séparer les domaines dont les énergies d'activation sont différentes de manière à faciliter la décomposition des spectres.
- apporter des précisions sur la liaison des molécules adsorbées avec la texture de la zéolithe en mettant en évidence les changements de phase possibles.

6.2.I Domaines I et II (cf. planche V)a) Amplitude

L'amplitude de ces domaines reste constante en fonction de la température.

b) Fréquence critique
.....

Pour des températures croissantes, la fréquence critique de ces deux domaines se déplace rapidement vers les H.F.

c) Energie d'activation
.....

Lorsque la température varie de -75°C à $+75^{\circ}\text{C}$, le mécanisme II admet une brusque variation d'énergie d'activation au passage à 0°C . Pour cette température, on observe alors sur les courbes $\log F'_2 = \varphi(I/T)$ une rupture de pente.

Page 58, nous montrons quelques uns de ces graphes obtenus avec des produits 4A* et I3 X pour diverses concentrations d'eau. Seul le I3 X, $6,5\text{m/u.s}$, admet une pente unique et par conséquent, une seule énergie d'activation.

d) Paramètre de distribution
.....

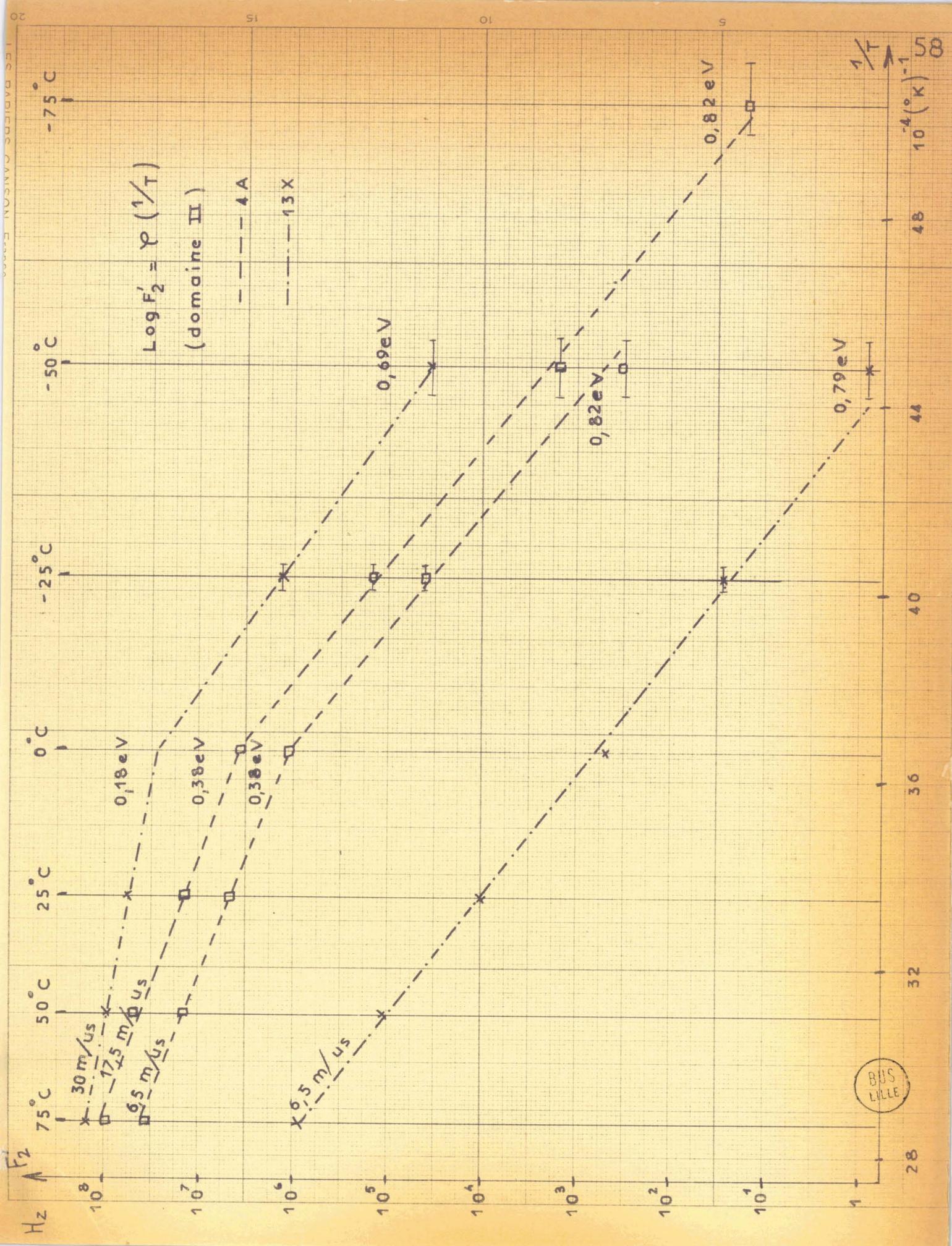
Il ne varie pas aux erreurs d'expérience près et ceci quelle que soit la concentration.

6.2.2 Domaines III et IV (cf. planche VI)

a) Amplitude
.....

L'amplitude est fonction de la température.

* Les mesures basse température ($T < 0^{\circ}\text{C}$) du 4A ont été effectuées par Monsieur DEBLIQUI dans le cadre d'un mémoire d'Ingénieur du C.N.A.M.



b) Fréquence critique
.....

La fréquence critique de ces domaines croît beaucoup moins vite avec la température que celle des mécanismes I et II : d'où une énergie d'activation plus faible (cf. courbes $\log F = \varphi(I/T)$ p. 60)

c) Paramètre de distribution
.....

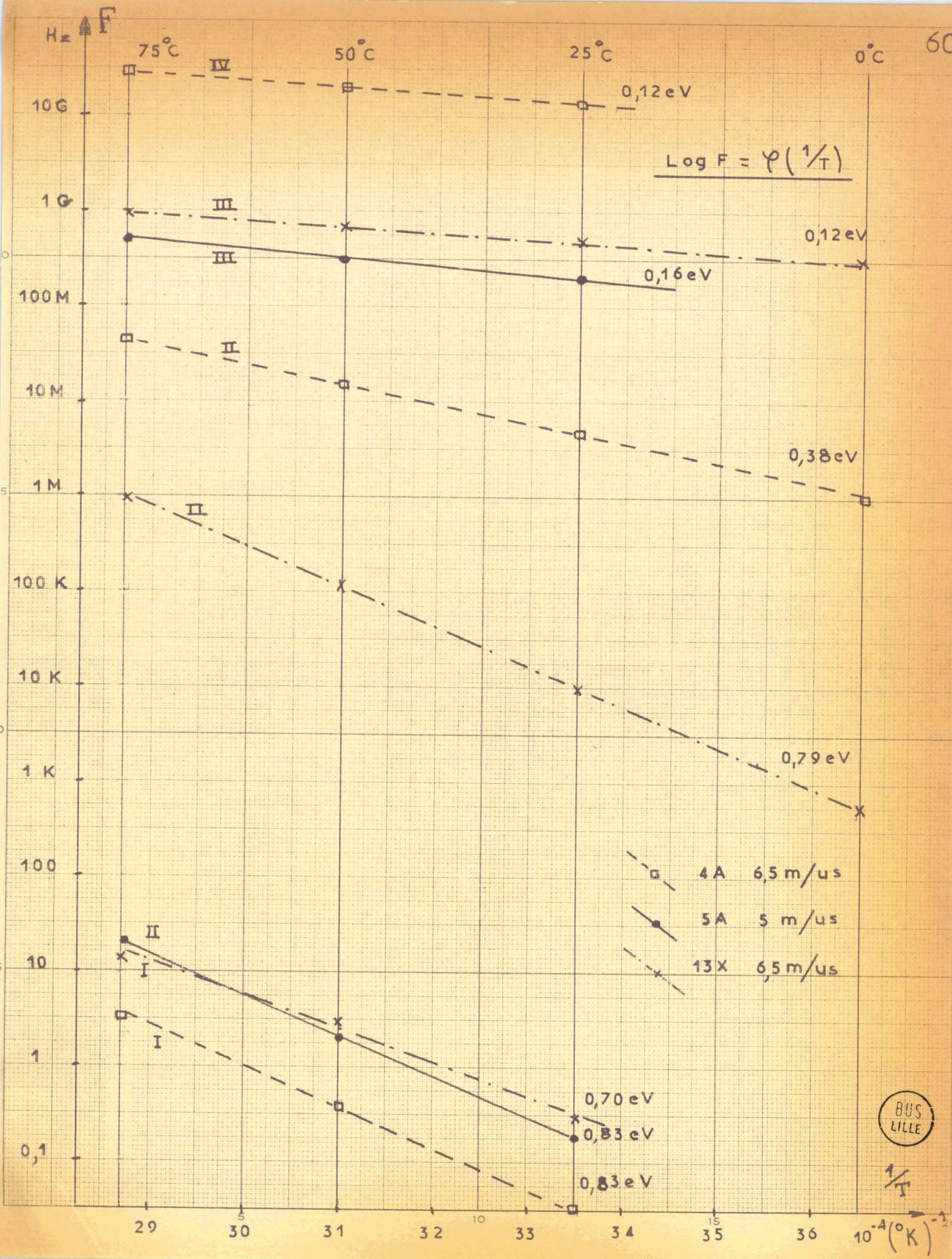
Aux erreurs d'expérience près, le paramètre de distribution du domaine III reste constant pour les températures supérieures à 0° C . Par contre, il augmente fortement lorsque la température décroît: il y a alors dédoublement du mécanisme (parag. I03 p. 95)

d) Remarque
.....

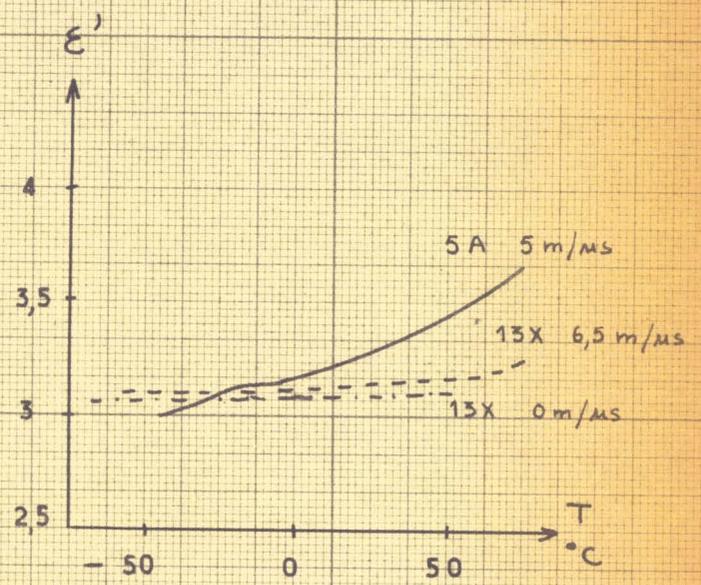
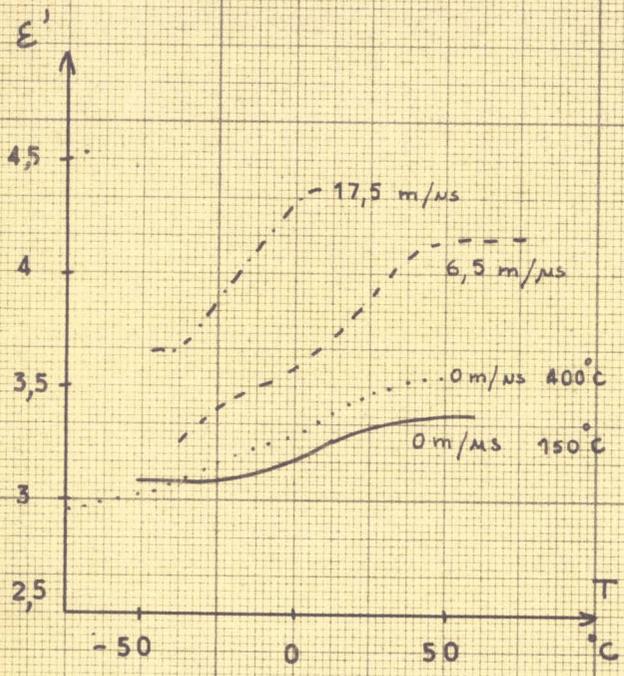
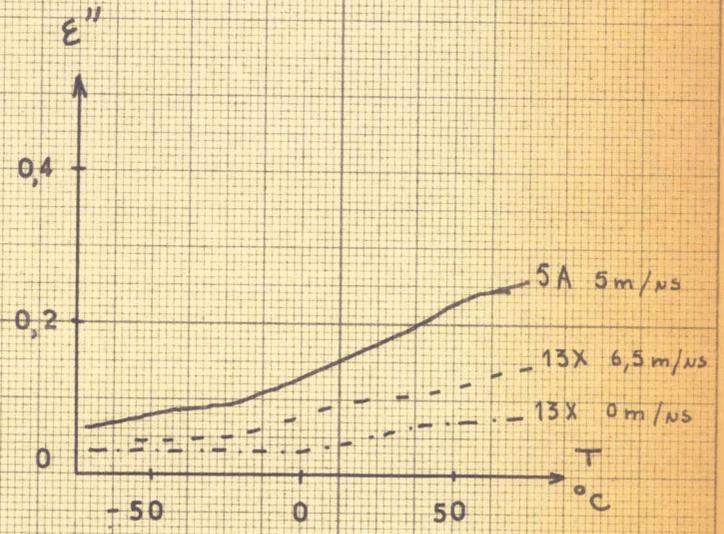
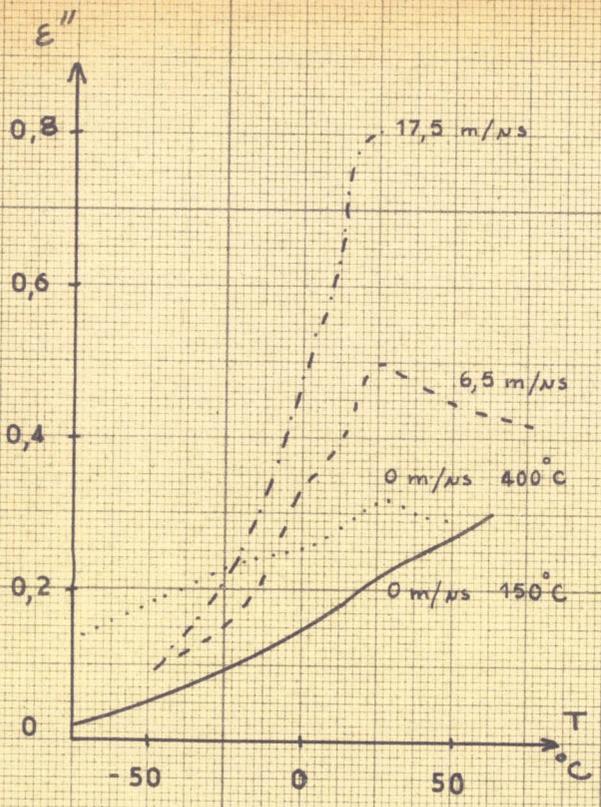
Pour préciser le domaine IV du 4A, nous avons effectué des mesures de permittivité à fréquence fixe (10 GHz) et température variable (-75° C à +75° C) (⊗)

Page 61 , nous donnons les courbes ϵ'' et ϵ' du 4A fonction de T . Elles confirment l'existence de ce mécanisme au voisinage de 10 GHz à 25° C . A titre indicatif, nous montrons, sur la même page, les graphes obtenus pour quelques concentrations des 5A et I3 X .

(⊗) Nous remercions Monsieur BRAYER qui nous a aidé pour cette étude.



VARIATION DE ϵ' et ϵ'' AVEC T POUR $F = 10\text{ GHz}$



ZEOLITHE 4A

ZEOLITHE 5A et 13X



6.3. Classification des mécanismes en deux groupes distincts

Jusqu'ici, nous avons présenté les variations des paramètres de chacun des domaines en fonction de la concentration ou de la température et nous les avons comparées pour les trois zéolithes étudiées.

Nous nous proposons maintenant de considérer ces variations en fonction de la concentration pour les différents domaines observés sur un même spectre.

L'analyse des graphiques de la page 63 nous permet de classer les quatre mécanismes d'un spectre en deux groupes bien distincts:

- ceux dont l'amplitude est grande et reste indépendante de l'eau adsorbée ou de la température, la fréquence critique variant largement en fonction de ces deux paramètres, d'où une grande énergie d'activation : domaines I et II .

- ceux dont l'amplitude est fonction de la concentration en eau et de la température, le temps de relaxation variant peu, l'énergie d'activation restant alors faible : domaines III et IV .

D'après les critères énoncés parag. 24 p. 23 ,

- les mécanismes I et II sont liés aux conductivités des différents milieux constituant le matériau.

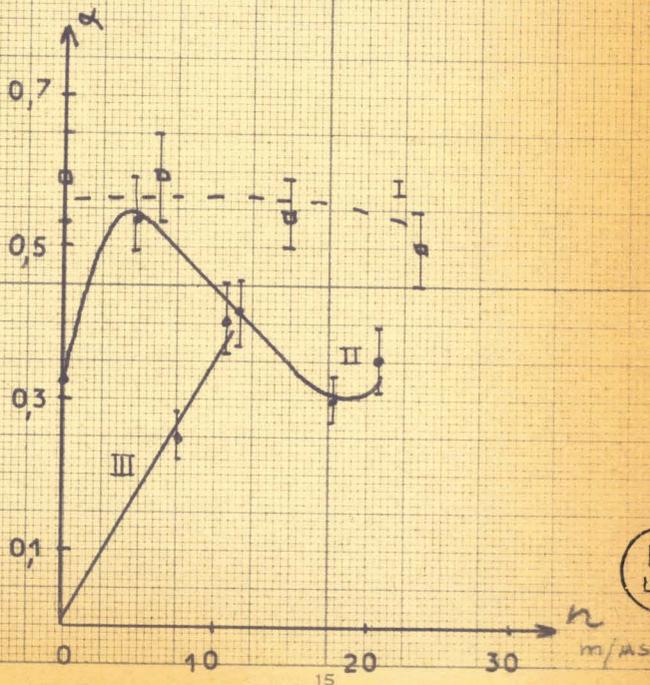
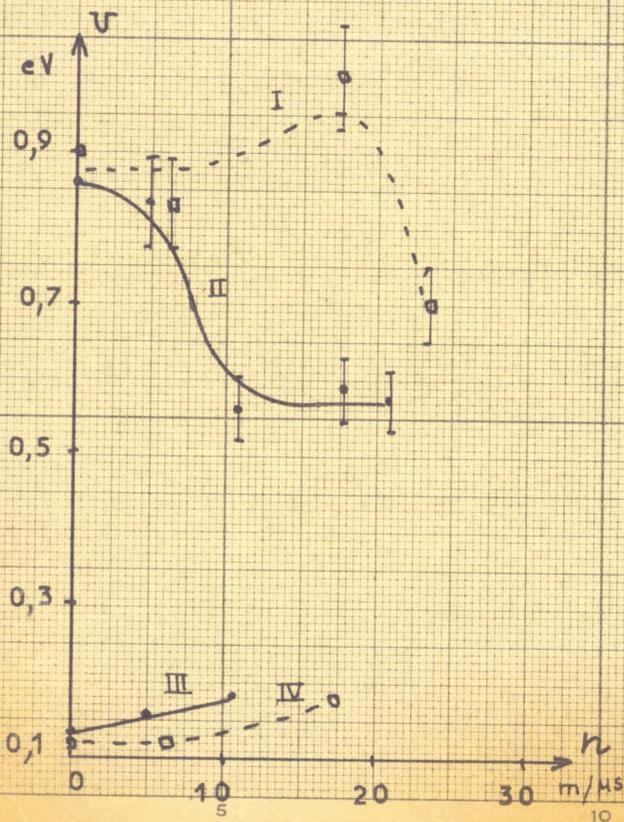
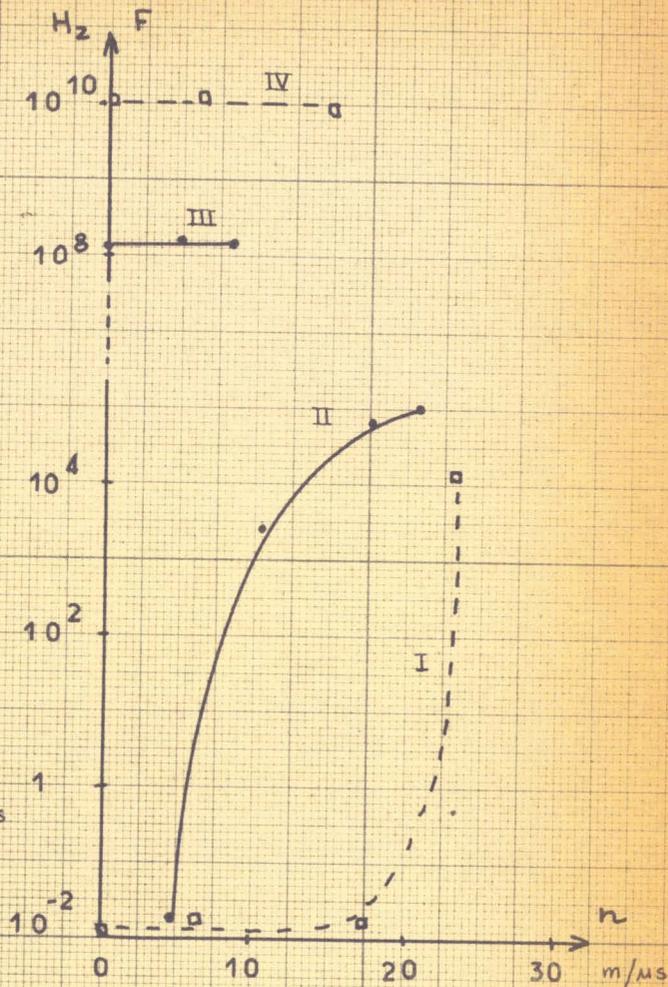
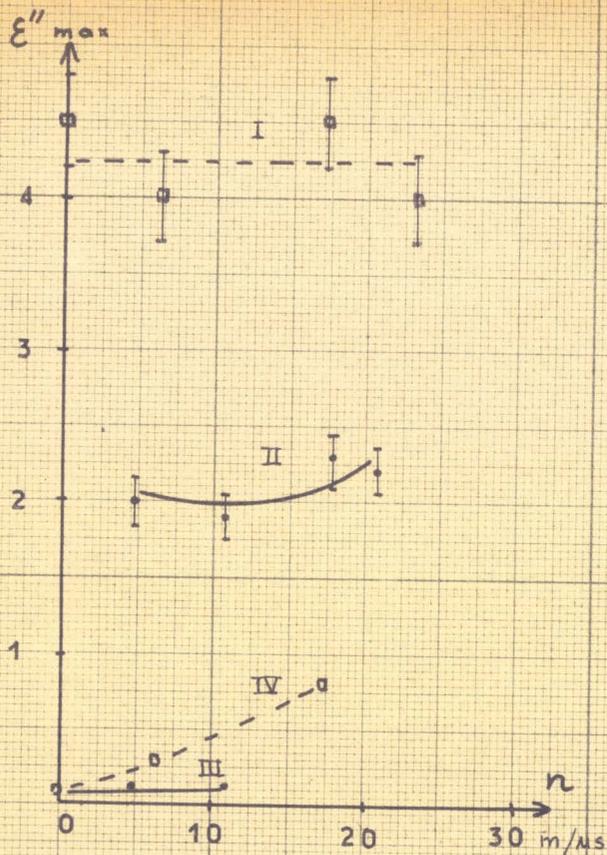
- les mécanismes III et IV aux molécules polaires adsorbées.

COMPARAISON DES DIFFERENTS DOMAINES D'UN MEME SPECTRE

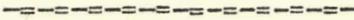
- □ - □ - 4A

• • • 5A

T = 25°C

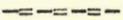


TROISIEME PARTIE



INTERPRETATION

DES RESULTATS EXPERIMENTAUX



7 - INTERPRETATION DES DOMAINES I ET II A PARTIR D'UN MODELE DE STRUCTURE DONNE

Nous proposons comme hypothèse de travail un modèle de structure qui doit permettre de calculer la permittivité et la conductivité des différents milieux constituant la texture des zéolithes.

7.I Modèle proposé

Il est calqué sur la structure même des échantillons utilisés

7.I.I Modèle à l'échelle microscopique

Les zéolithes, rappelons-le, sont constituées de grandes cavités, cavités d'adsorption ($\bar{\phi}_{int} = 11,2 \text{ \AA}$ pour les 4 et 5 A et $22,4 \text{ \AA}$ pour le 13 X) délimitées par d'autres cavités beaucoup plus petites appelées "blocs élémentaires" identiques pour les trois types de zéolithes ($\bar{\phi}_{int} = 6,6 \text{ \AA}$) (chap. 3 p. 26 et 27). Les premières communiquent entre elles par des canaux de diamètre $4,1 \text{ \AA}$ pour le 4 A, 5 \AA pour le 5A et $7,5 \text{ \AA}$ pour le 13 X. Les blocs élémentaires communiquent avec les grandes cavités par des ouvertures de diamètre $2,6 \text{ \AA}$ (parag. 322 p. 26)

A l'intérieur des cavités d'adsorption se trouvent des cations nécessaires à la neutralité électrique de la maille (Na^+ pour les 4 A et 13 X, Na^+ et Ca^{++} pour le 5A), des molécules d'eau et des ions provenant de la dissociation de ces molécules. Certains de ces porteurs de charge sont fortement liés à la structure de la zéolithe (4,9,15); d'autres le sont moins (barrière de potentiel U_2 généralement faible) et, sous l'action d'un champ électrique, peuvent se déplacer à l'intérieur d'une cavité d'adsorption, milieu 2 de permittivité ϵ'_2 et de conductivité σ_2 (4,15,20,26,47,85). On peut alors écrire :

$$\sigma_2 = \sum_i q_i \mu_{2i} N_{2i} e^{-U_{2i}/kT} \quad (7II.I)$$

- i : indice relatif aux différents porteurs de charge
 q : charge de ces porteurs
 μ : mobilité
 N : nombre de porteurs par unité de volume
 U : barrière de potentiel
 k : constante de Boltzmann
 T : température absolue

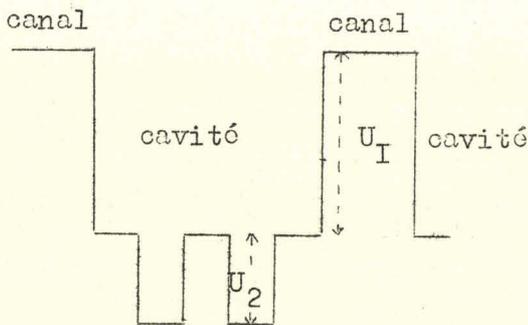


Fig. 7II a

Par contre, pour passer d'une grande cavité à l'autre, les porteurs de charge doivent franchir un canal ou traverser un bloc élémentaire, ce qui représente une barrière de potentiel U_I élevée (fig. 7II a). L'ensemble des canaux et des blocs élémentaires constitue le milieu I de permittivité ϵ'_I ; sa conductivité σ_I est donnée par la relation :

$$\sigma_I = \sum_i q_i \mu_i N_{2i} e^{-U_{2i}/kT} e^{-U_{Ii}/kT} \quad (7II.2)$$

Remarquons que les porteurs de charge participant à la conductivité σ_I ne sont pas forcément les mêmes que ceux définis précédemment pour σ_2 . Néanmoins, nous avons toujours :

$$\sigma_I \ll \sigma_2 \quad (7II.3)$$

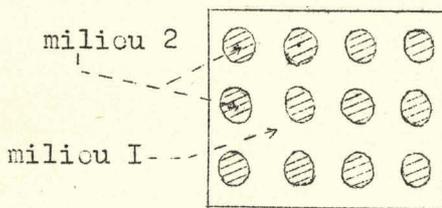


Fig. 7II b

Nous aboutissons alors à un modèle simple constitué d'inclusions supposées sphériques conductrices (ϵ'_2, σ_2) régulièrement réparties dans un milieu peu conducteur (ϵ'_I, σ_I) (fig. 7II b)

Un tel matériau plongé dans un champ électrique sinusoïdal de fréquence variable donne un effet MAXWELL - WAGNER que l'on désigne ici par effet MAXWELL - WAGNER "alvéolaire" (parag. 2I2 p. I8).

7.I.2 Modèle à l'échelle macroscopique

Les échantillons étudiés se présentent sous forme de granulés de zéolithe (parag. 7II p. 65) noyés dans un milieu inerte, l'huile de paraffine, destiné à les isoler de l'atmosphère extérieure.

Ces granulés déterminent des inclusions conductrices, milieu 3 ($\epsilon'_{\infty 3}$, σ_3) au sein de l'huile de paraffine, milieu 4 non conducteur (ϵ'_4 , $\sigma_4 = 0$).

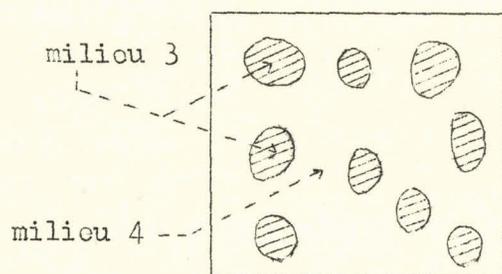


Fig. 7I2

On peut donc représenter cet ensemble par un modèle analogue au précédent (fig. 7I2); toutefois, ici, la répartition des grains dans l'huile dépend du tassement de l'échantillon dans la cellule.

On pourra alors observer un nouveau phénomène de polarisation interfaciale que nous désignons par effet MAXWELL - WAGNER "granulaire" par opposition à l'effet "alvéolaire".

7.2 Permittivité complexe du modèle proposé

Le modèle proposé présente deux domaines de polarisation interfaciale qui ne sont pas indépendants comme on pourrait le croire. En effet, d'une part, le phénomène alvéolaire est "vu" à travers l'huile de paraffine, milieu 4 du mécanisme granulaire; d'autre part, le milieu 3 du processus granulaire est constitué des milieux I et 2 du mécanisme alvéolaire.

L'étude théorique d'un tel diélectrique a été faite parag. 2I2 p. 18 . Sa permittivité complexe équivalente, calculée à partir de l'expression de WAGNER, est donnée par les relations : 2I2.I à 2I2.7

7.3 Domaines du spectre hertzien liés à la conductivité

Les domaines du spectre hertzien liés à la conductivité (effet MAXWELL - WAGNER) sont les domaines I et II comme nous le signalons parag. 63 p. 62.

Les temps de relaxation sont donnés par les expressions suivantes (parag. 2I2 et 232 p.19 et 23):

$$\tau_I = \frac{\epsilon_0}{\sigma_3} \left(\epsilon'_{\infty 3} + \Delta_2 + \frac{2+Q}{I-Q} \epsilon'_4 \right) \quad (2I2.3)$$

$$\text{avec } \sigma_3 = \sigma_I \frac{I+2P}{I-P} \quad (2II.7)$$

$$\tau'_2 = \tau_2 \left[\frac{(2+Q) \epsilon'_4 + (I-Q) \epsilon'_{\infty 3}}{(2+Q) \epsilon'_4 + (I-Q) (\epsilon'_{\infty 3} + \Delta_2)} \right]^{\frac{I}{I-\alpha_2}} \quad (232.2)$$

$$\text{avec } \tau_2 = \frac{\epsilon_0}{\sigma_2} \left(\epsilon'_2 + \frac{2+P}{I-P} \epsilon'_I \right) \quad (2II.6)$$

Comme $\sigma_3 \approx \sigma_I \ll \sigma_2$, τ'_2 est petit devant τ_I . Les mécanismes I et II de fréquences critiques F_I et F'_2 correspondent donc respectivement aux effets MAXWELL - WAGNER "granulaire" et "alvéolaire".

7.4 Informations quantitatives obtenues à partir des résultats expérimentaux

Les expressions 2I2.1 à 2I2.7 permettent de déterminer permittivités et conductivités des milieux I, 2 et 3 constituant la texture des zéolithes étudiées. En effet, les grandeurs Δ_I , Δ'_2 , F_I , F'_2 , ϵ'_∞ , α_I et α_2 sont obtenus expérimentalement, la valeur de P est donnée par la "LINDE COMPANY" et ϵ'_4 est connu. Δ_2 , σ_3 , σ_I , σ_2 , ϵ'_I , ϵ'_2 et $\epsilon'_{\infty 3}$ sont alors calculés à partir des relations suivantes :

$$Q = \frac{(\epsilon'_\infty + \Delta_I + \Delta'_2) - \epsilon'_4}{2\epsilon'_4 + (\epsilon'_\infty + \Delta_I + \Delta'_2)} \quad (74.1)$$

$$\epsilon'_{\infty 3} = \epsilon'_4 \frac{(2+Q)\epsilon'_\infty - 2(I-Q)\epsilon'_4}{(I+2Q)\epsilon'_4 - (I-Q)\epsilon'_\infty} \quad (74.2)$$

$$\Delta_2 = \frac{\Delta'_2}{\Delta_I} \frac{9Q\epsilon'^2_4}{(I-Q)^2(\Delta_I + \Delta'_2)} \quad (74.3)$$

$$\sigma_3 = \left[\epsilon'_{\infty 3} + \Delta_2 + \frac{2+Q}{I-Q} \epsilon'_4 \right] 2\pi \epsilon_0 F_I \quad (74.4)$$

$$\sigma_I = \frac{I-P}{I+2P} \sigma_3 \quad (74.5)$$

$$F_2 = F'_2 \left[\frac{(2+Q) \varepsilon'_4 + (I-Q) \varepsilon'_{\infty 3}}{(2+Q) \varepsilon'_4 + (I-Q)(\varepsilon'_{\infty 3} + \Delta_2)} \right] \frac{I}{I - \alpha_2} \quad (74.6)$$

$$\varepsilon'_I = \frac{I - P}{I + 2P} (\Delta_2 + \varepsilon'_{\infty 3}) \quad (74.7)$$

$$\varepsilon'_2 = \frac{\varepsilon'_I}{\Delta_2} \frac{9P \varepsilon'_{\infty 3} - 2 \Delta_2 (I - P)^2}{(I - P)(I + 2P)} \quad (74.8)$$

$$\sigma_2 = \left(\varepsilon'_2 + \frac{2+P}{I - P} \varepsilon'_I \right) 2 \pi \varepsilon_0 F_2 \quad (74.9)$$

Pour les trois zéolithes étudiées à des concentrations différentes nous rassemblons dans un tableau récapitulatif (p. 71), les valeurs calculées (à 25° C) des permittivités et conductivités des milieux I, 2 et 3

Page 131, la planche VII montre la variation de ces paramètres avec la concentration.

7.5 Discussion des résultats obtenus

Le modèle proposé, bien que simple, conduit à des résultats tout à fait plausibles et cohérents qui permettent de préciser les différents milieux rencontrés dans la texture des échantillons. Ainsi, pour la première fois, nous pouvons calculer la permittivité et la conductivité des molécules d'eau adsorbées par les zéolithes.

Zéolithe	Concentration n/u.s	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
		ϵ'_1	σ_1 v/m	ϵ'_2	σ_2 v/m	ϵ'_3	σ_3 v/m
4A	0(400°C)	5,6	$5,5 \cdot 10^{-10}$	3,6	$4,4 \cdot 10^{-7}$	4,6	$1,9 \cdot 10^{-9}$
	0(150°C)	3,6	$1,0 \cdot 10^{-11}$	4,9	$9,6 \cdot 10^{-4}$	4,6	$3,5 \cdot 10^{-11}$
	6,5	3,8	$2,1 \cdot 10^{-11}$	12,6	$6,2 \cdot 10^{-3}$	6,1	$7,2 \cdot 10^{-11}$
	17,5	4,5	$1,4 \cdot 10^{-11}$	14,9	$2,2 \cdot 10^{-2}$	7,8	$5,0 \cdot 10^{-11}$
	23,5	6,2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	16,3	$2,5 \cdot 10^{-2}$	9,6	$3,4 \cdot 10^{-5}$
5A	0	5,1		2,2	$3,5 \cdot 10^{-12}$	3,6	
	5	5,9		2,1	$1,4 \cdot 10^{-10}$	3,9	
	11	5,0		3,6	$3,3 \cdot 10^{-6}$	4,3	
	18	5,5	$2,5 \cdot 10^{-9}$	5,3	$7,5 \cdot 10^{-5}$	5,4	$8,7 \cdot 10^{-9}$
	21	5,9	$1,3 \cdot 10^{-7}$	8,2	$1,2 \cdot 10^{-4}$	6,8	$4,5 \cdot 10^{-7}$
13X avec huile	0	4,3	$1,9 \cdot 10^{-10}$	3,1	$3,0 \cdot 10^{-7}$	3,6	$8,9 \cdot 10^{-10}$
	6,5	4,9	$2,0 \cdot 10^{-10}$	3,6	$6,6 \cdot 10^{-6}$	4,2	$9,4 \cdot 10^{-10}$
	13,5	4,2	$4,5 \cdot 10^{-10}$	5,0	$3,6 \cdot 10^{-4}$	4,6	$2,1 \cdot 10^{-9}$
	30	4,8	$4,0 \cdot 10^{-6}$	6,4	$5,4 \cdot 10^{-2}$	5,6	$1,85 \cdot 10^{-5}$

On voit l'intérêt de l'étude des corps poreux par spectroscopie hertzienne et de façon plus générale, les données nouvelles fournies par ce type d'analyse.

Les courbes présentées planche VII suscitent quelques remarques. Une interprétation plus complète en est donnée chapitres 8 et 9.

7.5.1 Milieu 1

Pour les zéolithes 4A et 13 X, la permittivité ϵ'_I et la conductivité σ_I du réseau restent constantes avec une valeur faible en dehors de la saturation.

Le milieu 1 est, en effet, indépendant de la phase adsorbée puisqu'il ne comprend que les blocs élémentaires et les canaux.

Remarquons que la conductivité du 13 X est supérieure à celle du 4 A; les porteurs de charge passent plus facilement d'une cavité à l'autre lorsque le diamètre des canaux est plus grand.

Au voisinage de la saturation, les cavités sont remplies, les dernières molécules d'eau adsorbées restent dans les canaux modifiant notablement la conductivité du milieu 1.

7.5.2. Milieu 2

Les cavités d'adsorption constituent le milieu 2.

a) Produit 4 A

Permittivité ϵ'_2 et conductivité σ_2 sont grandes indiquant une eau relativement peu dissociée et une grande mobilité des porteurs de charge.

b) Produit 5 A

Les molécules d'eau sont ici beaucoup plus dissociées ce qui entraîne des permittivités plus faibles et une variation importante de la conductivité avec la concentration en eau.

c) Produit 13 X.
.....

Comme pour le 5 Å, les molécules d'eau sont en grande partie dissociées: d'où la variation de σ_2 . Par contre, ϵ_2' varie peu; les molécules, même à la saturation, n'occupent qu'un espace restreint du volume des cavités (dont le diamètre est double de celui des 4 et 5 Å) et modifient peu leur permittivité.

7.5.3 Milieu 3

Il est constitué de l'ensemble des milieux 1 et 2 précédents. Sa conductivité σ_3 est par conséquent, voisine de celle de σ_1 et sa permittivité $\epsilon_{\infty 3}'$ comprise entre les permittivités ϵ_1' et ϵ_2' .

8 - ETUDE DE LA VARIATION DES PARAMETRES DU DOMAINE II

Le domaine II traduit l'effet MAXWELL-WAGNER alvéolaire, mécanisme lié à la texture même de la zéolithe et aux molécules d'eau adsorbées. Son étude est par conséquent très importante, c'est pourquoi nous la présentons avant celle du domaine I .

Nous nous proposons d'expliquer, à partir du modèle envisagé et des résultats numériques obtenus (chapitre 7), les variations des paramètres du domaine en fonction de la concentration, de la température et du type de zéolithe étudié.

8.I Amplitude8.I.I Relation théorique

Elle est donnée à partir des expressions (2I2.6) et (23I.I)

$$\epsilon''_{2\max} = \frac{1 \cos \alpha_2 \pi/2}{2 \frac{1 + \sin \alpha_2 \pi/2}{9 Q \Delta_2 \epsilon'^2_4}} \frac{9 Q \Delta_2 \epsilon'^2_4}{[(2+Q)\epsilon'_4 + (I-Q)(\epsilon'_{\infty 3} + \Delta_2)] [(2+Q)\epsilon'_4 + (I-Q)\epsilon'_{\infty 3}]}$$

$$\text{avec } \Delta_2 = \frac{9P \epsilon'^2_1}{(I-P) [(2+P)\epsilon'_1 + (I-P)\epsilon'_2]} \quad (2II.9)$$

$$\epsilon'_{\infty 3} = \epsilon'_1 \frac{2(I-P)\epsilon'_1 + (I+2P)\epsilon'_2}{(2+P)\epsilon'_1 + (I-P)\epsilon'_2} \quad (2II.8)$$

8.I.2 Variation avec la température (cf. planche V)

Les facteurs de forme P et Q ne dépendent pas de la température. Les permittivités ϵ'_I (blocs élémentaires et canaux), ϵ'_2 (cavités d'adsorption), ϵ'_4 (huile de paraffine) et le paramètre de distribution α_2 ne varient pas ou peu dans la gamme de température envisagée.

ϵ''_{2max} reste donc indépendant de T.

8.I.3 Variation avec la concentration (cf. planche II)

P, Q et ϵ'_4 sont indépendants de la concentration en eau.

ϵ'_I est constant en dehors de la saturation; au voisinage de celle-ci, les cavités d'adsorption étant remplies, les molécules d'eau occupent les canaux et augmentent ϵ'_I ; cet effet est d'autant plus sensible que les canaux sont plus petits: pour le 4A, ϵ'_I passe de 3,8 à 6,2; pour le I3 X, il ne varie pas.

ϵ'_2 , permittivité des cavités d'adsorption croît en fonction du nombre de molécules adsorbées; sa variation reste relativement faible (2,2 à 8,2 pour le 5A et 4,9 à 16,3 pour le 4A) compte tenu de la permittivité de l'eau ($\epsilon'_{eau} = 81$). Elle entraîne néanmoins une augmentation de $\epsilon'_{\infty 3}$ (4,6 à 9,6 pour le 4A; 3,6 à 5,6 pour le I3 X). Par contre, Δ_2 est peu modifié. Q étant voisin de 0,8 pour nos échantillons, nous avons:

$$1 - Q \ll 2 + Q \quad (8I3.I)$$

le facteur:

$$\frac{9Q \Delta_2 \epsilon'^2_4}{\left[(2+Q)\epsilon'_4 + (1-Q)(\epsilon'_{\infty 3} + \Delta_2) \right] \left[(2+Q)\epsilon'_4 + (1-Q)\epsilon'_{\infty 3} \right]}$$

varie donc peu avec $\epsilon'_{\infty 3}$.

En première approximation, l'amplitude du domaine suit alors :

- les variations du paramètre de distribution α_2 en fonction de la concentration.

- les fluctuations du coefficient de remplissage Q de la cellule.

C'est ce qui explique la dispersion des points expérimentaux autour d'une valeur moyenne.

8.I.4 Variation avec le type de zéolithe (cf. planche II)

Le coefficient Q est le même pour les trois types de zéolithes étudiés; sa valeur varie autour de 0,8 suivant le tassement de l'échantillon dans la cellule.

Le facteur P vaut 0,45 pour les 4 et 5A, 0,55 pour le 13X.

Les permittivités ϵ'_I et ϵ'_2 varient d'une zéolithe à l'autre mais elles n'interviennent que dans des termes du deuxième ordre dans l'expression de l'amplitude.

ϵ''_{2max} a donc sensiblement la même valeur dans les trois cas.

8.I.5 Remarque : zéolithe 13 X étudiée sous atmosphère inerte

Pour la zéolithe 13 X étudiée sous atmosphère inerte, l'amplitude est égale à 0,9. Cette variation résulte de la diminution :

- des permittivités ϵ'_4 , ϵ'_2 et ϵ'_I , le gaz inerte ($\epsilon' = 1$) ayant remplacé l'huile de paraffine ($\epsilon'_4 = 2,13$) dans ces différents milieux.

- du coefficient Q , l'échantillon se tassant moins bien dans un gaz que dans l'huile.

Le calcul donne en effet :

$\epsilon'_2 = 1,7$ au lieu de 3,1

et $\epsilon'_I = 3,7$ au lieu de 4,3

8.2 Fréquence critique

8.2.1 Relation théorique

Elle est obtenue à partir des expressions (2II.6) et (232.2) :

$$F'_2 = \left[\frac{(2+Q) \varepsilon'_4 + (I-Q)(\varepsilon'_{\infty 3} + \Delta_2)}{(2+Q) \varepsilon'_4 + (I-Q) \varepsilon'_{\infty 3}} \right]^{\frac{I}{I-\alpha_2}} \frac{I-P}{\varepsilon'_2 (I-P) + (2+P) \varepsilon'_I} \frac{\sigma_2}{2\pi \varepsilon_0} \quad (82I.I)$$

avec σ_2 donné par la relation :

$$\sigma_2 = \sum_i q_i \nu_{2i} N_{2i} e^{-U_{2i}/kT} \quad (7II.I)$$

On peut écrire l'expression (82I.I) sous la forme :

$$F'_2 = A_2 \sigma_2 \quad (82I.2)$$

on admettant, en première approximation, A_2 constant vis à vis de σ_2 et, par conséquent, indépendant de la température, de la concentration et du type de zéolithe étudié.

8.2.2 Valeurs expérimentales des fréquences critiques des échantillons anhydres 4A - 5A - 13X (T = 25° C) (cf. planche II)

Les fréquences critiques des échantillons anhydres sont très différentes lorsqu'on passe d'une zéolithe à l'autre.

a) Produits 4 et 5A

À 25° C, pour les 4 et 5A, nous avons respectivement 10^6 Hz et $4 \cdot 10^{-3}$ Hz environ (cette dernière valeur étant obtenue par extrapolation) soit un rapport de fréquences et de conductivités de plus de 10^8 .

Deux raisons étroitement liées peuvent être à l'origine d'une variation aussi importante :

α) La dessiccation insuffisante d'un des échantillons par rapport à l'autre : ici le 4A. La dimension des canaux de cette zéolithe étant très voisine de celle des molécules d'eau à "arracher", sa déshydratation est difficile et reste toujours incomplète.

Différents résultats confirment cette hypothèse : le calcul de la permittivité

ϵ'_2 qui donne 4,5 pour le 4A contre 2,1 pour le 5A, les courbes de thermobalance montrent que la dessiccation du 4A s'obtient à des températures supérieures à 150° C, la rupture de pente du graphe $\log F'_2 = \varphi (1/T)$ au passage à 0° C (parag. 832 p.84), etc

Les molécules d'eau présentes dans les cavités d'adsorption peuvent alors :

- augmenter le nombre de porteurs de charge si l'on suppose une partie de l'eau dissociée

- hydrater les ions et abaisser leur énergie de formation.

β) La nature différente des ions participant à la conductivité σ_2 : Na^+ , H^+ ou OH^- pour le 4A supposé partiellement hydraté, Ca^{++} pour le 5A ; les premiers (valence 1) sont moins liés à la texture de la zéolithe et plus mobiles que les seconds (valence 2), d'où :

$$U_2^{4A} < U_2^{5A} \quad \mu_2^{4A} > \mu_2^{5A}$$

Expérimentalement, nous avons obtenu :

$$U_2^{4A} = 0,33 \text{ eV} \quad U_2^{5A} = 0,86 \text{ eV}$$

ce qui entraîne un rapport : $\frac{e^{-U_2^{4A}/kT}}{e^{-U_2^{5A}/kT}} \approx 6 \cdot 10^8$ qui explique l'ordre de grandeur du rapport de fréquences mesuré.

Pour éliminer l'eau résiduelle du 4A, nous avons préparé un échantillon desséché sous vide ($P < 5/100$ mm Hg) à température plus élevée (400°C au lieu de 150°C) ce qui nous a permis d'enlever quelques molécules d'eau supplémentaires.

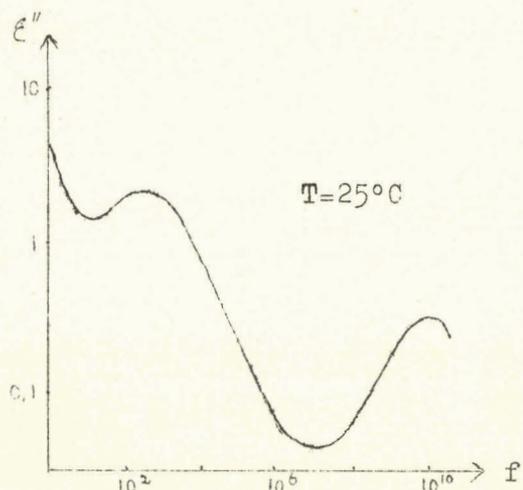


Fig. 822

Le spectre obtenu (fig. 822) aux H.F., est très différent de ceux tracés précédemment pour le même produit.

En supposant le coefficient P inchangé, le calcul des permittivités ϵ'_I et ϵ'_2 des milieux I et 2 donne :

$$\epsilon'_I (150^\circ\text{C}) = 3,6 \quad \epsilon'_2 (150^\circ\text{C}) = 4,9$$

$$\epsilon'_I (400^\circ\text{C}) = 5,6 \quad \epsilon'_2 (400^\circ\text{C}) = 3,6$$

La diminution de ϵ'_2 indique une dessiccation plus complète mais l'augmentation de ϵ'_I résulte très certainement d'une modification partielle de la structure.

Pour cette raison, nous n'avons pas cherché à exploiter les résultats obtenus avec ce produit et, dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas poursuivi plus loin les investigations.

b) Produits 4A et 13X

Entre le 4A et le 13X (avec huile de paraffine dans les cavités) produits contenant tous deux à priori un seul type de cations (les Na^+) le rapport des conductivités est de l'ordre de 10^4 .

Cette variation doit résulter :

- de la déshydratation incomplète du 4A comme nous venons de le préciser
- de la différence de texture des deux zéolithes; le diamètre des cavités du 13X est en effet double de celui du 4A, d'où une répartition différente des forces de liaison entre les ions et les atomes de la structure.

- de la présence d'huile de paraffine dans les cavités d'adsorption du I3 X ; la mobilité des Na^+ s'en trouve fortement diminuée; pour un échantillon anhydre, étudié sous atmosphère inerte, la fréquence est 100 fois plus élevée.

Les énergies d'activation des 4A et I3 X (sans huile) ont respectivement pour valeur : 0,33eV et 0,63eV ce qui donne :

$$\frac{\sigma_2^{4A}}{\sigma_2^{I3X}} \approx 10^5$$

Le rapport des fréquences étant de l'ordre de 10^2 et le nombre de porteurs de charge étant approximativement le même dans les deux zéolithes, leur mobilité est beaucoup plus grande dans le 4A que dans le I3 X. Ceci semble confirmer que les porteurs de charge dans le 4A, sont principalement des H^+ .

8.2.3 Variation de la fréquence critique et de l'énergie d'activation en fonction de la concentration (T = 25° C)

Nous essayons tout d'abord d'expliquer les allures très caractéristiques des courbes $\log F'_2 = g(\log n)$ et $U_2 = h(\log n)$ du produit 5A. Nous interprétons ensuite les graphes du I3 X et du 4A .

a) Produit 5A

- Pour l'échantillon anhydre ($n = 0$ m/u.s) la conductivité σ_2 (⊗) résulte uniquement des cations Ca^{++} et Na^+ présents dans les cavités; son expression s'écrit (parag. VII p. 65):

$$\sigma_2 = q_m \mu_m N_{2m} e^{-U_{2m}/kT} + q_c \mu_c N_{2c} e^{-U_{2c}/kT} \quad (823.I)$$

m et c indices relatifs respectivement aux Na^+ et Ca^{++} .

(⊗) Dans toute cette partie, puisqu'il n'est question que du produit 5A, nous supprimons l'indice 5A de façon à alléger les notations.

Ces ions sont fortement liés à la surface des cavités d'où une énergie d'activation de l'ordre de 0,86 eV. La fréquence critique du domaine se trouve alors bien en dessous de 1 Hz.

- les premières molécules d'eau adsorbées ($0 < n < 3$ m/u.s) sont soumises à des forces telles qu'elles sont totalement dissociées; la plupart des protons H^+ sont alors captés par les centres actifs qu'ils approchent de très

près en raison de leur petite dimension, d'où l'existence de liaisons fortes. Peu d'entre eux participent à la conductivité. F'_2 et U_2 restent alors inchangés (palier A des courbes ci-contre)

La permittivité ϵ'_2 de l'eau dans les cavités est faible: elle est égale à 2,1 .

- Les molécules adsorbées suivantes ($3 < n < 15$ m/u.s) sont moins liées à la surface des cavités et en partie seulement dissociées ;

ϵ'_2 passe de 2,1 à 5 .

Les H^+ participent de plus en plus nombreux à la conductivité dont l'expression s'écrit alors :

$$\sigma_2 = q_m \mu_{2m} N_{2m}^0 e^{-U_{2m}/kT} + q_c \mu_{2c} N_{2c}^0 e^{-U_{2c}/kT} + q_o \mu_{2o} N_{2o}^0 e^{-U_{2o}/kT} + q_h \mu_{2h} N_{2h}^0 e^{-U_{2h}/kT} \quad (823.2)$$

o et h indices relatifs respectivement aux ions OH^- et H^+ .

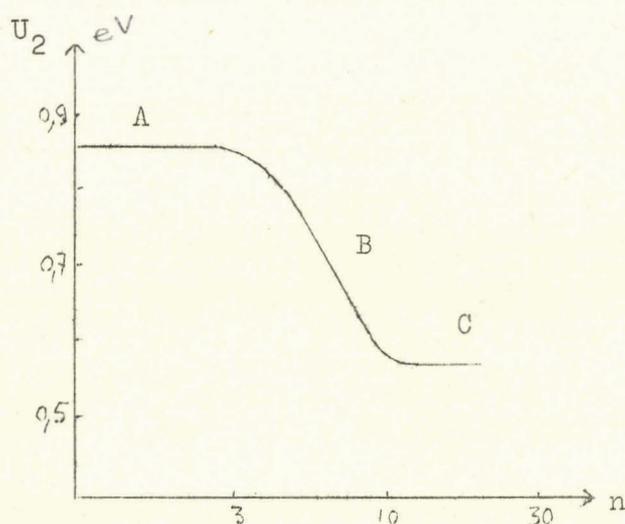
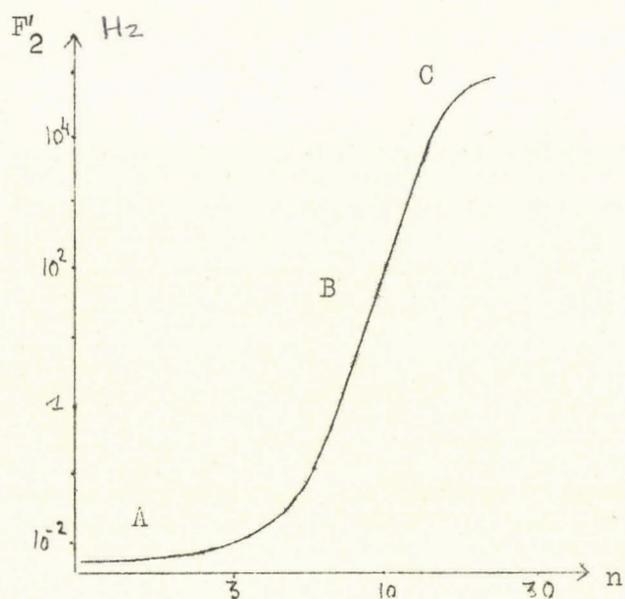


Fig. 823 a

Lorsque le nombre de protons H^+ est suffisant et puisque leur mobilité est beaucoup plus grande que celle des autres ions, les trois premiers termes de l'expression (823.2) deviennent négligeables devant le quatrième. Nous pouvons donc écrire :

$$\sigma_2 = q_h \nu_{2h} H_{2h} e^{-U_{2h}/kT} \quad (823.3)$$

La diminution de U_2 en fonction de la concentration résulte :

- de l'augmentation du nombre d'ions H^+ et OH^- qui entraîne une nouvelle répartition des forces de liaison à l'intérieur des cavités.
- du rôle "d'écran électrostatique" joué par les molécules d'eau non dissociées à l'égard des ions.

Cette variation de U_2 proportionnelle au logarithme du nombre de molécules d'eau adsorbées, entraîne une augmentation rapide de σ_2 et par conséquent du $\log. F'_2$ (partie C des courbes) (*)

- Au voisinage de la saturation ($n > 15$ m/u.s), lorsque les cavités sont remplies, les molécules adsorbées restent dans les canaux. U_2 et F'_2 ne varient donc plus (palier C des courbes $\log F'_2$ et U_2)

Par contre, la présence d'eau dans ces canaux diminue fortement la barrière de potentiel U_I que doivent franchir les porteurs de charge pour passer d'une cavité à l'autre (parag. 923 p. 91).

b) Produit I3 X

Les allures des courbes du I3X étudié sous atmosphère inerte ou dans l'huile de paraffine sont identiques à celles du 5A (cf. p. 52 et 53) On les interprète de la même manière en ne considérant qu'un seul type de cations (Na^+) dans l'échantillon anhydre.

Remarquons toutefois, que, pour les fortes concentrations en eau, les valeurs faibles de U_2 entraînent des conductivités importantes et des fréquences critiques élevées.

(*) Nous pensons exploiter ultérieurement les pentes de ces graphes liées au nombre de molécules d'eau adsorbées, à leur coefficient de dissociation et à la mobilité des ions (parag. 612 p. 49).

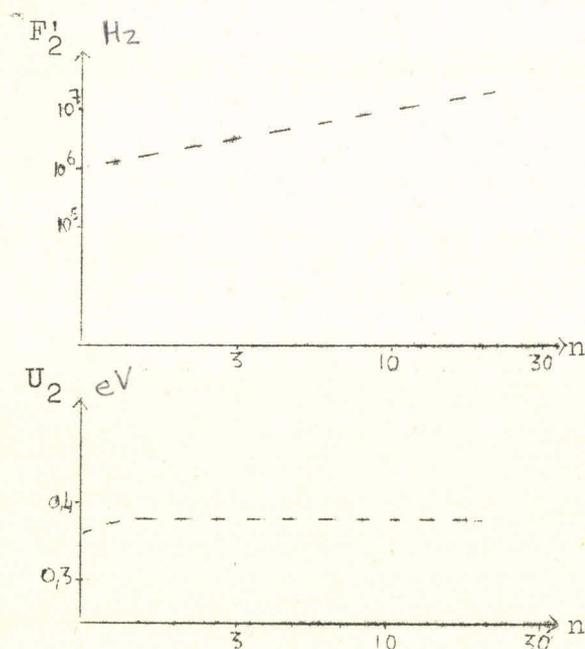
c) Produit 4 A.

Fig. 823 b

Les graphes du 4 A sont différents: ils ne présentent qu'un palier, le palier C des courbes du 5A. (Fig. 823 b). Les échantillons "déséchés" de ce produit renfermant toujours de l'eau résiduelle, on conçoit alors qu'on ne puisse pas observer le palier A.

L'absence de la partie B est moins évidente. On peut s'étonner, en particulier, de ne pas voir diminuer U_2 au fur et à mesure de l'hydratation des protons. En fait, les forces de liaison de ces derniers avec la surface des cavités sont fonction de la permittivité ϵ'_2 du milieu: plus ϵ'_2 est grand, plus les forces de liaison sont faibles (74).

Pour ce produit, ϵ'_2 a une valeur relativement importante et varie peu lorsque la concentration passe de 6,5 m/u.s à la saturation (23,5 m/u.s): 12,6 à 16.

U_2 reste alors constant et la courbe $\log F'_2$ se réduit sensiblement à un palier.

8.2.4 Remarque

Sur les échantillons peu hydratés du 5A, on observe un domaine II' d'amplitude faible ($\epsilon''_{\max} < 0,1$) à des fréquences supérieures à celles du domaine II. (Fig. 824).

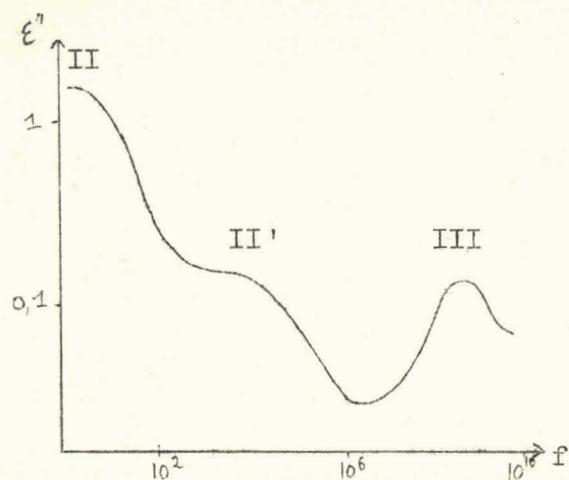


Fig. 824

Il pourrait résulter d'un défaut de fabrication de ce produit qui est obtenu à partir d'une zéolithe 4A en remplaçant 75% des cations Na^+ par des Ca^{++} (parag. 33 p. 27).

Quelques cristaux n'ayant subi qu'un échange d'ions trop partiel, auraient un comportement voisin de celui du produit 4A.

Pour des concentrations supérieures, le domaine II' est noyé dans le domaine II.

8.3 Energie d'activation

8.3.1 Variation avec la concentration

Cette étude est traitée ci-dessus (parag. 823 p. 80).

8.3.2 Variation avec la température pour différentes concentrations (cf. graphes p. 58)

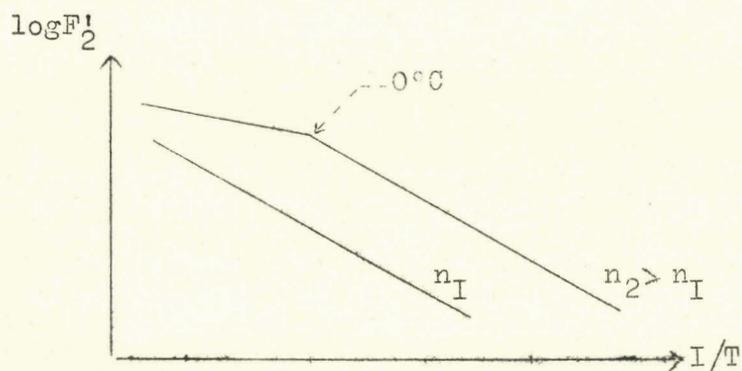


Fig. 832

Lorsqu'on fait varier la température entre -50°C et $+75^\circ \text{C}$, la courbe $\log F'_2 = \varphi(I/T)$ qui doit être une droite, présente une rupture de pente au passage à 0°C pour des concentrations supérieures à quelques molécules d'eau par unité de surface (fig. 832).

Pour de faibles concentrations, en effet, les molécules adsorbées sont presque totalement dissociées; il n'y a donc pas de changement de phase possible à 0° C : nous n'observons alors qu'une droite (courbe I3 X 6,5 m/u.s). Par contre, pour des concentrations croissantes, le nombre de molécules non dissociées augmente et l'on conçoit qu'elles puissent "geler" aux environs de 0° C ; dans ce cas, il y a une nouvelle répartition des diverses forces de liaison dans les cavités d'adsorption entraînant une augmentation de l'énergie de formation U_2 des ions. Sur la courbe $\log F_2' = \varphi(I/T)$, ceci se traduit par une rupture de pente (graphe I3 X, 30 m/u.s).

Zéolithe	Concentration	U_2'	U_2
		$T < 0^\circ \text{C}$	$T > 0^\circ \text{C}$
I3 X	6,5 m/u.s	0,79 eV	0,79 eV
	30 m/u.s	0,69 eV	0,18 eV
4A	0 m/u.s	0,67 eV	0,33 eV
	6,5 m/u.s	0,82 eV	0,38 eV
	17,5 m/u.s	0,84 eV	0,38 eV

Dans le cas du 4A théoriquement desséché ($n = 0$ m/u.s), nous observons déjà cette rupture de pente; elle met en évidence la déshydratation tout à fait incomplète de l'échantillon.

Zéolithe 4A		
Concentration	ϵ_2'	U_2'
0 m/u.s	4,9	0,67 eV
6,5 m/u.s	12,6	0,82 eV
17,5 m/u.s	14,9	0,84 eV

Ce changement de phase est d'autant plus marqué que la permittivité ϵ_2' est grande comme le montre le tableau ci-contre .

8.4. Paramètre de distribution (cf. planche II)

La distribution d'un tel mécanisme provient de la distribution des conductivités σ_2 d'une cavité à l'autre.

Parmi les nombreuses causes possibles, signalons :

a) la variété de la forme et de la dimension des cavités d'adsorption. Elle intervient peu dans le cas des zéolithes synthétiques dont la structure parfaitement définie est uniforme (parag. 36 p. 29).

b) la répartition différente des molécules d'eau dans ces cavités. En effet, en fonction du temps, le nombre de molécules présentes dans une cavité fluctue constamment autour d'une valeur moyenne.

8.4.I Variation avec la concentration

- Pour de très faibles concentrations ($n < 3m/u.s$), les molécules d'eau adsorbées sont totalement dissociées et les ions fortement liés à la texture; leur présence ne modifie guère la conductivité (parag. 823 p. 80). et la distribution reste faible.

- Pour des concentrations croissantes ($n > 3m/u.s$), σ_2 augmente notablement avec n ; sa variation d'une cavité à l'autre sera d'autant plus importante que la fluctuation relative de n sera plus grande. La distribution passe alors par un maximum puis décroît lorsque n augmente.

Cette interprétation valable pour les graphes du 5A et du 13X l'est encore pour celui du 4A dont la déshydratation reste toujours incomplète.

Remarque

On n'observe pas de telles variations de α_2 avec les aluminos ou les gels de silice (30,88) ; pour ces produits, elles sont masquées par la distribution importante due aux formes variées et aux dimensions différentes des cavités d'adsorption.

8.4.2 Variation avec la température

Dans la gamme de température utilisée, la distribution de la conductivité σ_2 reste constante et ceci quels que soient la concentration envisagée ou le produit étudié.

9 - ETUDE DE LA VARIATION DES PARAMETRES DU DOMAINE I

De la même manière que pour le mécanisme II, nous tentons d'expliquer ici les variations des paramètres du domaine I en fonction de la concentration, de la température et du type de zéolithe étudié.

9.I Amplitude9.I.I Relation théorique

L'amplitude est obtenue à partir des expressions (2I2. 7) et (23I.I)

$$\xi_{I \max}'' = \frac{I}{2} \frac{\cos \alpha_I \pi/2}{I + \sin \alpha_I \pi/2} \frac{9Q \varepsilon'_4{}^2}{(I-Q) \left[(2+Q) \varepsilon'_4 + (I+Q)(\varepsilon'_{\infty 3} + \Delta_2) \right]} \quad (9II.I)$$

$$\text{avec } \Delta_2 = \frac{9P \varepsilon'_I{}^2}{(I-P) \left[(2+P) \varepsilon'_I + (I-P) \varepsilon'_2 \right]} \quad (2II.9)$$

$$\varepsilon'_{\infty 3} = \varepsilon'_I \frac{2(I-P) \varepsilon'_I + (I+2P) \varepsilon'_2}{(2+P) \varepsilon'_I + (I-P) \varepsilon'_2} \quad (2II.8)$$

9.I.2 Variation avec la température (cf. planche V)

P et Q sont indépendants de la température.

Les permittivités ϵ'_1 , ϵ'_2 , ϵ'_4 et le paramètre de distribution α_I ne varient pas ou peu dans la gamme de température utilisée. $\epsilon''_{I_{max}}$ reste donc constant en fonction de T.

9.I.3 Variation avec la concentration (cf. planche I)

P, Q, ϵ'_4 et ϵ'_I sont indépendants de la concentration; toutefois, au voisinage de la saturation, la permittivité ϵ'_I du 4A passe de 4,5 à 6,2 montrant ainsi la présence d'eau dans les canaux lorsque les cavités sont remplies.

ϵ'_2 croît avec n ; sa variation modifie peu Δ_2 mais augmente $\epsilon'_{\infty 3}$ (parag. 8I3 p. 75). Puisque, pour ces échantillons :

$$I - Q \ll 2 + Q \quad (8I3.I)$$

le facteur :

$$M = \frac{9Q \epsilon'^2_4}{(I-Q) \left[(2+Q) \epsilon'_4 + (I-Q)(\epsilon'_{\infty 3} + \Delta_2) \right]}$$

varie peu avec $\epsilon'_{\infty 3}$.

En première approximation, on peut admettre que, comme dans le cas du domaine II, l'amplitude ne varie qu'en fonction de α_I et des variations fortuites du coefficient de remplissage Q.

Les paramètres de distribution des trois zéolithes étant ici constants avec la concentration, les amplitudes suivent uniquement les fluctuations de Q.

9.1.4 Variation avec le type de zéolithe (cf. planche I)

D'une zéolithe à l'autre:

P varie peu : de 0,45 pour les 4 et 5A à 0,55 pour le 13X

Q garde une valeur voisine de 0,8

ϵ'_1 et ϵ'_2 sont différents mais n'interviennent qu'en deuxième approximation dans l'expression de l'amplitude.

En fonction de la zéolithe étudiée, le facteur M reste constant et les amplitudes, en première approximation, ne dépendent alors uniquement que de α_I . Comme le 5A possède un paramètre de distribution ($\alpha_I = 0,38$) beaucoup plus faible que les deux autres zéolithes ($\alpha_I > 0,54$), son amplitude est plus grande : 7 contre 4,5 pour les 4A et 13X.

9.2 Fréquence critique - Energie d'activation

9.2.1 Relation théorique de la fréquence critique

Elle est donnée par l'expression (2I2.3)

$$F_I = \frac{I}{2\pi} \frac{\sigma_3}{\epsilon_0} \frac{I}{\epsilon'_{\infty 3} + \Delta_2 + \frac{2+Q}{I-Q} \epsilon'_4} \quad (92I.1)$$

avec :

$$\Delta_2 = \frac{9P \epsilon_I^2}{(I-P) \left[(2+P) \epsilon'_1 + (I-P) \epsilon'_2 \right]} \quad (2II.9)$$

$$\epsilon'_{\infty 3} = \epsilon'_I \frac{2(I-P)\epsilon'_I + (I+2P)\epsilon'_2}{(2+P)\epsilon'_I + (I-P)\epsilon'_2} \quad (2II.8)$$

$$\sigma_3 = \sigma_I \frac{I+2P}{I-P} \quad (2II.7)$$

$$\sigma_I = \sum_i q_i \mu_{ii} N_{ii} \circ e^{-U_{ii}/kT} \quad (2II.5)$$

i : indice relatif aux différents porteurs de charge pouvant se déplacer dans tout le grain.

En posant :

$$A_I = \frac{I}{2\pi\epsilon_0} \frac{I}{\epsilon'_{\infty 3} + \Delta_2 + \frac{2+Q}{I-Q}\epsilon'_4} \frac{I+2P}{I-P} \quad (92I.1)$$

Δ_2 , constante en première approximation vis à vis de σ_I ,

La relation (92I.1) s'écrit :

$$F_I = A_I \sigma_I \quad (92I.3)$$

9.2.2 Variation de la fréquence critique et de l'énergie d'activation en fonction de la concentration (cf. planche I)

Pour les trois types de zéolithes, la fréquence reste constante en fonction de la concentration en eau puis croît brusquement au voisinage de la saturation d'autant plus rapidement que l'on passe du 13X au 4A.

Pour des concentrations inférieures à la saturation, toutes les molécules adsorbées viennent se loger dans les cavités (milieu 2) ce qui laisse inchangé le milieu I (canaux et blocs élémentaires): d'où les valeurs constantes de ϵ'_I , σ_I et U_I .

À la saturation, les cavités sont remplies et les dernières molécules adsorbées occupent alors les canaux augmentant ainsi ϵ'_I (qui passe de 4,5 à 6,2 pour le 4A) et σ_3 lié à σ_I par la relation :

$$\sigma_3 = \sigma_I \frac{I + 2P}{I - P} \quad (2II.7)$$

Ces molécules modifient non seulement la mobilité des ions dans les canaux mais facilitent aussi leur passage d'une cavité à l'autre: d'où la diminution de U_I et la brusque variation de F_I .

Pour le 4A, U_I passe de 1 eV pour 17m/u.s à 0,70 eV pour 23m/u.s (saturation) nous avons alors :

$$\frac{e^{-U_I^{4A} (23,5 \text{ m/u.s})/kT}}{e^{-U_I^{4A} (17,5 \text{ m/u.s})/kT}} = 10^5$$

Cette valeur correspond à peu près à celle du rapport de fréquences mesuré $\simeq 10^6$.

Remarque

Pour le produit I3 X saturé, les molécules d'eau remplacent l'huile de paraffine dans les canaux. À notre avis, elles ne sont pas ou peu associées : la permittivité ϵ'_I reste alors voisine de 5. L'augmentation de U_I correspondant à une grande variation de F_I est plus inattendue. On peut admettre toutefois, qu'au voisinage de la saturation, la conductivité σ_I est liée à d'autres porteurs de charge de mobilité plus grande. Une étude complémentaire de cet échantillon est encore nécessaire pour vérifier cette hypothèse.

9.3 Paramètre de distribution (cf. planches I et V)

La variété de la forme et de la dimension des grains constituant l'échantillon hétérogène est à l'origine de la distribution du mécanisme. Bien d'autres causes peuvent exister mais leur influence reste négligeable

On comprend alors pourquoi le paramètre de distribution α_I garde toujours une valeur importante ($\alpha_I > 0,40$), indépendante de la concentration en eau ou de la température.

10 - INTERPRÉTATION DES MÉCANISMES LIÉS AUX MOLECULES POLAIRES ADSORBÉES

L'analyse des résultats expérimentaux de ces mécanismes reste difficile: pour nos produits, le domaine III est très souvent noyé dans le domaine II et le domaine IV a sa fréquence située au-delà de 10 GHz à 25° C.

10.1 Hypothèses de travail

10.1.1. Edifices labiles dans les zéolithes

Les cavités d'adsorption des zéolithes hydratées renferment :

- des cations nécessaires à la neutralité électrique de la maille : Na^+ et Ca^{++}
- des ions résultant de la dissociation des molécules d'eau adsorbées : H^+ et OH^-
- des molécules d'eau non dissociées plus ou moins liées à la surface de la texture.

Chaque particule est alors soumise à différentes forces de liaison résultant de l'action des autres particules et des atomes du réseau. Les "édifices" ainsi formés sont labiles, c'est à dire qu'à tout instant, des liaisons se rompent tandis que d'autres se reforment. On conçoit alors que des mécanismes de relaxation puissent être gouvernés par la durée de vie de ces liaisons ou liés à l'orientation plus ou moins gênée des molécules polaires dans le champ E.M. appliqué.

10.1.2 Retour à l'étude théorique

Ces différents mécanismes, obéissant à des équations du type Debye, sont "vus" à travers l'huile de paraffine. La permittivité apparente d'un tel matériau diélectrique (parag. 223 p. 21) est alors donnée par des équations analogues à celles établies parag. 212 p. 18.

En première approximation, on montre que les perturbations apportées par la présence de l'huile, aux amplitudes, aux fréquences critiques et aux paramètres de distribution sont du deuxième ordre (89).

10.2 Caractéristiques essentielles des domaines III et IV (cf. planches III et IV)

Ces domaines ont :

- une amplitude croissante avec le nombre de dipôles existants mais variant peu avec la température .
- une fréquence critique indépendante de la concentration aux erreurs d'expérience près.
- une énergie d'activation faible : $U < 0,40$ eV

Nous attribuons ces mécanismes soit à l'orientation plus ou moins gênée des molécules d'eau adsorbées , soit à des durées de vie "d'édifices" existants du fait de la présence de ces molécules.

10.3 Essai d'interprétation du domaine III

10.3.1 Etude du domaine à basse température

Une étude systématique de ce domaine à température largement variable (-100°C à $+75^{\circ}\text{C}$) a été effectuée au laboratoire sur les gels de silice (69). Elle montre qu'il peut être considéré comme dû à la somme de deux mécanismes d'énergies d'activation différentes. En effet, aux basses températures, la décomposition en deux domaines est bien visible. Le premier a une amplitude constante en fonction de la concentration et une énergie d'activation faible : $\epsilon''_{3\text{max}} = 0,1$ et $U_3 = 0,15$ eV (domaine III a).

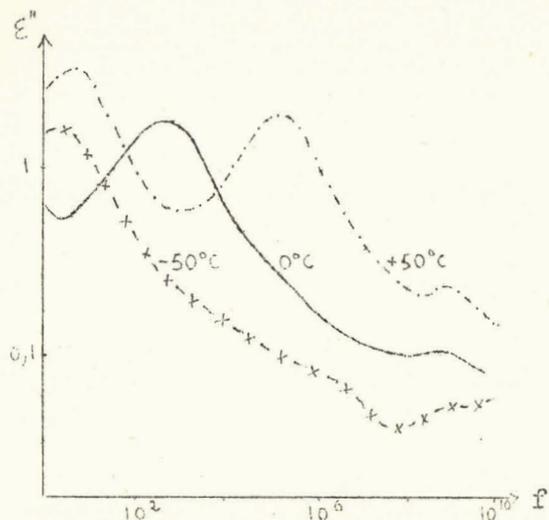


Fig. 103I

L'amplitude du second est proportionnelle au nombre de molécules d'eau adsorbées et son énergie d'activation est voisine de 0,40 eV (domaine III b).

Quelques essais réalisés sur des alumines (88) ou des zéolithes (I3X 6,5m/u.s et 30 m/u.s) montrent l'existence de mécanismes de même nature.

Nous présentons ici l'allure des graphes obtenus avec le I3X (6,5m/u.s). Les spectres complets sont donnés en annexe p. 121 et 122.

10.3.2 Interprétation du domaine observé (cf. planche III)

- Pour un échantillon anhydre, seul existe le domaine III a dont l'amplitude, l'énergie d'activation et le paramètre de distribution sont faibles. Nous pensons qu'il s'agit d'un mécanisme dû aux molécules d'eau très fortement liées à la texture (annexe parag. I.I p. 103) (*)

- A 25°C, pour des concentrations croissantes, la fréquence critique ne varie pas aux erreurs d'expérience près mais l'amplitude augmente linéairement (parag. 102 p. 95) Le domaine est donc bien lié aux molécules polaires adsorbées (**), Il est alors la superposition des mécanismes IIIa et III b. Ce dernier est attribué à la durée de vie des "édifices" molécules d'eau-réseau". Son influence croît avec la concentration: d'où les variations observées de ϵ''_{3max} , μ_3 et α_3 .

(*) Certains auteurs désignent cette eau par eau de "constitution" par opposition à l'eau "d'adsorption"

(**) eau "d'adsorption"

10.4 Essai d'interprétation du domaine IV.

A 25°C, la fréquence critique de ce domaine se situe aux environs de 14 GHz pour le 4A et au-delà de 30 GHz pour les 5A et 13 X. Le calcul de la permittivité ϵ'_2 de l'eau adsorbée dans les cavités donne pour des échantillons saturés :

16,3 pour le 4A
8,2 pour le 5A
6,4 pour le 13 X.

Les molécules sont donc en partie dissociées, beaucoup plus dans le 5A et le 13X que dans le 4A.

Pour cette dernière zéolithe, le domaine IV observé serait, à notre avis, le domaine de relaxation de l'eau fortement gônée dans les cavités. On sait en effet que l'eau liquide a un domaine de relaxation situé à 24GHz à température ambiante. L'eau dissociée à l'état liquide doit relaxer à des fréquences plus élevées : c'est le cas pour les 5A et 13 X (60). L'énergie de la liaison H dans le 4 A est de l'ordre de 0,15 eV ou 3,5 k cal/mole.

Dans un avenir proche, nous comptons préciser ce mécanisme

- en effectuant de nombreuses mesures dans cette bande de fréquence ; de nouvelles techniques sont actuellement mises au point au laboratoire (87)
- en faisant adsorber aux zéolithes, des molécules qui ne peuvent s'associer entre elles par liaison H : le tétrachlorure de carbone par exemple.

CONCLUSION

Le tracé des spectres des zéolithes à large bande de fréquence montre l'existence de quatre domaines d'absorption anormale d'énergie (polarisation complexe).

L'étude d'échantillons, à différentes concentrations en eau et à plusieurs températures, a permis de classer ces domaines en deux groupes bien distincts :

- l'un lié aux divers types de conductivités rencontrés au sein des échantillons (domaines I et II).
- l'autre, lié aux molécules polaires adsorbées et aux "édifices labiles" existants du fait de la présence de ces molécules (domaines III et IV).

Pour les mécanismes du premier groupe, nous montrons qu'en développant la théorie de WAGNER et en l'appliquant à un modèle bien choisi, il est possible de calculer la permittivité et la conductivité des différents milieux constituant la texture des zéolithes. A notre connaissance, c'est la première fois que l'on obtient ces deux grandeurs vraies à partir des résultats expérimentaux.

Pour des échantillons anhydres, la conductivité σ_2 des alvéoles est très différente d'une zéolithe à l'autre : elle est égale à 10^{-3} $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ pour le 4 A et ne vaut que 10^{-12} $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ pour le 5A. Pour ces deux produits, dont les cavités ont même dimension, cette grande variation ne peut s'expliquer que par la participation d'ions différents à la conductivité. Le 4A possède, en effet, des cations Na^+ et très certainement des protons H^+ résultant de la dissociation des molécules d'eau résiduelles; ces porteurs de charge ont une énergie de formation beaucoup plus faible que celle des Ca^{++} rencontrés dans le 5A

($U_{4A} = 0,38\text{eV}$ et $U_{5A} = 0,86\text{eV}$) s'ajoutant à une mobilité beaucoup plus grande. Pour le 13X noyé dans l'huile, σ_2 est de l'ordre de 10^{-7} $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, les cations Na^+ dans cette zéolithe sont plus fortement liés à la texture et moins mobiles que les ions Na^+ et H^+ dans le 4 A ($U_{13X} = 0,70\text{eV}$).

La conductivité σ_2 augmente fortement avec le nombre de molécules d'eau adsorbées pour les produits 5A et 13X; à la saturation, elle vaut respectivement 10^{-4} $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et 10^{-2} $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. En effet, pour des concentrations croissantes, les pro-

tons H^+ participent de plus en plus nombreux à la conductivité et les molécules d'eau hydratent de plus en plus les ions ce qui abaisse leur énergie de formation : $U_{5A} = 0,57eV$ et $U_{I3X} = 0,18eV$. Pour le 4A, à partir de $6m/us$, la permittivité ϵ'_2 varie relativement peu (de 12 à 16), l'énergie de formation des protons H^+ reste, par conséquent, constante et la variation de σ_2 est faible ($5 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega/m - 5 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega/m$).

La conductivité σ_I de la texture (blocs élémentaires et canaux) est inférieure à $10^{-10} \text{ } \Omega/m$ en dehors de la saturation. Sa valeur est plus grande pour le I3X ($\sigma_I = 10^{-10} \text{ } \Omega/m$) que pour le 4A ($\sigma_I = 10^{-11} \text{ } \Omega/m$) dont le diamètre des canaux est beaucoup plus petit : 4Å au lieu de $7,5\text{Å}$ pour le I3X. Au voisinage de la saturation, les cavités d'adsorption étant remplies, les dernières molécules d'eau adsorbées restent dans les canaux et facilitent ainsi le passage des ions d'une cavité à l'autre. σ_I croît alors très rapidement jusqu'à $10^{-5} \text{ } \Omega/m$. La permittivité ϵ'_I ne varie pratiquement pas, le volume des canaux étant petit vis-à-vis de celui des blocs élémentaires.

A l'échelle des grains (ensemble des milieux I et 2), les conductivités σ_3 sont voisines de celles de σ_I et les valeurs de ϵ'_3 sont comprises entre celles de ϵ'_I et ϵ'_2 .

Le second groupe de mécanismes donne des indications sur la nature des molécules d'eau adsorbées et sur leur mode de liaison avec la surface des alvéoles. Le domaine III a mis en évidence l'existence de deux sortes d'eau dans les zéolithes : l'eau de constitution très fortement liée à la texture et l'eau d'adsorption dont une partie seulement est dissociée. Des diagrammes thermogravimétriques ont confirmé ces conclusions. Dans le 4A, l'observation du domaine de l'eau (domaine IV) à des fréquences moins élevées que celles du 5A et du I3X, semble indiquer une dissociation moins importante de l'eau adsorbée par cette zéolithe. On explique de la même manière le changement de phase observé sur l'échantillon 4A anhydre lors de l'étude du domaine II en fonction de la température.



Rappelons que sur les alumines et les gels de silice étudiés dans ce même laboratoire, nous avons trouvé des mécanismes analogues.

Ces résultats ont pu être obtenus grâce à la mise au point préalable d'un ensemble d'appareils (ponts, résonateurs, lignes résonnantes, lignes coaxiales, guides d'onde) et de méthodes permettant un tracé rapide des spectres hertziens (depuis 1 Hz jusqu'à 12 GHz) à différentes températures (de - 100°C à + 75°C).

La bande 1 Hz - 6 GHz est couverte en utilisant un échantillon unique placé dans une cellule unique. Aux fréquences supérieures à 6 GHz, les mesures sont effectuées avec des cellules différentes, la précision expérimentale est, par conséquent, moins bonne.

En dehors de l'extension de la gamme de fréquence aux H.F. et de l'amélioration toujours possible des techniques de mesure, ce travail permet d'envisager :

- des mesures complémentaires sur les zéolithes, destinées à préciser les mécanismes H.F.
- de nouvelles études systématiques sur les structures susceptibles de donner des effets de polarisation.

Plus généralement, nous pensons que cette méthode d'analyse peut contribuer efficacement à l'étude de bien des phénomènes relevant de la physico-chimie ou de la biochimie.

A N N E X E

I - ETUDE DES ZEOLITHES PAR THERMOGRAVIMETRIE ET PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

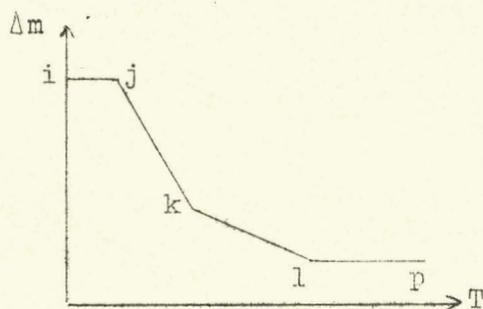
I.I Etude thermogravimétrique des zéolithes

La thermogravimétrie permet l'étude du phénomène d'adsorption ou de désorption d'un échantillon poreux en suivant sa variation de poids au moyen d'une balance de MAC BAIN. En particulier, la déshydratation en fonction de la température peut donner des renseignements intéressants sur les différentes liaisons des molécules d'eau à la surface du solide. Pour cette raison, nous avons demandé au Laboratoire de Monsieur le Professeur HEUBEL de réaliser quelques diagrammes thermogravimétriques des zéolithes étudiées (⊗).

Les diagrammes enregistrés sont rassemblés p. 104 figures a, b, c et d. Ils donnent, en fonction de la température ou du temps (la température croît linéairement de 150°C par heure), la variation de masse Δm de 1mg de zéolithe en cours de déshydratation sous atmosphère inerte. Les courbes 1 correspondent à des produits légèrement hydratés (moins de 3 molécules par unité de surface) les courbes 2 à des échantillons saturés (plus de 20 m/u.s.). Pour les trois zéolithes, on a groupé ces dernières courbes sur un même graphique : d.

Ces résultats suscitent quelques remarques :

- a) le tracé des courbes présente toujours quatre parties caractéristiques :



- un palier ij
- un segment de droite à pente raide jk
- un segment de droite à pente faible kl
- un nouveau palier lp.

(⊗) Nous en remercions vivement Monsieur le Professeur HEUBEL et Monsieur VANDORPE.

Les segments de droite jk et kl montrent, à notre avis, l'existence de deux types différents de liaisons des molécules d'eau : jk correspond à l'élimination de molécules faiblement liées (eau I), kl à des molécules plus fortement liées (eau 2) (≠)

b) Lorsqu'on chauffe l'une quelconque des zéolithes à 250°C sous la pression normale, l'eau I est totalement éliminée. C'est ce qui est réalisé au cours de la déshydratation des échantillons à 150° C sous vide. Il faut augmenter nettement la température pour arracher l'eau 2 dont la proportion est plus grande dans le 4A que dans les 5A et 13X (pente kl plus forte pour le premier que pour les derniers). On risque alors, de détruire la structure.

c) Partant d'une même quantité (1mg) de produit 4A, 5A et 13X saturés (ils ont passé plusieurs jours dans une même enceinte humide), celui qui fournit le plus d'eau au cours de sa déshydratation entre 15° et 800° C est le 13 X puis le 4A et enfin le 5A. Ce classement est en parfait accord avec les différentes concentrations en eau obtenues lors de la préparation des échantillons saturés :

30 m/u.s	pour le 13 X
23,5 m/u.s	pour le 4A
21 m/u.s	pour le 5A

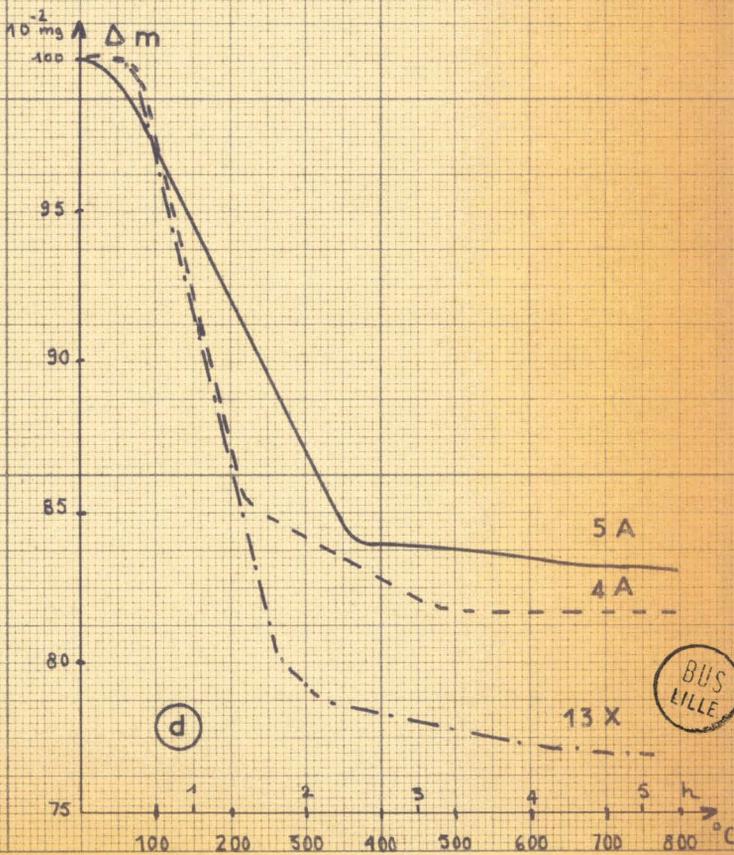
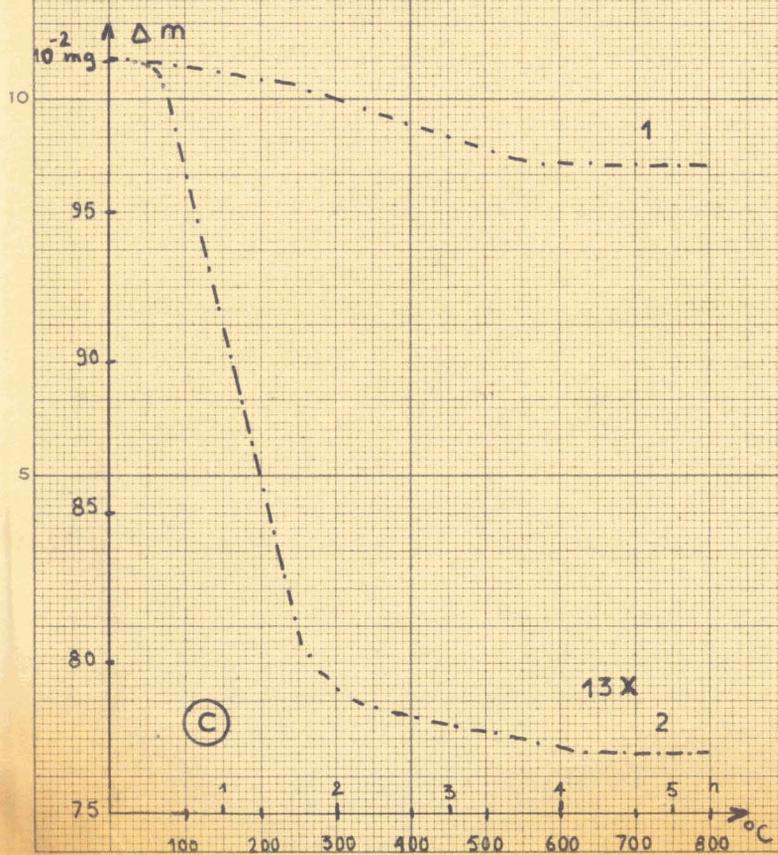
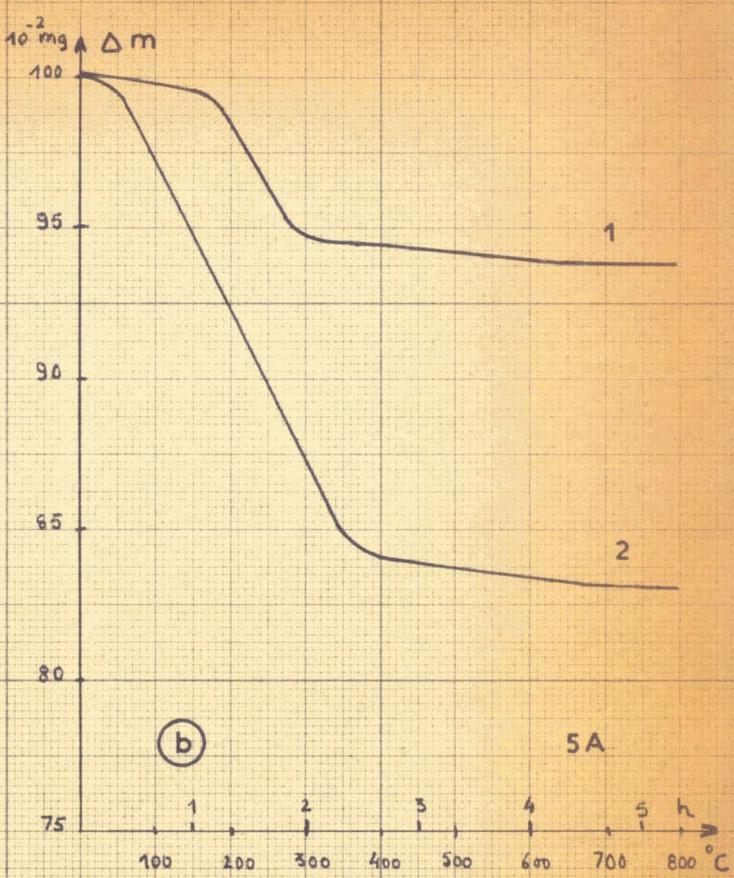
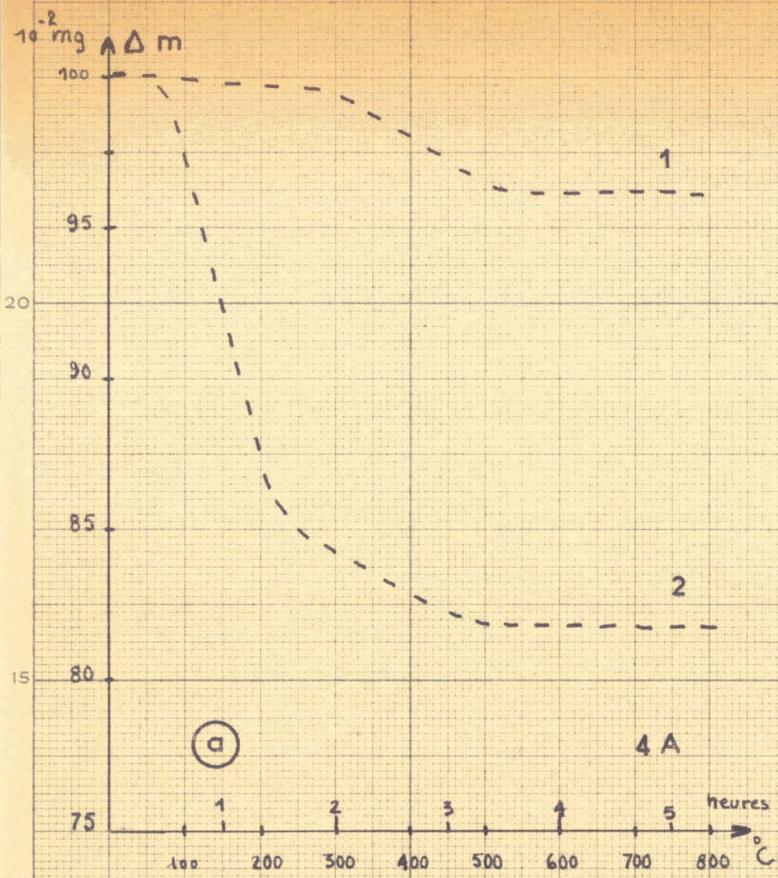
I.2 Etude des zéolithes par analyse thermique différentielle

Cette méthode n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail. Signalons, néanmoins, qu'elle a donné d'intéressants résultats dans l'étude de zéolithes naturelles (10,11,17,18,26,42).

Elle consiste à mesurer, au moyen de thermocouples, les très faibles variations de température accompagnant l'adsorption ou la désorption d'un corps poreux. Elle nécessite alors un appareillage très précis.

- - - - -

(≠) eau 2: eau de "constitution"; eau I: eau "d'adsorption".



II - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les zéolithes sont fournies sous forme de granulés (Imm x 4 mm) auxquels nous faisons subir différents traitements.

II.1 Broyage - Tamisage.

Nous commençons par broyer ces granulés de manière à faciliter le remplissage des cellules de mesure et à éviter, aux H.F., des erreurs systématiques dues à leurs dimensions trop importantes. On tamise alors les grains obtenus. Seuls sont conservés ceux dont les dimensions sont comprises entre 0,5 et 1 mm (Tamiseuse : "GRANULOTEST TAMISOR").

II.2 Dessiccation sous vide

120 grammes environ de ces grains sont ensuite introduits dans un tube cylindrique PYREX que l'on place dans un four à régulateur thermostatique (CHEVINARD - JOURMIER). Ce tube est relié à une pompe à vide primaire (BEAUDOUIN).

Commence alors une dessiccation sous vide ($P \approx 5/100$ mm Hg , $T = 150^\circ$ C) qui dure environ 14 heures. Des pesées effectuées en cours d'opération permettent d'en suivre l'évolution. On obtient ainsi un produit "desséché".

II.3 Hydratation des échantillons.

Arrivé à ce stade, deux solutions sont possibles:

- ou bien l'on garde le produit obtenu sous forme "desséché"

- ou bien on lui fait adsorber une quantité donnée de vapeur d'eau. Pour une hydratation partielle, il suffit de laisser l'échantillon à l'air libre. (parag. 44 p. 34); pour une hydratation plus complète, on le place dans une atmosphère saturée d'eau.

II.4 Conservation des échantillons dans un milieu inerte

Pour arrêter l'hydratation du produit, on peut le placer :

- soit dans une cellule de mesure étanche
- soit dans une atmosphère inerte.

Pour conserver facilement les échantillons et pour pouvoir reprendre leur étude ultérieurement, nous avons adopté la deuxième solution et choisi l'huile de paraffine comme milieu inerte. Cette huile a des propriétés intéressantes :

. Elle ne présente pas de pertes appréciables. Sa permittivité, en effet, est égale à 2,13 à 25° C.

. Elle est assez fluide et ne donne donc pas d'émulsion avec les grains mais au contraire, rend leur tassement plus homogène.

. Elle n'est pas adsorbée par les zéolithes 4A et 5A; toutefois, ses molécules à très longue chaîne pénètrent dans les alvéoles du 13 X et viennent modifier leur permittivité et leur conductivité.

. Elle ne contient pratiquement pas de molécules d'eau qui pourraient hydrater les échantillons; des mesures faites par la méthode de KARL FISHER n'ont donné que 5 particules d'eau par million.

Les échantillons après dessiccation et hydratation contrôlée, sont noyés dans l'huile de paraffine et conservés dans des récipients.

Des mesures effectuées à 6 mois ou 1 an d'intervalle ont donné les mêmes résultats aux erreurs d'expérience près. En aucun cas, nous n'avons observé de déplacement de la fréquence critique en fonction du temps.

II.5 Définition de la concentration.

Les trois zéolithes étudiées ont leurs cavités d'adsorption bâties à partir de blocs élémentaires identiques (parag. 34 p.27). Aussi, pour comparer leur hydratation liée à l'aire de ces cavités, nous avons pris comme unité de surface celle d'un bloc élémentaire. L'aire des cavités des 4 et 5A est alors égale à celle de l'unité de surface tandis qu'elle est quatre fois plus grande pour le 13 X (parag. 35 p. 29).

Nous définissons la concentration "n" comme étant le nombre de molécules d'eau adsorbées par unité de surface (c'est-à-dire par bloc élémentaire).

Si nous appelons :

m : la masse d'eau adsorbée

M : la masse de l'échantillon anhydre, déduction faite de la masse du ciment inerte liant les cristaux.

w : La masse volumique de l'eau

W : la masse volumique de la zéolithe anhydre

y : le nombre de molécules d'eau (sous forme liquide) par unité de volume.

Y : le nombre de blocs élémentaires par unité de volume.

la concentration "n" est donnée par la relation :

$$n = \frac{Y}{w} \frac{W}{Y} \frac{m}{M} \quad (\text{II.I})$$

III - CELLULES DE MESURE - MISE EN TEMPERATURE DES ECHANTILLONS

III.1 Cellules de mesure

Les variations du coefficient de remplissage de la cellule de mesure se manifeste sur l'amplitude de la permittivité complexe mesurée. On comprend alors l'intérêt de n'utiliser qu'un nombre très restreint de cellules. Actuellement deux suffisent pour couvrir le spectre de 1Hz à 12 GHz :

- l'une coaxiale pour la bande 1Hz - 6GHz
- l'autre guide d'onde pour la bande 8GHz - 12 GHz

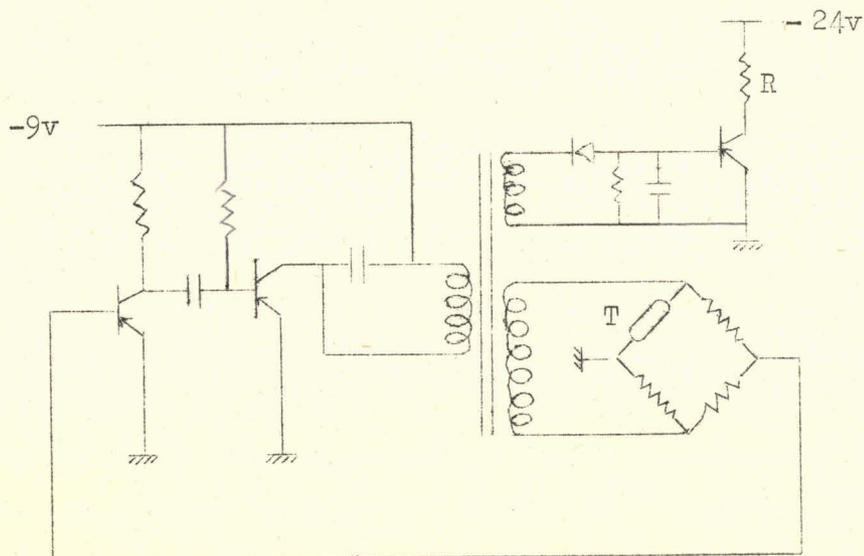
Pages 110 et 111, nous donnons le schéma de ces cellules. Signalons qu'elles sont en laiton et qu'elles ont été réalisées dans ce laboratoire.

III.2 Mise en température des échantillons

Les températures de mesure s'échelonnent de -100°C à $+75^{\circ}\text{C}$ avec pour températures standards : -100°C , -75°C , -50°C , -25°C , 0°C , 25°C , 50°C et 75°C .

Plusieurs dispositifs sont nécessaires pour couvrir une telle gamme :

- entre 25°C et 75°C on dispose :
 - . soit d'une circulation d'eau (COLORA)
 - . soit d'un dispositif à résistance chauffante maintenant la température de la cellule constante; un schéma de principe est donné page suivante.
- pour 0°C , on utilise une batterie à effet PELTIER refroidie par une circulation d'eau (COPRIM - C.I.C.E.)
- Pour les températures inférieures à 0°C , on refroidit la cellule au moyen d'un débit d'azote contrôlé.



R: résistance chauffante
T: thermistance

Fig. III21



III.3 Transitions thermiques

Pour éviter les pertes de calories ou de frigorifiques par l'appareil de mesure, on place entre celui-ci et la cellule une transition thermique.

Suivant le type de cellule utilisé, on dispose :

-d'une transition coaxiale en acier inoxydable bon conducteur d'électricité mais mauvais conducteur thermique.

Elle a été réalisée dans ce laboratoire

-d'une transition guide d'onde : "guide scuple"

BLINDAGE ETANCHE

TEFLON

EXTREMITE DU CONDUCTEUR CENTRAL

PRODUIT A MESURER

50

PLAN D'ENTREE DE CELLULE

MICA

TRANSITION THERMIQUE

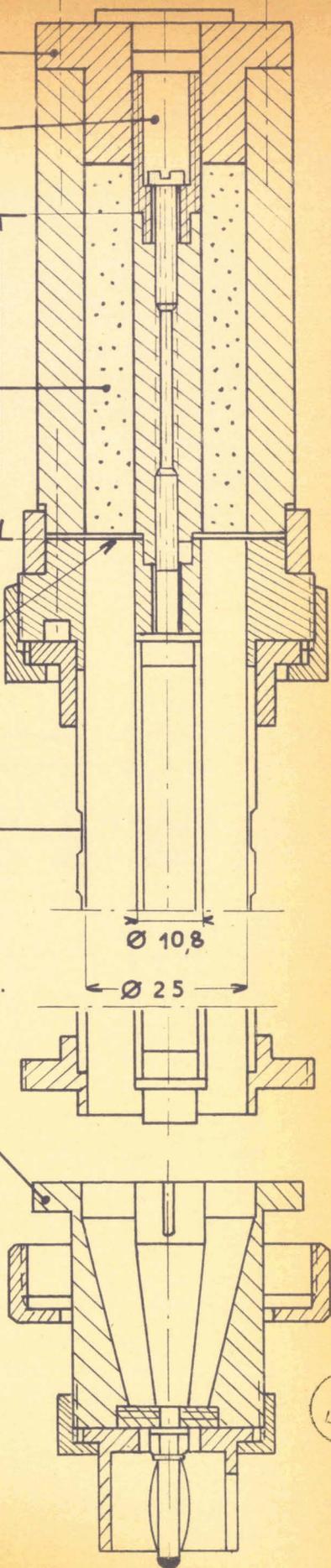
TRANSITION SUR FICHE STANDARD B.F.

Ø 10,8

Ø 25

CELLULE COAXIALE

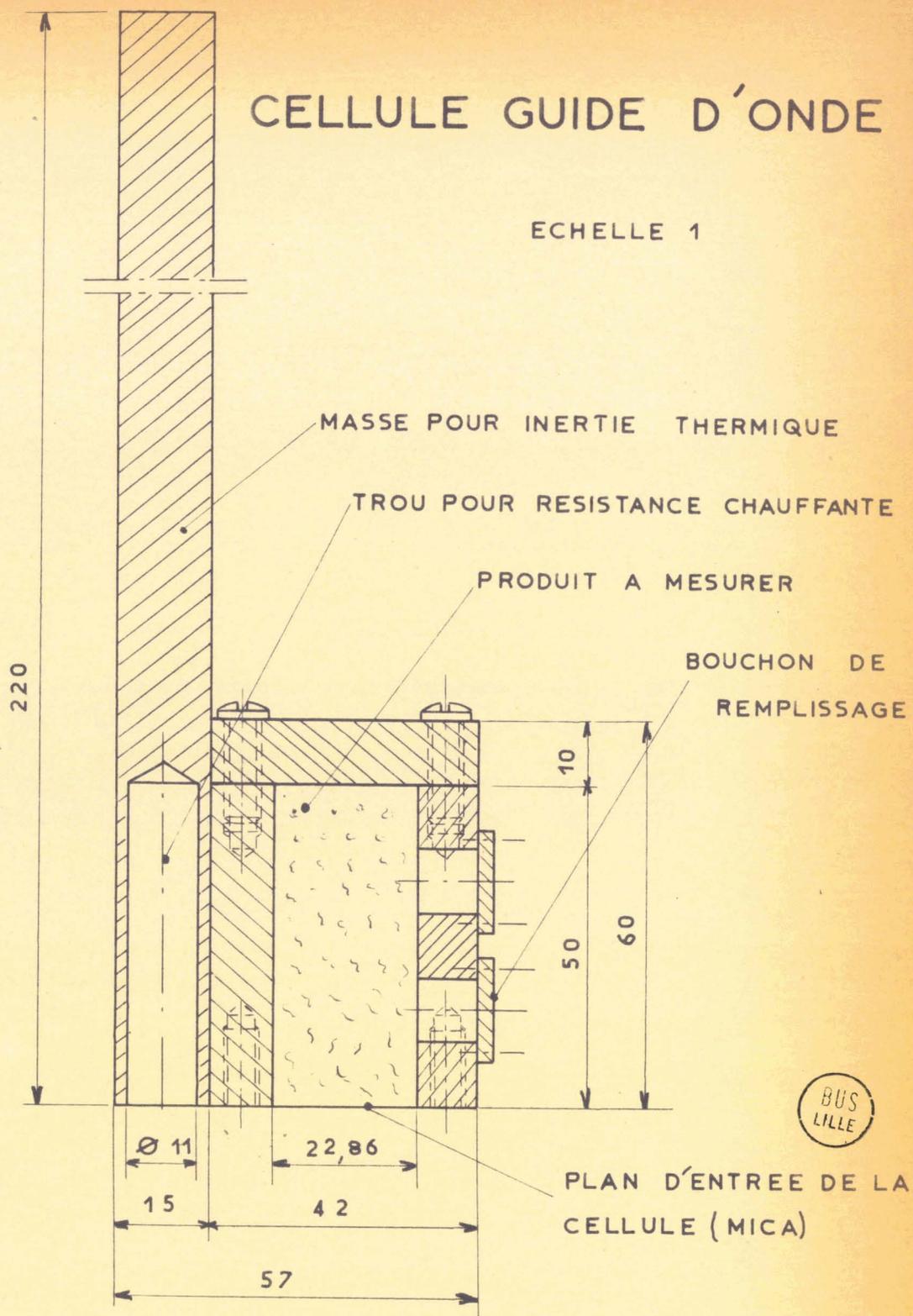
ECHELLE 1



BUS
LILLE

CELLULE GUIDE D'ONDE

ECHELLE 1



IV - METHODES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE DES DIELECTRIQUES DE 1 Hz à 12 GHz

De très nombreuses publications ont été faites à ce sujet par les chercheurs du Laboratoire de Radioélectricité de Lille. Nous nous limitons ici à rappeler très brièvement les différentes méthodes de mesure de permittivité que nous avons utilisées dans la bande 1Hz - 12GHz. Dans chaque cas, nous donnons des références bibliographiques auxquelles le lecteur pourra se reporter. Il trouvera, en particulier, un exposé de l'ensemble de la question dans le fascicule du Professeur A. LEBRUN intitulé : "Méthodes de mesure de la permittivité complexe des diélectriques du continu à l'infrarouge" (56)

IV.1 Choix des méthodes de mesure

Parmi les innombrables méthodes de mesure possibles pour l'étude des diélectriques (2,3,46) celles retenues dans le laboratoire ne sont peut être pas les plus précises pour obtenir une valeur absolue de ϵ^* , mais elles ont l'avantage :

- de permettre un tracé rapide des spectres
- de n'utiliser qu'un échantillon unique et une cellule unique dans la bande 1 Hz - 6GHz .

IV.2 Détermination de la permittivité complexe d'un diélectrique à partir des grandeurs mesurées

IV.2.1 Bande 1Hz - 6GHz

Dans cette bande de fréquence , la cellule de mesure utilisée est un tronçon de ligne coaxiale de longueur géométrique h.

Sa longueur électrique est $h' > h$ à cause des effets d'extrémités.
Si l'on pose :

$$B - j\Lambda = \sqrt{\epsilon^*} \quad (*)$$

$$\beta = \frac{\omega}{c} \quad c \text{ vitesse de la lumière}$$

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad \text{constante de propagation}$$

on peut montrer que l'admittance d'entrée normalisée de la cellule remplie d'un diélectrique s'écrit (56):

$$y_c = g_c + jb_c = (B - j\Lambda) \operatorname{th} (\Lambda \beta h' + jB \beta h') \quad (\text{III.21})$$

a) aux fréquences inférieures à 100 MHz, cette relation se réduit à :

$$y_c = g_c + jb_c = 2\Lambda B \beta h' + j(B^2 - \Lambda^2) \beta h' \quad (\text{III.22})$$

avec $G_c = g_c Y_c$ et $B_c = b_c Y_c$ grandeurs mesurées .

Y_c : admittance caractéristique du tronçon

$C_a = Y_c \frac{h'}{c}$ capacité active de la cellule

Les composantes de la permittivité sont alors données pour les relations :

$$\epsilon'' = \frac{G_c}{\omega C_a} \quad \text{et} \quad \epsilon' = \frac{C_c}{C_a} \quad (\text{III.23})$$

b) aux fréquences moyennes entre 50 MHz et 500 MHz, nous avons :

$$y_c = g_c + jb_c \neq 2\Lambda B \beta h' (1 + \eta) + jB \beta h' (1 - \xi) \quad (\text{III.24})$$

(*) Voir la signification des notations p. 132

Des abaques :

$$I + \gamma \quad \text{fonction de } B \beta h'$$

et $B \operatorname{tg} B \beta h'$ fonction de $\beta h'$

pour diverses valeurs de B , permettent d'obtenir ε' et ε'' .

c) aux fréquences supérieures à 500 MHz, l'expression (III.21) ne peut plus être simplifiée.

On remarque toutefois que si $h' = m \lambda'/2$

$$g_c + j b_c \neq g_c$$

$$\text{avec } g_c = B \operatorname{th} \frac{A}{B} m \pi$$

En déterminant les fréquences f_{I2} et f_{I4} pour lesquelles $b_c = 0$, on obtient directement :

$$\text{- pour } f_{I2} \quad B = \frac{f_{o2}}{f_{I2}} \quad \text{avec } f_{o2} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2h'} \quad (h' \text{ en cm})$$

$$\frac{g_c}{B} = \operatorname{th} \frac{A}{B} \pi$$

d'où l'on tire :

$$\varepsilon' \neq B^2$$

$$\varepsilon'' = \frac{A}{B} 2B^2$$

$$\text{- pour } f_{I4} \quad B = \frac{f_{o4}}{f_{I4}} \quad \text{avec } f_{o4} = 2 f_{o2}$$

$$\frac{g_c}{B_c} = \operatorname{th} \frac{A}{B} 2\pi \quad \text{d'où } \varepsilon' \neq B^2 \quad \varepsilon'' = \frac{A}{B} 2B^2$$

Remarque

.....

La cellule est connectée à l'appareil de mesure par l'intermédiaire d'une transition thermique, tronçon de ligne coaxiale de longueur l_I , d'impédance caractéristique Z_{cI} et de constante de propagation $\gamma_I = j \beta_I$. L'admittance mesurée n'est plus Y_0 mais :

$$Y = \frac{Y_0 + j Y_{cI} \operatorname{tg} \beta_I l_I}{1 + j Y_0 Z_{cI} \operatorname{tg} \beta_I l_I} \quad (\text{III.25})$$

Pour des fréquences inférieures à 10 MHz, on montre que le tronçon de connexion est équivalent à une capacité localisée en parallèle sur la capacité à mesurer. Pour des fréquences supérieures, on peut déduire Y_0 de Y à partir d'abaques.

IV.2.2 Bande 8GHz - 12GHz

On utilise une cellule guide d'onde court-circuitée de longueur fixe h .

On détermine alors les fréquences pour lesquelles $h = (2n + 1) \lambda_g/4$ ce qui nous donne B .

Pour ces fréquences, on mesure le coefficient de réflexion d'où l'on tire Λ/B puis Λ .

Λ et B permettent de calculer la permittivité fictive du diélectrique :

$$\epsilon'_f = B^2 \left[1 - (\Lambda/B)^2 \right]$$

$$\epsilon''_f = 2 \Lambda B$$

La permittivité réelle est alors donnée par les relations :

$$\epsilon' = \epsilon'_f (1 - d) + d \quad \epsilon'' = \epsilon''_f (1 - d)$$

$$\text{avec } d = \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2$$

λ_c étant la longueur d'onde de coupure du mode de propagation dans le guide considéré.

IV.3 Récapitulatif des dispositifs utilisés dans la bande 1Hz - 12GHz

Page suivante, nous rassemblons sous forme de tableau les différents dispositifs actuellement utilisés dans ce laboratoire pour couvrir la gamme 1Hz - 12 GHz .

Pour chacun d'eux, nous indiquons :

- la gamme de fréquence
- le principe
- l'utilisation appropriée
- des références bibliographiques où le lecteur pourra trouver leur description et leur mode d'emploi.

Fréquence de mesure	Nomenclature des appareils	Gamme de Fré- quence d'utilisation	Principe	Utilisation appropriée.		Références bibliogra- phiques.
				Faibles pertes	Fortes pertes	
1 Hz à 100 kHz	Pont I R 1 (⊗)	1 Hz-500 Hz	Comparateur	X	X	49 - 23
	Pont I R 2 (⊗)	100 Hz-100 kHz	Comparateur		X	49 - 56
	Pont Général Radio 716 C	100 Hz-100 kHz	Comparateur	X		49 - 56
100 kHz à 100MHz	Pont IR 6 (⊗)	100kHz-10MHz	Comparateur		X	49 - 56
	ε mètre 1 (⊗)	100kHz-10MHz	Résonateur	X		78 - 56
	ε mètre 2 (⊗)	10MHz-100MHz	Résonateur	X		52
	Y mètre Rohde et Schwarz	10MHz-100MHz	Résonateur et comparateur		X	78
	Résonateur 1 (⊗)	100kHz-100MHz	Résonateur	X	X	69
100MHz à	Résonateur 2 (⊗)	100MHz-400MHz	Résonateur	X		69
	Ligne résonate (⊗)	400MHz-800MHz	Ligne de TOS et résonateur	X		55 - 78
6 GHz	Ligne coaxiale Férisol ou Rohde et Schwarz.	100MHz-6GHz	Ligne de TOS ou réflectomètre	X	X	56 - 89
8 GHz à 12GHz	Guide d'onde	8 GHz-12 GHz	Réflectomètre ou résonateur	X	X	56

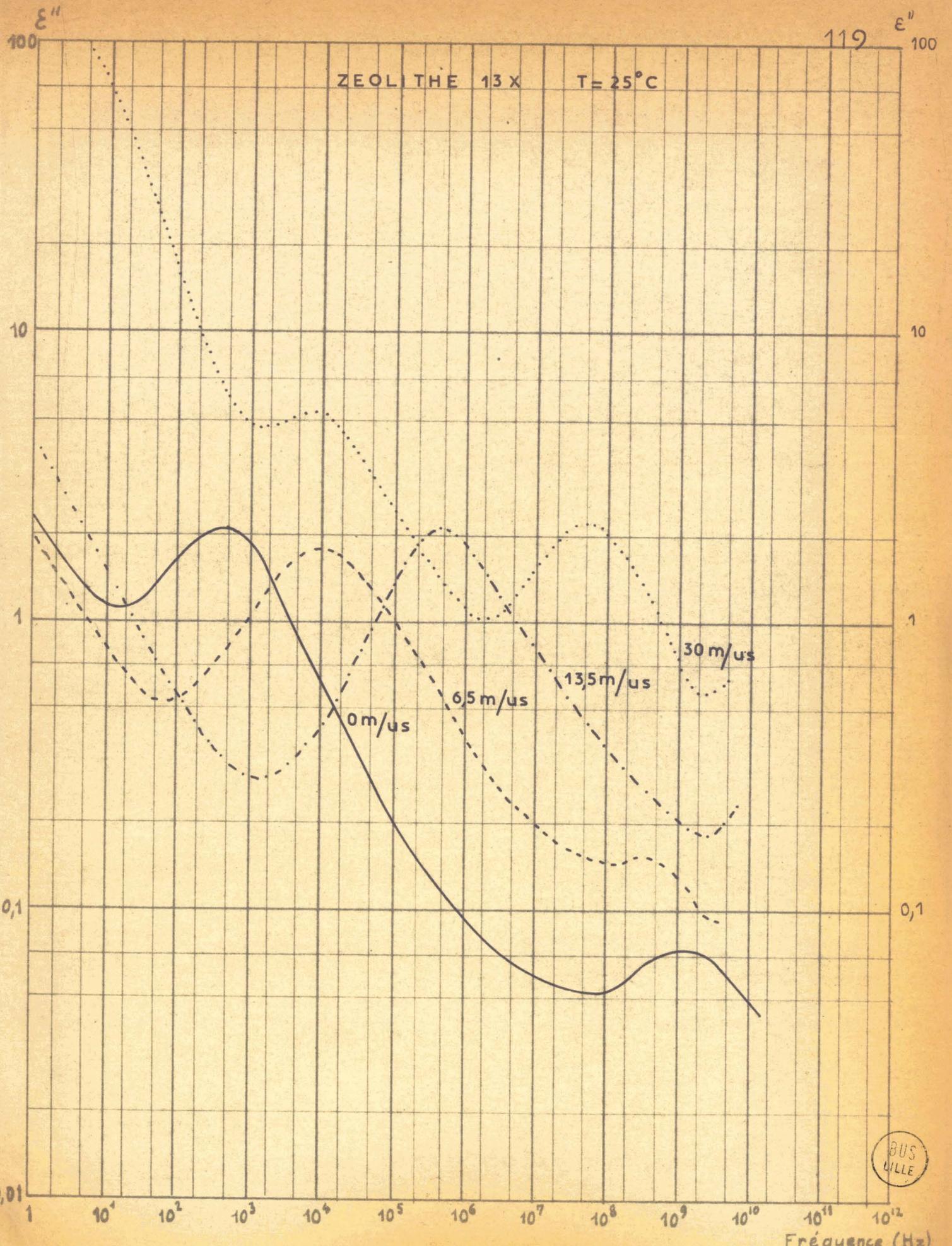
(⊗) Appareils réalisés et mis au point dans ce laboratoire.



V - RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES.

Dans les pages suivantes, nous donnons quelques exemples de spectres à température fixe et fréquence variable, puis à fréquence fixe et température variable. Ils sont tirés du fascicule intitulé : "Résultats expérimentaux des zéolithes synthétiques 4 A, 5 A, 13 X" en préparation dans ce laboratoire.

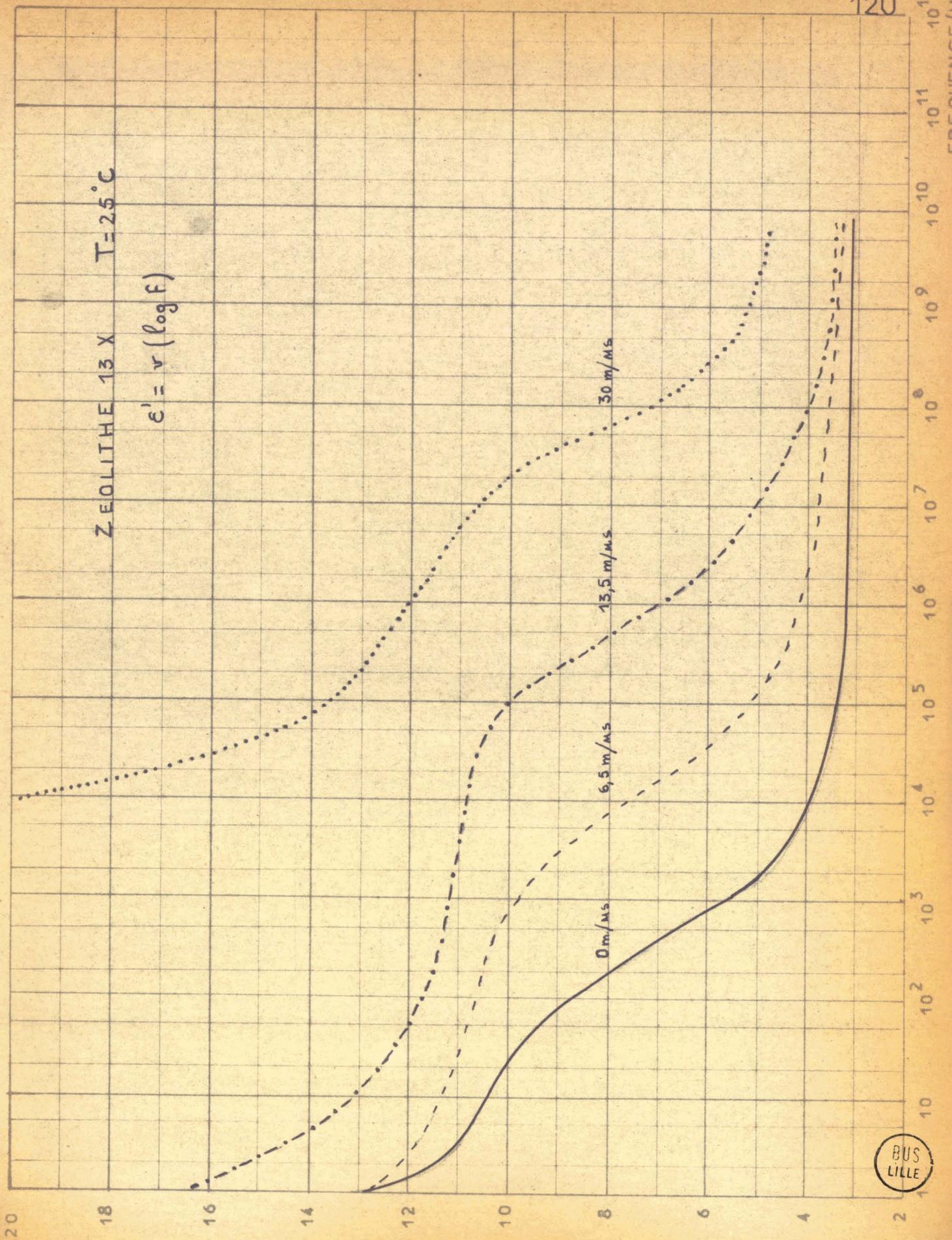
ZEOLITHE 13X T = 25°C



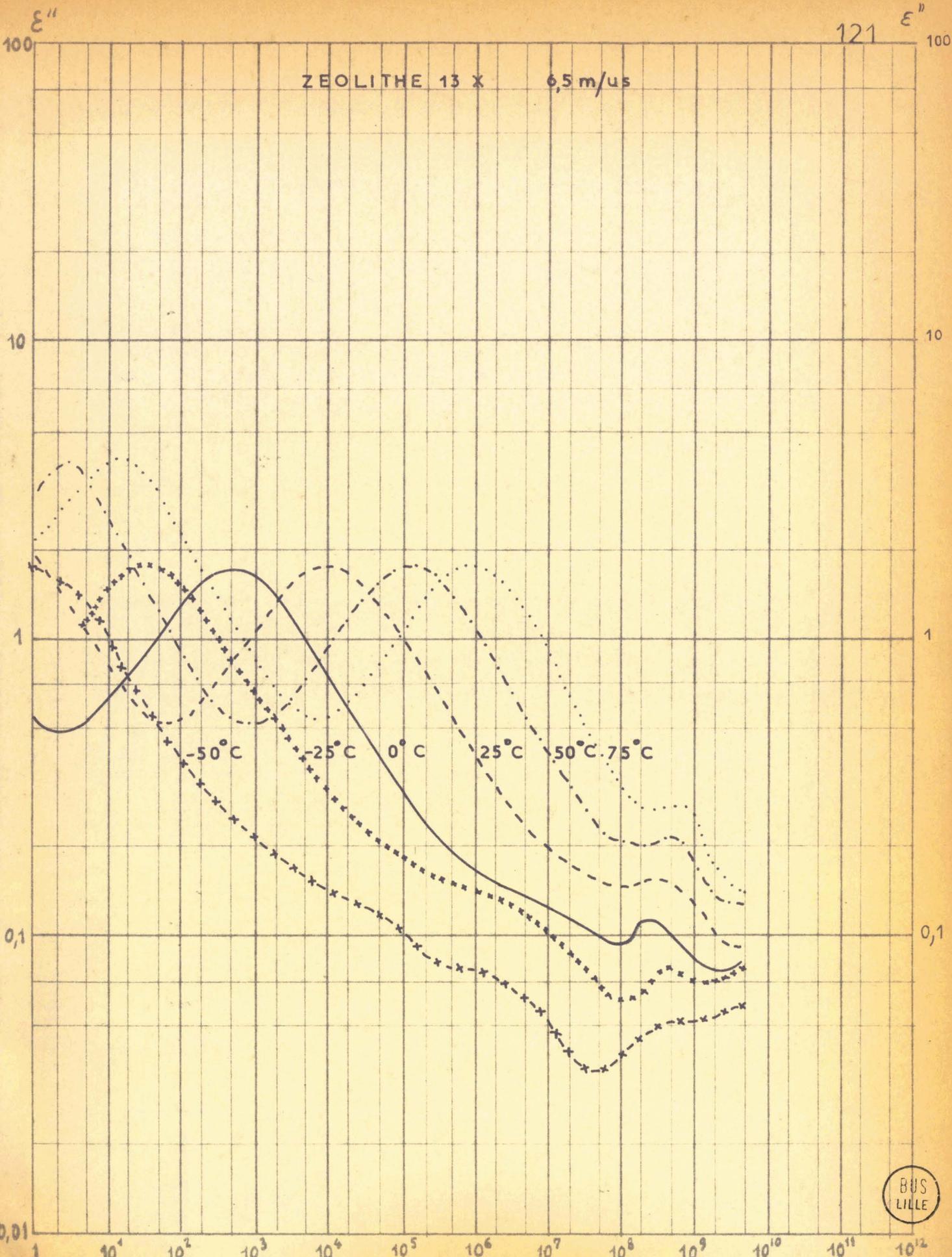
T = 25 °C

ZEOLITHE 13 X

$$\epsilon' = v(\log f)$$

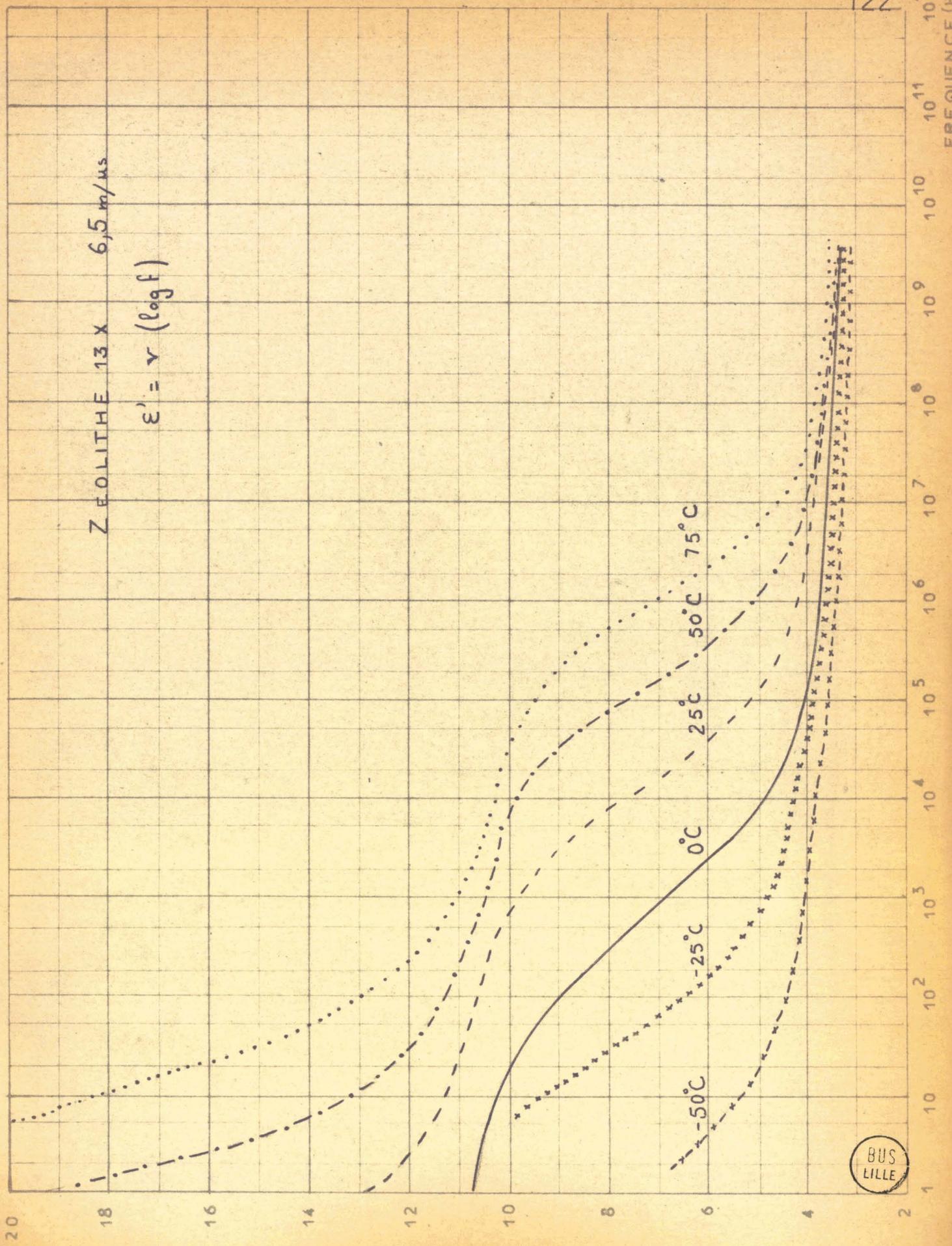


ZEOLITHE 13 X 6,5 m/us



ZEOLITHE 13 X 6,5 m/μs

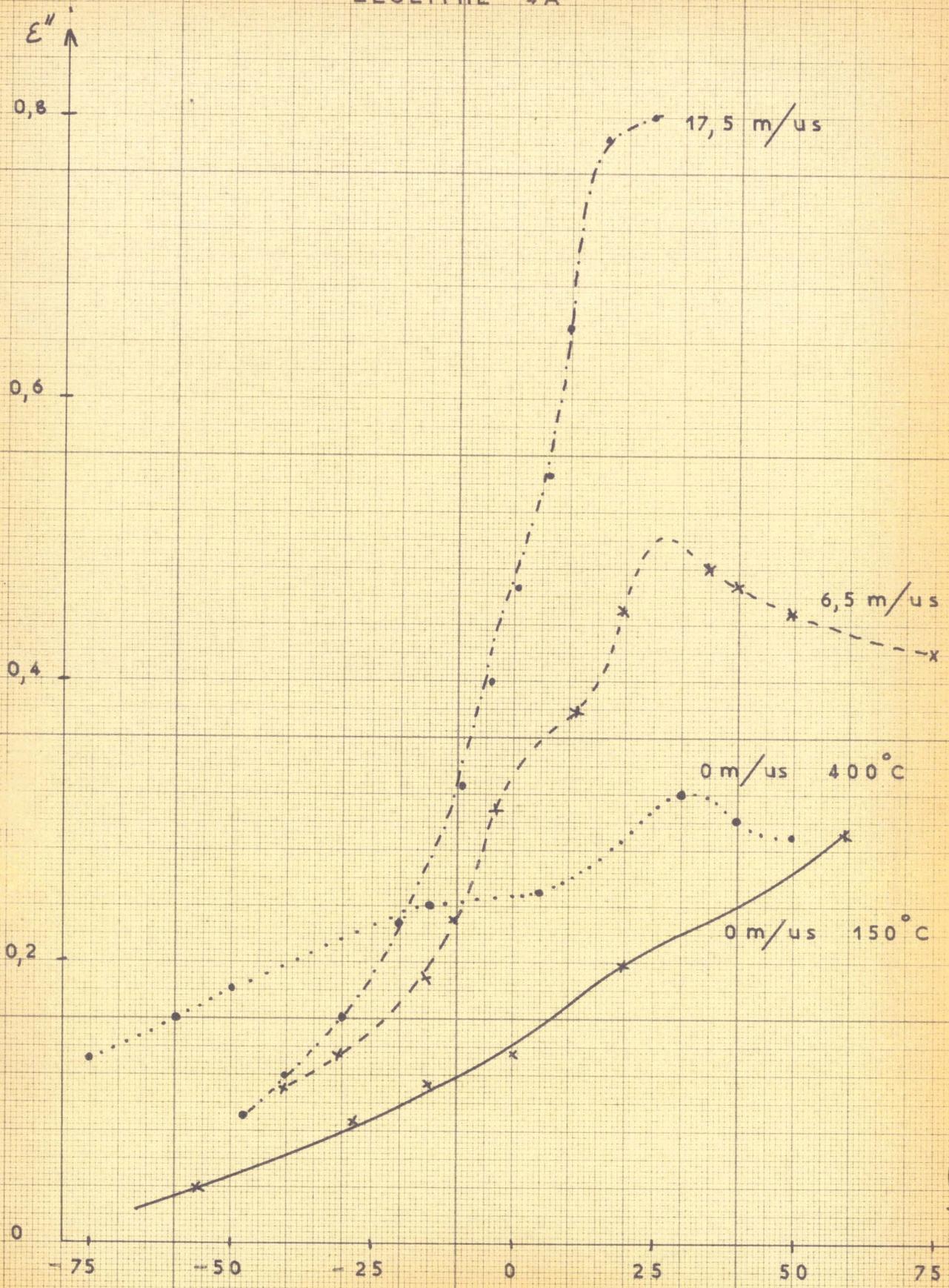
$$\epsilon' = \nu (\log f)$$



BUS LILLE

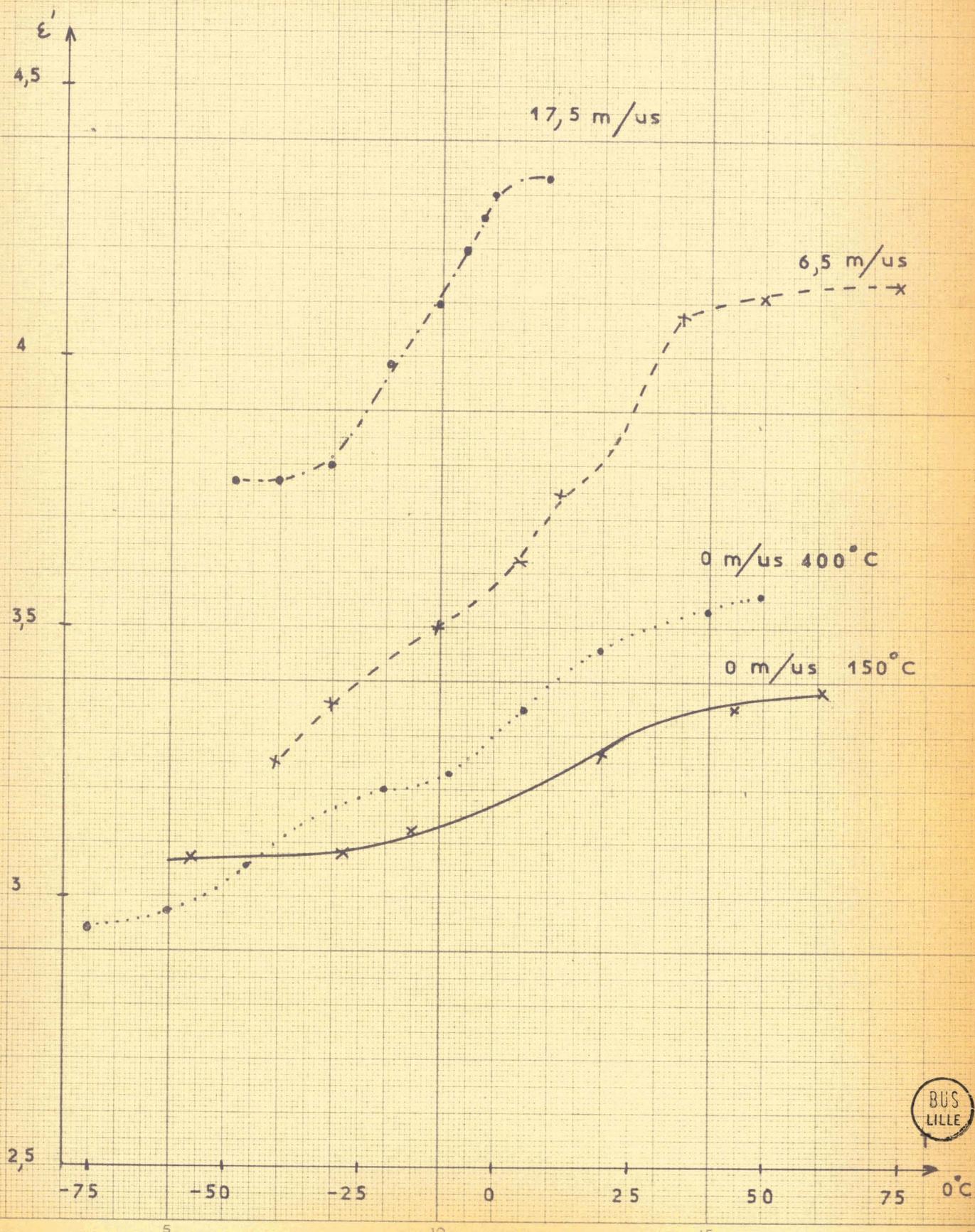
VARIATION DE ϵ'' AVEC T POUR F=10GHZ

ZEOLITHE 4A



VARIATION DE ϵ' AVEC T POUR F = 10GHz

ZEOLITE 4A



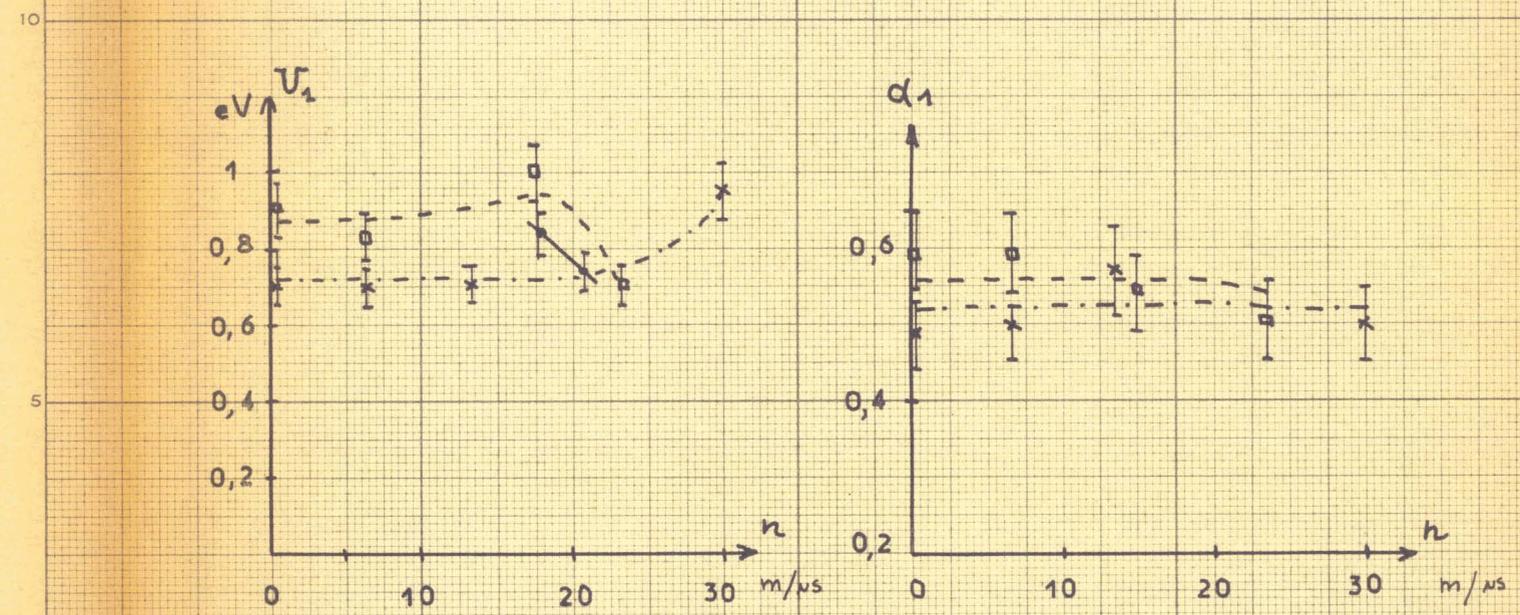
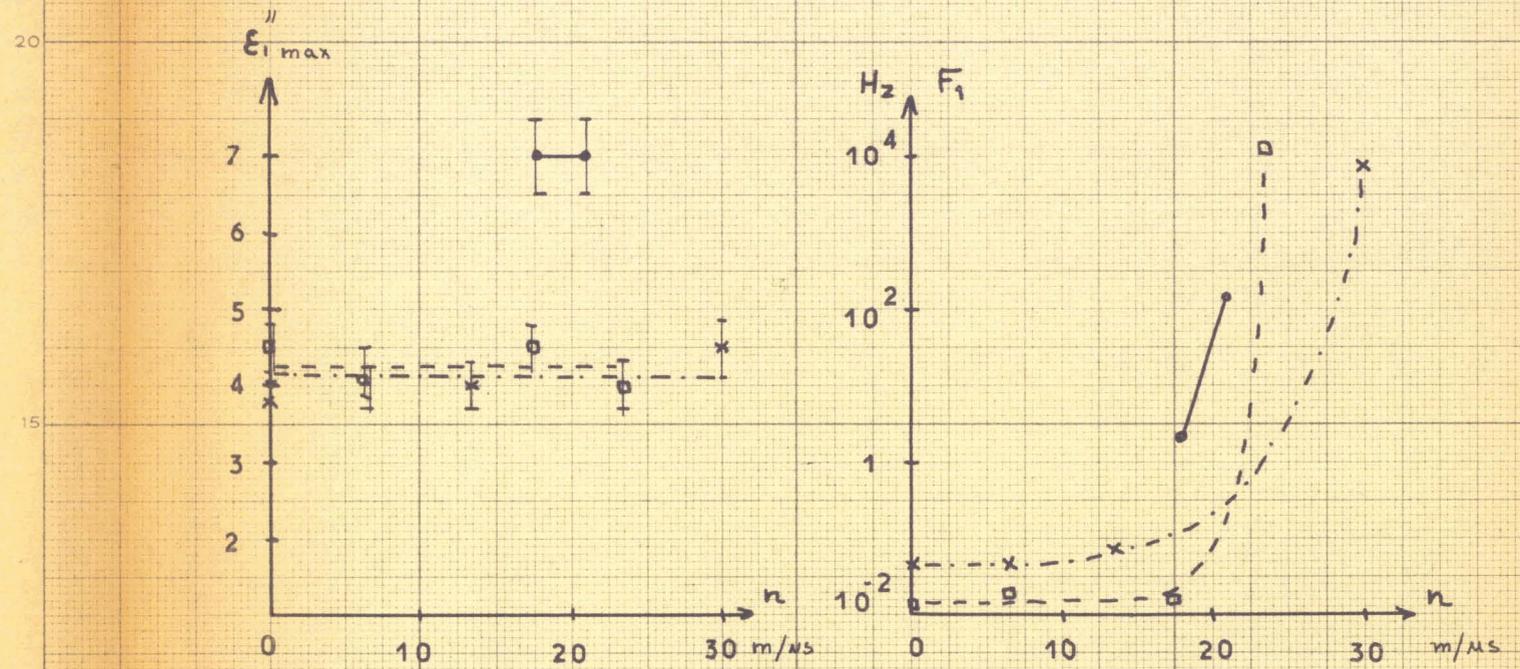
VARIATION DES PARAMETRES DU DOMAINE I AVEC h

□ — □ — 4 A

● — ● — 5 A

x — x — 13 x (huile)

$T = 25^{\circ}\text{C}$



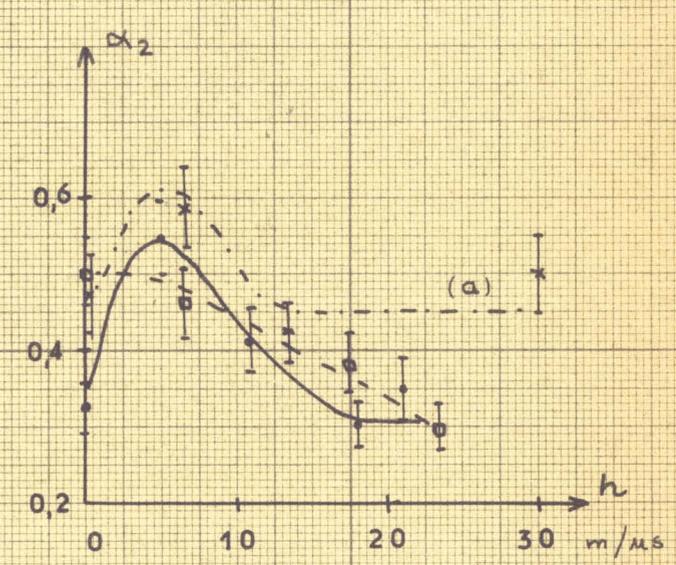
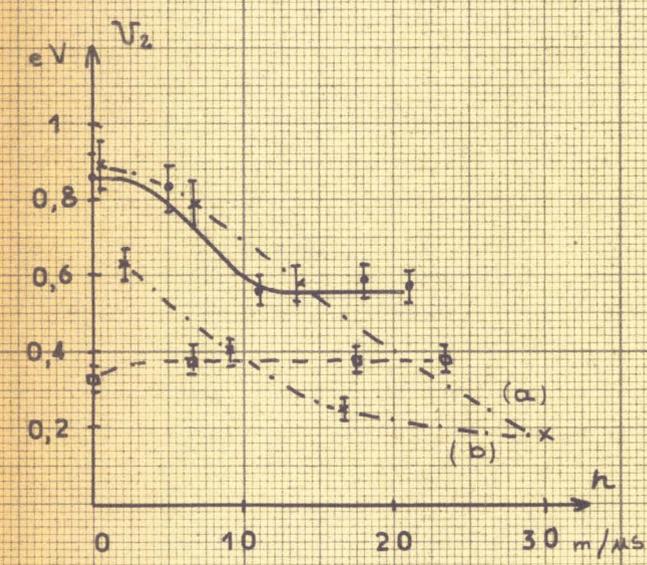
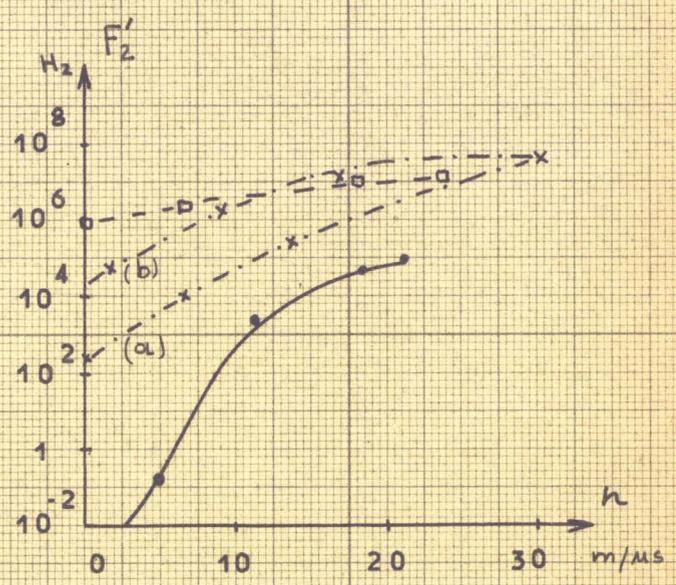
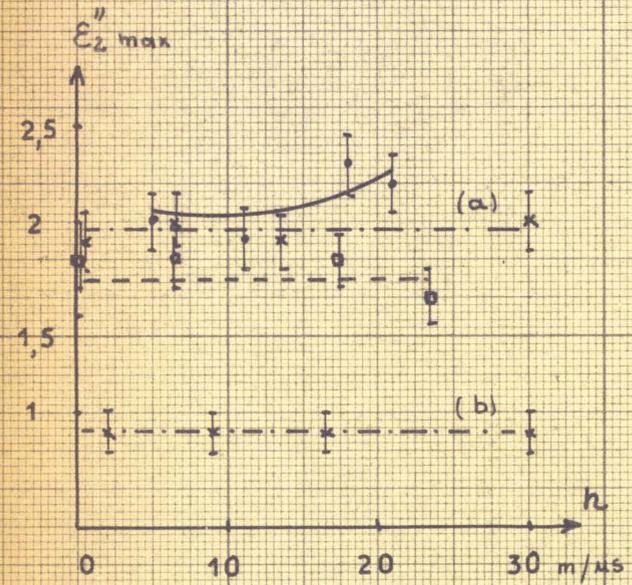
VARIATION DES PARAMETRES DU DOMAINE II AVEC h

—○—○— 4A

—●—●— 5A

—x—x— 13x
 { (a) huile
 (b) atm. inerte

$T = 25^\circ\text{C}$



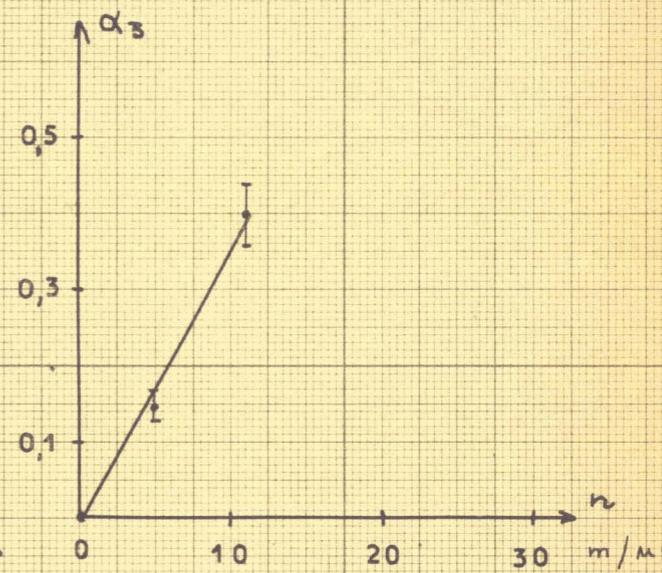
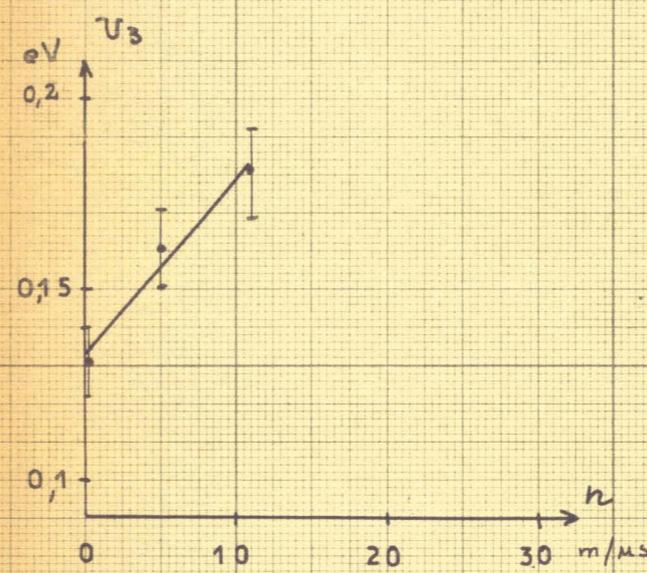
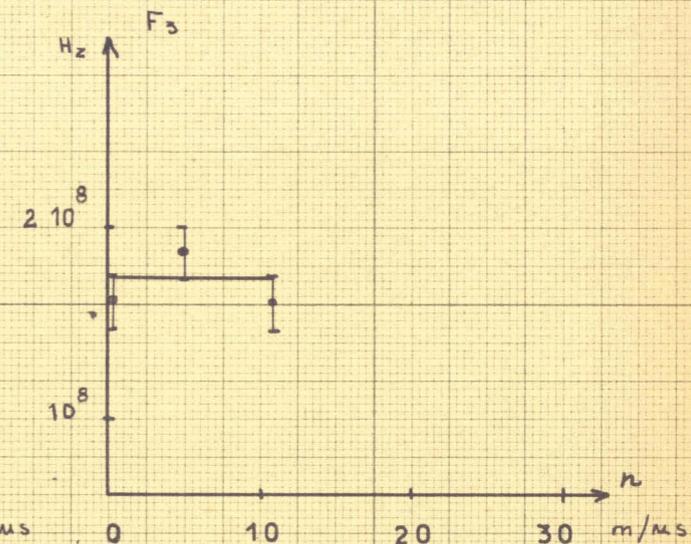
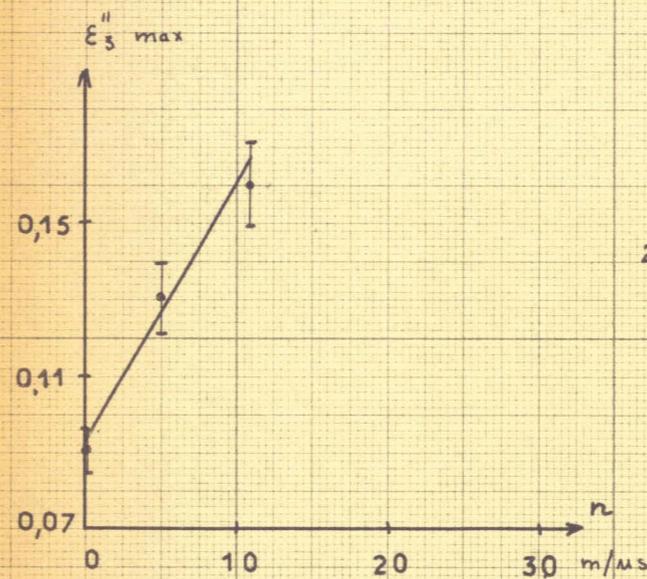
II

BJS LILLE

VARIATION DES PARAMETRES DU DOMAINE III AVEC n

5 A

$T = 25^\circ\text{C}$



III

BUS LILLE

VARIATION DES PARAMETRES DU DOMAINE IV AVEC h

□ --- □ --- 4A

$T = 25^{\circ}\text{C}$

$\varepsilon_4^{\nu \text{ max}}$

0,9
0,7
0,5
0,3
0,1

h
30 m/us

F_4

H_4

10¹⁰

10⁹

h
30 m/us

U_4

eV
0,2
0,15
0,1
0,05

h
30 m/us

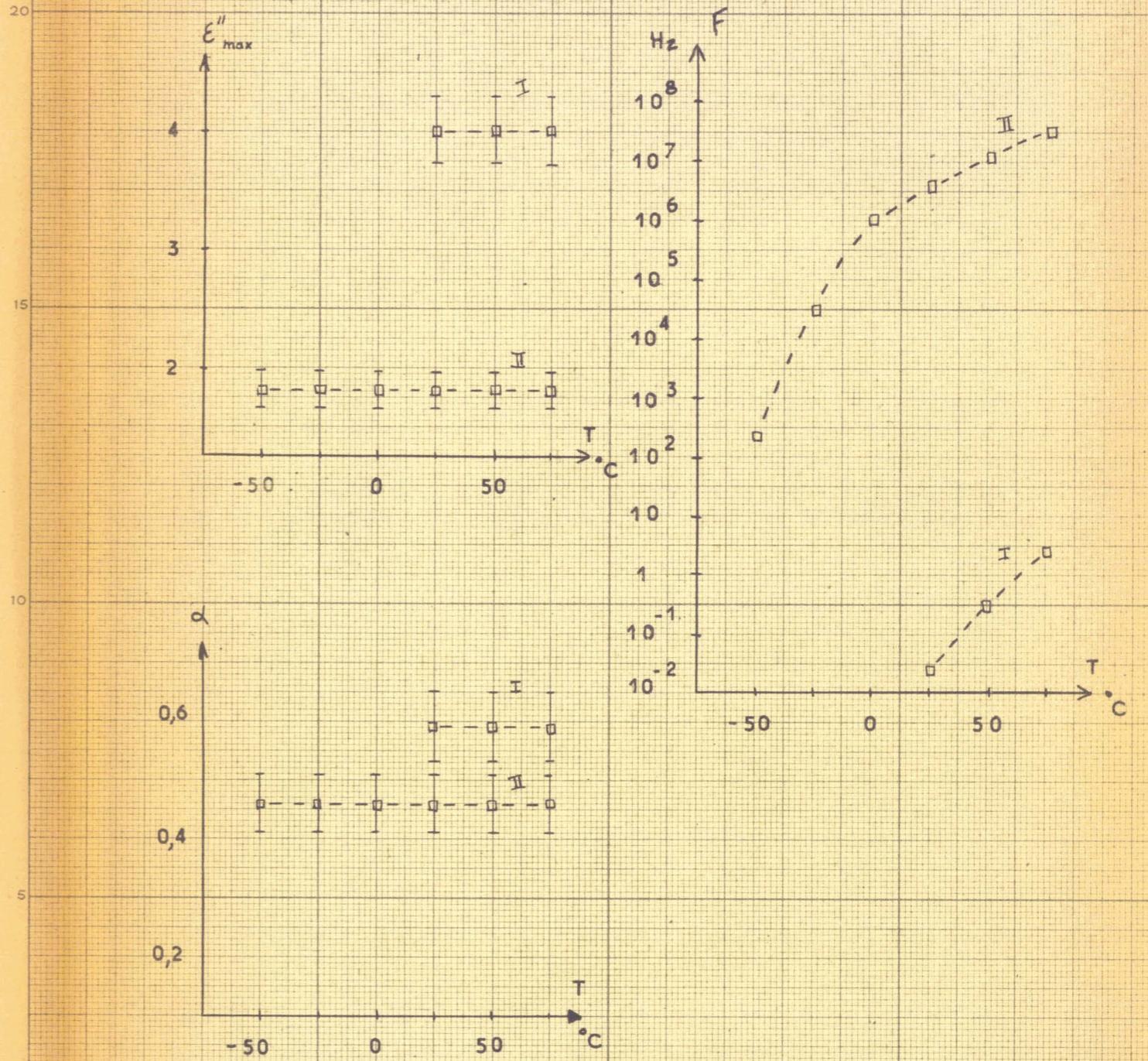
IV

BUS
LILLE

VARIATION DES PARAMETRES DES DOMAINES I ET II AVEC T

□ --- □ --- 4 A

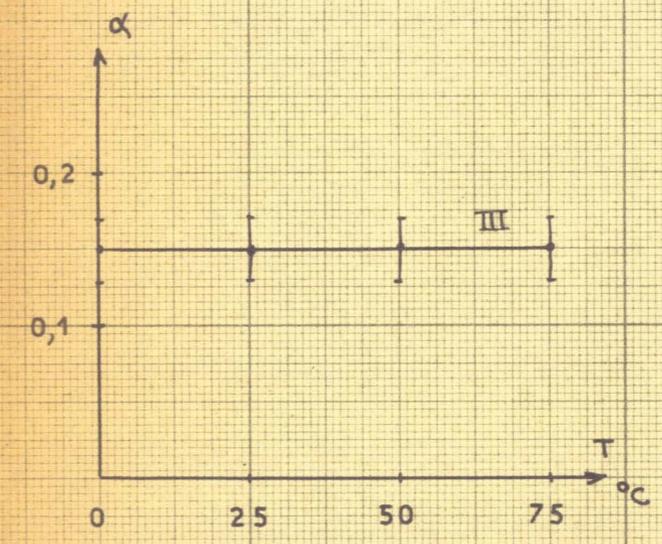
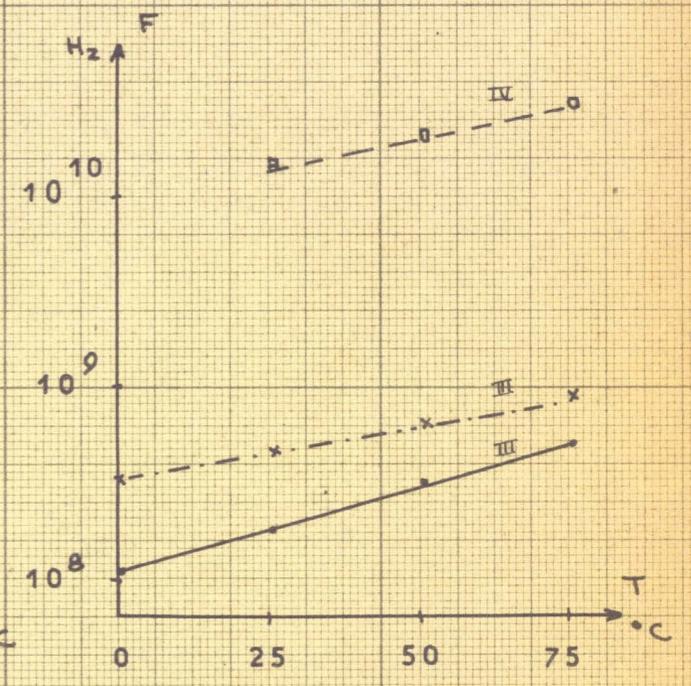
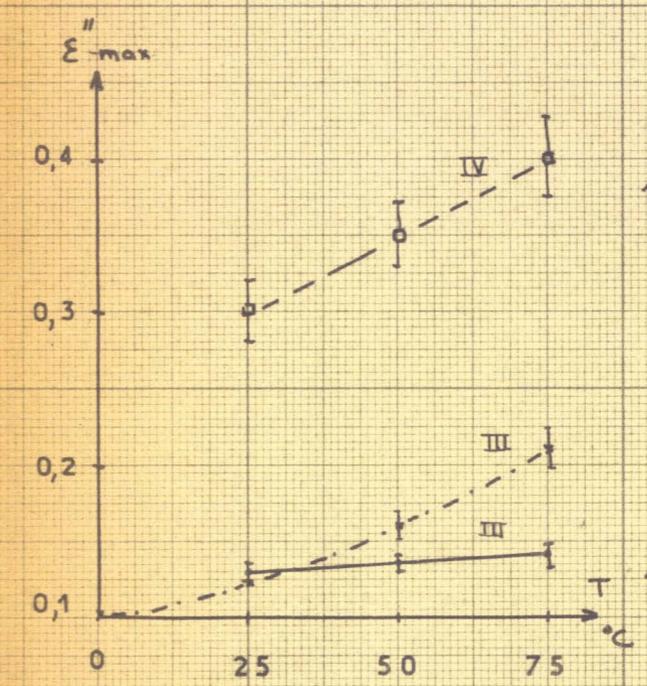
$v = 6,5 \text{ m}/\mu\text{s}$



VARIATION DES PARAMETRES DES DOMAINES III et IV AVEC T

□ — 4A 6,5 m/us
 ● — 5A 5 m/us

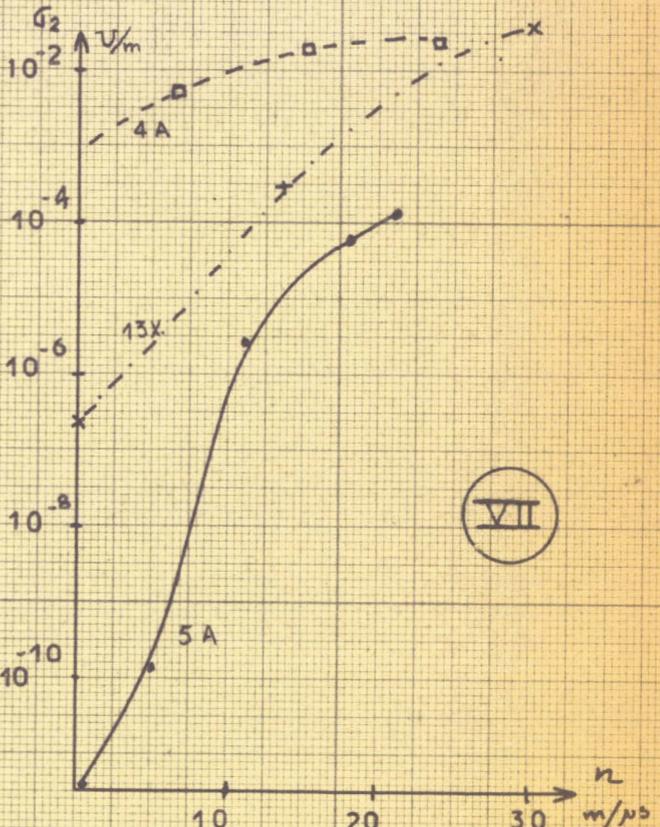
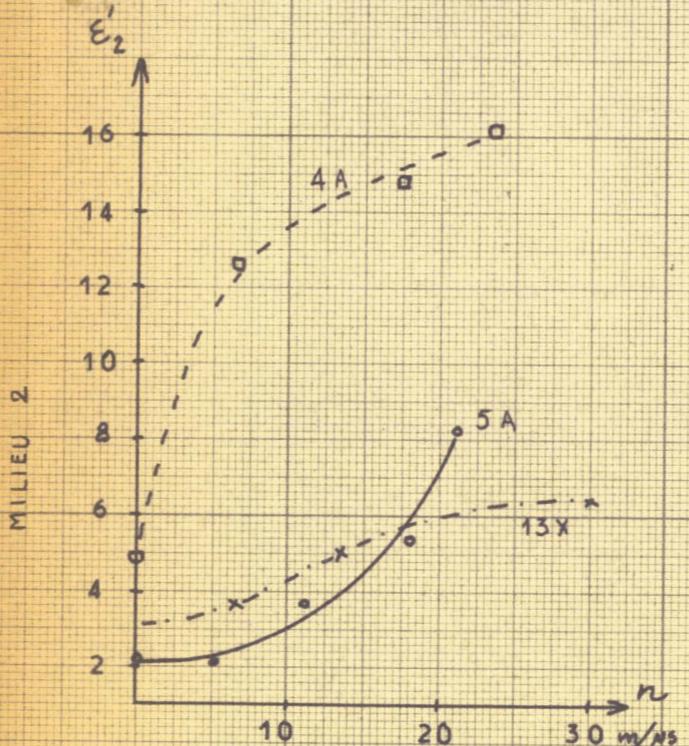
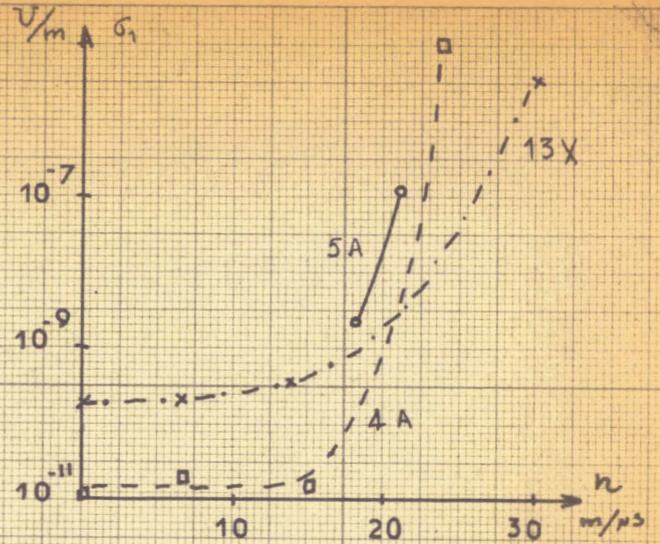
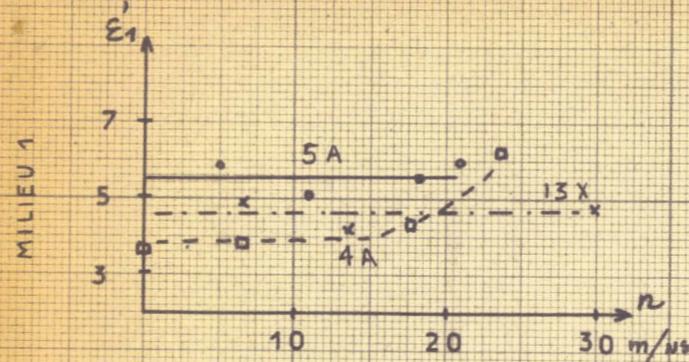
× — 13X 6,5 m/us
 (huile)



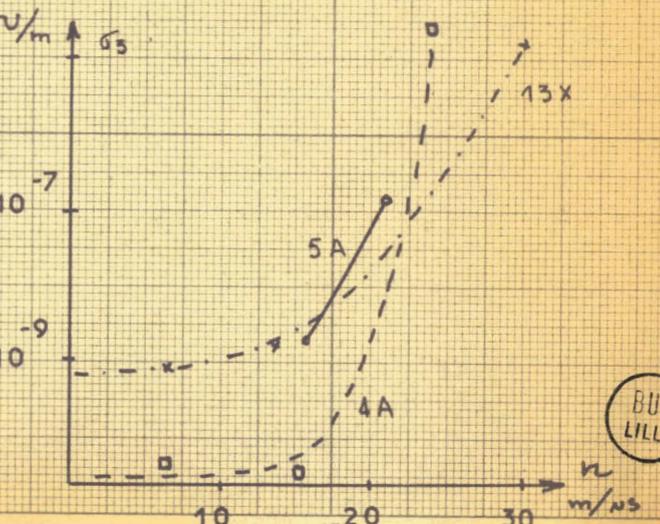
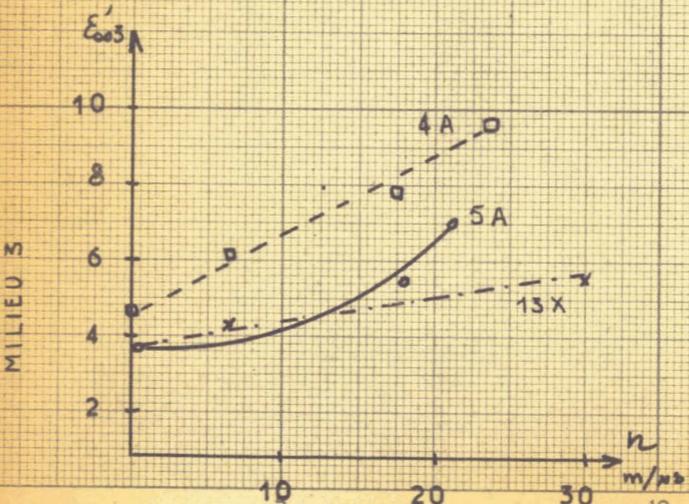
VI

BUS LILLE

VARIATION DE LA PERMITTIVITE ET DE LA CONDUCTIVITE DES MILIEUX 1, 2 et 3 EN FONCTION DE n



VII



BUS LILLE

NOTATIONS

A	Indice d'extinction.
A, A ₁ , A ₂	Constantes
b _e	Susceptance réduite mesurée
B	Indice de réfraction
B _e	Susceptance mesurée
c	Vitesse de la lumière
C	Constante
C _a	Capacité active des cellules
C _e	Capacité mesurée
d	= $(\lambda / \lambda_c)^2$
D	Constante
\vec{E}	Champ électrique appliqué au diélectrique
f	Fréquence
f(n)	Fonction de n
F, F'	Fréquences critiques réelle, mesurée
g(logn)	Fonction de logn
g _e	Conductance réduite mesurée
G	Conductance
G _e	Conductance mesurée
h	Hauteur mécanique des cellules
h'	Hauteur électrique des cellules
h(logn)	Fonction de logn
i	Indice relatif aux porteurs de charge considérés (m : sodium, c : calcium, o : oxygène, h : hydrogène).
j	= $\sqrt{-1}$
j(logf)	Fonction de log f
k	Constante de Boltzmann.
K	Constante
l ₁	Longueur de la transition thermique.
m	Masse d'eau adsorbée par l'échantillon
m/u.s	Molécules par unité de surface.

M	Masse de zéolithe anhydre
n	Concentration en eau
N	Nombre de porteurs de charge par unité de volume
\vec{P}	Vecteur polarisation
$P^{\#} = P' - j P''$	Composantes complexe et imaginaire de la polarisation
P	Pression
P	Rapport du volume des inclusions au volume total
q	Charge des porteurs de charge
Q	Rapport du volume des particules au volume total
t	Temps
T	Température
U, U'	Energies d'activation pour $T > 0^{\circ}\text{C}$, pour $T < 0^{\circ}\text{C}$
w	Masse volumique de l'eau liquide
W	Masse volumique des zéolithes
y	Nombre de molécules d'eau (sous forme liquide) par unité de volume.
y_0	Admittance réduite mesurée
Y	Nombre de blocs élémentaires par unité de volume
Y_c	Admittance caractéristique
Y_e	Admittance mesurée
Z_0	Impédance caractéristique
α, α'	Paramètres de distribution (Cole et Cole) pour $T > 0^{\circ}\text{C}$, $T < 0^{\circ}\text{C}$
α	Partie réelle de la constante de propagation dans un diélectrique.
β	Paramètre de distribution (Davidson et Cole)
β, β_1	Parties imaginaires des constantes de propagation dans différents diélectriques.
γ, γ_I	Constantes de propagation dans différents diélectriques.
Γ	Constante
Δ, Δ'	$= \epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}$ réel, mesuré.

Δm	Variation de masse
Θ	Constante
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ'_S	Valeur de la permittivité en D.F. avant le domaine considéré.
ϵ'_{∞}	Valeur de la permittivité en H.F. après le domaine considéré.
ϵ''_{\max}	Valeur de ϵ'' pour $f = F$.
$\epsilon_{\#} = \epsilon' - j \epsilon''$	Permittivité complexe
$\epsilon_{F\#} = \epsilon'_F - j \epsilon''_F$	Permittivité complexe fictive
η	Terme correctif
λ', λ'_g	Longueurs d'onde dans le diélectrique; l'indice g est utilisé pour les guides d'onde.
λ_c	Longueur d'onde de coupure
μ	Mobilité des porteurs de charge
ξ	Terme correctif
σ	Conductivité
Σ	Indice de sommation
τ, τ'	Temps de relaxation réel, mesuré.
$v(\log f)$	Fonction de $\log f$
$\varphi(I/T)$	Fonction de I/T
$\bar{\Phi}$	Diamètre
ω	Pulsation, $= 2\pi f$

(parag. 53 p. 39)	Renvoie le lecteur au paragraphe 53, page 39.
(2I2.7)	Relation établie chapitre 2, paragraphe 2I2
(46,88)	Références bibliographiques. Cf. pages I35 à I39.
(cf. planche V)	Les 7 planches sont groupées pages I25 à I3I.
Fig. 323	Figure illustrant le paragraphe 323.

BIBLIOGRAPHIE

- I - J.C ANDERSON Dielectrics Chapman and Hall Ltd London (1964)
- 2 - Anonyme Dielectric material and applications - Von Hippel (1954)
- 3 - Anonyme Digest of literature on dielectrics - Nation. Acad. Sc. Res. Council - Washington
- 4 - Anonyme Documentation de l'Union Carbide
- 5 - Anonyme Chem. Eng. T.66 N° 16 P.104 (1959)
- 6 - R.ARNOULT Rapport D.G.R.S.T. (Juillet 1964)
- 7 - R.ARNOULT Colloque C.N.R.S. (Octobre 1964)
- 8 - R.M. BARRER cf. bibliographie de Molecular Sieves référence 26
- 9 - R.M. BARRER Endeavour T.23 N° 90 P.122-130 (1964)
- 10 - R.M. BARRER et G.C. BRATT J.Phys. Chim. Solids T.12 P.130-166 (1959)
- 11 - P.BARRET et F.LAVANANT C.R. Acad. Sc. Paris T.257 P.2492 (1963)
- 12 - J.BARRIOL - CANALES CABRERA - ROBERT J. Chimie Phys. T.59 P.154 (1962)
- 13 - BLANCHART C.R. P.244 - 767 (1957)
- 14 - C.BROT Thèse de Doctorat d'Etat Paris (1956)
- 15 - L. BROUSSARD - D.P. SHOEMAKER J.Amer. chem. soc. T.82 P.1041 (1960)
- 16 - BRUNAUER - DEMING - TELLER J.Amer. chem. soc. T.62 P.1723 (1946)
- 17 - H.CHIHARA Bull. Chem. Soc. Japan T.32 N° 9 P.908-912 (1959)
- 18 - H.CHIHARA et C.NAKATSU Bull. Chem. Soc. Japan T.32 N° 9 P.903-908 (1959)
- 19 - J.P. COHEN - ADDAD Thèse Doctorat 3ème cycle Grenoble (1962)
- 20 - R.H. COLE et K.S. COLE J. Chem. Phys. T.9 P.341 (1941)
- 21 - E.CONSTANT Thèse Doctorat d'Etat - Lille - (1962)

.../...

.../...

- 22 - D.W. DAVIDSON et K.S. COLE J.Chem.Phys. T.18 P.1484 (1951)
- 23 - M. DEBLIQUI Mémoire Ingénieur C.N.A.M. Lille (à paraître)
- 24 - P.DEBYE Polar Molécules Dover Publications New York (1945)
- 25 - M.DESCARPENTRIES Thèse Docteur Ingénieur Lille (1966)
- 26 - P.DUCROS Thèse Docteur d'Etat (Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.
T.83 P.85 - 112 (1960)
- 27 - R.C. EVANS Chimie et structure cristalline Dunod (1954)
- 28 - Equipe des Diélectriques Hétérogènes - Rapport interne I.R.E.L. (1964)
- 29 - Equipe des Diélectriques Hétérogènes - Rapport interne I.R.E.L. (1965)
- 30 - J.FONTAINE, A.CHAPOTON Proc. 12 Colloque A.M.P.E.R.E Bordeaux (1963)
North Holland Publish. Co. Amsterdam - P.367-373
- 31 - J.FRAISSARD - B. IMELLIK Bull.Soc. Chim. de France T.8 - 9 P.17 10 (1963)
- 32 - D.C. FREEMAN - D.N. STAMIREN J.Chem. Phys. T.35 P.799 (1961)
- 33 - R.FREYMANN et Coll. Arch. Sc. Genève P.9 - 53 (1956) P.10 - 34 (1957)
- 34 - M.FREYMANN - BRACHET - MARTINEAU - PEYRONNET Arch. Sc. Genève (1958)
- 35 - R. FREYMANN - GRILLOT et Coll. C.R. P. 243 - 1522 (1956) P.10 - 34 (1957)
- 36 - R. FREYMANN - M. SOUTIF La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie
Dunod (1960)
- 37 - M. et R. FREYMANN J. Phys. T.13 P.589 (1952) T.14 P.203 (1953)
T. 15 P.82 et 165 (1954)
- 38 - H. FROHLICH Theory of diélectrics Clarendon Press Oxford (1949)
- 39 - J.E. GERMAIN Catalyse hétérogène - Dunod (1959)

.../...

.../...

- 40 - O.GLEMSER Z. Anorg. Chem. T.252 P.305 (1944)
- 41 - B.GOURISETTI - J. COSYNS - P.LEPRINCE - C.R. Acad. Sc. Paris T.258 G.8
P.45 - 49 (1964)
- 42 - M.H. GRANGE C.R. Acad. Sc. Paris T.259 P.3277 - 80 (1964)
- 43 - GRANICHER Trans. Far. Soc. (1957)
- 44 - GUILLIEN Electronique - Presses universitaires (1963)
- 45 - B.HAGENE et Coll. J. Phys. T.I4 P.I30 (1953) T.I5 P.583 (1954)
Arch. Sc. Genève P.I0-42 (1957)
- 46 - A.F. HARVEY Microwave engineering Academic Press-New York (1963)
- 47 - Ch.K HERSH Molecular Sieves - Reinhold Publishing Corporation (1961)
- 48 - M.H. HEY et F.A BANNISTER Mineralog. Mag. T.24 P.227 (1936)
- 49 - G. JOURNEL D.E.S. Lille (1958)
- 50 - K.I. KAMIYOSHI J.Chem. Phys. T.21 P.I295 (1953)
Sc. Reports R.I.T.U. T.3 P.716 (1951)
- 51 - K.I. KAMIYOSHI - RIPOCHE J. Phys. et Rad. T.I9 N° 12 P.943 (1958)
- 52 - A. KLOPOCKI D.E.S. Lille (1964)
- 53 - J. LE BOT J.Phys. T.I8 P.638 (1957)
- 54 - J.LE BOT Thèse Paris (1954) - Ann. Phys. (1956)
- 55 - A.LEBRUN Thèse Doctorat d'Etat - Lille (1953)
- 56 - A.LEBRUN Contrat D.G.R.S.T. 62 FR 107 Rapport interne I.R.E.L. 64.I (1964)
- 57 - A.LEBRUN Colloque D.G.R.S.T. Rapport interne I.R.E.L. 64.2 (1964)
- 58 - A.LEBRUN - R.LIEBALERT - J.FONTAINE - A.RISBOURG C.R. Acad Sc. T.256
P.5334 (1963)

.../...

.../...

- 59 - A.LEBRUN - R.LIEBALERT - A.RISBOURG Proc. 12 Coll. A.M.P.E.R.E. Bordeaux
(1963) Nord Holland Publish Cy Amsterdam P.359-366
- 60 - A.LEBRUN Rev. gen. Elec. T.7 4 N°II P.948 - 54 (1965)
- 61 - G.LE FLOCH Thèse Doctorat d'Etat Rennes (1964)
- 62 - LE MONTAGNER Thèse Doctorat d'Etat Paris(1957) Ann. Phys. (1960)
Arch. Sc. Genève P.9 - 16 (1956) P.10 - 18 (1957)
- 63 - Y.LEROY Thèse Doctorat 3ème Cycle Lille (1964)
- 64 - R.LIEBALERT Thèse Doctorat d'Etat Lille (1962)
- 65 - J.C. MAXWELL Oxford 3 T.2 P.440
- 66 - MEINDEL Thèse Doctorat d'Etat Paris (1958)
- 67 - J.B. MILES Jr et H.B. ROBERTSON Phys. Rev. T.40 P.583 - 91 (1932)
- 68 - C.MORIAMEZ Thèse Doctorat d'Etat Lille (1959)
- 69 - M.NENIN Mémoire Ingénieur C.N.A.M. Lille(1966)
- 70 - G. PANNETIER Atomistique - Liaisons chimiques - Masson (1962)
- 71 - G. PANNETIER - P. SOUCHAY - Cinétique chimique - Masson (1962)
- 72 - J. PLAQUET L'onde Elec. T. 450 P.940 (1964)
- 73 - X. PARE Thèse Doctorat d'Etat Grenoble (1965)
- 74 - P.PASCAL Chimie générale - Masson (1949)
- 75 - PHILIPPS J.Phys. T.13 P.216 (1952)
- 76 - POWLES J.Chem. Phys. T.20 P.1302 (1952) J. Phys. T.13 P.121 (1952)
- 77 - ROH MER et Coll. C.R. P.234 (1954) Bull.Soc. Chim. France T.2 P.159 (1955)
- 78 - J.L. SCHOUTHEER D.E.S. Lille (1964)
- 79 - R.W. SILLARS J. of I.E.E. T.80 P.378 (1937)
- 80 - R.W. SILLARS - D. PHIL Proc. Roy. Soc. of London T.9 P.66 (1939)

.../...

.../...

- 81 - P.SIMANDOUX Thèse Docteur Ingénieur Lille (1963)
- 82 - P.SIXOU Thèse Doctorat d'Etat Paris (1965)
- 83 - P.SOUCRAY Thermodynamique chimique - Masson (1964)
- 84 - A.SOULARD - L. TER - MINASSIAN J.Chim. Phys. N° 128 P.1033 (1962)
- 85 - D.N. STAMMIREN J.of Chem. Phys. T.36 N° 12 P.3174 (1962)
- 86 - W.H. TAYLOR Proc. Roy. Soc. London T.145 P.80 (1934)
- 87 - J.VINDEVOGHEL D.E.A. Lille (1966)
- 88 - J.M. WACRENIER Mémoire Ingénieur C.N.A.M. Lille (1965)
- 89 - J.M. WACRENIER D.E.A. Lille (1966)
- 90 K.W. WAGNER Ann. Physik T.40 P.817 (1913)
- 91 K.W. WAGNER Arch. Electrotechn. T.2 P.371 (1914)
- 92 WALDMAN Thèse Doctorat d'Etat Rennes (1955)
- J. Phys. T.17 P.426 (1956)
- 93 - O.WEIGEL - E.STEINHOF Z. Krist T.61 P.125 (1925)

TABLE DES MATIERES

<u>Introduction</u>	7
<u>Première partie</u> : Rappels sur la polarisation des diélectriques et sur la texture des zéolithes synthétiques.	
<u>I Polarisation des diélectriques</u>	II
I.1 Polarisation. Vecteur polarisation.....	II
I.2 Les mécanismes de la polarisation.....	II
I.2.1 Polarisation liée aux moments dipolaires des molécules..	II
I.2.2 Polarisation interfaciale.....	I2
I.3 Polarisation statique. Polarisation dynamique.....	I2
I.3.1 Champ continu.....	I2
I.3.2 Champ alternatif variable.....	I3
I.3.3 Courbes P^* et G fonction de $\log f$	I3
<u>2 Effet Maxwell-Wagner. Absorption dipolaire</u>	I5
2.1 Effet Maxwell-Wagner.....	I5
2.1.1 Cas d'inclusions conductrices noyées dans un milieu peu conducteur.....	I5
2.1.2 Cas de particules peu conductrices et présentant un mécanisme de polarisation interfaciale, noyées dans un milieu non conducteur.....	I8
2.2 Absorption dipolaire.....	20
2.2.1 Domaines liés à l'absorption dipolaire.....	20
2.2.2 Rappel des équations de Debye.....	2I
2.2.3 Remarque.....	2I
2.3 Mécanisme distribué.....	2I
2.3.1 Amplitude maximum d'un mécanisme distribué.....	22
2.3.2 Retour à l'effet Maxwell-Wagner.....	23
2.4 Critères permettant de distinguer les mécanismes de pola- risation interfaciale des mécanismes d'absorption dipolaire....	23

3	<u>Texture des zéolithes synthétiques</u>	25
3.1	Processus de fabrication des zéolithes synthétiques.....	25
3.2	Texture des zéolithes 4 A.....	25
3.2.1	Tetraèdre fondamental.....	26
3.2.2	Bloc élémentaire.....	26
3.2.3	Maille élémentaire.....	26
3.3	Texture des zéolithes 5 A.....	27
3.4	Texture des zéolithes 13 X.....	27
3.5	Tableau comparatif.....	27
3.6	Intérêt de l'étude des zéolithes synthétiques.....	29
3.7	Remarque : surface spécifique des zéolithes.....	30
4	<u>Généralités sur l'adsorption sélective des zéolithes</u>	31
4.1	Historique.....	31
4.2	Adsorption physique - Chimisorption.....	31
4.3	Sélectivité de l'adsorption dans les zéolithes.....	32
4.4	Les isothermes d'adsorption.....	32
4.5	Cinétique de l'adsorption.....	34

Deuxième partie : Analyse des résultats expérimentaux.

5	<u>Généralités sur les résultats expérimentaux</u>	36
5.1	Présentation des spectres.....	36
5.2	Nomenclature des différents mécanismes observés.....	39
5.3	Décomposition des spectres.....	39
5.4	Distribution des domaines.....	40
5.5	Energie d'activation des mécanismes.....	42
5.6	Résultats expérimentaux.....	42
5.7	Précision des résultats.....	43
Tableaux de mesures.....		44
6	<u>Influence de la concentration et de la température sur la permittivité complexe</u>	48
6.1	Etude de la variation des paramètres avec la concentration... 48	
6.1.1	Domaine I.....	48

6.1.2	Domaine II.....	49
6.1.3	Domaine III.....	54
6.1.4	Domaine IV.....	55
6.2	Etude de la variation des paramètres avec la température.....	56
6.2.1	Domaines I et II.....	56
6.2.2	Domaines III et IV.....	57
6.3	Classification des mécanismes en deux groupes distincts.....	62

Troisième partie : Interprétation des résultats expérimentaux.

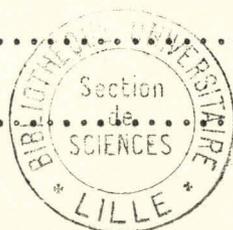
7 Interprétation des domaines I et II à partir d'un modèle de structure donné.

7.1	Modèle proposé.....	65
7.1.1	Modèle à l'échelle microscopique.....	65
7.1.2	Modèle à l'échelle macroscopique.....	67
7.2	Permittivité complexe du modèle proposé.....	67
7.3	Domaines du spectre hertzien liés à la conductivité.....	68
7.4	Informations quantitatives obtenues à partir des résultats expérimentaux.....	69
7.5	Discussion des résultats obtenus.....	70
7.5.1	Milieu I.....	72
7.5.2	Milieu 2.....	72
7.5.3	Milieu 3.....	73
8	<u>Etude de la variation des paramètres du domaine II.</u>	74
8.1	Amplitude.....	74
8.1.1	Relation théorique.....	74
8.1.2	Variation avec la température.....	75
8.1.3	Variation avec la concentration.....	75
8.1.4	Variation avec le type de zéolithe.....	76
8.1.5	Remarque : zéolithe 13 X étudiée sous atmosphère inerte.	76
8.2	Fréquence critique.....	77
8.2.1	Relation théorique.....	77
8.2.2	Valeurs expérimentales des fréquences critiques des échantillons anhydres 4 A - 5A - 13 X.....	77

8.2.3	Variation de la fréquence critique et de l'énergie d'activation en fonction de la concentration.....	80
8.2.4	Remarque.....	84
8.3	Energie d'activation.....	84
8.3.1	Variation avec la concentration.....	84
8.3.2	Variation avec la température pour différentes concentrations.....	84
8.4	Paramètre de distribution.....	86
8.4.1	Variation avec la concentration.....	86
8.4.2	Variation avec la température.....	87
9	<u>Etude de la variation des paramètres du domaine I.</u>	88
9.1	Amplitude.....	88
9.1.1	Relation théorique.....	88
9.1.2	Variation avec la température.....	89
9.1.3	Variation avec la concentration.....	89
9.1.4	Variation avec le type de zéolithe.....	90
9.2	Fréquence critique - Energie d'activation.....	90
9.2.1	Relation théorique de la fréquence critique.....	90
9.2.2	Variation de la fréquence critique et de l'énergie d'activation en fonction de la concentration.....	91
9.3	Paramètre de distribution.....	93
10	<u>Interprétation des mécanismes liés aux molécules polaires adsorbées.</u>	94
10.1	Hypothèses de travail.....	94
10.1.1	Edifices labiles dans les zéolithes.....	94
10.1.2	Retour à l'étude théorique.....	94
10.2	Caractéristiques essentielles des domaines III et IV.....	95
10.3	Essai d'interprétation du domaine III.....	95
10.3.1	Etude du domaine à basse température.....	95
10.3.2	Interprétation du domaine observé.....	96
10.4	Essai d'interprétation du domaine IV.....	97
	<u>Conclusion</u> :	98

Annexe

I	<u>Etude des zéolithes par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle.....</u>	I02
	I.1 Etude thermogravimétrique des zéolithes.....	I02
	I.2 Etude des zéolithes par analyse thermique différentielle..	I03
II	<u>Préparation des échantillons.....</u>	I05
	II.1 Broyage - Tamisage.....	I05
	II.2 Dessiccation sous vide.....	I05
	II.3 Hydratation des échantillons.....	I05
	II.4 Conservation des échantillons dans un milieu inerte.....	I06
	II.5 Définition de la concentration.....	I07
III	<u>Cellules de mesure - Mise en température des échantillons.....</u>	I08
	III.1 Cellules de mesure.....	I08
	III.2 Mise en température des échantillons.....	I08
	III.3 Transitions thermiques.....	I09
IV	<u>Méthodes de mesure de la permittivité complexe des diélectriques de 1 Hz à 12 GHz.....</u>	II2
	IV.1 Choix des méthodes de mesure.....	II2
	IV.2 Détermination de la permittivité complexe d'un diélectrique à partir des grandeurs mesurées.....	II2
	IV.2.1. Bande 1 Hz - 6 GHz.....	II2
	IV.2.2. Bande 8 GHz - 12 GHz.....	II5
	IV.3 Récapitulatif des dispositifs utilisés dans la bande 1 Hz - 12 GHz.....	II6
V	<u>Résultats expérimentaux des zéolithes synthétiques.....</u>	II8
	<u>Planchos.....</u>	I25
	<u>Notations.....</u>	I32
	<u>Bibliographie.....</u>	I35
	<u>Table des matières.....</u>	I40



S E C O N D S U J E T

METHODES DE MESURE DE DEPHASAGES

Présenté à LILLE, le 5 mai 1965
devant la Commission d'Examen

Vu et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de LILLE,

G. DEBEYRE

Vu et approuvé
LILLE, le 26 mai 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences de LILLE,
Pour le Doyen empêché,
L'Assesseur,

M. HEUBEL