

50376 1971 105

THÈSE

présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir le titre de

Docteur Troisième Cycle (mention chimie structurale)

par

Léon Gengembre



ETUDE de systèmes Adsorbé-Adsorbant " Influence de la structure du gel sur la réponse hertzienne

¥

Soutenance le 21 octobre 1971 devant la commission d'examen

- MM. A. LEBRUN Président
 - J. HEUBEL Examinateur
 - B. VANDORPE »
 - J. FONTAINE »

MM. H.LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, FAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY. LELONG.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre M. BEAUFILS Jean-Pierre M. BECART Maurice M. BLOCH Vincent M. BIAYS Pierre M. BONNEMAN Pierre M. BONTE Antoine 1. BOUGHON Pierre M. BOURIQUET Robert M. CAPET Marcel-Francis M. CELET Paul M. CONSTANT Eugène M. CORSIN Pierre M. DECUYPER Marcel M. DEDECKER Paul M. DEFRETIN René M. DELATTRE Charles M. DURCHON Maurice M. FOURET René M. GABILLARD Robert M. GEHU Jean-Marie M. GLACET Charles M. GONTIER Gerard M. GUILLAUME Jean M. HEUBEL Joseph Mme LENOBLE Jacqueline M. LOMBARD Jacques M. MONTARIOL Frédéric

Astronomie et Calcul Numérique Chimie Générale Physique Psychophysiologie Géographie et Aménagement Spatial Chimie Industrielle Géologie Appliquée Mathématiques Botanique Institut de Préparation aux Affaires Géologie Générale Physique Industrielle Paléobotanique Mathématiques Mathématiques Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux Géologie Générale. Zoologie Générale et Appliquée Physique Radio-Electricité et Electronique Institut Agricole Chimie Organique Mécanique des Fluides Biologie Vegetale Chimie Minerale Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique) Sociologie Chimie Appliquée

- M. MONTREUIL Jean M. POUZET Pierre Mme SCHWARTZ Marie-Hélène M. TILLIEU Jacques M. TRIDOT Gabriel M. VAILLAND Jean M. VIDAL Pierre M. VIDAL Pierre M. WITER Emile M. WATERLOT Gérard M. WERTHEIMER Raymond
- Chimie Biolggie Informatique Mathématiques Physique Théorique Chimie Minérale Appliquée Mathématiques Automatique Biologie Animale Géologie et Minéralogie Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon M. DELHAYE Michel M. FLATRES Pierre M. LEBRUN André M. LINDER Robert M. LUCQUIN Michel M. PARREAU Michel M. PRUDHOMME Rémy M. SAVARD Jean M. SCHALLER François M. SCHILTZ René Physiologie Animale Chimie Physique et Minérale ler Cycle Géographie Electronique Botanique Chimie Physique Mathématiques Sciences Economiques Chimie Générale Zoologie Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean M. BODARD Marcel M. BOILLET Pierre M. DERCOURT Jean-Michel M. DEVRAINNE Pierre MLE MARQUET Simone M. PROUVOST Jean Physique Biologie Végétale Physique Géolggie Chimie Minérale Mathématiques Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés des fonctions)

М.	ADAM Michel	Economie Politique
Μ.	ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
М.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
Μ.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
Μ.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
Μ.	BILLARD Jean	Physique.
Μ.	BKOUCHE Rudophe	Mathématiques.
Μ.	BOILLY Bénoni	Zoologie
М.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
М.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
Μ.	BRIDOUX Michel	Chimie

M. BRUYELLE Pierre M. CAPURON Alfred M. CARREZ Christian M. CHOQUET Marcel M. CORDONNIER Vincent 11. CORTOIS Jean N. COULON Jean-Paul M. DEBRABANT Pierre M. ESAIG Bertrand Mme EVRARD Micheline M. FAIDHERBE Jacques M. FONTAINE Jacques M. FROELICH Daniel M. GAMBLIN André M. GOBLOT Rémi M. GOSSELIN Jabriel M. GOUDMAND Pierre M. GRANELLE Jean-Jacques M. GRUSON Laurent M. GUILBAULT Pierre M. HERMAN Maurice M. HUARD DE LA MARRE Pierre M. JOLY Robert M. JOURNEL Gérard MLE KOSMANN Yvette M. LABLACHE-COMBIER Alain M. LACOSTE Louis M. LANDAIS Jean M. LAURENT François M. LAVAGNE Pierre Mee LEGRAND Solange M. LEHMANN Daniel Mme LEHMANN Josiane M. LENTACKER Firmin M: LEROY Jean-Marie M. LEROY YUES M. LHENAFF René M. LOCQUENEUX Robert M. LOUAGE Francis M. LOUCHEUX Chaude M. MAES Serae Mme MAILLET Monique M. MAIZIERES Christian M. MALAUSSENA Jean-Louis M. MESSELVN Jean M. MIGEON Michel M. MONTEL Marc M. MONTUELLE Bernard M. MUSSCHE Guy M. NICOLE Jacques M. OUZIAUX Roger M. PANET Marius M. RAQUET Jacques

Géographie et Aménagement Spatial Biologie Animale Analyse Numérique Biologie Appliquée Informatique Physique Electrotechnique Instrumentation Physique Physique Chinie Psychophsiologie Génie Electroniquei Chimie Géographie Mathématiques Sociologie Chimie Sciences Economiques Mathématiques Physiologie Animale Physique Mathématiques Appliquées Biologie (Amiens) Physique Appliquée Mathématiques Chimie Générale Biologie Végétale Chimie Organique Automatique Gestion Mathématiques Mathématiques Mathématiques Géographie et Aménagement Spatial Chimie Electronique Géographie Physique Mesures Industrielles Chimie Macromoléculaire Physique Sciences Economiques Automatique Sciences Economiques Physique Instrumentation Chimique Physique Biologie Végétale Economie et Sociologie d'Entreprises Chimie Analytique

Construction Mécanique

Physique Industrielle

Géotechnique

111

M. PARSY Fernand M. PONSOLLE Louis M. POVY Jean-Claude M. RACZY Ladislas Mme RENVERSEZ Françoise M. ROUSSEAU Jean-Paul M. BOYNETTE Bernard M. SALMER Georges M. SEGUIER Guy M. SIMON Michel M. SMET Pierre M. SOMME Jean Mle SPIK Genzviève M. THOMAS Daniel M. TOULOTTE Jean-Marc M. TREANTON Jean-René M. VANDORPE Bernard M. VILETTE Michel M. WATERLOT Michel Mme ZINN JUSTIN Nicole

Mathématiques Appliquées Chimie (Valenciennes) Automatique non linéaire Physique Industrielle et Radioélectricité Sciences Economiques Physiologie Animale Mathématiques Radioélectricité et Electronique Electronique Phychologie Physique Géographie Chimie Biologie Chimie Minérale Appliquée Informatique Psychologie Chimie Minérale Génie Mécanique Géologie Mathématiques

IV

A MES PARENTS,

A MA FEMME,

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de Chimie Minérale et de Spectrométrie des Solides de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Que Monsieur le Professeur HEUBEL soit assuré de toute notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée et l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail.

Monsieur le Professeur LEBRUN nous a permis de mener à bien une partie importante de cette étude en mettant à notre disposition toutes les possibilités de son Laboratoire. Ses conseils nous ont été précieux. Nous l'en remercions très sincèrement.

Nous exprimons aussi toute notre gratitude à Monsieur VANDORPE, Maître de Conférences, qui nous a intégré dans son équipe. Il a développé notre intérêt pour la recherche et nous à fait profiter de son expérience.

Nous remercions Monsieur FONTAINE, Maître de Conférences, de la bienveillante attention avec laquelle il a dirigé les mesures spectrométriques et des conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous ne saurions oublier les Chercheurs et Technigiens des deux laboratoires qui trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Nous remercions Mademoiselle LHOVEZ, ainsi que Madame HAQUETTE, qui nous ont permis de mettre ce mémoire en forme.

SOMMAIRE

- . Introduction .
- . Chapitre I : Rappels sur les gels de silice.
- . Chapitre II : Préparations des supports déssechés et différents échantillons.
- . Chapitre III : Etude physicochimique des systèmes gel de silice phase adsorbée.
- . Chapitre IV : Rappels sur la polarisation des diélectriques.
- . Chapitre V : Etude hertzienne des supports déssechés. Influence de la nature de la phase adsorbée.
- . Chapitre VI : Evolution des pertes diélectriques en fonction de différents paramètres - taux d'adsorption et structure superficielle.
- . Conclusion .
- . Bibliographie.

INTRODUCTION

Les études de la structure des gels de silice à partir de leurs propriétés diélectriques sont très nombreuses. Mais réalisées souvent dans des bandes de fréquence étroites et sur des échantillons de caractéristiques différentes (1 - 2), les résultats sont fragmentaires et souvent inutilisables pour une interprétation d'ensemble. De plus la structure propre des gels de silice, contrairement à celles des silices -alumines et zéolithes, ne possède pas de centres électroactifs. Bien que les silanols puissent participer aux pertes diélectriques, celles-ci restent faibles et parfois difficilement observables. En fait le matériau désseché est pratiquement inerte en spectrométrie hertzienne. L'étude devient possible lorsque ce matériau adsorbe une phase polaire. Le système présente alors sous l'influence du champ électrique des pertes qui vont dépendre à la fois du support et de la phase adsorbée. Nous avons donc entrepris l'étude du système "gel de silicephase adsorbée" sur des échantillons de base identiques et dans une très large bande de fréquence (1 Hz = 20 GHz) dans le but de dégager les caractéristiques essentielles des mécanismes d'absorption et l'influence des structures. Pour cela nous comparons le comportement hertzien des échantillons en fonction de l'adsorbant (nombre et densité des silanols superficiels, diamètre des pores) et de l'adsorbé (nature, polarité, taux d'adsorption).

Ce travail d'investigation a nécessité la réalisation d'un très grand nombre d'essais, aussi a-t-il été mené en équipe dans le cadre de la préparation de la thèse de doctotrat d'état de Monsieur FONTAINE, en utilisant différentes méthodes d'analyse, de dosage et d'étude de structure.

Notre contribution personnelle, primitivement limitée à la préparation et caractérisation d'un très grand nombre d'échantillons a été élargie progressivement et notre participation effective se présente sous un double aspect :

> . Préparation des échantillons dans les conditions imposées par la spectrométrie hertzienne.

Une desionisation du gel brut commercial est indispensable avant toute étude. Les caractères physicochimiques (diamètre moyen des pomes, densité des silanols superficiels) sont définis dans une zone de température où les échantillons sont stables.Toutes les modifications de la structure superficielle (formation de centre SiCl ou Si-O-Na) ont été contrôlées par dosages et spectroscopie infrarouge. Les différents systèmes "gel de silice-phase adsorbée" ne sont rigoureusement définis qu'après leur étude systématique : analyse thermogravimétrique, analyste thermique différentielle, détermination de la teneur en phase adsorbée par un dosage

- 2 -

chimique approprié.

• Participation à l'étude hertzienne avec relevé de spectres à différentes températures et confirmations expérimentales de certains points de l'interprétation.

Ce mémoire comporte deux parties essentielles. Dans la première, le chapitre I rappelle quelques éléments de la structure des gels de silice, le chapitre II est consacré à la préparation des échantillons et le chapitre III précise le comportement physicochimique de ces échantillons. La seconde partie concerne l'étude hertzienne du diélectrique "gel de silice-phase adsorbée". Nous rappelons dans le chapitre IV quelques notions sur la polarisation des diélectriques ; le chapitre V développe l'étude hertzienne, après chaque série d'essais l'interprétation des résultats est donnée. Nous y discutons plus particulièrement de l'influence des liaisons entre le gel et l'adsorbé . Enfin dans le chapitre VI nous suivons l'évolution du spectre hertzien en fonction de différents paramètres (taux d'adsorption, nombre d'hydroxyles).

Des résultats originaux ont été obtenus d'une part dans la caractérisation des échantillons et d'autre part dans les interprétations des spectres hertziens observés, inédits pour la plupart.

- 3 -

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET ETUDE PHYSICOCHIMIQUE

DE DIFFERENTS ECHANTILLONS

RAPPELS SUR LES GELS DE SILICE

I.1 - STRUCTURE . -

Les gels de silice sont caractérisés par un macrosquelette composé de tétraèdres $Si-O_4$ (Fig.I.1) ayant en commun un seul atome d'oxygène (3).



FIG.1.1

Un tel réseau ne présente aucun élément polaire et se comporte comme un matériau pratiquement inerte en spectrométrie hertzienne. Sa régularité dépend de la vitesse de prise en masse, généralement assez brusque. Les principaux défauts de la charpente tridimentionnelle sont constitués par les hydroxyles. Le groupement Si-OH apparaît alors comme le seul élément polaire dans le gel. Lors de leur élimination par traitement thermique ces mêmes hydroxyles peuvent donner naissance à un second type de défaut : le double pont siloxanne.



Ce double pont crée deux centres électroactifs, cependant leur densité reste faible, aussi leur éventuelle participation aux pertes diélectriques est peu appréciable.

L'élimination des hydroxyles qui peut créer des cavités entièrement fermées est déterminante sur toutes les propriétés de la surface. La courbe de la figure I.2. montre la diminution de la surface spécifique en fonction de la température de traitement du gel. Nous distinguons sur cette courbe l'existence de deux zones correspondant à l'élimination des hydroxyles : sans modification profonde de la structure entre 200° - 600° et avec évolution de la structure, entre 600° - 900°(4).



Fig I.2. Surface BET d'un gel en fonction de T[°] de déshydratation

-

La surface spécifique des gels de silice est très importante,plusieurs centaines de métres carrés par gramme – Ils possèdent par ailleurs un volume poreux également important – 0,7 à 1 cm³ par gramme – un diamètre moyen des pores variable (20 à 150 Å) et une forte densité d'hydroxyles superficiels.

Ces caractéristiques, reportées dans le tableau I.a, contribuent à donner aux gels de silice des propriétés d'adsorption très intéressantes qui en font des composés de choix dans l'étude des interactions "adsorbé-adsorbant".

	Sp m ² /g	Volume des pores cm ² /g	Diamètre moyen	Densité des OH/100 A ²
Actigel	800	0,7 - 1	20 Å	2,7 - 3,3
Spherosil XOA 400	400	0,7 - 1	80 Å	2,7 - 3,3
Spherosil XOA 200	200	0,7 - 1	150 Å	2,7 - 3,3

-. Tableau I.a . -

I.2 - L'EAU DANS LES GELS DE SILICE .

Le problème de l'eau dans les gels de silice a fait l'objet de nombreux travaux.Des hypothèses sont avancées parmi lesquelles nous pouvons relever différentes températures de départ de l'eau moléculaire (5),(6).

De l'ensemble de ces travaux il ressort que l'eau moléculaire se trouve sous deux formes : eau interne et eau superficielle : - Lors de la formation du gel, l'eau interne est emprisonnée dans des cavités entièrement fermées. Elle peut provenir de l'élimination d'hydroxyles internes. Elle est en faible proportion dans les gels de silice et ne s'élimine qu si l'énergie thermique apportée est suffisante pour rompre les liaisons fermant la cavité, donc aux températures élevées.

- L'eau superficielle, reste acorochée à la surface du gel par liaison hydrogène avec les centres silanols.

Ces molécules d'eau peuvent également se lier entre elles par le même type de liaison. L'élimination par traitement thermique de cette eau superficielle est facile comme le montre la courbe de la figure III.l.a. En effet les études thermogravimétriques(chap.III) réalisées à partir de gels déssechés à 400°C et réhydratés montrent que toute l'eau adsorbée est éliminée entre 70 et 210°C. Le palier entre 210 et 400° indique que nous retrouvons, dès 210°, l'état initial du gel : ainsi l'eau de réhydratation reste à l'état moléculaire et ne fait en aucun cas varier le nombre de silanols.

- 7 -

Chapitre II

PREPARATION

DES SUPPORTS ET DIFFERENTS ECHANTILLONS

L'étude d'un gel sera facilitée par la formation du nombre maximum possible d'association SiOH...A, ce qui revient à travailler avec un rapport $\frac{A}{SiOH} = R$ de valeur maximale. Nous avons dans la majeure partie des cas retenu le rapport l qui facilite les comparaisons entre les différents spectres et les interprétations.Dans tous les cas les dosages précisent la valeur de R.

II.1. - STANDARDISATION DES SUPPORTS .

Avant toute utilisation le gel commercial brut est soumis à de nombreux lavages, d'abord avec une solution de HCl diluée (N/100) puis avec de l'eau distillée fréquemment renouvelée. Pour une quarantaine de grammes de gel, nous utilisons à chaque opération de lavage environ un litre d'eau de résistivité 500 k_{Ω}. Une vingtaine d'opérations successives est nécessaire en moyenne. Nous considérons le lavage terminé lorsque la résistivité de l'eau reste supérieure à 200 k_{Ω} après un contact de 12 heures avec le gel. Celui-ci est ensuite séché sous pression atmosphérique 24 heures à 80°C puis 8 heures à 200,400,600 ou 825°C respectivement. Comme la thermogravimétrie fait apparaître un palier de masse entre 210° et 400°C, nous avons dans…la majorité des cas, séché à 400°. Dans ce cas nous appelons l'échantillon obtenu : échantillon standard.

Après ce traitement le gel ne retient plus d'eau en surface. Seuls subsistent les hydroxyles superficiels et l'eau interne (7).

Nous avons utilisé les trois gels dont les caractéristiques figurent dans le tableau I.a.

II.2- ECHANTILLON DE REFERENCE A_l .

L'échantillon standard est réhydraté en phase vapeur de telle sorte que le rapport $R = \frac{\text{moles H}_2 0}{\text{N} \oplus \text{ OH superficiels}}$ soit égal à un. Cela revient, dans le cas de l'actigel par exemple, à faire adsorber, en se basant sur nb OH/100 Å² = 2,7 (chiffre qui correspond le mieux avec nos propres déterminations) une masse de vapeur d'eau égale à 5,8 % de la masse de l'échantillon standard.

Ce nouvel échantillon qui servira de point de comparaison est appelé échantillon de référence et est désigné par A₁. Lorsque nous avons utilisé d'autres valeurs du rapport R, l'échantillon est encore désigné par A, mais avec un indice différent.

II.3 - ECHANTILLONS OBTENUS A PARTIR DE L'ECHANTILLON STANDARD PAR MODIFICATION DE L'ETAT DE SURFACE . -

II.3.1 - Action de HCl gaz - échantillons M et N :

Dans une première série d'essais, l'attaque par HCl gaz & été faite à 200°, dans le réacteur de la figure II.l. Le gel est placé sur la plaque

- 9 -



Fig. II. 1: Schéma du Réacteur

de verre fritté, traversée de bas en haut par le courant gazeux. En amont et en aval deux robinets à vide servent à isoler l'échantillon et permettent, sans risque de pollution, de faire les pesées sur une balance de précision, donc de suivre l'avancement de la réaction.

Suivant BAVEREZ et HATIEZ (8), cette opération conduit à la création de centres Si-Cl soit par substitution des centres Si-OH, soit par rupture des doubles ponts siloxannes.



Le gel est ensuite lavé jusqu'à ce que la résistivité de l'eau de lavage demeure constante. Le lavage même prolongé ne rétablit que partiellement les centres Si-OH. Le dosage de Cl⁻ résiduel montre qu'un centre Si-OH sur deux a été remplacé par Si-Cl (tableau II.a). Nous constatons par I.R. que la bande de vibration des OH située à 3745 cm⁻¹ est fortement atténuée (Fig.II.2) et que le spectre hertzien présente des pertes plus faibles en H.F. Ce gel réhydraté à 5,8 % constitue l'échantillon M.

- 10 -







-. Tableau II.a. -

Actigel	nb OH/100 Å ² initial	Nb Cl	OH résiduel
400	2,7 à 3,3	1,5	1,2 à 1,8

Dans une deuxième série d'essais, l'action de HCl gaz a été menée à température ambiante. Après purge par l'azote sec la variation de masse est nulle. Les centres Si-Cl ne se forment pas. Avec le gel standard, les dosages confirment l'absence de Cl⁻. Avec l'échantillon de référence A_1 (gel standard ayant fixé 5,8 % H₂O) nous constatons une augmentation de poids de l'échantillon (adsorption de HCl et dissolution dans l'eau adsorbée sur le gel). La fixation est arrêtée lorsqu'elle atteint 6% en masse, pour constituer l'échantillon N.Compte tenu des essais précédents, les centres Si-OH sont inchangés et les rapports R sont respectivement :

$$\frac{H_2O}{S_1^2 - OH} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{HC1}{S_1^2 - OH} = 0,5$$

II.3.2 - Action des ions Na⁺ - Echantillon L :

Il est possible de bloquer les sites Si-OH par des cations Na^+ par action d'une solution d'acétate ou de carbonate de sodium de concentation $4Na^+/1$ (9) :



Cette réaction nécessite un temps de contact de l'ordre de 8 jours entre le gel et la solution qui est ensuite éliminée. Le lavage du gel est suivi dans les mêmes conditions que précédemment par des mesures de résistivité de l'eau (tableau II.b). Seul le gel traité par l'acétate peut être utilisée, celui-ci est séché 8 h à 400° et analysé.

-. Tableau II.b . -

Résistivité de l'eau de rinçage en ka

Nombre d'opérations	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiONa (CO3 ⁼)	0,8	0,9	l	1,3	1	1,9	1,6	1,9	1,8	1,7
SiONa (CH_3CO_2)	0,8	1,3	5	17	21	26	70	120	160	200

Le gel a fixé 9,3% de Na. Cette valeur correspond à un blocage d'un minimum de 90% de SiOH si nous considérons $\frac{dOH}{100A^2}$ = 3,3, total avec $\frac{dOH}{100A^2}$ = 2,7. Cet échantillon possédant maintenant des centres SiONa est réhydraté à la teneur de 5,25% et constitue l'échantillon L pour lequel : R $\frac{H_2O}{SiONa}$ = 1.

Après le traitement par le carbonate de sodium les eaux de lavage restent conductrices, ce qui indique que peu à peu des ions repasseraient en solution. Nous pourrions imaginer qu'il ne s'agit pas d'un véritable échange mais d'une fixation superficielle à la fois de Na⁺ et $CO_3^{=}$. Mais les dosages montrent une absence totale de $CO_3^{=}$.

II.4 - ECHANTILLONS OBTENUS A PARTIR DE L'ECHANTILLON STANDARD PAR ADSORPTION DE DIFFERENTES PHASES . -

II.4.1 - Adsorbés liquides à température ordinaire :

Le mode opératoire est valable pour les différentes phases : eau, méthanol, acétone, toluène, chloroforme, dioxanne et tétrachlorure de carbone. Ces liquides à l'exclusion de l'eau, doivent être préalablement déshydratés, car l'eau y fait figure d'impureté. Les déshydratations sont effectuées sur sodium, dans le cas du toluène et dioxanne, sur chlorure de calcium pour le chloroforme et tétrachlorure de carbone, et par distillation pour l'acétone (10) et pour le méthanol (10).

Le gel sec est introduit, à l'abri de l'humidité, dans une enceinte séchée et fermée. Une coupelle contenant la quantité exacte de liquide y a été préalablement placée . La tension de vapeur est suffisan'e pour permettre la fixation totale sur le gel, ce qui est contrôlée par la pesée de celui-ci et l'évaporation complète du liquide. La durée de l'opération, imposée par la tension de vapeur de l'adsorbé, varie de un à trois ou quatre jours. Nous laissons ensuite diffuser l'adsorbé pendant cinq à dix jours avant d'effectuer les mesures.

II.4.2 - Adsorbésgazeux à température ordinaire :

Les gaz sont préalablement desséchés par passages sur colonnes remplies du déshydratant approprié : sodium dans le cas de NH₃ gaz, anhydrique phosphorique pour SO₂ et C_2H_2 . L'appareil est celui de la figure II.1. La fixation du gaz, suivie par pesée, demande généralement à pression atmosphérique, un temps de l'ordre de huit à dix heures, comme le montre la courbe de la figure II.3, relative à l'adsorption de NH₃. La limite qui correspond

- 13 -



	\bigwedge m à saturation	T.V. à 25°
so	20 %	4 atm.
NH ₃	11 %	10 atm.
C2H2	3à4%	45 atm.

	Τ	a	b	1	е	а	u		Ι	Ι	•	С	•		-
٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	

Le tableau II.d résume l'ensemble des échantillons utilisés et des essais effectués.

 Т	а	b	1	e	а	u		Ι	Ι	•	d	•	-
٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	•	٠	٠	٠	٠	٠	

Echantillon	Groupements superficiels de l'adsorbant	phase adsorbée	R
Al A2 A3	OH	н ₂ 0	0,94 2,8 4,8
B ₁ B ₂ B ₃	ОН	NH ₃	0,96 1,92 2,1
C D E F G H I J	ОН	СH ₃ OH SO ₂ С ₃ H ₆ O С ₇ H ₈ СH ₃ Cl ₃ С ₄ H ₈ O ₂ CCl ₄ C ₂ H ₂	0,94 0,94 0,96 0,96 1,2 0,95 0,7 0,42
	O-Na	н ₂ 0-нс1 н ₂ 0	R(H ₂ O)= 1 R(HC1)=0,5 1
— — — — — — — — — — — — — — — — — — —		<u></u> н ₂ о	

II.5 - PREPARATIONS DES ECHANTILLONS FORTEMENT HYDRATES A PARTIR DE "L'ACIDE JILICIQUE" . -

"L'acide silicique" vendu dans le commerce possède une densité superficielle d'hydroxyles supérieure à celle des gels . Par contre, les alvéoles mal formés sont pratiquement inexistants et les quantités d'eau moléculaire et d'hydroxyles correspondent à la formule $Si(OH)_4$.

La courbe, de la figure II.4 montre la cinétique de déshydratation à température ambiante sous préssion réduite. A partir de cette courbe il est facile de préparer de nombreux échantillons de taux d'hydratation différent. L'acide silicique contient 20,8 millimoles d'eau par gramme, alors que le gel de référence A_1 en contient 3,2.

Le tableau II.e donne les caractéristiques des échantillons étudiés. Ils sont désignés par la lettre X et définis par le rapport nb de moles H_{20} nb de moles SiC_2 , la valeur 2 correspond à $Si(OH)_4$.

Désignation	Rapport nH_0/n Si0_2
×1	2
x ₂	1,15
X ₃	0,55
x ₄	0,28
x ₅	0,2

-. Tableau II.e . -



Chapitre III

"GEL DE SILICE __ PHASE ADSORBEE"

III.1 - METHODES UTILISEES . -

Au cours de ce travail nous nous sommes adressés essentiellement à deux méthodes - ce choix n'étant pas limitatif pour la suite de ce travail.

L'une d'elles est l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) qui nous indique les pertes de masse et donc nous renseigne sur la désorption, l'autre est l'analyse thermique différentielle (A.T.D.) complément indispensable pour mettre en évidence les échanges d'énergie. L'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) complète l'A.T.D. puisqu'elle permet des mesures quantitatives.

En effet dans ce dernier cas , la température de l'échantillon et celle de la référence sont maintenues égales grâce à un asservissement à contre réaction en boucle fermée de la puissance fournie aux supports. C'est la puissance différentielle, nécessaire au maintien del'égalité des températures qui est enregistrée.

III.2 - DOSAGES . -

Les dosages de silicium et de sodium sont effectués par absorption atomique sur des solutions aqueuses après dissolution éventuelle du gel en milieu basique. L'azote est déterminée par la méthode de Dewarda et l'acétone par oximation. Le dosage du chlore est effectué par potentiométrie ou par volumétrie avec le nitrate mercurique.Le réactif de Karl Fischer sert à détecter l'eau présente dans les différentes phases et à en déterminer la teneur.

L'erreur sur les dosages est dans tous les cas inférieure à plus ou moins 1 %.

III.3. - RESULTATS . -

Les échantillons A_1 , B_1 , C à J, N, L et M ont été soumis à une élévation linéaire de température de 150°/h. Dans tous les cas la perte de masse se fait en deux temps avec un palier intermédiaire entre 210 et 400° environ. La première perte est assortie d'un effet endothermique unique ou double, le début de la deuxième est marqué dans la plupart des cas par un effet exothermique faible.

Les différences de comportement apparaissent principalement entre les échantillons A_1 - N d'une part, L et M de l'autre. Dans le premier cas l'adsorbant est l'échantillon standard avec des espèces adsorbées uniques (H_2O , NH_3 , $CH_3OH...$) ou doubles ($HC1 + H_2O$). Dans le deuxième cas, l'adsorbant est issu de l'échantillon standard, mais après blocage de sites (ONa - et C1). Si nous mettons à part dans le premier lot (A à N), le cas H où l'adsorbé est le dioxanne, les courbes A.T.G. et A.T.D. sont très semblables, aux températures remarquables près, et peuvent être représentées par a et a' qui sont les courbes expérimentales de A_1 (Fig.III.1). L'échantillon perd entre l'ambiante et 210° la totalité de la phase adsorbée.Ceci est confirmé par dosage et variation de masse. Dans le cas N, l'échantillon perd ainsi à la fois HCl et H_2O . (Fig.III.2a, a') dès la température ambiante.

Le cas H (dixoanne) diffère légèrement des autres par une perte initiale en deux étapes avec deux effets endothermiques successifs (Fig.III.3 a et a'). Nous n'avons pas encore cherché à interpréter la réaction qui se produit.

A partir de 400° intervient la deuxième parte qui se termine au-delà de 1000°C. Cette perte est très voisine de 35mg/g d'échantillon standard initial. Elle s'accompagne au début d'un effet exothermique.

Si dans le cas L et M la première perte correspond à la desorption totale de l'eau adsorbée, la deuxième est bien inférieure à 35 mg/g et l'effet exothermique devient très faible ou s'annule (Fig.III.1 b, b', c, c'). Les substituants Na et Cl se retrouvent en fin de thermolyse.

Le blocage des sites qui agit peut être sur la limite d'adsorption, permet encore la fixation d'au moins l mole d'eau par site OH initial. L'eau semble cependant moins liée que si les sitesSi-OH restent intacts. En effet la température de désorption est abaissée et le pic endothermique est moins important (fig.III.1).

Si la deuxième perte est nettement moins importante que lorsque les groupes silanols sont conservés, c'est que l'élimination d'eau n'est plus possible que dans les régions où les OH sont voisins. Nous pouvons y voir une confirmation indirecte de la formation de doubles ponts siloxannes dans le cas de l'échantillon standard non modifié. Nous voyons bien sur la figure III.l (a,b,c) que dans le cas b où il ne subsiste que 10% de OH, l'élimination d'eau est quasi-nulle alors qu'elle est relativement importante dans le cas c (50% Cl). Le cas c confirme aussi un fait prévisible : la répartition statistique et non régulière des sites bloqués.

L'interprétation de l'effet exothermique, signalé aussi à propos des silices-alumines et zéolithes, est plus délicate. Se retrouvant dans tous les cas (A - N) et étant atténué pour L et M, il semble lié à la densité superficielle des hydroxyles.

Nous pouvons imaginer comme certains auteurs (11, 12, 13) que l'eau moléculaire emprisonnée à l'intérieur du solide est libérée sous l'effet de la chaleur. La tension de vapeur permet à l'eau de réagir selon le schéma inverse de la déshydratation sur les doubles ponts siloxannes formés à la surface, d'où effet exothermique. Plus le nombre de ces ponts est élevé, plus l'effet est sensible. D'autres interprétations sont possibles.

L'échantillon X₁ se classe à part (courbes fig.III.4a, a'). La perte vers 100° environ correspond à la totalité de l'eau. A part un effet thermique très important qui accompagne le départ la courbe A.E.D. n'indique aucun autre pic. L'absence de l'effet exothermique vers 450° s'explique aisément par l'absence d'alvéoles : l'eau n'est pas retenue dans les pores et alvéoles et s'élimine dès 100-120°, il n'y a donc plus de phénomène anormal de modification de structure par diffusion.

- 19 -








DEUXIEME PARTIE

ETUDE EN SPECTROMETRIE HERTZIENNE

- 20 -

Chapitre IV

DES DIELECTRIQUES

IV. 1. - POLARISATION STATIQUE DES DIELECTRIQUES . -

Un diélectrique placé dans un champ électrique continu se polarise : La polarisation induite $\overline{P_1}$ est liée à la déformation du nuage électronique et au déplacement des charges du noyau sous l'effet du champ électrique. Elle est indépendante de la température. Le moment induit \overline{m} d'une molécule est proportionnel à l'intensité du champ inducteur \overline{E} :

$$\overline{m} = \alpha \overline{E}$$
 et $\overline{P_i} = n \alpha \overline{E}$

où « est la polarisabilité induite et n le nombre de dipôles par unité de volume.

La polarisation d'orientation P_{or} est liée à l'orientation des dipoles permanents.Elle dépend de la température. La valeur moyenne du moment électrique dans la direction du champ E à la température T est $m = \frac{\mu^2}{3 \text{ kT}} \text{ E, où } \frac{\mu^2}{3 \text{ kT}} \text{ est la polarisabilité d'orientation, k la constante de Boltzmann et } \text{ H le moment dipolaire permanent. } P_{\text{or}} \text{ est alors n} \frac{\mu_2}{3 \text{ kT}} = E$ et la polarisation totale s'écrit :

$$P = P_i + P_{or} = n \propto E + n \frac{\mu^2}{3 kT} E$$

IV.1.1) Théorie de Debye :

Dans le cas des molécules polaires, DEBYE (14) a exprimé le vecteur polarisation en fonction du champ appliqué et des grandeurs microscopiques en partant d'hypothèses simplifiées (molécules sphériques, absence d'intéractions entre molécules voisines, milieu visqueux).

$$\frac{1}{P} = \frac{N_{o} e}{M} \left(x + \frac{y^{2}}{3 \text{ kT}} \right) \left(\varepsilon_{r} + 2 \right) = \varepsilon_{o} \varepsilon \left(\varepsilon_{r} - 1 \right)$$

 N_{o} = nombre d'Avogadro \mathcal{E}_{r} = permittivité relative du milieu M = masse molaire \mathcal{E}_{o} = permittivité du vide ℓ = densité

De cette expression nous tirons la polarisation molaire du milieu qui est un scalaire.

$$\frac{\xi_{r}-1}{\xi_{r}+2} \times \frac{M}{Q} = \frac{N_{o}}{3\xi_{o}} + \frac{N_{o}}{3\xi_{o}} \frac{\mathcal{A}^{2}}{3kT}$$

où $\frac{N_{o}}{3\epsilon_{o}}$ est la polarisation molaire induite, P_i. Elle s'exprime à partir de la permittivité relative en très haute fréquence ϵ_{∞}' .

$$P_{i} = P_{\infty} = \frac{M}{C} \times \frac{\varepsilon_{\infty}^{\prime} - 1}{\varepsilon_{\infty}^{\prime} + 2} = \frac{N_{o}^{\prime}}{3\varepsilon_{o}}$$

 $\frac{N_{o}}{3\varepsilon_{o}} \times \frac{\mu^{2}}{3 kT}$ est la polarisation molaire d'orientation, P_{or}. Elle s'obtient par différence entre la polarisation totale statique et la polarisation induite : $P_{or} = P_{s} - P_{i}$ avec :

$$P_{s} = \frac{M}{\epsilon} \left(\frac{\epsilon'_{s} - 1}{\epsilon'_{s} + 2} \right) \qquad \qquad \begin{array}{c} \epsilon'_{s} \text{ est la permittivité en } \\ \text{statique ou en T.B.F.} \end{array}$$

La polarisation molaire d'orientation est alors :

$$P_{or} = \frac{M}{C} \left(\begin{array}{cc} \mathcal{E}'_{s} - 1 \\ \frac{\mathcal{E}'_{s} + 2}{\varepsilon_{s}' + 2} \end{array} - \begin{array}{c} \mathcal{E}'_{c} - 1 \\ \frac{\mathcal{E}'_{c} - 1}{\varepsilon_{c}' + 2} \end{array} \right) = \begin{array}{c} \frac{N_{o}}{3 \mathcal{E}} & x \end{array} \xrightarrow{\frac{\mathcal{U}^{2}}{3 \mathrm{kT}}}$$

IV.1.2.) Autres théories :

En tenant compte dans le calcul du champ local de l'influence provoquée par les dipôles voisins (ONSAGER (15), BÖTTCHER (16), KIRWOOD (17), et FROHLICH (18)) proposent d'autres formes pour la polarisation d'orientation.

La théorie de FRÖHLICH conduit à la relation :

$$P_{cr} = \frac{M}{e} \left(\frac{\left(2 \varepsilon'_{s} + \varepsilon'_{\omega}\right) + \left(\varepsilon'_{s} + 2\right)}{3 \varepsilon'_{s} + \left(\varepsilon'_{\omega} + 2\right)} \right) \left(\frac{\varepsilon'_{s} - 1}{\varepsilon'_{s} + 2} - \frac{\varepsilon'_{\omega} - 1}{\varepsilon'_{\omega} + 2}\right)$$

Elle peut constituer une approche convenable du mécanisme étudié lorsqu' interviennent les intéractions à faibles distances.

IV.2. - POLARISATION DYNAMIQUE ET PERMITITVITE COMPLEXE. -

Lorsque le diélectrique est soumis à un champ électrique sinusoïdal, la polarisation induite est constante dans toute la bande de fréquence. Par contre, les dipôles permanents ne peuvent suivre instantanément le champ électrique à toute fréquence, aussi la composante de P due à cette forme de polarisation est déphasée par rapport au champ électrique et la polarisation molaire d'orientation se met alors sous une forme complexe :

$$P_{or}^{\star} = P_{or}^{\dagger} - J P_{or}^{\dagger}$$

Les dipôles préalablement orientés retrouvent une orientation quelconque après suppression du champ électrique suivant une loi exponentielle de constante de temps \therefore 7. Dans ce cas, la polarisation molaire d'orientation s'écrit : $P_{or}^{\star} = \frac{P_s - P_{or}}{1 + j\omega 7}$, dans le cas simple envisagé par DEEYE nous obtenons :

$$P_{i} + P_{or}^{*} = \frac{M}{\ell} \left(\frac{\varepsilon_{o}' - 1}{\varepsilon_{o}' + 2} \right) + \frac{M}{\ell} \left(\frac{\varepsilon_{s}' - 1}{\varepsilon_{s}' + 2} - \frac{\varepsilon_{o}' - 1}{\varepsilon_{o}' + 2} \right) \frac{1}{1 + j\omega \ell} = \frac{M}{\ell} \left(\frac{\varepsilon_{s}' - 1}{\varepsilon_{s}' + 2} \right)$$

et la permittivité complexe $\xi \stackrel{\text{\tiny \star}}{\longrightarrow}$ s'exprime sous laforme :

$$\mathcal{E}^{\star} = \mathcal{E}' - j\mathcal{E}' - \frac{\mathcal{E}'_{s} - \mathcal{E}'_{\infty}}{1 + j\omega^{2}\left(\frac{\mathcal{E}'_{s} + 2}{\mathcal{E}'_{\infty} + 2}\right)} = \frac{\mathcal{E}'_{s} - \mathcal{E}'_{\infty}}{1 + j\omega^{2}\mathcal{C}_{s}}$$

IV.2.1) Distribution les temps de relaxation :

Lorsque les éléments polarisables du diélectrique se comportent de manière différente sous l'action du champ électrique, nous pouvons admettre une distribution discrète ou continue des temps de relaxation \mathcal{T}_{c} associés à la permittivité complexe. Les expressions de \mathcal{E} et \mathcal{E}'' ne peuvent être alors obtenues que par des méthodes d'approximation. Suivant les cas, nous utilisons :

- pour un domaine non distribué , la formule de DEBYE :

$$\mathcal{E} \stackrel{\star}{=} \mathcal{E}'_{\infty} + \left(\mathcal{E}'_{s} - \mathcal{E}'_{\infty} \right) \frac{1}{1 + j \omega \mathcal{T}_{c}}$$

- pour un domaine distribué symétrique, la relation de COLE :

$$\mathcal{E}^{\star} = \mathcal{E}_{\infty}^{\prime} + \left(\mathcal{E}_{s}^{\prime} - \mathcal{E}_{\infty}^{\prime} \right) \quad \frac{1}{\left(1 + j \,\omega \,\mathcal{C}_{c} \right)^{1}} - \mathcal{E}_{s}^{\prime}$$

Y est le paramètre de distribution.

IV. 3 - REPRESENTATIONS GRAPHIQUES .-'

IV.3.1) Diagramme $\log \epsilon'' = \Psi(\log f)$:

Les variations de $\log \xi''$ passent par un maximum pour une fréquence particulière appelée fréquence critique f_c . La distribution δ' du mécanisme se déduit de la pente de la courbe (fig.IV.1).

IV.3.2) Diagramme $\log \ell' = \Psi(\log f)$:

Le point d'inflexion sur la courbe $\log \ell' = \Psi$ (log f) correspond à la fréquence f (fig.IV.2).

IV.3.3) Diagramme de Cole et Cole :

En éliminant ωZ entre les expressions de \mathcal{E}' et \mathcal{E}'' nous obtenons l'équation d'un cercle (fig.IV.3). Cette représentation graphique permet d'obtenir par extrapolation les valeurs \mathcal{E}'_s et \mathcal{E}'_∞ qui interviennent dans le calcul de la polarisabilité et du moment dipolaire du relaxateur. Ce diagramme permet aussi de retrouver le paramètre de distribution \mathcal{X} .

IV.3.4) Energie d'activation :

La fréquence critique f_c du processus de relaxation peut se mettre sous la forme classique d'Arrhénius : $f_c = A \exp \left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$ faisant intervenir Δ E l'énergie d'activation. Le diagramme log f_c en fonction de l/T est une droite de pente $-\frac{\Delta}{k} = \frac{\Delta}{k}$ (fig.IV.4).

IV.3.5) Nomenclature des différents mécanismes observables :

Un spectre log \mathcal{E}'' en fonction de log f à 25° peut présenter plusieurs mécanismes d'absorption anormale d'énergie ou domaines: pratiquement



fig IV2: Variation de E' en fonction de log f





fig IV4: Détermination de l'énergie d'activation log $\{f_c\} = \log A - \frac{\Delta E}{k} \times \frac{1}{T}$





trois (fig.IV.5). Pour la commodité de l'exposé nous les désignons parDomaine IT.B.F. en-dessous de 100 Hz $\epsilon'' > 10$ Domaine IIB.F. entre l kHz et l MHz ϵ'' entre 2 et 5Domaine IIIH.F. entre 100 MHz et 5 GHz ϵ'' entre 0,1 et 0,5

IV.4. - MESURES -

IV.4.1) Principe :

Une cellule de mesure contenant un diélectrique qui présente des pertes peut se schématiser par une capacité pure en parallèle avec une résistance pure :



 C_a est la capacité active de la cellule.

L'identification des admittances des circuits (1) et (2) à fréquence connue permet d'obtenir les grandeurs \mathcal{E}' et \mathcal{E}'' : $\mathcal{E}' = \frac{C}{C_a}$ (I) $\mathcal{E}'' = \frac{1}{R_a^2 \omega} = \frac{C}{\omega C_a}$ (II) à partir des grandeurs G et R, elles-mêmes déterminées par les conditions d'équilibre des appareils de mesures.

IV.4.2) Appareils :

a) Mesures en bassesfréquences-

- pont I.R., gamme 1 Hz - 200 Hz (fig.IV.6),

- pont de mesure général radio 716 C (40 Hz - 100kHz) (fig.IV.7). Les admittances y_1 , y_2 , y_3 , y_x des branches 1, 2, 3 et x donnent la condition d'équilibre y_1 $y_x = y_3$ y_2 . b) Mesures en hautes fréquences -

- résonateur - gamme 200 kHz - 100 MHz (fig.IV.8).

Dans ce circuit la tension de sortie est maximale pour la fréquence de résonance.

Nous déterminons alors les fréquences f_1 et f_2 pour lesquelles la tension de sortie V_s est maximale à vide et en charge pour différentes valeurs de selfs. Les valeurs de f_1 et f_2 et le rapport V_s/V_e permettent de déterminer \mathcal{E}' et \mathcal{E}'' à l'aide de différentes abaques. V_e est la tension d'entrée.

- ligne fendue Rhode et Schwarz, gamme 200 - 500 MHz (fig.IV.9). L'admittance d'entrée de la cellule est mesurée par la méthode du T.O.S.

Entre 500 et 4000 MHz, des mesures sont possibles pour les fréquences telles que la longueur électrique de la cellule h' soit une multiple de $\lambda'/2$ avec $\lambda' = \frac{\lambda}{\sqrt{\epsilon'}}$ (fig.IV.10) λ longueur d'onde dans le vide, λ' longueur d'onde dans le milieu.

IV.4.3) Cellule de mesures :

La cellule: de mesure (fig.IV.11) s'adapte . sur les ponts résonateur et ligne. Elle permet d'étudier le même échantillon dans toute la bande de fréquence :1Hz - 4 GHz. C'est une cellule coaxiale de type ouvert et de capacité 0,66 pF par centimètre d'électrode interne. Cette électrode interchangeable permet de faire varier la longueur électrique selon l'importance des pertes présentées par l'échantillon. Le plan d'entrée est défini par une lamelle de mica.

Un joint thermique en acier inoxydable sépare la cellule thermostatée des appareils de mesure. Cette cellule contient environ trente à quarante grammes de gel.



fig 126 : Schéma du pont I.R. 1



figIV7; Schéma du pont général radio 716 C.





fig 178: Schéma du Résonateur



fig 19: La Ligne







Chapitre V

ETUDE DES ECHANTILLONS DESSECHES

Avant d'étudier les différents systèmes "gels de silice-phase adsorbée", nous avons examiné le comportement de plusieurs gels désséchés et suivi l'évolution des pertes en fonction des traitements thermiques et chimiques.

V.1. - INFLUENCE DU NOMBRE D'HYDROXYLES SUR LE SIGNAL HERTZIEN . -

V.1.1) Actigel, Spherosil XOA 400 et XOA 200 séchés à 400°C :

Les spectres hertziens de ces échantillons sont donnés sur la figure V.1. Au-delà de 100 MHz, nous observons un domaine de relaxation de faible amplitude dont les caractéristiques sont assez mal définies $(\mathcal{E}_{M}^{\bullet} \lt 0,1)$. Il n'a pas été possible d'en déterminer avec certitude la fréquence critique, car, atteignant la limite de précision des appareils de mesures, la dispersion des points expérimentaux est assez importante. L'énergie d'activation, très faible, est inférieure à 0,1 eV. . La permittivité réelle ε' vers 10 GHz est faible et diminue avec le nombre des hydroxyles (tableau V.a) ci-dessous).

-. Tableau V.a. -

Traitement à 400°	nb OH en m.eq.g ⁻¹	٤¦ (25°)
Actigel	3,6 à 4,4	1 ;9 5
XOA 400	1,9 à 2,2	1,55
XOA 200	1 à 1,1	1,45

La figure V.2 montre l'influence de la température de dessication sur les pertes diélectriques (essais effectués avec l'actigel).

Le diagramme de Cole et Cole (fig.V3) relatif à l'actigel traité à 400° permet d'obtenir les valeurs $\mathcal{E}'_s = 2,2$ et $\mathcal{E}'_{\infty} = 1,95$ qui servent à calculer la polarisation d'orientation de l'échantillon et par là, le moment dipolaire du relaxateur équivalent.

V.1.2) Gel - Si-Cl et -SiO-Na desséchés :

Les spectres de gel Si-O-Na (fig.V.4) et du gel Si-Cl (fig.V.5) indiquent une diminution importante des pertes diélectriques de ces produits par rapport à celles des échantillons actigel non traités.

V.1.3) Echantillons X obtenus avec l'acide silicique ":

Les spectres hertziens des échantillons $(X_1 \ge X_5)$ de taux d'hydratation différents (tableau II.e) sont reportés sur la figure V.6. Les pertes diélectriques diminuent avec la teneur en eau.



SPECTRES HERTZIENS A 25°C DE SUPPORTS DÉSSECHÉS



-. DISCUSSION . -

Dans tous les cas les pertes diélectriques décroissent par rapport à l'échantillon standard dans les deux premiers par rapport à l'échantillon le plus hydraté dans le dernier . Ces observations montrent que les pertes diélectriques diminuent chaque fois que le nombre d'hydroxyles superficiels décroît, sous une autre forme, les caractéristiques du domaine III sont fonction de la densité superficielle de silanols.

Le moment dipolaire du relaxateur μ , calculé à partir de \mathcal{E}'_s et \mathcal{E}'_s , pour le gel standard, est égal à 0,8 Debye, alors que l'hydroxyle possède un moment théorique de 1,6 Debye. La diminution de μ peut s'interpréter par l'encombrement stérique à l'intérieur des alvéoles ou par les intéractions avec l'environnement immédiat (hydroxyles ou atomes d'oxygène) qui maintiennent certains silanols dans une position d'équilibre stable.

/-. Remarque à propos du phénomène de réhydratation . - /

Des essais ont été faits pour retrouver par spectrométrie hertzienne le phénomène exothermique de réhydratation superficielle en fonction de la température de dessication. En effet, dans le cas des **zéolithes**, la méthode s'était révélée efficace (19), car l'effet thermique de réhydratation était très bien prononcé. Nous pouvons penser que l'amplitude du phénomène d'absorption diélectrique est ici trop faible pour déceler une réhydratation peu prononcée.

V.2. - INFLUENCE DE L'ADSORBE SUR LE SIGNAL HERTZIEN . -

Le centre principal de l'adsorption (physisorption) est le silanol (-Si -OH). Les études, par spectrométrie infrarouge notamment indiquent que la liaison adsorbé-gel de silice est un pont hydrogène. En particulier, IMELIK et collaborateurs (20), CANT et LITTLE (21) montrent que l'ammoniac se fixe par une liaison hydrogène entre les centres Si-OH et l'atome d'azote. Le cas de l'acétone est étudié (22). Là aussi la liaison hydrogène est responsable de l'adsorption. A température ambiante (23) le méthanol se lie également par ce même type de liaison. Enfin, ELKINGTON et CURTOYS (24) étudient la liaison hydrogène dans le cas de molécules organiques.

L'ensemble "silanol-molécule A" associé par liaison hydrogène est polaire et ce d'autant plus, que la molécule A est elle-même polaire et polarisable. Sous l'influence du champ électrique nous observons un signal et le relevé du spectre peut donc constituer une méthode d'étude du système.

Afin de présenter le plus c**lairem**ent possible les nombreux résultats obtenus, nous les classons d'abord en deux rubriques suivant que A est non polaire ou polaire. Si A est polaire, nous rassemblons les spectres en deux groupes suivant leurs analogies.

Tous les essais groupés dans ce paragraphe ont été faits en utilisant l'actigel séché & heures à 400°C comme adsorbant.

V.2.1) Phases adsorbées non polaires :

Le tétrachlorure de carbone liquide et l'acétylène ne présentent pas d'absorption ($\mathcal{E}''=0$) dans la bande des fréquences étudiées. Les spectres log $\mathcal{E}''= \oint \log(f)$ (fig.V.7) des échantillons I et J sont identiques à celui du gel standard. Ces phases n'introduisent donc pas de pertes supplémentaires.

- 30 -

La permittivité réelle $(\mathcal{E}'_{\mathcal{P}})_{m} = 2,2$ dans les deux cas est peu supérieure à celle du gel sec $(\mathcal{E}'_{\mathcal{P}})_{g} = 1,95$, et reste pratiquement constante dans toute la bande de fréquences.

La polarisabilité des molécules adsorbées et condensées dans les alvéoles peut être calculée à partir de cette augmentation de permittivité.

La polarisation du système gel- C_2H_2 considéré comme un mélange idéal, déterminée à partir de la permittivité réelle (ε'_{∞})_m est :

$$\frac{\left(\varepsilon_{0}'\right)_{m}-1}{\left(\varepsilon_{0}'\right)_{m}+2} = \frac{1}{3\varepsilon_{0}} \quad n_{1} \propto 1 + \frac{1}{3\varepsilon_{0}} \quad n_{2} \ll 2$$

 n_1 : nombre de relaxateurs dans le gel par m³ α_1 : polarisabilité de ces relaxateurs n_2 : nombre de molécules de C₂H₂ par m³ α_2 : polarisabilité de l'acétylène.

 $\frac{1}{3\varepsilon_{0}} n_{1} \varkappa_{1} \quad \text{polarisation du gel seul est égale à} \quad \frac{(\varepsilon_{\infty}')_{g} - 1}{(\varepsilon_{\infty}')_{g} + 2}$ et $\frac{1}{3\varepsilon_{0}} n_{2} \varkappa_{2}$ est la polarisation de l'acétylène. La polarisabilité \varkappa_{2} de l'acétylène est alors :

$$\boldsymbol{\varkappa}_{2} = \frac{3\varepsilon_{0}}{n_{2}} \qquad \left(\frac{(\varepsilon_{\mathcal{O}}')_{m} - 1}{(\varepsilon_{\mathcal{O}}')_{m} + 2} - \frac{(\varepsilon_{\mathcal{O}}')_{g} - 1}{(\varepsilon_{\mathcal{O}}')_{g} + 2} \right)$$

La valeur trouvée de cette façon est $(5,8.10^{-24} \text{ CGS})$ compatible avec les tables $(3,96.10^{-24} \text{ CGS})$. Dans le cas du tétrachlorure de carbone la valeur expérimentale diffère de la valeur théorique qui, il est vrai, est donnée pour CCl_h liquide.







b) Système gel- $C_4 H_8 O_2$ - Echantillon H (R = 0,95) :

Les domaines de relaxation observés sur les spectres $\log \epsilon' = \Psi(\log f)$ (Fig.V.8) ont pour caractéristiques en basses fréquences :

75° $\mathcal{E}''_{M} = 4,5$ Y = 0,3 $f_{c} = 10 \text{ Hz} - \Delta E = 0,46 \text{ eV}$

et en hautes fréquences :

25° $\mathcal{E}'_{M} = 0,11$ $\mathbf{Y} = 0,53$ $\mathbf{f}_{c} = 700$ MHz - $\Delta E = 0,14$ eV -25° $\mathbf{E'}_{M} = 0,08$ $\mathbf{Y} = 0,65$ $\mathbf{f}_{c} = 150$ MHz

-. DISCUSSION. -

L'adsorption des phases non polaires (acétylène ou tétrachlorure de carbone) n'apporte aucune perte dielectrique supplémentaire : les molécules adsorbées ne sont pas liées avec les hydroxyles de la surface et le système adsorbé-adsorbant se commorte comme un mélange idéal, la phase adsorbée ne perturbant en rien le comportement des hydroxyles dans le champ électrique.

Le cas du système gel-dioxanne est légèrement différent.

Le dioxanne liquide se trouve sous forme "chaise" car il est non polaire. La forme "bateau" inexistante dans le dioxanne pur a cependant été mise en évidence dans les solutions dioxanne-phase organique (25), cette forme est polaire.

Nous pensons que les dimensions de la molécule du dioxanne permettent aux oxygènes de se lier avec 1 ou 2 centres Si-OH. La molécule est alors "bloquée" selon l'une ou l'autre de ses formes (fig.V.9).

FIG V.9

.0

Sous la forme "bateau" le dioxanne fixé sur le gel est polaire, l'intéraction molécule-centre Si-OH se traduit donc par l'apparition des domaines II et III dans notre bande de fréquence .

V.2.2) Phases adsorbées polaires :

Le comportement sous l'action du champ électrique des phases adsorbées polaires dépend de la force de la liaison adsorbé-gel de silice, donc principalement de la polarité de la phase adsorbée. Nous avons pris comme repère l'eau et classé les essais selon la similitude des spectres obtenus.

a). Spectres identiques à celui de l'échantillon de référence A₁:

Le tableau V.B résume les caractéristiques diélectriques des phases adsorbées pures (domaines d'absorption définis par leurs caractéristiques essentielles).

	<i>µ</i>	T°	ε" Μ	fc	ΔE_{eV}	ະ	٤'۵
Ammoniac	1,47	- 40	10	140GHz	0,1	23,1	3,7
Méthanol	1,7	25	14	3 GHz	0,18	32,7	5-6
Eau	1,85	25	32	17 GHz	0,18	80	5
Acëtone	2,88	25	21	57 GHz	?	20,7	?

-. Tableau V.b. -

L'énergie d'activation inférieure dans tous les cas à 0,18 eV, l'absorption diélectrique \mathcal{E}^{n}_{M} importante, les fréquences critiques différentes mais toutes supérieures à quelques GHz traduisent un comportement nettement différent pour chacune des phases pures, qui trouve son brigine dans la durée de vie de la li aison intermoléculaire (eau, ammoniac, méthanol) ou dans l'orientation dipolaire de la molécule (acétone).

Les spectres (fig.V.10) relatifs aux différents échantillons C., B₁, A₁, E dont les rapports R sont rappelés dans le tableau V.c, mettent en évidence deux domaines de relaxation dont les caractéristiques à 25° sont reportées en V.c. La conductivité en continu a été déduite en basse fréquence.

	l		Domaine	II	Domaine III					
Echanti	.llon	R	٤" _M	f _c	Y	Δ _E	ε" M	f _c	Ŷ	∆E eV moyen
СН_ОН	С	0,94	3,4	4 kHz	0,26	0,52	0,48	550MHz	0,5	0,28
NH	Bl	0,96	3	4 kHz	0,5	0,45	0,22	3 GHz	élev	é 0,15
H20	Al	0,94	2	3 kHz	0,5	0,56	0,4	3 GHz	0,5	0,38
C ₃ H60	Е	0,96	3,75	20 kHz	0,5	0,42	0,45	800MHz		0,23

-. Tableau V.c. -

Le domaine (II) basse fréquence, symétrique, possède une grande amplitude (2 à 3,75), une fréquence critique comprise entre 3 et 20 kHz, et une énergie d'activation importante (0,42 à 0,56 eV). Ces caractéristiques, bien voisines pour lous les échantillons étudiés, ne semblent pas étre liées à la nature de la phase adsorbée.

Le domaine (III), haute fréquence, dont l'amplitude est comprise entre 0,2 et 0,5 est très distribué parfois dissymétrique. Sa fréquence critique se situe entre 500 MHz et 4 GHz. L'énergie d'activation (0,2 à 0,38 eV) est plus faible que pour le domaine (II).

-. DISCUSSION . -

L'allure générale des spectres traduit un même comportement des phases adsorbées à la surface du gel : les deux domaines qui n'apparaissent ni avec le gel, ni avec la phase adsorbée seule, sont caractéristiques du



FIG .V.10.



paramètre commun à ces systèmes : la liaison entre le gel et l'adsorbé, forte dans le cas présent. Nous pensons devoir associer les caractéristiques à l'existence de la liaison hydrogène.

b) Spectres différents de celui de l'échantillon de référence A_l :

Moins polaires que les précédentes, ces phases pures possèdent des caractéristiques non définies (tableau V.d), cependant nous pouvons estimer qu'elles possèdent une fréquence critique élevée, une amplitude et une énergie d'activation faibles. Le domaine d'absorption traduit l'orientation des molécules dans le champ.

//D		T°	€″м	f _c	E _{eV}	<u>ج'</u>	€'∞
Toluène	0,38	25	0,07	3	?	2, 3 8	2,23
Chloroforme	1,02	25	1,23	25 GHz	0,1	4,80	2,1
Anhydride sulfureux	1,63	20	?	?	?	14,1	

-. Tableau V.d. -

La conductivité en continu de ces échantillons, F, G, D, dont les caractéristiques sont rappelées en V.e, est béaucoup plus faible que précédemment et semble être liée à la polarité de l'adsorbé.

Les caractéristiques des domaines d'absorption sont données dans le tableau V.e. La figure V.ll donner les spectres correspondants à ces échantillons F, G et D.



FIG.V.11.

(BUS)

-. Tableau V.E. -

			Do	maine I	I	Domaine:: H.F.			
Echantillons		– – – – R	€ [™] M	f _c	∆E	ε" <u></u> Μ	fc	ΔE	
с ₇ н ₈	F	0,96	4 à 5	l Hz	0,3	0,11	l GHz	0,1 à 0,14	
CHC13	G	1,2	3,75	l Hz	C,39	0,1	20 GHz	0,20 eV	
so ₂	D	0,9 6	3,3	100 Hz	0,43	0,12	20 GHz	0,2 eV	

D'une manière générale et en comparant au cas précédent (V.2.1) les caractéristiques sont pour le domaine II :

 f_c faible et inférieure à 100 Hz= beaucoup plus faible ΔE de l'ordre de 0,30 eV - 0,43 eV= légèrement plus faible ξ''_M compris entre 3,3 et 5= plus forte

Pour le domaine III :

 f_c égale à 20 GHz (sauf toluène) = plus grande ΔE de 0,1 à 0,2 eV = plus faible ξ''_M environ 0,11 = plus faible

-. DISCUSSION . -

Deux domaines d'absorption apparaissent donc aussi dans le cas où la polarité de l'adsorbant est plus faible, mais leurs caractéristiques sont différentes, ce qui traduit la différence de comportement de l'association "adsorbé-adsorbant" par rapport au cas précédent. Dans le cas des échantillons A₁ B₂C, E, les molécules polaires se lient au gel par une liaison hydrogène et nous avons cru pouvoir associer la structure commune des domaines à l'existence de cette liaison.

Lans le cas présent, nous pouvons dire que toluène, chloroforme et anhydride sulfureux ne s'associent pas entre eux par liaison hydrogène. Les chances de former de telles liaisons entre adsorbé et gel de silice sont plus faibles. En fait si nous exceptons le toluène, aucun spectre ne présente de caractéristiques rappelant celles du groupe où la liaison hydrogène est courante; et l'augmentation de fréquence critique du domaine H.F. montre que ces phases sont moins liées que les précédentes. Cette fréquence tend vers celle observée avec les phases pures.

En résumé, l'adsorption d'une phase non polaire n'altère pas le signal hertzien du support. Lorsque la phase adsorbée est polaire les domaines d'adsorption apparaissent.Dans le cas où la liaison hydrogène intervient avec certitude,ces domaines ont des caractéristiques pratiquement indépendantes de l'adsorbé. Chapitre VI

INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LES PERTES DIELECTRIQUES – TAUX D'ADSORPTION ET STRUCTURE SUPERFICIELLE

Tous les résultats du chapitre V concernent un même support : l'actigel traité à 400° et un même rapport $R = \frac{\text{moles } A}{\text{nb SiOH}}$ ## 1. Ce chapitre est relatif unevariation de R et de la nature de la surface du support.

VI.1. - EVOLUTION DES DOMAINES II ET III EN FONCTION DU TAUX D'ADSORPTION .

VI.1.1 - Influence de l'eau :

Le tableau III.f résume les caractéristiques des domaines II et III observés sur les spectres (fig.VI.1) tracés à 25° pour les trois échantillons A_1 , A_2 , A_3 .

		Do	omaine II			Domaine III				
F	{	٤'' M	f _c	y	Δ _E eV	<i>E</i> " _M	fc	૪	Δ _E ev	
Al	0,9 4	2	3 kHz	0,5	0,56	0,4	3à4 GHz	0,5	0,38	
A ₂	2,8	2	150kHz	0,4	0,44	non précisé	10 GHz	0,48	0,38	
A ₃	4,8	2,7	2 MHz	0,4	0,37	non précisé	10 GHz	0,47 (-50°)	0 ,35 0,84	

-. Tableau III.f. -

La conductivité, a été déduite des spectres.Très faible pour l'échantillon A_1 , elle devient mesurable pour A_2 et A_3 . La fréquence critique du domaine II, dont l'amplitude et la distribution sont pratiquement invariables,se translate vers les hautes fréquences, par contre l'énergie d'activation (Fig.VI.2) décroît linéairement quand le taux d'adsorption augmente.

Pour le domaine III, lorsque le taux augmente, la fréquence critique dépasse rapidement 10 GHz. Lorsque la température de mesure est -50°, la translation en fréquence est moins importante et nous constatons une augmentation linéaire de l'amplitude en fonction de s (fig.VI.3). La courbe log $(f_c) = f(\frac{1}{T})$ (Fig.VI.4) relative à A_3 , échantillon le plus riche en eau, est particulièrement intéressante. Si pour le domaine III, elle n'a pu être tracée complétement, nous voyons que pour le domaine II, elle est constituée de deux tronçons de droite et présente une brisure pour - 40°<t°<- 35°. Parallèlement, nous observons sur la courbe A.E.D. (fig.VI.5) un phénomène exothermique localisé entre -35° et -40°, obtenu lors de la diminution de la température.





VARIATIONS DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DU DOMAINE II AVEC LA TENEUR EN EAU



VARIATIONS DE L'AMPLITUDE DU DOMAINE I AVEC LA TENEUR EN EAU

domaine III domaine II $\frac{1}{T}$ ÷ ני 0 -80 -35 ENDO A.E.D. BASSE TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON A3 FIG.VI.5





FIG.VI.4

.25

0

25

10gen

.8

6

4

2

_50

_75
La brusque variation de l'énergie d'activation indique l'entrée en jeu d'un système relaxateur nouveau. Ces observations sont en parfait accord avec l'hypothèse d'un changement de phase - "liquide-solide" - de l'eau adsorbée.

VI.1.2). Influence de l'ammoniac :

La figure VI.6 représente les spectres log $\mathcal{E}'' = \mathcal{V}(\log f)$ tracés à 25°C pour les échantillons B₁, B₂, B₃ dont le tableau III.g résume les principales caractéristiques.

		Domaine II				Domaine III			
	R	ε'' _M	fc	x	∆e _{eV}	<i>٤</i> " _M	fc	لا	∆e _{eV}
B	0,9 6	3	4 kHz	0,5	0,45	0,22	3-4 GHz	élevée	0,1 à 0,2
B ₂	1,9	3,15	40CkHz	0,48	0,46	0,37	4-5 GHz	élevée	0,1 à 0,2
B3	2,1	2,75	800kHz	0,55	0,45		non p	récisées	

-. Tableau III.g. -

La distribution dt l'amplitude du domaine II sont pratiquement indépendantes de s, la fréquence critique augmente. La seule différence avec le comportement de l'eau vient de l'invariance de ΔE .

En ce qui concerne le domaine III, l'amplitude augmente avec s alors que la fréquence critique et l'énergie d'activation sont sensiblement constantes. La distribution est très importante. Ce domaine III n'apparaît pas avec l'échantillon B₃ dans la gamme de fréquence étudiée .



-. DISCUSSION . -

De l'étude effectuée à température ambiante, nous retiendrons les variations de $f_{cII} = F(s)$ qui montrent dans les deux cas une mobilité plus grande des molécules adsorbées ; ΔE devrait en conséquence diminuer avec s, ce qui est seulement vérifié avec l'eau. Ce fait serait sans doute visibile avec NH₃, si l'étude avait été effectuée dans des conditions permettant d'adsorber une quantité plus importante d'ammoniac, par exemple en travaillant dans la gamme de température correspondant à NH₃ liquide.

Dans le cas de l'échantillon B_3 (saturation en NH_3) le fait que le domaine III n'apparaît : pas dans la gamme de fréquence (même à -75°), donc que f_c est translatéevers les fréquences élevées, indique une intéraction préférentielle entre les molécules de NH_3 et des intéractions très faibles avec la surface du gel.

VI.1.3). Phases polaires mixtes - H₂O HCl - Echantillon N :

La conductivité aux B.F. est très importante (Fig.VI.7). Par rapport à l'échantillon de référence, le domaine II est translaté vers les H.F. L'amplitude ($\mathcal{E}_{M}^{"} = 3$) et l'énergie d'activation (0,6 eV) sont légèrement augmentées. Le domaine III lui-même translaté vers les H.F. n'est pas visible dans la bande de fréquence, même à -75°. Nous retrouvons les caractéristiques essentielles du spectre de B₃. Comme précédemment, l'absence de domaine III implique, à notre avis, une intéraction préférentielle entre H₂O et HCl, plutôt qu'entre ces molécules et les silanols superficiels.

La permittivité élevée (Fig.VI.8), la forte conductivité aux B.F. et le glissement des domaines II et III sont les conséquences de la présence de protons dans la phase adsorbée.

Les résultats de cet essai seront repris et discutés dans l'étude du blocage des silanols sous forme de Si-Cl (§ VI.2.2.b).







VI.2. - EVOLUTION DES DOMAINES II ET III EN FONCTION DU NOMBRE D'HYDROXYLES DE LA SURFACE . -

Nous avons montré dans le chapitre précédent l'influence prépondérante des liaisons par pont hydrogène entre l'adsorbé et l'adsorbant sur la réponse hertzienne. A titre de vérification, nous nous sommes efforcés dans cette dernière partie de montrer l'influence de l'élimination partielle par traitement thermique ou chimique des silanols superficiels.

VI.2.1- Elimination des hydroxyles par traitement thermique :

Un échantillon est desséché à 825°C et réhydraté à 5,4 %. Le spectre reporté sur la figure VI.9, très différent du spectre de l'échantillon de référence A₁, montre uniquement une absorption sensiblement continue dans toute la gamme de fréquence.Ce spectre ressemble beaucoup à celui observé avec un charbon hydraté, dont la surface ne comporte évidemment pas de silanols. La disparition dans notre bande de fréquence des domaines II et III peut être reliée à l'absence de silanols qui empêche la formation de liaison hydrogène entre adsorbé et adsorbant.

V.2.2. Elimination des hydroxyles par traitements chimiques :

a). - Centres Si-O Na (Fig.III.10) :

En basse fréquence, la conductivité est forte et masque partiellement le domaine II qui n'apparaît que par déduction de la conductivité et qui a pour caractéristique : $\mathcal{E}_{M}^{v} = 1$, $f_{c} = 10$ kHz, $\Delta E = 0,25$ eV

Les caractéristiques du domaine III sont : $\mathcal{E}_{M}^{"} = 0,25$ $f_{c} = 2 \text{ GHz}$ $\Delta E = 0,23 \text{ eV}$. Comparativement au gel de référence l'amplitude et l'énergie d'activation diminuent très fortement pour les deux domaines. La fréquence cubique du domaine III est sensiblement constante.



FIG.VI.9





.

. . . .

.

b) Formation de centres Si-Cl :

Les spectres sont reportés sur la figure VI.ll. Nous constatons par rapport au gel de référence ^{*} une diminution d'amplitude et d'énergie d'activation des deux domaines. La fréquence critique du domaine II diminue, celle du domaine III, augmente légèrement . Comparé au spectre de l'échantillon N de même composition globale, ce spectre montre un comportement hertzien nettement différent qui confirme les résultats antérieurs, à savoir que nous avons affaire ici à un système Si-OH/Si-Cl/H₂O alors que l'échantillon N est un système Si-OH/H₂O/HCl.

-. DISCUSSION. -

Par traitement thermique aux hautes températures, en même temps que sont éliminés les hydroxyles, la structure du gel est détruite. Corrélativement nous n'observons aucun phénomène particulier entre l Hz et 10 GHz, ni les domaines correspondant à l'eau non associée adsorbée. Nous devrions alors betrouver le spectre de l'eau pure vers 17 GHz, valeur quise trouve à la limite ... des possibilités des appareils de mesure: disponibles. Les résultats sont différents, lorsque les sites Si-OH sont remplacés par des sites Si ONa ou SiCl.

Le blocage des centres par formation de sites nouveaux Si O Na conserve la structure tout en modifiant les groupements superficiels. L'augmentation de \in " en basse fréquence que nous constatons particulièrement pour l'échantillon où 90% de sites Si OH sont remplacés par Si O Na , indique une conductivité élevée et peut s'expliquer par l'existence de charges superficielles. Les domaines II et III ont des caractéristiques différentes de celles du gel de référence. Cependant les valeurs voisines

- 43 -

^{*} Le gel Si-Cl ayant été hydraté à 8,2%, la référence a été préparée dans ce cas de manière à avoir le même degré d'hydratation 8,2%, ce qui correspont à R = 1,4.



FIG.VI.11



en fréquence et amplitude du domaine III s'accordent avec le remplacement du relaxateur Si-OH H_2O par le nouveau relaxateur Si-O-Na H_2O . La conductivité élevée semble indiquer une mobilité importante des Na superficiels ou de l'eau adsorbée.

Le blocage des silanols sous forme Si-Cl permet de retrouver les caractéristiques du relaxateur Si-OH-H₂O présent à 50% par rapport à l'échantillon de référence. Lorsque coexistent deux types de sites (Si-O-Na et Si-OH, Si-Cl et Si-OH), nous constatons une augmentation de la distribution.

VI.2.3. - Gels ayant une même densité de silanols, mais des surfaces spécifiques et des diamètres des pores variables :

Les sphérosils XOA 400 et XOA 200 ont la même densité de silanols superficiels que celle du gel standard (actigel séché à 400°). Cependant leurs surfaces spécifiques sont plus faibles (respectivement 400 et $200m^2/g$, contre 800 m²/g) et les diamètres moyens des pores plus importants (80 et 150 Å contre 20 Å). Nous faisons adsorber à ces supports traités à 400°, la même masse d'eau pour 100 grammes de gel.De ce fait, le rapport : $R = \frac{nbre de molécules d'eau}{nbre de Si-OH}$ est inversement proportionnel à la surface spécifique. $(Tobs IT.C_{h})$

Bien que la teneur en eau adsorbée soit la même sur ces trois supports, la conductivité en continu pour les sphérosils XOA 400 et 200 est supérieure à celle observée pour l'échantillon de référence. Plus qu'à l'augmentation du diamètre moyen des pores cette conductivité croissante est due à la variation du rapport R qui passe de l (actigel) à 4 (sphérosil XOA 200).

Pour la même teneur (Fig.VI.12), l'amplitude du domaine II est plus forte avec les sphérosils qu'avec l'actigel. La fréquence critique augmente avec le rapport R alors que l'énergie d'activation décroît. L'amplitude du domaine III est proportionnelle au nombre total d'hydroxyles







VARIATION DE L'AMPLITUDE DU DOMAINE III à 25° AVEC LE NOMBRE D'HYDROXYLES





(Fig.VI.13) (et non à la densité). La fréquence critique est comprise entre 2 et 10 GHz. L'énergie d'activation est constante dans le cas des sphérosils et inférieure à celle de l'actigel.

En fonction de R les variations de \mathcal{E}''_{M} , f_{c} , ΔE , sont de même ordre que celles observées en fonction du taux d'adsorption sur l'actigel, aussi avec les sphérosils les résultats attendus pourraient être :

/ Domaine II /

 $f_{c} (R = 1) < f_{c} (R = 2)$ $\mathcal{E}''_{M} \neq \neq \text{ constant}$ $\Delta E_{R=1} > \Delta E_{R=2}$

Domaine III

 $f_{c} (R = 1) \neq f_{c} (R = 2)$ $\varepsilon^{"}_{M(R=1)} < \varepsilon''_{M(R=2)}$ $\Delta E_{(R=1)} \neq \Delta E_{(R=2)}$

Le sens des variations est bien vérifié (Fig. VI.14) même s'il n'est pas toujours possible de déterminer les valeurs numériques correspondantes, compte tenu des glissements observés,qui font sortir les domaines de la gamme étudiée . Pour relier avec précision les variations des caractéristiques des domaines et les variations du diamètre des pores, il faudrait des échantillons qui ne se distinguent que par ce seul paramètre. Une telle recherche est envisagée ultérieurement. -. Tableau VI.h. -

ł 300 à 400 kHz ۱ 3,4 à 3,70 ł 5 - 10 GHzł 91 0,16 0,35 0, 31 ł 1,1 ۱ $\mathcal{O}_{\mathcal{O}}$ ł *≠*≠ † X0A 200 t ļ ł ł **`**d ł İ I I I 200 à 300 Hz non précisé 5 - 10 GHz ł I 3,6 à 3,9 *┿*,1,4 ł ł 0,06 R 0, 7I ł 1 2 ۱ I ۱ 1 ۱ ł 2,5 à 4,5 GHz 5 à 7 kHz 5,65 % 3,75 // 2 0,25 0,31 0,4 1 S S ł ł XOA 4CO ł à ļ I 1,9 I Ł non précisée ۱ ł ł - 5 GHz ļ ĿQ 0,15 0, 33 | | ₩ 1 1 Hz 2,7 ł I ۱ ۱ ۱ I 4 ł I I 1 ł 1 4,4 ł ł 3 kHz R ł - 4 GHz Actigel 1 0,56 0, 38 *≠*≠ 1 I 5,8 0,4 ۰q ۱ N I 1 I 3,6 ļ I M I ł 1 ł ļ ĺ Domaine III Domaine II l Nb de OH en -1 m.eq.g. ۱ ł ΔE_{eV} 1 ł ч^о ΔE_{eV} 4⁰ , ^M - ^N ١ ۱ ۱ ł ß Æ ۱ 1 I ł 31

-. DISCUSSION . -

Nous constatons que la fréquence critique du domaine II croît avec R, comme dans le cas des actigels à hydratation variable A₁, A₂, A₃. En reliant R au logarithme de la fréquence critique pour les deux types d'essais, nous obtenons une droite uniqué(Fig.VI.15). Cette fréquence critique semble donc être uniquement fonction de R.

Si nous examinons le domaine III, nous constatons que la fréquence critique reste sensiblement constante, alors que l'amplitude **d**st proportionnelle au nombre total de silanols superficiels.

Ici, nous observons une différence importante avec les cas apparamment similaires A_1, A_2, A_3 , puisque dans ce dernier cas, la fréquence critique augmente avec R et devient supérieure à 10 GHz.

Avec des gels possédant des pores de grands diamètres, pour une même densité superficiels de silanols, lorsque la taille des cavités croît, la fréquence critique ne varie pratiquement pas avec le taux d'adsorption. Par contre avec l'actigel celle-ci augmente notablement. Cette augmentation est vraisemblablement liée à la formation, plus rapide dans les petites cavités, d'eau liquide. L'allure du domaine II se trouverait ainsi liée à R et celle du domaine III, dépendrait partiellement de la taille des pores.

RESUME ET CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement d'un support gel de silice- ayant adsorbé des phases de polarités différentes, en utilisant essentiellement l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.), l'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) et la spectrométrie hertzienne. Les deux premières méthodes donnent des résultats importants, quand à la composition des systèmes étudiés. La dernière est beaucoup plus sensible à la nature et à la liaison de l'adsorbé.

Les relations entre la liaison "adsorbé-adsorbant" et la polarisation complexe sont peu connues et une partie importante de ce travail est consacrée à la suite de nombreuses observations, à l'établissement de telles relations qui malheureusement restent sousvent qualitatives.

Si l'A.T.G. et l'A.T.D. sont des méthodes trop grossières pour différencier clairement les liaisons gel-adsorbé lorsque le support reste le même, elles sont par contre sensibles aux perturbations introduites lorsque la surface du gel est modifiée. En effet, si nous remplaçons les centres - Si - OH par Si ONa ou SiCl, la désorption est facilitée par suppression de la liaison hydrogène, le phénomène de réhydratation superficielle est atténué et à la limite supprimé lorsque ceux-ci ne se forment plus. La spectroscopie hertzienne permet de bien distinguer les intéractions "adsorbé-adsorbant" pour un même support et ceci par l'évolution des domaines II (KHz - MHz) et III (GHz).

D'une façon générale, l'adsorbé non polaire, ne modifie pas le spectre du support. Avec les adsorbés polaires, des domaines II et III apparaissent dans la bande de fréquence utilisée. Si l'adsorbé polaire est susceptible de former une liaison hydrogène avec le support, cette liaison se traduit pour l'actigel traité à 400° et pour un rapport $R = \frac{moles adsorbées}{nb de silanols} = 1$, par les caractéristiques suivantes du spectre.

/ Pour le domaine II / :

 $2 \leq \mathcal{E}_{M}^{"} \leq 3,5$ 1 kHz $\leq f_{c} \leq 20$ kHz 0,4 $\leq \Delta E \leq 0,6$ eV

/ Pour le domaine III / :

 $0,2 \leq \xi''_{M} \leq 0,5$ $500 \text{ MHz} \leq f_{c} \leq 5 \text{ GHz}$ $0,20 \leq 4E \leq 0,40 \text{ eV}$

Lorsque l'adsorbé polaire n'a pas tendance à former de liaison hydrogène, la fréquence critique du domaine II est déplacée vers les basses fréquences, celle du domaine III, vers les hautes fréquences avec une énergie d'activation plus faible : l'association est faible et le domaine III est alors caractéristique de l'adsorbé polaire introduit. En faisant varier le taux d'adsorption pour un même support, nous favorisons la liaison intermoléculaire au détriment de la liaison "adsorbé-adsorbant", ce qui se traduit en particulier par un accroissement des fréquences critiques des domaines II et III. Lorsque, pour une même densité superficielle de silanols, la taille des cavités croît, la fréquence critique ne varie pratiquement pas avec le taux d'adsorption.

Les interprétations proposées ne sont, à l'heure actuelle, que qualitatives ; ceci est dû principalement à l'hétérogénéité du système étudié, celle-ci entraîne une distribution des domaines de relaxation qui sont difficilement décomposables en mécanismes élémentaires. Les résultats et les données expérimentales éventuellement complétées, devraient cependant permettre d'envisager une étude quantitative pour faire suite à ce travail et il apparaît indispensable d'y associer une étude complète dans le domaine de l'infrarouge.

BIBLIOGRAPHIE

`

(1)	R.Freymann et M.Soutif	La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. Ed.Dunod. Paris (1960).
(2)	R. McIntosh	Dielectric behavior of physically adsorbed gases. Ed.M.Dekker - New-York (1966).
	J.Fontaine	Thèse Doctorat d'Etat. Lille (1971).
(3)	P.Pascal	Nouveau traité de Chimie Minérale. Tome VIII, fasc.II, (1968).
(4)	M.Baverez, J.Bastick	Bull.Soc.Chim. n°518 p.3226, (1964).
(5)	Shapiro, Weiss	J.Phys.Chem. 57, p.219, (1953). J.Am.Chem.Soc. 1823, 81, (1959).
(6)	C.Naccache, J.François-Rosse	etti et B.Imelik Bull.Soc.Chim. p.404 (1959).
	C.Naccache, B.Imelik	Bull.Soc.Chim., p.553 (1961).
	J.Erkelens and B.G.Linsen	J. of Coll.and Interf.Sc. vol.29, p.464(1969).
(7)	M.Baverez, J.Bastick	C.R.Acad.Sci.Paris, t.260, p.3939,(1965).
(8)	Baverez, Hatler, J.Bastick,	M.Bastick Bull;Soc.Chim. n°226, p.1298 (1964).
(9)	D.Barthomeuf, M.Perrin, Y.T.	rambouze Bull.Soc.Chim. n°101, p.605. (1966).
(10)	Vogel	Pratical Organic Chemistry. Ed.Longmans (1966)
(11)	D.Barthomeuf, M.Perrin, Y.T.	cambouze C.R.Acad.Sci.Paris. t.252, p.4154, (1961)

(12)	D.Barthomeuf, R.Devaux, Y.Trambo	ouze, M.Prettre C.R.Acad.Sci.Paris, t.264, p.188 (1967).
(13)	A.Chapoton, B.Vandorpe, J.M.Wach	renier C.R.Acad.Sci.Paris, t.268, p.1729, (1969).
(14)	B .Debye	Polar Molecules - Doven Publications New-York (1945).
(15)	L.Onsager	J.Amer.Chem.Soc. 58, p.1486 ,(L936).
(16)	C.J.F.Böttcher	Theory of the electric polarisation Elsevier, Amsterdam, (1952).
(17)	J.G.Kirwood	J.Chem.Phys., 7, p.911 (1939).
(18)	H.Fröhlich	Theory of dielectrics. Clarendon Press, Oxford (1959).
(19)	J.C.Gerber	D.E.A. Lille (1969).
(20)	P.Pichat, M.V.Mathieu et B.Imel: P.Pichat	ik J.Chim.Phys. T.66, N°5, p.845 (1969). Thèse, Lyon (1966).
(21)	N.W.Cant, L.Little,	J.Catal. 12(2) p.134 (1968).
(22)	J.C.McManus, Yoshio Harano, M.J.	.D.Low Can.J.Chem. vol.47, p.2545 (1969).
(23)	G.Wiker	Thèse, Lyon (1966).
(24)	P.A.Elkington et G.Curthoys	J. Coll. and Interf.Sc. vol.28 p.331(1968).
(25)	R.Sängewald et A.Weissberger	Physik.Z. 30, p.268 (1929).