

50.376

1971

68

N° d'ordre

50376
1971
68

99167

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Jacques Fontaine

ETUDE AUX FREQUENCES HERTZIENNES
DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES SYSTEMES
"GELS DE SILICE-PHASES ADSORBEES"
INTERPRETATION DE LA POLARISATION COMPLEXE OBSERVEE



Soutenu le Juillet 1971, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. R. GABILLARD	Président
M. BECART	Examinateur
E. CONSTANT	"
A. LEBRUN	"
Y. LEROY	"
B. VANDORPE	"

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Doyens honoraires : 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 FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

Président de l'Université : M. DEFRETIN, Professeur de Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux.

Professeurs titulaires : MM. ANGRAND, Géographie et Aménagement Spatial
BACCHUS, Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS, Chimie Générale
BECART, I.U.T. Lille
BLOCH, Psychophysiologie
BIAYS, Géographie et Aménagement Spatial
BONNEMAN, Chimie Industrielle
BONTE, Géologie Appliquée
BOUGHON, Mathématiques
BOURIQUET, Biologie Végétale
CAPET, Institut de Préparation aux Affaires
CELET, Géologie Générale
CONSTANT, Electronique
CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEDECKER, Mathématiques
DEFRETIN, Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
DELATTRE, Géologie Générale
DURCHON, Biologie Animale
FLATRES, Géographie et Aménagement Spatial
FOURET, Physique
GABILLARD, Electronique
GEHU, Institut Agricole
GLACET, Chimie Organique
GONTIER, Mécanique des Fluides
GUILLAUME, Biologie Végétale
HEUBEL, Chimie Minérale
Mme LENOBLE, Physique
MM. MONTREUIL, Chimie Biologique
POUZET, I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ, Mathématiques
MM. TILLIEU, Physique
TRIDOT, Chimie Minérale Appliquée
VIDAL, Automatique
VIVIER, Biologie Animale
WATERLOT, Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER, Physique

Professeurs à titre personnel : MM. BOUISSET, Physiologie Animale
DELHAYE, Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
LEBRUN, Electronique
LINDER, Biologie Végétale
LUCQUIN, Chimie Physique
PARREAU, Mathématiques
PRUDHOMME, Sciences Economiques et Sociales
SAVARD, Chimie Générale
SCHALLER, Biologie Animale
SCHILTZ, Physique.

Professeurs sans chaire : MM. BELLET, Physique
BODARD, Biologie Végétale
BOILLET, Physique
DERCOURT, Géologie et Minéralogie
DEVRAINNE, Chimie Minérale
LOMBARD, Sciences Economiques et Sociales
M^{lle} MARQUET, Mathématiques
MM. MONTARIOL, Chimie Minérale Appliquée
PROUVOST, Géologie et Minéralogie
VAILLANT, Mathématiques.

Maîtres-de-Conférences (et chargés des fonctions)

MM. ADAM, Sciences Economiques et Sociales
ANDRE, Sciences Economiques et Sociales
AUBIN, Mathématiques Pures
BEGUIN, Mécanique des Fluides
BILLARD, Physique
BKOUCHE, Mathématiques
BOILLY, Biologie Animale
BONNEMAIN, Biologie Végétale
BONNOT, Biologie Végétale
BRIDOUX, I.U.T. Béthune
BRUYELLE, Géographie et Aménagement Spatial
CAPURON, Biologie Animale
CARREZ, Calcul Numérique
CHOQUET, I.U.T. Lille
CORDONNIER, Calcul Numérique
CORTOIS, Physique
COULON, Electrotechnique
DEBRABANT, Sciences Appliquées
ESCAIG, Physique
M^{me} EVRARD, I.U.T. Lille
MM. FAIDHERBE, Biologie Animale
FONTAINE, I.U.T. Lille
FROELICH, Sciences Appliquées
GAMBLIN, Géographie et Aménagement Spatial
GOBLOT, Mathématiques
GOSSELIN, Sciences Economiques et Sociales
GOUDMAND, Chimie Physique
GRANELLE, Sciences Economiques et Sociales
GRUSON, Mathématiques
GUILBAULT, Physiologie Animale
HERMAN, Physique
HUARD DE LA MARRE, Calcul Numérique

MM. JOLY, Biologie (Amiens)
 JOURNEL, Sciences Appliquées
 Mlle KOSMANN, Mathématiques
 MM. LABLACHE-COMBIER, Chimie Générale
 LACOSTE, Biologie Végétale
 LANDAIS, Chimie Organique
 LAURENT, Automatique
 LAVAGNE, Sciences Economiques et Sociales
 Mlle LEGRAND, Mathématiques
 M. LEHMANN, Mathématiques
 Mme LEHMANN, Mathématiques
 MM. LENTACKER, Géographie et Aménagement Spatial
 LEROY, E.N.S.C.L.
 LEROY, I.U.T. Lille
 LHENAFF, Géographie et Aménagement Spatial
 LOCQUENEUX, Physique
 LOUAGE, Sciences Appliquées
 LOUCHEUX, Chimie Physique
 MAES, Physique
 Mme MAILLET, Sciences Economiques et Sociales
 MM. MAIZIERES, Automatique
 MALAUSSENA, Sciences Economiques et Sociales
 MESSELYN, Physique
 MIGEON, Sciences Appliquées
 MONTEL, Physique
 MONTUELLE, I.U.T. Lille
 MUSSCHE, Sciences Economiques et Sociales
 NICOLE, E.N.S.C.L.
 OUZIAUX, Sciences Appliquées
 PANET, Electrotechnique
 PAQUET, Sciences Appliquées
 PARSY, Mécanique des Fluides
 PONSOLLE, Chimie (Valenciennes)
 POVY, Sciences Appliquées
 RACZY, Radioélectricité
 Mme RENVERSEZ, Sciences Economiques et Sociales
 MM. ROUSSEAU, Physiologie Animale
 ROYNETTE, Mathématiques
 SALMER, Electronique
 SEQUIER, I.U.T. Béthune
 SIMON, Sciences Economiques et Sociales
 SMET, Physique
 SOMME, Géographie et Aménagement Spatial
 THOMAS, Chimie Minérale Appliquée
 TOULOTTE, Sciences Appliquées
 TREANTON, Sciences Economiques et Sociales
 VANDORPE, Sciences Appliquées
 VILETTE, I.U.T. Béthune
 WATERLOT, Géologie Générale
 Mme ZINN JUSTIN, Mathématiques

Cette étude a été commencée dans le cadre du laboratoire de Radioélectricité et Electronique de la Faculté des Sciences de Lille, placé sous la responsabilité de Monsieur le Professeur GABILLARD avec Messieurs les Professeurs LEBRUN, LIEBAERT et CONSTANT. Je remercie vivement Monsieur le Professeur GABILLARD de m'avoir accepté dans son service et encouragé au cours de mes recherches. Le travail a été achevé dans le laboratoire de Spectrométrie des Solides de l'Unité I.E.E.A. de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Monsieur le Professeur LEBRUN a proposé le sujet de cette thèse et a dirigé l'ensemble de ce travail. Il m'a guidé efficacement, et c'est grâce à ses directives, à ses conseils, aux méthodes de mesure qu'il a développées que j'ai pu mener cette étude à son terme. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude.

Je prie Messieurs les Professeurs BECART, CONSTANT et LEROY qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur VANDORPE m'a apporté une aide précieuse tant au point de vue théorique que technique dans les domaines qui touchent sa spécialité ; j'ai tiré profit des travaux de Monsieur GENGEMBRE et j'ai eu avec eux de longues et fructueuses discussions ; je leur en suis très reconnaissant.

Je remercie aussi Madame WERTHEIMER qui a programmé les calculs de la permittivité réelle ainsi que tous mes collègues de l'équipe de Spectrométrie des Solides et en particulier Messieurs CHAPOTON et WACRENIER.

Je ne saurais oublier Messieurs JANS et VERSAVEL ainsi que Madame HAQUETTE qui ont contribué à l'impression de ce texte et des figures.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : Rappel théorique sur la polarisation des diélectriques

CHAPITRE II : Supports utilisés - Préparation - Etude en spectroscopie hertzienne - Influence de l'état de surface sur la polarisation complexe.

CHAPITRE III : L'adsorption - Etude du système adsorbé-adsorbant : influence de la nature de l'adsorbé.

CHAPITRE IV : Etude du système adsorbé-adsorbant : influence de la teneur en produit adsorbé

CHAPITRE V : Etude du système adsorbé-adsorbant : influence de l'adsorbant. Essais annexes.

CHAPITRE VI : Interprétation des domaines de relaxation observés en haute fréquence

CHAPITRE VII : Interprétation des domaines de relaxation observés en moyenne fréquence.

CONCLUSION

Annexes

BIBLIOGRAPHIE

Table des Matières.

I N T R O D U C T I O N

De nombreux chercheurs ont étudié le comportement diélectrique des gels de silice ayant adsorbé de l'eau, mais ces études sont souvent partielles, car elles ont été réalisées le plus fréquemment dans une bande étroite de fréquences. Les principaux résultats obtenus sont résumés par MM. Freymann et Soutif, Mc Intosh, Young et Crowell⁽¹⁾. Leurs références bibliographiques sont nombreuses. Ces travaux montrent que le gel de silice hydraté présente deux domaines d'absorption anormale d'énergie. L'évolution de ces domaines a en général été précisée en fonction de la température et de la teneur en produit adsorbé. Les résultats obtenus sont difficiles à comparer et par suite à interpréter car les études ont été réalisées :

- sur des échantillons différents (gels de silice de granulométrie, diamètre de pores, surface spécifique, densité d'hydroxyles superficiels, traitements thermiques préalables... différents)
- à fréquence, température ou teneur en produit adsorbé variable.

De plus, la plupart de ces études sont fragmentaires :

- elles ont été exécutées soit en basse fréquence (fréquences inférieures à 100 kHz) soit en ondes centimétriques
- elles n'intéressent en général qu'une seule phase adsorbée : l'eau
- certaines d'entre elles ne concernent uniquement que les variations de la permittivité réelle ϵ' (en particulier en fonction de la teneur en produit adsorbé à température et fréquence constantes).

Les résultats obtenus, différents et quelque fois divergents, entraînent des interprétations contradictoires ; devant les difficultés à tirer des informations satisfaisantes sur les structures, nous nous sommes efforcés d'effectuer une étude d'ensemble du problème et de déterminer l'influence des nombreux paramètres pouvant modifier le comportement d'un tel système.

Nous avons entrepris dès 1962, sous la direction de Monsieur le Professeur LEBRUN une étude systématique des propriétés diélectriques du "gel de silice desséché" et du système "gel de silice - phase adsorbée". Nous avons été aidé dans ce travail par L. GENGEMBRE. Dans le cadre de sa thèse de troisième cycle à paraître, M. GENGEMBRE a préparé de nombreux échantillons, effectué les essais physico-chimiques et dosages nécessaires, ainsi qu'une partie des études hertziennes.

Nous décrivons brièvement les différents essais qui ont orienté notre travail. Ceux-ci ont été réalisés dans la large bande de fréquences 1 Hz - 20 GHz. Afin d'éviter les erreurs dues à des différences de tassement de l'échantillon, toutes les mesures ont été effectuées avec la même cellule et le même échantillon entre 1 Hz et 4 GHz.

Tout d'abord nous nous sommes intéressés au support desséché : étude de l'évolution des pertes observées en haute fréquence sur les échantillons, en fonction du traitement thermique préalable, de la densité des hydroxyles superficiels, de l'état de surface. Nous avons comparé ces résultats aux pertes obtenues dans les mêmes conditions avec l'acide silicique et la silice pulvérulente qui présentent de grandes analogies avec le gel de silice. Cette étude à notre connaissance, n'avait pas été réalisée, elle met en évidence le rôle essentiel joué en spectroscopie hertzienne par les hydroxyles superficiels.

Nous avons ensuite étudié le système "adsorbé-adsorbant".

Dans une première partie nous donnons l'influence de la nature de la phase adsorbée sur la permittivité complexe du système "adsorbé-adsorbant".

Nous avons comparé à différentes températures, le comportement diélectrique de neuf échantillons identiques de gel de silice ayant adsorbé des phases différentes : molécules plus ou moins polaires, susceptibles ou non de se lier par pont hydrogène avec la surface du gel. La comparaison des différents spectres hertziens obtenus nous permet de préciser que le comportement diélectrique du système adsorbé-adsorbant est différent suivant que la phase adsorbée est susceptible ou non de se lier par pont hydrogène avec la surface. Nous avons examiné et interprété les différences observées. A notre connaissance cette modification de comportement n'avait pas encore été constatée.

Nous avons ensuite étudié, à large bande de fréquences, l'évolution en fonction de la teneur en produit adsorbé, des domaines de relaxation mentionnés précédemment. Nous avons examiné, en particulier dans des conditions plus

précises les variations à température et fréquence constantes de la permittivité réelle ϵ' . L'étude montre que les variations de pente de l'isotherme diélectrique ne peuvent pas toujours être interprétées comme la conséquence d'une modification de comportement de l'adsorbé : passage de la monocouche à la multicouche par exemple. Nous indiquons les précautions à prendre pour limiter les risques d'erreur.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons précisé l'influence des caractéristiques du gel de silice sur la permittivité complexe du système "adsorbé-adsorbant" : influence de la granulométrie, de la pureté de l'échantillon, de l'état de surface...

Nous avons examiné plus particulièrement l'évolution des deux types de domaines de relaxation observés, lorsque par traitement préalable on a éliminé une partie des hydroxyles superficiels ou remplacé partiellement ceux-ci par des centres Si-ONa ou Si-Cl. Cette nouvelle étude en spectroscopie hertzienne, montre que les deux premiers paramètres (granulométrie et état de pureté du gel) perturbent faiblement la réponse hertzienne du système adsorbé-adsorbant, par contre l'élimination ou le remplacement des centres Si-OH modifient profondément les caractéristiques des domaines observés avec l'échantillon initial.

Nous avons comparé enfin, le comportement hertzien de trois échantillons de gel de silice hydraté, de surface spécifique et de diamètre de pores différents et constaté que celui-ci dépend en partie de ces paramètres.

Ce travail effectué dans la bande de fréquences 1 Hz - 20 GHz aux températures comprises entre - 100°C et + 75°C, a été rendu possible par l'utilisation de dispositifs de mesures bien adaptés : comparateurs d'admittances, résonateur, ligne de mesure coaxiale, guide surdimensionné, dont nous rappelons en annexe les principales caractéristiques. Il a donné lieu à de nombreuses publications que nous mentionnerons au cours des différents chapitres.

Il permet d'avoir une vue d'ensemble du comportement du diélectrique "gel de silice - phase adsorbée", quelle que soit la phase utilisée. Il met en évidence le rôle important joué en spectroscopie hertzienne par les possibilités de liaison hydrogène entre l'adsorbé et l'adsorbant. Nous précisons les différents mécanismes observés, les variations de leurs caractéristiques en fonction des différents paramètres dépendant de l'adsorbé et de l'adsorbant. Nous proposons des interprétations qualitatives et parfois quantitatives qui permettent de mieux comprendre le comportement de ce diélectrique hétérogène sous l'action des ondes électromagnétiques.

CHAPITRE I

RAPPEL THEORIQUE SUR LA POLARISATION DES DIELECTRIQUES

INTRODUCTION

L'étude des interactions entre une onde électromagnétique et un diélectrique a été entreprise depuis de nombreuses années. Nous nous proposons de rappeler brièvement les principales théories émises à ce sujet.

I. POLARISATION STATIQUE, POLARISATION DYNAMIQUE, PERMITTIVITE COMPLEXE

Lorsqu'un diélectrique est soumis à un champ électrique, la configuration électronique, atomique, moléculaire de sa structure subit des modifications : le diélectrique se polarise.

On distingue :

- la polarisation induite \vec{P}_i due aux déplacements élastiques des électrons et des atomes ;
- la polarisation d'orientation \vec{P}_{or} , liée aux possibilités d'orientation sous l'action du champ électrique de dipôles permanents ou de leurs équivalents ;
- la polarisation interfaciale encore appelée Maxwell-Wagner \vec{P}_{MW} provoquée par l'accumulation de charges électriques aux interfaces de diélectriques de conductivités différentes.

Par suite, on peut écrire dans le cas général :

$$\vec{P} = \vec{P}_i + \vec{P}_{or} + \vec{P}_{MW}$$

Les diverses théories qui jusqu'à ce jour ont essayé d'expliquer la relaxation diélectrique ont tenté de relier les grandeurs microscopiques aux grandeurs macroscopiques seules accessibles à l'expérience.

I.1. Théorie de Debye

Partant d'hypothèses très simplifiées : molécules sphériques, milieu visqueux continu, absence d'interaction dipole-dipole, Debye ⁽²⁾ dans le cas de molécules polaires, a exprimé le vecteur polarisation \vec{P} en fonction du champ appliqué et des grandeurs microscopiques.

$$\vec{P} = \frac{N_0 \rho}{M} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 kT} \right) (\epsilon_r + 2) \frac{\vec{E}}{3} = \epsilon_0 \vec{E} (\epsilon_r - 1) \quad (1.1)$$

N_0 : nombre d'Avogadro

M : masse atomique

ρ : masse volumique

α : polarisabilité de la molécule

μ : moment de la molécule polaire

T : température absolue

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ_r : permittivité relative du diélectrique.

A partir de cette relation, on obtient :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_0 \alpha}{3 \epsilon_0} + \frac{N_0}{3 \epsilon_0} \frac{\mu^2}{3 kT} \quad (1.2)$$

- le terme $\frac{N_0 \alpha}{3 \epsilon_0}$ est appelé polarisation molaire induite P_i .

Comme celle-ci est quasi instantanée*, son expression pourra s'obtenir à partir de la permittivité relative ϵ_∞ en très haute fréquence :

$$P_i = P_\infty = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}$$

- le terme $\frac{N_0 \alpha}{3 \epsilon_0} \frac{\mu^2}{3 kT}$ est appelé polarisation molaire d'orien-

tation P_{or} . Lorsqu'il n'existe pas d'autres mécanismes de polarisation, celle-ci est la différence entre la polarisation molaire en statique P_s et P_∞ .

$$P_{or} = P_s - P_\infty = \frac{M}{\rho} \left(\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) \quad (1.3)$$

ϵ_s : permittivité relative du diélectrique soumis à un champ continu.

2. Autres théories

En tenant compte dans le calcul du champ local de la "gêne" provoquée par les dipôles voisins, Onsager⁽³⁾, Böttcher⁽⁴⁾, Kirkwood⁽⁵⁾ et Fröhlich⁽⁶⁾ proposent d'autres formes pour la polarisation d'orientation; par exemple la théorie d'Onsager conduit à la relation :

*La polarisation induite est quasi instantanée aux fréquences utilisées dans ce travail.

$$P_{or} = \frac{M}{\rho} \frac{(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)(\epsilon_s + 2)}{3\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)} \left[\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right] \quad (1.4.)$$

Les résultats obtenus par ces auteurs, ne sont plus valables, lorsqu'interviennent des interactions à faible distance, comme celles qui sont créées par des molécules présentant des liaisons hydrogènes. Néanmoins, l'expression 1.4. d'Onsager peut constituer une "approche acceptable" du mécanisme étudié.

1.3. Polarisation dynamique

Le diélectrique est soumis à un champ électrique sinusoïdal :

- la polarisation induite est constante dans toute la gamme de fréquence considérée ;

- la polarisation d'orientation est une fonction de même fréquence.

Comme les dipôles permanents ou "apparents" ne peuvent suivre instantanément le champ électrique à toutes les fréquences, la composante de \vec{P} due à cette forme de polarisation est déphasée par rapport au champ électrique. On peut traduire ce déphasage en introduisant la permittivité complexe ϵ^* .

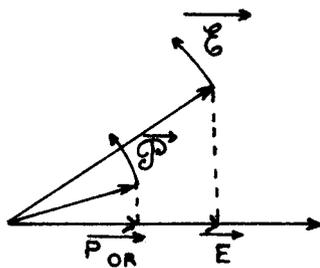


Figure 1.

Par suite :

$$P_{or}^* = \epsilon_0 (\epsilon^* - \epsilon_\infty) E^*$$

P_{or}^* est l'affixe de l'extrémité de \vec{P}^* .

E^* est l'affixe de l'extrémité de \vec{E}^* .

(figure 1.)

\vec{E}^* : vecteur image du vecteur champ \vec{E}

\vec{P}^* : vecteur image du vecteur \vec{P}_{or}

Admettons que les dipôles préalablement orientés, retrouvent une orientation arbitraire après suppression du champ électrique suivant une loi exponentielle avec la constante de temps τ' . Dans ce cas, la polarisation molaire d'orientation peut s'écrire :

$$P_{or}^* = \frac{P_s - P_\infty}{1 + j \omega \tau'}$$

Dans le cas simple envisagé par Debye, nous obtenons :

$$P_i + P_{or}^* = \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{M}{\rho} \left[\frac{\epsilon_S - 1}{\epsilon_S + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right] \frac{1}{1 + j \omega \tau'} = \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2}$$

I.4. Permittivité

Cette relation permet d'exprimer ϵ^* :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + j \omega \tau' \frac{\epsilon_S + 2}{\epsilon_\infty + 2}} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + j \omega \tau} \quad (1.5.)$$

avec
$$\tau = \tau' \cdot \frac{\epsilon_S + 2}{\epsilon_\infty + 2}$$

Les temps de relaxation τ' et τ respectivement associés au mécanisme de polarisation et à la permittivité complexe peuvent être différents.

Ces diverses théories ont tenté de relier les grandeurs microscopiques aux grandeurs macroscopiques. Comme ces dernières se présentent comme des valeurs moyennes d'ensemble, on comprend l'importance prise par les théories fondées sur les principes de la mécanique statistique.

II. ETUDE STATISTIQUE DU PHENOMENE DE RELAXATION ; FONCTION DE CORRELATION

II.1. Soit une molécule polaire de moment dipolaire $\vec{\mu}$, la projection de ce moment sur un axe fixe de référence choisi dans la direction du champ statique est :

$$\vec{\mu} \cdot \vec{Z} = \mu \cdot \cos \theta(t)$$

\vec{Z} = vecteur unitaire porté par le champ

$\cos \theta(t)$ = fonction aléatoire du temps.

- Pour N molécules par unité de volume, ces N molécules étant supposées identiques on a :

$$\vec{P}_{or} = N \langle \vec{\mu} \rangle$$

$\langle \vec{\mu} \rangle$ = valeur moyenne du moment dipolaire calculée sur le nombre de molécules.

Soit dans la direction du champ :

$$P_{or} = \vec{P}_{or} \cdot \vec{Z} = N \mu \langle \cos \theta \rangle$$

Si, à l'instant $t = 0$, on supprime le champ extérieur E , l'expression de la polarisation statique à cet instant est :

$$\vec{P}_{or}(t = 0) = N \mu \langle \cos \theta_0 \rangle$$

A un instant $t > 0$

$$\vec{P}_{or}(t) = N \mu \langle \cos \theta_t \rangle$$

$$P_{or}(t) = P_{or}(t = 0) \frac{\langle \cos \theta_t \rangle}{\langle \cos \theta_0 \rangle} = P_{or}(t = 0) \times \varphi(t)$$

avec
$$\varphi(t) = \frac{\langle \cos \theta_t \rangle}{\langle \cos \theta_0 \rangle}$$

La fonction $\varphi(t)$, fonction de relaxation macroscopique de la substance, traduit le retour au désordre des molécules polaires préalablement orientées.

II.2. Fonction de corrélation microscopique du moment dipolaire

Soient $\vec{\mu}_0$ et $\vec{\mu}_t$, les moments dipolaires d'une molécule aux temps $t = 0$ et t . On appelle fonction de corrélation microscopique du moment dipolaire l'expression :

$$\Psi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}_0 \cdot \vec{\mu}_t \rangle}{\langle \vec{\mu}_0 \cdot \vec{\mu}_0 \rangle} = \langle \cos \beta \rangle$$

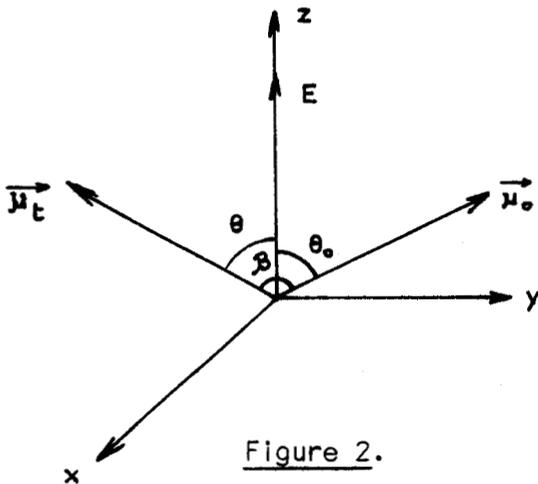


Figure 2.

Remarque - Si l'on admet que le mouvement des molécules polaires se fait de manière indépendante, on montre que :

$$\langle \cos \beta \rangle = \frac{\langle \cos \theta \rangle}{\langle \cos \theta_0 \rangle} \quad (\text{Figure 2.})$$

Dans ce cas particulier seulement : $\varphi(t) = \Psi(t)$

II.3. Polarisation dynamique. Permittivité

Lorsque le champ appliqué est sinusoïdal, la polarisation d'orientation est une fonction sinusoïdale de même pulsation.

Glarum⁽⁷⁾ reprenant les travaux de Kubo⁽⁸⁾ montre que :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = - \int_0^{+\infty} e^{-j\omega t} \frac{d\varphi(t)}{dt} dt$$

$\varphi(t)$ fonction de relaxation macroscopique de la substance.

Cole⁽⁹⁾ montre que la fonction $\varphi(t)$ peut s'obtenir à partir de la fonction de corrélation $\psi(t)$ du moment dipolaire.

$$\int_0^{+\infty} e^{-j\omega t} \frac{d\varphi(t)}{dt} dt = \frac{1}{1 + \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \left[\int_0^{+\infty} e^{-j\omega t} \frac{d\psi(t)}{dt} dt - 1 \right]}$$

Si chaque molécule est soumise aux mêmes interactions, un seul temps de relaxation τ_m suffit à caractériser la réponse du matériau. La forme la plus simple que l'on peut donner à la fonction de corrélation $\psi(t)$ est $\exp_e(-\frac{t}{\tau_m})$. Pour les fréquences hertziennes, cette forme est en général considérée comme valable. On retrouve alors l'expression classique de Debye (1.5).

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j\omega\tau}, \text{ mais avec } \tau = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \tau_m$$

au lieu de : $\tau = \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \tau'$

τ_m = temps de relaxation associé au moment dipolaire

τ = " " " " à la permittivité complexe

τ' = " " " " à la polarisation d'orientation dans la théorie de Debye.

(Par contre, cette forme ne peut expliquer le comportement du matériau aux ondes submillimétriques).

II.4. Cas particulier de la liaison hydrogène

Lorsque les molécules polaires s'associent par liaison hydrogène, elles forment différents édifices "labiles" ou "multimères" constitués par des associations de molécules, chacun de ces multimères pouvant présenter différentes configurations ; en considérant à un instant ce multimère comme indéformable, on peut attribuer à chacun d'eux un moment dipolaire μ_{ij} , ($\mu_{(i,j)}$),

moment dipolaire d'un édifice de j molécules dans la configuration i) et une fonction de corrélation $\psi_{ij}(t)$. Chacune de ces fonctions de corrélation peut être caractérisée par un temps de relaxation τ_{ij} .

En réalité les "multimères" ou grappes de molécules associées par liaison hydrogène sont peu rigides, il peut donc y avoir orientation d'une partie seulement de la structure.

Comme les liaisons H reliant les différentes molécules ont une durée de vie limitée τ_H , ces structures labiles vont donc en moyenne se modifier tous les τ_H . On voit donc que dans ces conditions, l'étude théorique est extrêmement complexe.

Si l'on ne s'intéresse qu'à la partie hertzienne du spectre, on peut assimiler toutes les fonctions de corrélation ψ_{ij} à des exponentielles et on a :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \sum_i \sum_j \frac{k_{ij}}{1 + j \omega \tau_{ij}}$$

Lorsque le nombre de structures différentes est très important, cette expression tend à la limite vers :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{y(\tau)}{1 + j \omega \tau} d\tau \quad \text{avec } y(\tau) \text{ fonction de distribution des temps de relaxation}$$

II. LA THEORIE DE BAUER FROHLICH

On peut aussi s'affranchir de la notion de moment dipolaire implicitement lié à une molécule déterminée et considérer le diélectrique comme formé de dipôles ou même de "complexes dipolaires" constitués par exemple de l'association d'une vacance d'ion positif et d'une vacance d'ion négatif voisine.

Fröhlich⁽⁶⁾ admet qu'en absence de tout champ électrique, le dipôle est susceptible d'occuper deux états d'équilibre 1 et 2 séparés par une barrière de potentiel. Chaque particule, soumise à l'agitation thermique possède en moyenne l'énergie kT . Si l'équilibre thermique est réalisé et si $u > kT$, le pourcentage des particules susceptibles de franchir cette barrière est proportionnel à $\exp_e(-\frac{u}{kT})$. La probabilité de présence est la même dans les deux sites : $p = p_0 \exp_e(-\frac{u}{kT})$. L'application du champ électrique a pour seul effet de modifier la profondeur des puits de potentiel et non pas d'orienter les dipôles (fig.3) Par suite, les probabilités de saut d'un site vers l'autre sont différentes. On montre qu'à tout instant, la différence des populations des deux niveaux est :

$$N_2 - N_1 = A (1 - \exp_e - 2 pt)$$

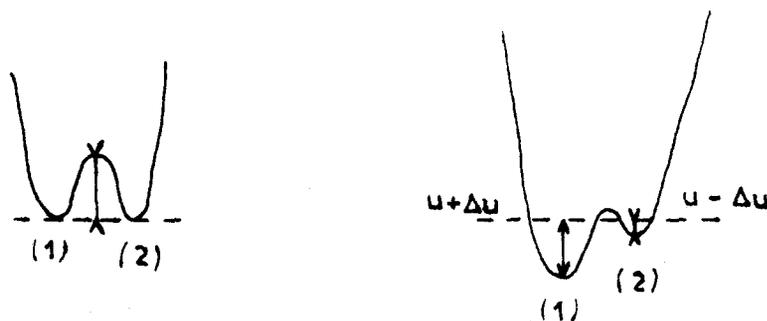


Figure 3.

Cette différence de population conduit à une polarisation du diélectrique. Debye a admis que les dipôles préalablement orientés retournent au désordre suivant une loi exponentielle de la forme $\exp_e \left(-\frac{t}{\tau}\right)$. Nous obtenons pour le temps de relaxation correspondant à la théorie de Fröhlich l'expression :

$$\tau_0 = \frac{1}{2p} = \frac{1}{2p_0} e^{\frac{\mu}{kT}}$$

IV. POLARISATION INTERFACIALE. EFFET DE MAXWELL-WAGNER

Dans les milieux diélectriques hétérogènes, présentant des régions de conductivités différentes, on rencontre une autre forme de polarisation. Sous l'action d'un champ électrique les "porteurs libres" de chacune de ces diverses régions s'accumulent sur les surfaces de séparation, créant ainsi des "condensateurs élémentaires" avec une polarisation aux interfaces. Comme le déplacement de ces porteurs ne peut suivre instantanément les variations du champ appliqué, cette forme de polarisation varie avec la fréquence. L'effet Maxwell-Wagner⁽¹⁰⁾ est la manifestation macroscopique de cette polarisation interfaciale.

De très nombreux auteurs ont étudié cet effet pour différentes géométries des surfaces de séparation des milieux en présence.

IV.1. Examinons tout d'abord le cas idéal de deux couches superposées de permittivité et de conductivité différentes

Soient deux lames parallèles d'épaisseur d_1 et d_2 constituées de deux matériaux 1 et 2, caractérisés par leur constante diélectrique relative

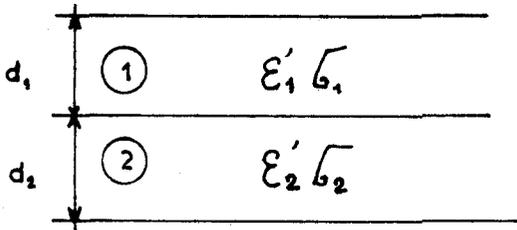


Figure 4.

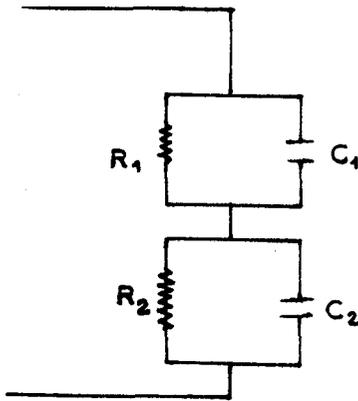


Figure 5.

ϵ'_1, ϵ'_2 et leur conductivité σ_1 et σ_2 (fig.4).

Le schéma équivalent est donné par la fig.5.

En assimilant l'ensemble à un condensateur C d'admittance :

$$y = j \omega \epsilon^* C$$

On obtient :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + j \omega \tau} - j \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (1.6.)$$

en posant :

$$\tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2}$$

ϵ^* = permittivité relative complexe du diélectrique considéré comme homogène

ϵ_S = valeur de ϵ' lorsque $\omega \tau \ll 1$

ϵ_∞ = " " " " " $\omega \tau \gg 1$

σ = conductivité globale du diélectrique.

Les variations de ϵ' et ϵ'' , lorsque la fréquence varie, sont comparables à celles observées lors d'une polarisation de type Debye.

Le terme de conductivité $- \frac{j\sigma}{\epsilon_0 \omega}$ devient rapidement négligeable lorsque la fréquence augmente.

IV.2. Cas d'inclusions sphériques conductrices noyées dans un milieu peu conducteur

Considérons un milieu inerte (milieu 1) contenant des inclusions sphériques conductrices dans leur masse (milieu 2) (fig. 6.).

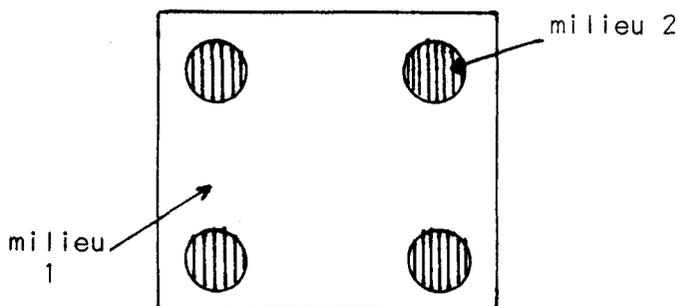


Figure 6.

Soient ϵ_1^* et ϵ_2^* , les permittivités complexes des milieux 1 et 2.

$$\epsilon_1^* = \epsilon'_1 - j \frac{\sigma_1}{\epsilon_0 \omega}$$

$$\epsilon_2^* = \epsilon'_2 - j \frac{\sigma_2}{\epsilon_0 \omega}$$

avec :

$$\sigma_1 \ll \sigma_2$$

V.3. Etude d'un modèle plus adapté aux structures des corps poreux

Un pore peut être représenté par une cavité sphérique noyée dans un isolant de permittivité réelle ϵ'_1 . Des molécules adsorbées sont disposées sur la face interne de cette cavité en couches, ou en grappes fixées sur des sites préférentiels. Les pores peuvent contenir des charges électriques libres : impuretés électrolytiques dissoutes dans le fluide condensé ou molécules adsorbées dissociées par la surface.

a) Calcul de la constante diélectrique d'un système de sphères possédant une conductivité superficielle : modèle de J. Barriol⁽¹²⁾

L'auteur considère une sphère neutre, homogène, isotrope de constante diélectrique réelle ϵ'_2 , de rayon a , de conductivité superficielle σ , placée dans un champ électrique sinusoïdal uniforme $E = E_0 e^{j\omega t}$, le milieu extérieur étant le vide (fig.7.) le moment électrique $\vec{\mu}$ de ce volume est la somme de deux termes :

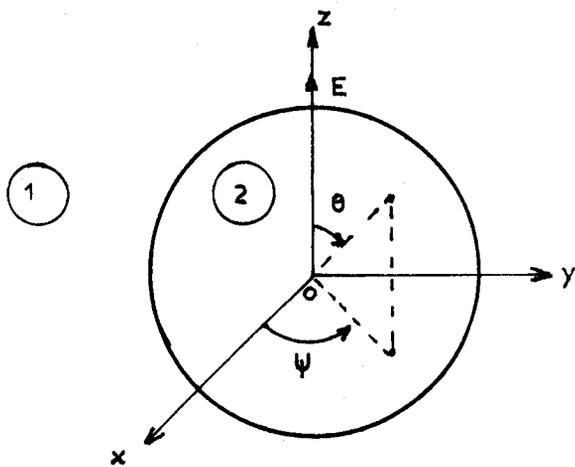


Figure 7.

$\vec{\mu}_1$ dû à la polarisation de la sphère
 $\vec{\mu}_2$ dû à la distribution superficielle des charges.

Pour des fréquences suffisamment basses, ces moments sont en phase avec le champ appliqué et l'on a :

$$|\vec{\mu}| = |\vec{\mu}_1| + |\vec{\mu}_2|$$

Pour calculer cette expression, il est nécessaire de connaître les potentiels V_1 et V_2 en des points extérieurs et intérieurs à cette sphère. Ceux-ci vérifient l'équation de Laplace $\Delta V = 0$ dont la solution est :

$$V = \left(\frac{A}{r^2} + Br \right) \cos \theta$$

L'étude des conditions aux limites permet de déterminer ces constantes d'intégration et implique une densité superficielle des charges de la forme :

$$\delta = \delta_0 \cos \theta$$

Entre le moment électrique et le champ agissant sur la particule, on a :

$$\mu = \alpha^* E_1$$

On peut donc obtenir la polarisabilité α^* de la sphère. Pour N sphères par unité de volume et en supposant valable la formule de Clausius Mosotti, on obtient :

$$\frac{N \alpha^*}{3 \epsilon_0} = \frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2}$$

En explicitant ϵ^* , on retrouve les relations classiques de Debye, pour $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$.

En particulier, l'auteur obtient pour ϵ'' :

$$\epsilon'' = \frac{A \sigma \omega}{B^2 \sigma^2 + C^2 \omega^2} \quad A, B, C \text{ étant des constantes}$$

ou

$$\epsilon'' = \frac{A}{BC} \cdot \frac{\frac{C}{B \sigma} \omega}{1 + \left(\frac{C}{B \sigma} \omega\right)^2}$$

de la forme :

$$(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Remarques - l'amplitude maximum du domaine de relaxation ϵ''_M est constante :

$$\epsilon''_M = \frac{1}{2} \frac{A}{BC}$$

- le temps de relaxation $\tau = \frac{C}{B \sigma}$ diminue lorsque la conductivité superficielle augmente, par suite la fréquence critique du domaine croît.

b) Etude d'un modèle tenant compte de "l'activité superficielle des pores" :
J.M. Wacrenier ⁽¹³⁾

L'auteur considère une cavité sphérique de rayon a, remplie d'un fluide conducteur de constante diélectrique ϵ'_2 limitée par un milieu solide isolant de permittivité réelle ϵ'_1 (Fig.8).

- Il suppose qu'il existe à l'intérieur de la sphère des centres susceptibles de créer des porteurs de charges. On peut donc associer à chaque élément de volume de la cavité, une densité volumique des porteurs positifs,

et négatifs, cette densité étant une fonction de la position et du temps.

- Il suppose encore que la surface de la cavité est susceptible de "piéger" ces charges électriques. A chaque élément de surface, on peut donc associer une densité superficielle de charges positives et négatives.

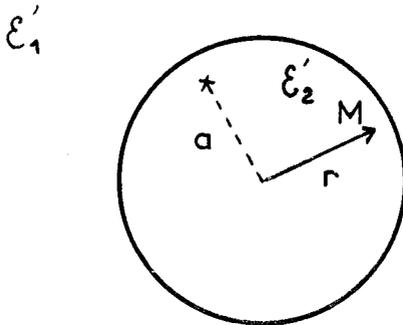


Figure 8

Dans une première partie, l'auteur étudie la répartition des charges :

- dans le volume de la cavité, le courant peut être considéré comme formé par la somme de deux termes : un courant de déplacement et un courant de diffusion.

L'auteur suppose que la mobilité et le coefficient de diffusion des porteurs négatifs sont négligeables par rapport aux grandeurs correspondantes relatives aux porteurs positifs;

- en surface à chaque instant des charges sont captées, d'autres sont libérées.

- Le principe de conservation de l'électricité permet d'écrire que la somme des charges positives et négatives réparties en surface et dans le volume est nulle.

Pour résoudre ce problème, l'auteur s'inspire de la théorie établie par Fiz Trukham⁽¹⁴⁾ qui a étudié la polarisation d'un milieu hétérogène formé d'inclusions sphériques conductrices disséminées dans un isolant, le diélectrique étant soumis à un champ électrique sinusoïdal de faible amplitude.

Le moment électrique $\vec{\mu}$ de la cavité est la somme de trois termes, le premier $\vec{\mu}_1$ dû à la polarisation du milieu diélectrique à l'intérieur de la sphère, le second $\vec{\mu}_2$ dû à la distribution superficielle des charges et le troisième $\vec{\mu}_3$ lié à la distribution des charges dans le volume.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3$$

En basse fréquence, lorsque ces moments sont en phase avec le champ appliqué \vec{E}_0 , on a :

$$|\vec{\mu}| = |\vec{\mu}_1| + |\vec{\mu}_2| + |\vec{\mu}_3|$$

Dans le cas des cavités de petites dimensions, de l'ordre de quelques dizaines ou même centaines Å°, le calcul des modules des moments électriques montrent que μ_3 est négligeable devant μ_1 et μ_2 .

A partir de la relation :

$$\mu = \alpha^* E_1$$

α^* = polarisabilité de la sphère

E_1 = expression du champ local.

En considérant N sphères par unité de volume plongées dans un milieu isolant de permittivité réelle ϵ'_1 et en supposant valable la formule de Clausius Mosotti, on obtient :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon'_1}{\epsilon^* + 2 \epsilon'_1} = \frac{N \alpha^*}{3 \epsilon_1}$$

La permittivité complexe ϵ^* du diélectrique considéré comme homogène peut se mettre sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta_\alpha}{1 + j \omega \tau_\alpha} + \frac{\Delta_\beta}{1 + j \omega \tau_\beta}$$

On constate l'existence de deux domaines α et β d'adsorption anormale d'énergie.

Discussion

- Lorsque la densité des pièges superficiels est faible, les termes Δ_α et Δ_β qui sont liés à l'amplitude de deux domaines sont très petits, dans ce cas, on ne doit pas pratiquement observer de mécanisme de polarisation interfaciale.

- Lorsque la densité des pièges est supérieure à $2 \cdot 10^{-3}$ piège par 100 Å^2 , ce qui est très souvent réalisé dans les corps poreux, on constate que :

$$\Delta_\alpha \gg \Delta_\beta$$

Pratiquement, on n'observe donc qu'un seul domaine de relaxation. Puisque $\tau_\beta < \tau_\alpha$ ce deuxième domaine d'amplitude faible peut entraîner une légère dissymétrie du domaine α dans la partie H.F. du spectre, correspondant aux fréquences supérieures à la fréquence critique.

L'amplitude maximum ε''_M du domaine α est :

$$\varepsilon''_M = \frac{\Delta_\alpha}{2} = \frac{9 \theta \varepsilon'^2_1}{2 (1 - \theta) |\varepsilon'_2 + 2 \varepsilon'_1 - \theta(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)|} \quad (1.8.)$$

Cette expression est égale à celle obtenue précédemment (1.7.).

- On remarque que celle-ci est indépendante de la conductivité superficielle ou volumique. Elle dépend des permittivités ε'_1 et ε'_2 des phases en présence et du rapport θ :

$$\theta = \frac{\text{volume des alvéoles accessibles à la phase adsorbée}}{\text{volume total des corps poreux}}$$

- Le temps de relaxation τ_α associé au 1er domaine est de la forme :

$$\tau_\alpha = k \frac{|\varepsilon'_2 + 2 \varepsilon'_1 - \theta(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)|}{\sigma (1 - \theta)} \quad (1.9.)$$

le terme σ rend compte de la conductivité du matériau.

- Lorsque le nombre des charges superficielles piégées est du même ordre de grandeur que celui des pièges, la fréquence critique du domaine α varie comme la conductivité superficielle.

Ces conclusions sont à rapprocher de celles obtenues par J Barriol.

V. POLARISATION AUX ELECTRODES : PHENOMENE D'ABSORPTION-DISPERSION LIEE A L'EXISTENCE DE CHARGES D'ESPACE LE LONG DES ELECTRODES.

La polarisation interfaciale est liée au caractère hétérogène de l'isolant, alors que la polarisation dite "aux électrodes" peut se produire même dans le cas d'un diélectrique homogène. Ce mécanisme est provoqué par une accumulation des porteurs de charges le long des armatures métalliques du condensateur. Ceci entraîne un mécanisme d'absorption qui s'ajoute aux précédents et qui peut être très important en basse fréquence. De toute façon, il s'agit là d'un phénomène parasite non linéaire dépendant de façon étroite de la nature des électrodes, de la tension de mesure, de l'épaisseur de l'échantillon et parfois même de la vie antérieure du condensateur. Ce mécanisme ne traduit donc pas une propriété intrinsèque de l'échantillon pris dans sa masse.

Lorsqu'un diélectrique présente aux très basses fréquences un mécanisme d'absorption "non linéaire" dont les caractéristiques ε' et ε'' varient notablement lorsqu'on augmente la tension appliquée (de quelques milli-volts à

quelques volts en évitant de provoquer un échauffement du diélectrique), on peut être assuré qu'il existe des charges d'espace le long des électrodes. Dans ce cas, on ne peut définir la permittivité complexe du diélectrique. Il faut donc minimiser les effets provoqués par ces charges d'espace en augmentant la distance inter-électrodes et retrancher de la permittivité apparente du diélectrique, les composantes de cette polarisation parasite. On peut aussi utiliser des électrodes "bloquantes".

VI. POLARISATION MOLLAIRE TOTALE D'UN DIELECTRIQUE

Dans le cas général, après avoir éliminé les effets de charges d'espace, au niveau des électrodes, on peut écrire que la polarisation molaire totale du matériau est la somme des différentes polarisations susceptibles de se produire.

En général, pour les conductivités liées à des ions, les effets de la polarisation Maxwell-Wagner sont sensibles en basse fréquence et ceux de la polarisation d'orientation en haute fréquence, par suite les deux mécanismes quand ils sont uniques, sont séparés et les variations de $\epsilon' = \epsilon'(f)$ ont l'allure suivante (fig.9).

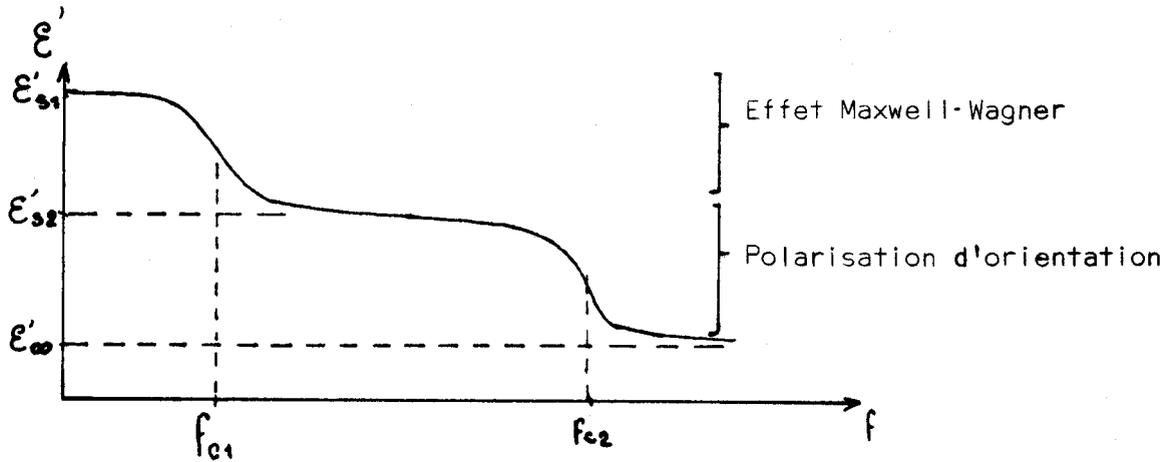


Figure 9

ϵ'_{s2} joue pour le mécanisme M W le rôle de ϵ_{∞} et pour la polarisation d'orientation celui de ϵ_s .

Par suite, on peut écrire :

$$P_{\text{totale}} = \frac{M}{\rho} \left(\frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{\epsilon'_{\infty} + 2} \right) + \frac{M}{\rho} \left(\frac{\epsilon'_{s2} - 1}{\epsilon'_{s2} + 2} - \frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{\epsilon'_{\infty} + 2} \right) \times \frac{1}{1 + j \omega \tau_2}$$

$$\frac{M}{\rho} \times \left(\frac{\epsilon'_{s1} - 1}{\epsilon'_{s1} + 2} - \frac{\epsilon'_{s2} - 1}{\epsilon'_{s2} + 2} \right) \times \frac{1}{1 + j \omega \tau_1}$$

avec : $2 \pi f_{c1} \tau_1 = 1$

et : $2 \pi f_{c2} \tau_2 = 1$

Les temps de relaxation τ_1 et τ_2 sont respectivement associés aux deux mécanismes : effet Maxwell-Wagner, relaxation dipolaire.

Remarquons qu'il peut exister différents mécanismes de type Maxwell-Wagner et différents mécanismes de type "orientation".

VII. SEPARATION DES DIFFERENTS MECANISMES DE POLARISATION

Pour des fréquences intéressant le mécanisme de polarisation M W donc très inférieures à f_{c2} , on a : $\omega \tau_2 \ll 1$.

Par suite :

$$P_{\text{totale}} \approx \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon'_{s2} - 1}{\epsilon'_{s2} + 2} + \frac{M}{\rho} \left[\frac{\epsilon'_{s1} - 1}{\epsilon'_{s1} + 2} - \frac{\epsilon'_{s2} - 1}{\epsilon'_{s2} + 2} \right] \frac{1}{1 + j \omega \tau_1}$$

Dans cette bande de fréquences ϵ^* devient :

$$\epsilon^* = \epsilon'_{s2} + (\epsilon'_{s1} - \epsilon'_{s2}) \cdot \frac{1}{1 + j \omega \tau_1}$$

Pour des fréquences supérieures à f_{c1} et du même ordre de grandeur de f_{c2} on obtient :

$$\omega \tau_1 \gg 1$$

$$P_{\text{totale}} \approx \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{\epsilon'_{\infty} + 2} + \frac{M}{\rho} \left[\frac{\epsilon'_{s2} - 1}{\epsilon'_{s2} + 2} - \frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{\epsilon'_{\infty} + 2} \right] \cdot \frac{1}{1 + j \omega \tau_2}$$

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_{s2} - \epsilon'_\infty) \cdot \frac{1}{1 + j \omega \tau_2}$$

L'étude de la permittivité complexe ϵ^* dans une très large bande de fréquences permet de séparer deux mécanismes de polarisation de fréquences critiques très différentes.

VIII. DISTRIBUTION DES TEMPS DE RELAXATION

VIII.1. Lorsque les éléments polarisables ne sont pas identiques ou se comportent de manière différente sous l'action du champ électrique, on peut admettre une distribution continue des temps de relaxation τ' associés à cette polarisation d'orientation.

Représentons le pourcentage d'éléments polarisables ayant un temps de relaxation égal à τ' par la fonction $G(\tau')$.

Sous l'action d'un champ statique la polarisation d'orientation provoquée par ces seuls éléments supposés identiques dépend de leur nombre d'où :

$$(P_s - P_\infty) G(\tau')$$

Sous l'action d'un champ sinusoïdal, pour tous les éléments responsables de ce type de polarisation, on obtient :

$$P^*_{or} = (P_s - P_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau') d\tau'}{1 + j \omega \tau'}$$

avec $\int_0^\infty G(\tau') d\tau' = 1$

Comme la fonction $G(\tau')$ est inconnue et inaccessible à l'expérience, on ne peut pas en déduire l'expression théorique de ϵ^* . Devant cette difficulté on peut se borner à étudier seulement la distribution de τ , temps de relaxation associé à la permittivité complexe. Toutefois, sachant que les permittivités ne peuvent s'ajouter, on écrit habituellement :

$$\begin{aligned} \epsilon^* &= \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{y(\tau) d\tau}{1 + j \omega \tau} \\ \epsilon' &= \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{y(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \\ \epsilon'' &= (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{y(\tau) \omega \tau d\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \end{aligned}$$

$y(\tau)$ fonction de distribution ou densité de distribution de τ .

On peut choisir à priori la fonction $y(\tau)$: lorsque le graphe $\log \epsilon'' = \Psi(\log f)$ est symétrique (fig.10). On peut admettre avec Wagner⁽¹⁵⁾ que les expressions $\log \tau$ se répartissent autour du logarithme du temps le plus probable τ_c suivant une loi gaussienne de la forme :

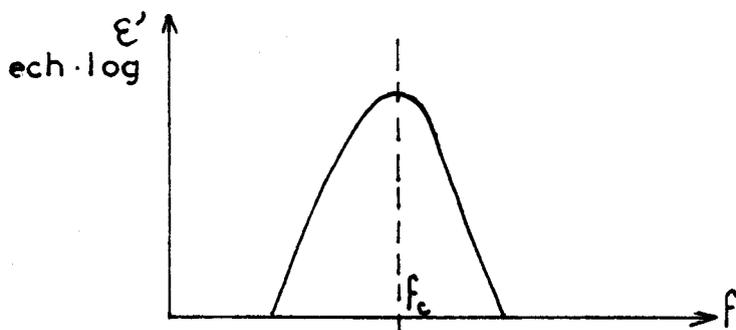


Figure 10

$$y(\tau) = \frac{b}{\sqrt{\pi} \tau} e^{-\left(b \log \frac{\tau}{\tau_c}\right)^2}$$

Comme les expressions de ϵ' et ϵ'' ne peuvent être calculées en termes finis, elles ne peuvent être obtenues que par des méthodes d'approximation.

On peut aussi déterminer directement la fonction $y(\tau)$ à partir de la permittivité. Différentes méthodes ont été proposées :

- a) calculs par approximation⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ : approximer $y(\tau)$ par la somme de quelques distributions élémentaires $y_1(\tau), y_2(\tau) \dots$
- b) utilisation des transformées de Fourier⁽¹⁹⁾
- c) méthode analogique⁽²⁰⁾, extraction numérique de la fonction $y(\tau)$ ⁽²¹⁾⁽²²⁾.

Suivant le cas nous utiliserons :

- pour un domaine non distribué la formule de Debye (1.5.) :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \frac{1}{1 + j \omega \tau}$$

- pour un domaine distribué présentant un axe de symétrie (fig.10) la relation de R.H. Cole⁽²³⁾ :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \frac{1}{1 + (j \omega \tau)^{1-\alpha}} \quad (1.10)$$

τ : temps de relaxation moyen.

- pour un domaine distribué asymétrique, la relation de Davidson et Cole⁽²⁴⁾ (Annexe A. 11).

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{1}{(1 + j \omega \tau)^\beta} \quad (1.11)$$

Comme il est difficile de faire la distinction entre une distribution discrète ou continue des temps de relaxation, nous essaierons de décomposer comme Madame Moriamez⁽²⁵⁾ et A.K. Schulz⁽²⁶⁾ un domaine dissymétrique en deux ou trois domaines symétriques vérifiant la relation de R.H. Cole.

VIII.2. Dans le cas d'un mécanisme de polarisation interfaciale les résultats théoriques sont rarement vérifiés par l'expérience. Comme dans le cas de la polarisation d'orientation, on est amené à serrer de plus près la réalité physique en introduisant des fonctions de distribution des temps de relaxation. Les fonctions déjà citées de R.H. Cole et de Davidson et Cole peuvent servir de base à l'étude de cette distribution.

TEMPS DE RELAXATION ET ENERGIE D'ACTIVATION

Le phénomène de relaxation diélectrique peut être envisagé comme correspondant au passage des dipoles ou de "complexes dipolaires" d'un état à un autre. Ce passage se fait comme les réactions chimiques avec une vitesse finie. On peut alors par analogie, lui appliquer la théorie des vitesses de réaction de Eyring⁽²⁷⁾. L'expression obtenue pour le temps de relaxation est alors :

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{-\frac{\Delta S}{K}} e^{+\frac{\Delta H}{kT}} \quad \text{ou } \tau = \tau_0 e^{\frac{u}{kT}} \quad (1.12.)$$

où ΔS et ΔH sont respectivement les variations de l'entropie et de l'énergie d'activation (u énergie d'activation ou hauteur de la barrière de potentiel).

A partir de la variation du temps de relaxation avec la température on obtient l'énergie d'activation du phénomène de relaxation.

ETUDE DES SPECTRES ϵ' ET ϵ'' EN FONCTION DE LA FREQUENCE. REPRESENTATIONS USUELLES. CALCUL DU PARAMETRE DE DISTRIBUTION ET DE L'ENERGIE D'ACTIVATION (voir annexe A.)

CHAPITRE 11

SUPPORTS UTILISES - PREPARATION - ETUDE EN SPECTROSCOPIE HERTZIENNE

INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE SUR LA POLARISATION COMPLEXE

CARACTERISTIQUES DES SUPPORTS UTILISES : Gel de silice, silice, acide silicique

1. Généralités

Nous avons utilisé comme supports la silice, l'acide silicique et trois gels de silice de caractéristiques différentes distribués par la Société "Péchiney-St Gobain", les sphérosils XOA 200 et XOA 400 et l'actigel ultra-microporeux (calibre A.F.N.O.R. 26 à 31) que nous avons utilisé le plus souvent et désigné dans ce travail sous le nom de "gel St Gobain".

L'acide silicique, s'il existe, de formule brute Si(OH)_4 est en réalité un gel de silice fortement hydraté dont les alvéoles sont peu nombreux et mal définis.

La structure des gels est celle d'un réseau tridimensionnel formé de tétraèdres SiO_4 associés par mise en commun des atomes d'oxygène (figure 11). Ce réseau est calqué sur celui de la silice SiO_2 .

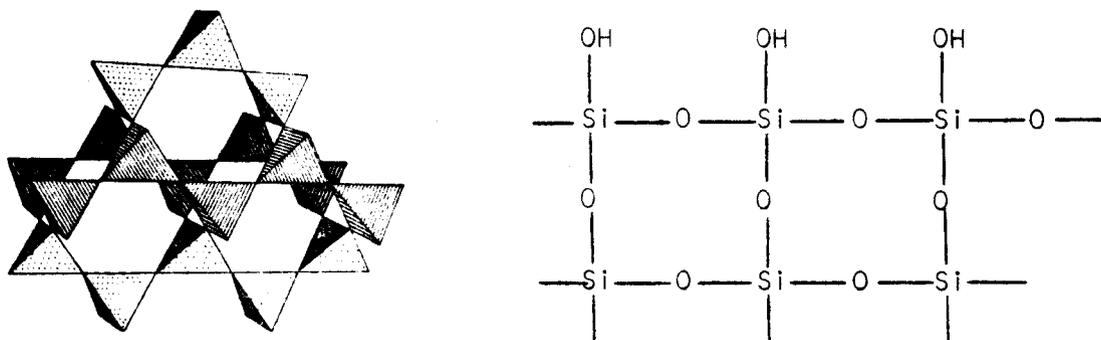


Figure 11 : Tétraèdres SiO_4 - Représentation dans l'espace et dans le plan.

A la surface des gels on trouve des hydroxyles dont l'élimination crée les doubles ponts siloxanes (figure 12). Lorsque des hydroxyles sont voisins, ils peuvent se lier entre eux par pont hydrogène (figure 12), dans le cas contraire on dit qu'ils sont isolés ou libres.

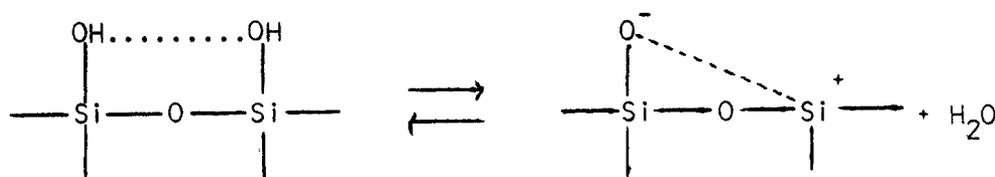


Figure 12

Entre les mailles subsistent des cavités, soit des défauts de réseau ouverts qui se comportent comme des canaux, soit des cavités entièrement fermées. Dans ce cas, elles peuvent emprisonner des molécules d'eau.

1.2. L'eau dans les gels de silice

a) L'eau moléculaire se trouve d'une part à la surface des cavités ouvertes, répartie en monocouche ou multicouche, d'autre part emprisonnée dans des alvéoles fermés.

L'eau en surface, physisorbée, faiblement liée à cette surface est éliminée par traitement thermique à partir de 100°C environ. Nous avons représenté sur la figure 13 les courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) et enthalpique différentielle (A.E.D.) relatives au gel St Gobain hydraté (teneur en eau 5,6 %).

L'eau moléculaire, emprisonnée à l'intérieur des cavités est plus difficile à éliminer. A partir de 400°, elle migrerait vers la surface qui a perdu une partie de ses hydroxyles superficiels, et réhydraterait des doubles ponts siloxanes suivant la réaction inverse (figure 12).

Cette réhydratation de la surface permet d'expliquer le pic exothermique visible sur la courbe d'analyse enthalpique différentielle (courbe a, figure 13). Cette interprétation a été proposée par D. BARTHOMEUF, R.DEVAUX, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE ⁽²⁸⁾

b) L'élimination des hydroxyles, superficiels et internes, fortement liés aux atomes de silicium du squelette provoque des modifications dans la structure et se répercute sur les propriétés du gel : surface spécifique, diamètre des pores. Cette élimination, lente jusque 400°C est partiellement compensée à cette température par la réhydratation due à l'eau interne, elle devient plus rapide aux températures supérieures. La distance entre les OH augmentant, la déshydratation de la surface s'effectue à partir d'un processus comportant au préalable la migration de ces hydroxyles superficiels.

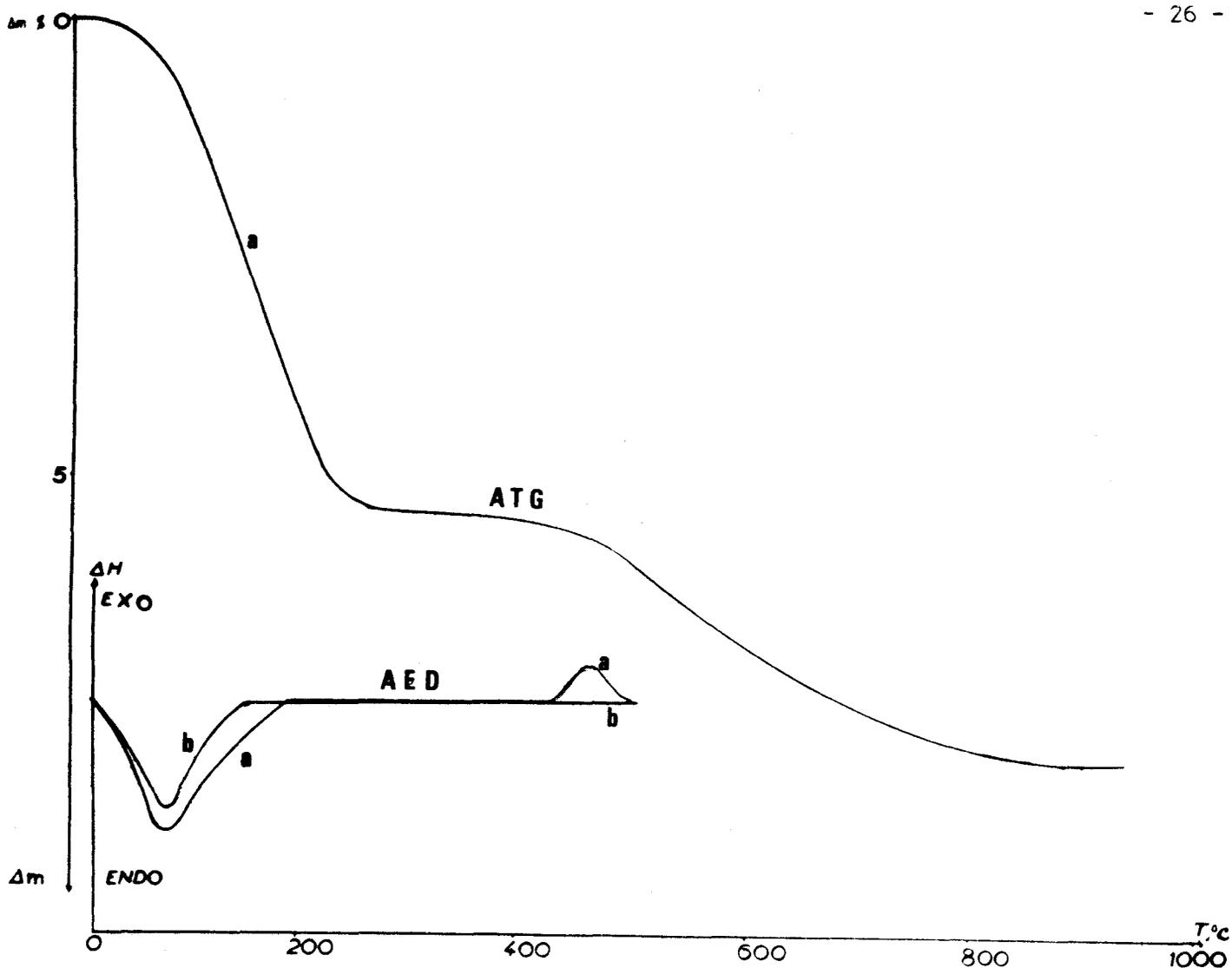


Figure 13

Courbes ATG (sous atmosphère d'azote sec, vitesse 150°h)
 et AED (" " " " " 480°h)

- a) d'un échantillon de gel de silice "St Gobain" non traité ayant adsorbé 5,6 % d'eau
- b) d'un échantillon de gel de silice "St Gobain" après traitement chimique gel Si-ONa ayant adsorbé 5,5 % d'eau

Par traitement isotherme de longue durée, les mécanismes observés se produisent à des températures plus basses que celles relevées en régime dynamique.

Remarques

a) pour confirmer l'interprétation proposée pour le phénomène de réhydratation nous avons bloqué, par traitement chimique les centres superficiels Si OH sous forme Si ONa⁽²⁹⁾ (annexe E.1.). La courbe AED (courbe b, figure 13) alors obtenue montre l'absence du phénomène exothermique signalé précédemment : les sites susceptibles de se réhydrater ne sont pas libres et l'eau interne migrant à la surface est éliminée immédiatement.

b) afin d'éliminer l'eau moléculaire sans modifier la structure du gel, tous les échantillons étudiés, sauf indication contraire, ont été préalablement desséchés pendant huit heures à une température fixe de 400°C.

Dans l'étude des différents systèmes "gel de silice-eau", "gel de silice-NH₃..." les pourcentages en substance adsorbée sont indiqués par rapport au gel desséché à la température de 400°C.

3. Caractéristiques essentielles des gels utilisés : densité des hydroxyles superficiels

On peut caractériser les gels de silice par : leur surface spécifique (plusieurs centaines de m²/g), le diamètre moyen de leurs pores, la densité en OH superficiels.

Ces trois paramètres sont fonction du traitement thermique. La détermination de la densité superficielle est possible par le traitement chimique entraînant le blocage des sites; par dosage du sodium on peut en déduire, connaissant la surface spécifique, la densité des hydroxyles superficiels. Pour le gel St Gobain nous avons trouvé entre 2,7 et 3,3 OH pour 100 A°², ce résultat est en accord avec les données du fabricant.

Le tableau suivant rend compte des caractéristiques des trois supports de gel de silice utilisés.

Echantillons	granulomètre en microns	Surface spécifique en m ² g ⁻¹	Diamètre moyen des pores en A°	Densité des hydroxyles superficiels pour 100A° ²	Densité des hydroxyles superficiels en m.eq.g ⁻¹
Gel St Gobain	300 à 1000	Environ 800 ⁺	20 ⁺	2,7 à 3,3 ⁺	3,6 à 4,4
Sphérosil XOA 400	200 à 300	" 430 ⁺⁺	75 ⁺⁺	2,7 à 3 ⁺	1,9 à 2,2
Sphérosil XOA 200	200 à 300	" 225 ⁺⁺	180 ⁺⁺	2,7 à 3 ⁺	1 à 1,1

⁺ Nous remercions le Laboratoire de la Société "Péchiney-St Gobain" des données concernant ces différents produits dont ils ont bien voulu nous faire part.

⁺⁺ Nous remercions Monsieur le Professeur IMELIK d'avoir bien voulu effectuer ces mesures.

II. PREPARATION DES DIFFERENTS ECHANTILLONS

II.1. Tous les échantillons étudiés sont préalablement lavés pendant plusieurs jours à l'eau distillée. L'efficacité de cette opération est contrôlée par la mesure de la conductivité de l'eau de lavage. Sauf indication contraire, ils sont ensuite desséchés pendant huit heures à 400°C à la pression atmosphérique.

II.2. Préparation du "gel Si-ONa" : voir annexe E.1.

II.3. Préparation du "gel Si-Cl" : voir annexe E.2.

III. ETUDE HERTZIENNE DES DIFFERENTS SUPPORTS DESSECHES

III.1. Principe des méthodes de mesure. Appareils de mesure.

Cellules utilisées (voir annexe B)

III.2. Etude hertziennne du gel "St Gobain" desséché à 400°C

D'une façon générale les paragraphes suivants indiquent brièvement les principaux résultats qui seront discutés à la fin du chapitre.

Nous donnons pour cet échantillon les variations de $\log \epsilon'' = \varphi(\log f)$ dans la bande de fréquences 1 Hz 20 GHz, à + 25°C et à - 25°C (figure 14). Nous avons fait figurer les points expérimentaux relatifs à différentes mesures exécutées sur ce produit.

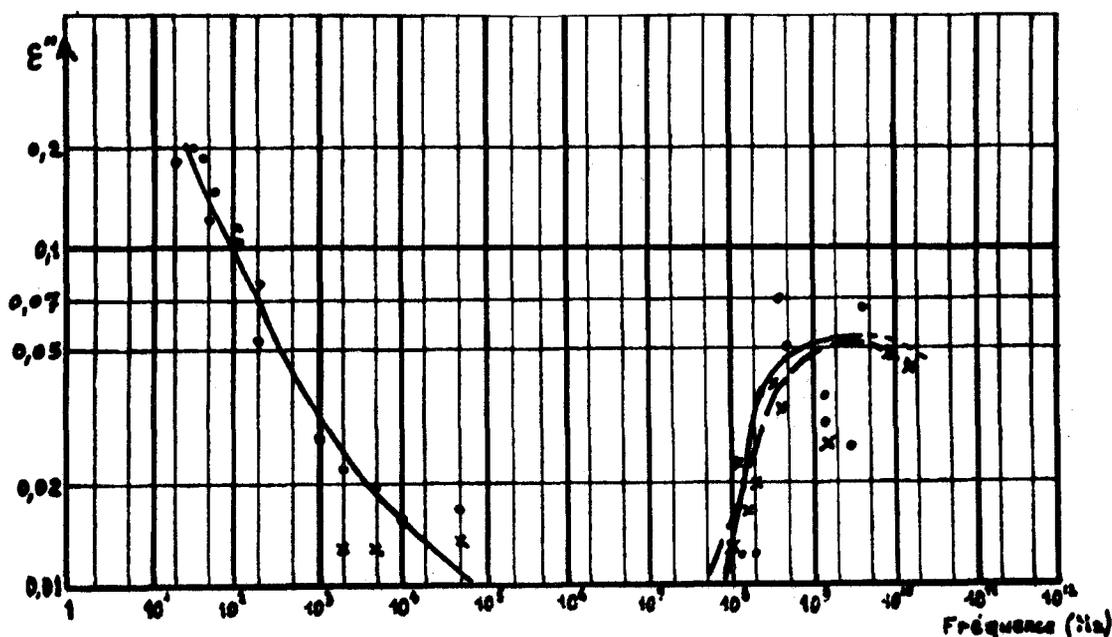


Figure 14

Gel de silice St Gobain desséché à 400°C

Spectre à + 25° ———, points expérimentaux •

Spectre à - 25° - - - - - , points expérimentaux x

Nous atteignons souvent la limite d'utilisation des différents appareils de mesure aussi les valeurs de ϵ'' déduites de l'expérience sont assez "dispersées". Ces spectres montrent :

- des pertes faibles en B.F. l'échantillon ne présentant aucune conductivité mesurable en continu,
- l'existence au delà de 100 MHz d'un domaine de relaxation dont l'allure est celle de la figure 14. L'énergie d'activation est très faible (inférieure à 0,1 eV) la fréquence critique est mal définie. A 10 GHz, les valeurs de ϵ' sont de l'ordre de 2 pour $T = 25^\circ\text{C}$ et $T = - 25^\circ\text{C}$.

II.3. Etude hertzienne des sphérosils desséchés à 400°C

a) sphérosil XOA 400 (mesures effectuées à 25°C)

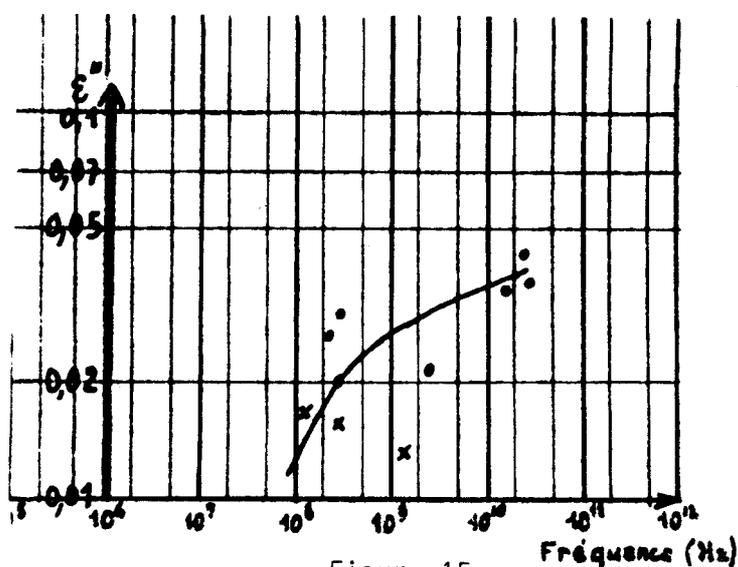


Figure 15

Sphérosil XOA 400 - spectre à 25°, points expérimentaux ●
 Sphérosil XOA 200 - points expérimentaux à 25° x

- pour les fréquences inférieures à 100 MHz les pertes ϵ'' sont très faibles ($\epsilon'' < 0,01$)
 - pour les fréquences supérieures à 100 MHz on constate comme précédemment l'existence d'un domaine de relaxation de très faible amplitude (figure 15). Les pertes observées sont inférieures à celles obtenues avec le gel "St Gobain".
- Les valeurs de ϵ' sont peu différentes de 1,55.

b) Sphérosil XOA 200

- mesures effectuées à 25°C : dans toute la gamme de fréquences $\epsilon'' < 0,01$. Aucun mécanisme de relaxation n'est décelable.
- mesures effectuées à - 50°C : on constate au delà de 100 MHz une légère augmentation des pertes bien que celles-ci restent très faibles (figure 15). $\epsilon'' \neq 0,01$; $\epsilon' \neq 1,45$ à + 25°C et à - 50°C pour toutes les fréquences.

II.4. Etude hertzienne de la silice pulvérulente

Nous donnons, figure 16, le spectre de cette silice desséchée pendant 8 h à 200°C. Ce support est comparable au gel de silice St Gobain.

III.5. Etude hertzienne de l'acide silicique Si(OH)_4

Il n'est pas possible d'obtenir dans les conditions standard l'acide silicique sans le détruire complètement, aussi la déshydratation a été conduite à la température ambiante, sous vide, en présence de P_2O_5 . Le produit ainsi obtenu contient encore 3 fois plus d'eau ou d'hydroxyles que le gel standard.

Le spectre hertzien est donné sur la figure 16. Les pertes sont plus importantes que pour les échantillons précédents.

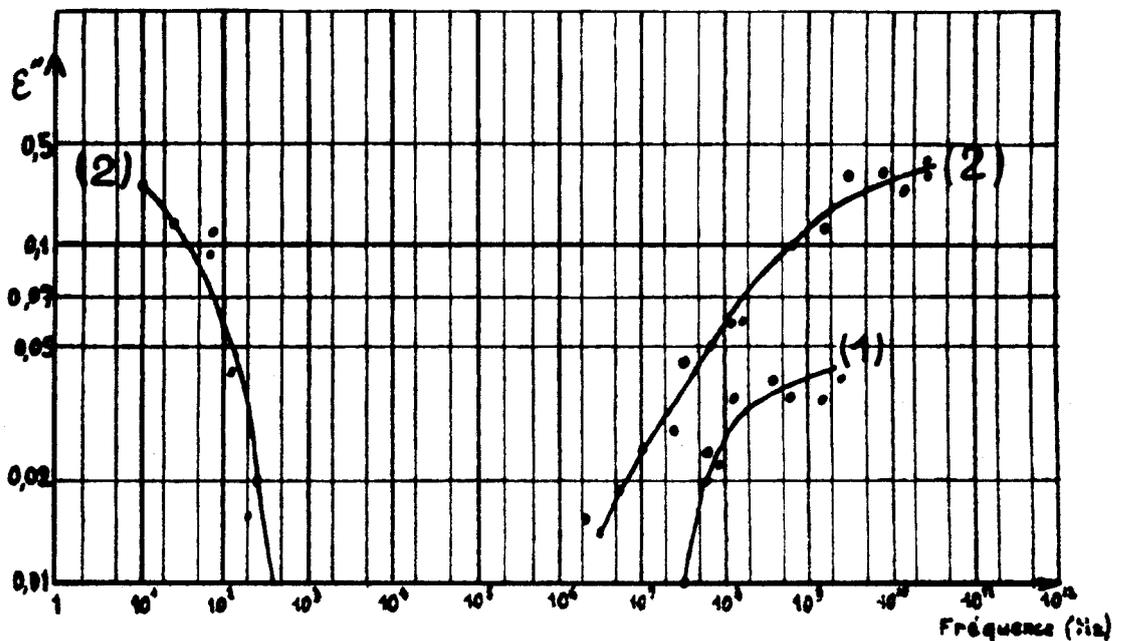


Figure 16

Mesures effectuées à 25°C

- (1) Silice pulvérulente desséchée à 200°C
- (2) Si(OH)_4 déshydraté sous vide à la température ambiante.

III.6. Remarques sur les résultats expérimentaux

Les pertes observées en H.F. sur ces différents échantillons peuvent être attribuées :

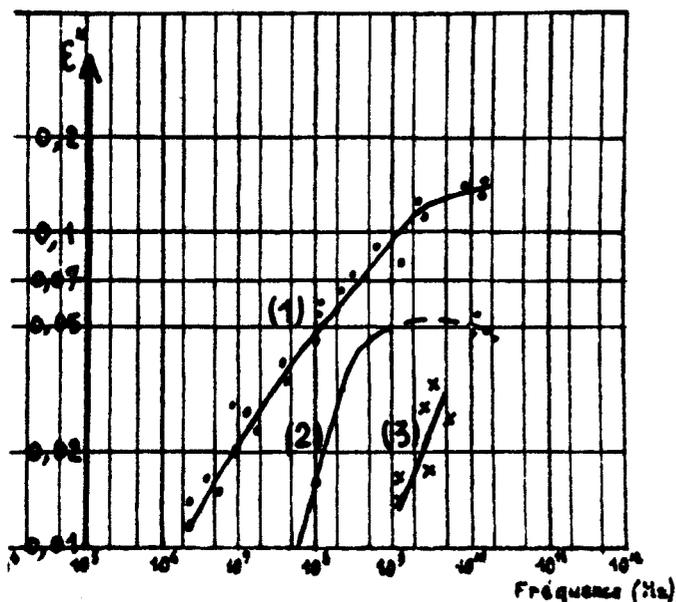
- aux hydroxyles superficiels et internes
- à l'eau moléculaire superficielle et interne

Afin de distinguer les différentes contributions, nous avons étudié l'évolution des pertes du gel (référence St Gobain) en fonction de la température de dessiccation, et l'influence du remplacement des centres superficiels

Si-OH par des centres Si-ONa ou Si-Cl.

III.7. Influence de l'état de surface du gel sur les pertes ($f > 100$ MHz)

a) Modification de l'état de surface par traitement thermique



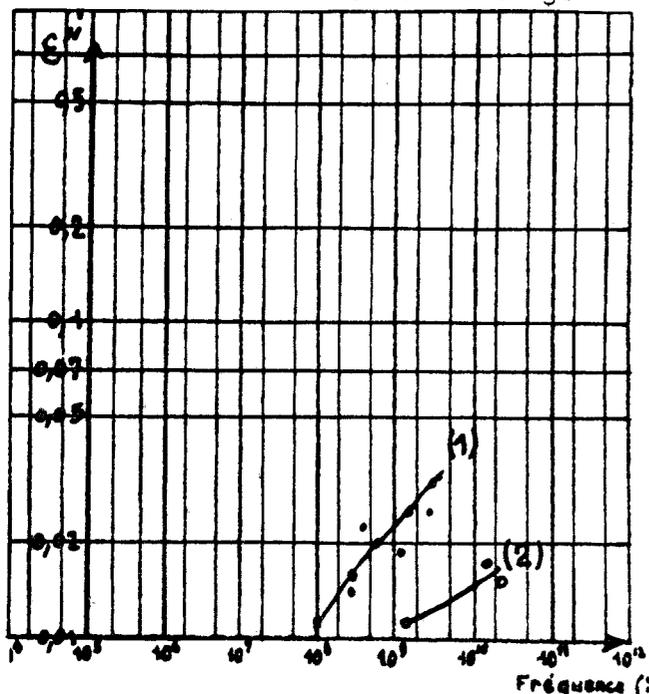
Nous donnons sur la figure 17 les spectres des échantillons desséchés à 200°, 400°, 600°. Nous constatons que les pertes diminuent nettement lorsque la température de dessiccation augmente.

- (1) Gel de silice St Gobain desséché à 200°C
- (2) " " " " " " " " 400°C
- (3) " " " " " " " " 600°C

Figure 17 : mesures effectuées à 25°C.

b) Modification de l'état de surface par traitement chimique

Nous étudions un gel Si-ONa desséché à 400°C (préparation annexe D.1)



La structure de la surface n'est pas modifiée mais les OH superficiels sont éliminés, l'eau interne est conservée. Compte tenu de la quantité de sodium fixé par le gel nous pensons que 95 % au moins des centres Si-OH ont été remplacés par des centres Si-ONa.

Le spectre est donné sur la figure 18, et il est à comparer à celui de l'échantillon témoin (figure 14). La diminution des pertes est caractéristique.

Figure 18 : Influence sur le domaine H.F. de la modification de l'état de surface. Mesures effectuées à 25°C.

- (1) Gel Si-Cl
- (2) Gel Si-ONa.

Nous étudions un gel Si-Cl desséché et préparé à 200°C (préparation annexe D.2)

L'attaque sur un gel desséché a été effectuée à 200°C pendant huit heures, 50 % environ des centres Si-OH superficiels ont été remplacés par des centres Si-Cl.

Le spectre hertzien est donné figure 18 et il doit être comparé à celui d'un échantillon de référence (figure 17). Une diminution des pertes est à nouveau observée.

V. INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.1. a) l'échantillon de gel de silice desséché à 600° présente encore des pertes en H.F. et le traitement a éliminé toute l'eau moléculaire interne et externe. Nos résultats montrent que les pertes ne peuvent être attribuées qu'aux hydroxyles internes et externes.

b) l'échantillon de référence et le gel Si-ONa tous deux desséchés à 400°C contiennent sensiblement la même quantité d'hydroxyles internes et la comparaison de leurs spectres permet d'éliminer l'influence de ceux-ci (figures 14 et 18).

c) la similitude des spectres relatifs au gel de référence desséché à 400°C (figure 14) et à la silice pulvérulente desséchée à 200°C (figure 16) montre l'influence prépondérante des hydroxyles superficiels sur des pertes observées en H.F. La silice ne contient aucune eau interne moléculaire ou hydroxyle et à cette température de dessiccation l'eau superficielle est éliminée.

d) les pertes en H.F. diminuent en passant :

du gel de silice "St Gobain"

au sphérosil XOA 400

et au sphérosil XOA 200.

Par ailleurs, le nombre d'hydroxyles superficiels par gramme de gel (colonne 6 du tableau 1.3.) varie de la même façon .

e) l'acide silicique desséché sous vide primaire à la température ambiante et le gel de silice traité à 200° contiennent encore de l'eau moléculaire. Nous n'avons pu séparer les pertes dues aux hydroxyles de celles dues à cette eau. Nous constatons sur la figure 17 que le domaine H.F. évolue de manière continue en fonction de la quantité d'eau moléculaire ou hydroxyle liée à la surface.

Remarque - Les pertes enregistrées en basse fréquence sur le gel desséché à 400°C laissent supposer qu'à cette température subsiste encore de l'eau moléculaire.

f) conclusion

Les pertes observées en H.F. sur les échantillons desséchés sont surtout dues aux hydroxyles superficiels. Dans tous les cas où existe encore de l'eau moléculaire la séparation de la contribution due à cette forme d'eau est difficile.

Pour mieux interpréter les résultats obtenus il est possible de calculer l'ordre de grandeur d'un moment dipolaire apparent qui donnerait les mêmes résultats expérimentaux.

V.2. Calcul d'un moment dipolaire apparent, le "relaxateur" étant le groupement OH

Soit $\frac{n_1 \alpha_1}{3 \epsilon_0}$ la polarisation molaire induite du gel desséché à 400°C

n'_1 le nombre de OH superficiels de moment permanent μ .

On a :

$$\frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{\epsilon'_{\infty} + 2} = \frac{1}{3 \epsilon_0} n_1 \alpha_1$$

$$\frac{\epsilon'_S - 1}{\epsilon'_S + 2} = \frac{1}{3 \epsilon_0} \left(n_1 \alpha_1 + n'_1 \frac{\mu^2}{3 kT} \right)$$

ϵ'_S et ϵ'_{∞} sont obtenus par extrapolation du diagramme de "Cole et Cole". A partir des relations précédentes on obtient :

$$\frac{\epsilon'_S - 1}{\epsilon'_S + 2} - \frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{\epsilon'_{\infty} + 2} = \frac{1}{3 \epsilon_0} n'_1 \frac{\mu^2}{3 kT}$$

Pour tenir compte dans le calcul du champ local de l'interaction provoquée par les dipôles voisins utilisons le facteur de correction d'Onsager-Fröhlich (1.4.). On a alors :

$$\left[\frac{\epsilon'_S - 1}{\epsilon'_S + 2} - \frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{\epsilon'_{\infty} + 2} \right] \frac{(2 \epsilon'_S + \epsilon'_{\infty})(\epsilon'_S + 2)}{(\epsilon'_S + 2) 3 \epsilon'_S} = \frac{1}{3 \epsilon_0} n'_1 \frac{\mu^2}{3 kT}$$

Pour T = 25°C

$$\epsilon'_S = 2,1 \pm 0,05$$

$$\epsilon'_{\infty} = 1,90 \pm 0,1$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ joule par degré K.}$$

$$\text{avec } \epsilon'_S - \epsilon'_{\infty} \leq 0,2$$

$$3,6 \cdot N_0 \cdot \rho < n'_1 < 4,4 N_0 \rho$$

ρ masse volumique du gel = 750 kg

On obtient : $\mu < 2,65 \cdot 10^{-30}$ unité S.I.

ou

$$\mu < 0,80 \text{ Debye}$$

La valeur obtenue est nettement inférieure au moment du dipole OH : 1,66 Debye. Le coefficient de correction d'Onsager-Fröhlich

$$\frac{(2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty) (\epsilon'_s + 2)}{(\epsilon'_\infty + 2) (3 \epsilon'_s)}$$

est dans ce cas particulier peu différent de 1. L'influence des dipôles voisins peut donc être considérée comme négligeable. Les interactions à faible distance provoquées par les liaisons hydrogènes ne peuvent être considérées comme responsables de cet important écart entre la valeur calculée et la valeur théorique du moment de l'hydroxyle.

En effet, dans le cas défavorable de l'eau en phase condensée l'application de la formule d'Onsager donne une valeur inférieure à 8 % à la valeur théorique du moment de la molécule d'eau (1,71 Debye au lieu de 1,85).

La très grande différence existant entre la valeur expérimentale maximum 0,80 et celle attendue 1,66 Debye ne peut donc être attribuée uniquement aux imperfections de la théorie utilisée.

1.3. Interprétation qualitative

Le domaine étudié sur les échantillons desséchés est lié aux hydroxyles superficiels ; son énergie d'activation est très faible, inférieure à 0,1 e.V par dipole. L'eau emprisonnée à l'intérieur des cavités fermées ne participe pas à la relaxation.

Examinons quelques hypothèses compatibles avec nos observations et susceptibles d'expliquer la polarisation observée.

Hypothèse A.

Les hydroxyles liés aux atomes de silicium ne peuvent se libérer ni s'orienter sous l'action du champ électrique : ils ne participent pas à la relaxation. Il faut alors supposer qu'il existe même à 600°C à l'intérieur des alvéoles un assez grand nombre d'hydroxyles "libres". Cette hypothèse est peu vraisemblable, l'élimination par traitement thermique de ces hydroxyles "libres",

s'ils existent, doit être facile et doit donc se produire à des températures inférieures à 400°C.

Hypothèse B.

Les hydroxyles liés à la surface peuvent se libérer, s'orienter dans la direction du champ, puis se fixer à nouveau sur un même site ou sur un site voisin. Appelons τ le temps moyen pendant lequel un hydroxyle est lié à la surface, t le temps d'orientation de cet "élément libre". On peut avoir :

$t > \tau$: cette hypothèse ne doit pas être retenue, t est toujours très petit.

$t < \tau$: le mécanisme observé est alors la "durée de vie" des groupements OH liés aux atomes de silicium. L'énergie d'activation correspondante doit être au moins* égale à l'énergie de la liaison covalente Si-OH qui est de l'ordre de 1,8 eV. Nos résultats expérimentaux ($\Delta E < 0,1$ eV) ne permettent pas de conserver cette hypothèse.

Hypothèse C.

Par rotation autour de l'axe Si-O, les OH liés à la surface peuvent s'orienter sous l'action du champ électrique. Pour tenir compte de la faible valeur obtenue pour le moment dipolaire apparent, inférieure à 0,8 Debye, on peut envisager l'hypothèse suivante : tous les hydroxyles superficiels ne participent pas à la relaxation ; par suite de l'encombrement stérique, certains d'entre eux sont "bloqués" à l'intérieur des alvéoles. Les mouvements susceptibles de se produire sont peu gênés par suite l'énergie d'activation correspondante est faible, inférieure à 0,1 eV.

Nous pensons, compte tenu de la précision de nos mesures que l'hypothèse C est la plus vraisemblable ; elle permet d'expliquer les faibles valeurs obtenues pour le moment responsable du mécanisme de relaxation et pour l'énergie d'activation correspondante.

REMARQUES A PROPOS DU PHENOMENE DE REHYDRATATION

Des essais ont été exécutés dans le but de mettre en évidence par spectrométrie hertzienne le phénomène de réhydratation superficielle mentionné dans ce chapitre (1.2.). Celui-ci a été observé avec des zéolithes (30).

*Une partie de l'énergie d'activation peut être nécessaire à l'orientation des hydroxyles libérés.

Pour le gel de silice "St Gobain" l'effet exothermique qui l'accompagne est nettement moins important que celui observé avec des zéolithes ; par suite l'amplitude du phénomène correspondant en spectrométrie hertzienne est trop faible pour que nous puissions affirmer avoir décelé les effets de ce mécanisme de réhydratation.

CHAPITRE III

L'ADSORPTION - ETUDE DU SYSTEME ADSORBE-ADSORBANT : INFLUENCE DE LA NATURE
DE L'ADSORBE

I. GENERALITES SUR L'ADSORPTION PHYSIQUE : CAS PARTICULIER DE LA LIAISON HYDROGENE

I.1. L'adsorption ou accumulation superficielle d'un fluide à la surface d'un solide est proportionnelle à la surface de contact. Elle entraîne une diminution des degrés de liberté du fluide. Le phénomène est toujours exothermique.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la physisorption qui met en jeu des forces de liaison de type "Van der Waals". De ce fait elle se manifeste de manière importante à des pressions et des températures proches de celles requises pour la liquéfaction. Les molécules de la première couche directement liées au solide sont fortement "fixées", souvent immobilisées à des degrés voisins de l'état solide ; les molécules constituant les couches supérieures ont un comportement voisin de celui des corps condensés.

I.2. La chaleur d'adsorption^{*} est fonction du taux s de recouvrement de la surface, elle décroît lorsque s augmente et tend vers une limite : la chaleur latente de vaporisation. Cette chaleur d'adsorption peut être considérée (31) (32) comme la somme de deux contributions :

- a) la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat
- b) un incrément d'énergie, dépendant de s , qui correspond aux interactions entre la surface et les molécules adsorbées. Cet incrément d'énergie dépend aussi des interactions entre les molécules adsorbées voisines.

Ces deux contributions dépendent plus ou moins directement des forces de cohésion^{**} entre les molécules de l'adsorbat.

* La chaleur différentielle d'adsorption est $q = \frac{dQ}{dn}$

dQ chaleur mise en jeu dans l'adsorption de dn molécules.
A température et pression constantes, q est alors la chaleur différentielle isothermique. Elle correspond à la chaleur d'adsorption à taux de recouvrement constant, que nous appellerons plus simplement "chaleur d'adsorption".

** La viscosité des fluides rend compte aussi de ces forces de cohésion. A taux de recouvrement élevé on peut attendre pour la chaleur d'adsorption des variations en fonction de la température T analogue à celles de la viscosité donc de la forme :

$$A \cdot \exp_e \left(- \frac{u}{kT} \right)$$

I.3. Liaison hydrogène

La physisorption peut aussi mettre en jeu des forces de type "liaison hydrogène". Cette liaison est possible lorsque l'adsorbant est un gel de silice. Certains travaux (31) (33) (34) laissent entrevoir une liaison de ce type mettant en jeu l'hydrogène de l'hydroxyle superficiel : liaison de type A, à l'exclusion de celle faisant intervenir un oxygène de la surface : liaison de type B (fig.19)

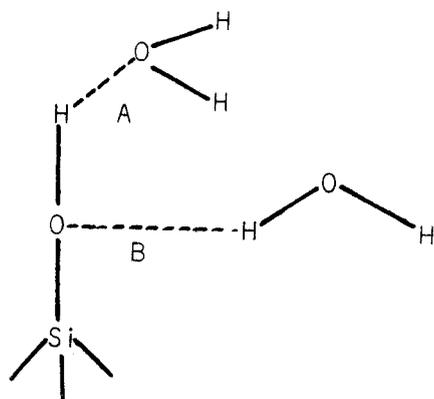


Figure 19

On peut classer les molécules adsorbées par un gel de silice en deux catégories suivant leurs possibilités de liaison hydrogène avec la surface.

Lorsqu'elles peuvent se lier, les molécules sont adsorbées sur des sites. Leurs mouvements sur la surface peuvent être assimilés à des vibrations au voisinage d'une position privilégiée.

Des "sauts" d'un site à un autre peuvent néanmoins se produire.

Lorsque les molécules adsorbées ne peuvent se lier par pont hydrogène avec la surface on a une adsorption "en couche". Les molécules adsorbées se comportent comme un liquide à deux dimensions.

Notre travail est relatif à l'étude de la physisorption dans les gels de silice : nous avons examiné l'influence de l'adsorbé et de l'adsorbant sur la permittivité complexe des systèmes "gels de silice-phase adsorbée" dans la bande de fréquences : quelques hertz, 25 GHz, à des températures comprises entre - 100°C et + 25° ou + 75°C.

I. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ADSORBE

I.1. Classement des essais. Préparation des échantillons

Le type de liaison susceptible de perturber le comportement des hydroxyles superficiels et de la phase adsorbée est principalement la liaison hydrogène, nous avons donc divisé les essais mentionnés dans ce chapitre en deux groupes.

la polarisabilité des molécules adsorbées peut modifier la permittivité complexe du système étudié par suite le classement adopté dans chaque

groupe est celui de la polarisabilité croissante des molécules.

Tous les essais mentionnés dans ce chapitre ont été effectués sur des échantillons de base identique (gel St Gobain) traités thermiquement de la même façon : ils sont desséchés préalablement pendant huit heures à 400°C.

La mobilité des molécules adsorbées dépend de leur nombre, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, le même nombre de moles de phase adsorbée a été fixé dans la mesure du possible sur les échantillons.

Toutes les mesures ont été effectuées plusieurs jours après la préparation des échantillons, la reproductibilité des résultats a été vérifiée.

Remarque - Les variations de la permittivité complexe en fonction du nombre de molécules adsorbées sont examinées dans le chapitre IV.

II.2. Caractéristiques des phases et des échantillons préparés.

Etudes thermogravimétriques et enthalpiques différentielles.

II.2.1. Nous avons utilisé :

- a) le tétrachlorure de carbone, l'acétylène, le chloroforme^{*} comme molécules adsorbées ne pouvant se lier par pont hydrogène avec la surface
- b) le paradioxane^{**}, l'ammoniac, le dioxyde de soufre, le méthanol, l'eau, l'acétone^{***} comme phases pouvant interagir par liaison hydrogène avec la surface.

Remarques sur les possibilités de liaison hydrogène entre quelques unes de ces phases adsorbées et la surface du "gel St Gobain" :

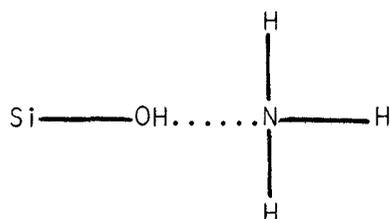
- la très faible solubilité du chloroforme dans l'eau semble indiquer que le proton de la molécule de CHCl_3 ne présente aucune affinité pour les doublets électroniques non partagés de l'atome d'oxygène de H_2O . La liaison hydrogène qui ne s'établit pas entre le chloroforme et l'eau ne peut exister entre les molécules de CHCl_3 et les centres Si-OH.

^{*}Le chloroforme RP utilisé est stabilisé par 0,5 % d'éthanol. Il présente une faible conductivité en continu $\sigma = 0,25 \cdot 10^{-6}$ Siemens par mètre.

^{**}Le paradioxane a été desséché sur sodium. Il peut être considéré comme pratiquement anhydre. Les traces d'eau dosées par la méthode classique de Karl Fisher sont de l'ordre de 40 ppm.

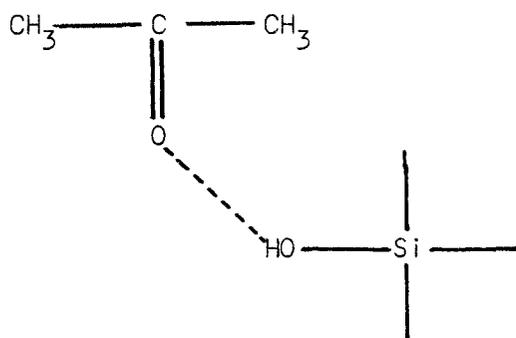
^{***}L'acétone a été desséchée sur iodure de sodium.

- les molécules d'ammoniac auto-associées par liaison hydrogène peuvent se lier de la même façon avec la surface du gel déshydraté ⁽³¹⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾.



- Entre la molécule de dioxyde de soufre, et le radical OH les liaisons par pont hydrogène sont possibles : l'existence d'un hydrate de SO_2 est signalée ⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾. Cette liaison n'est possible qu'entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'un des oxygènes du dioxyde de soufre.

- Grâce à son oxygène la molécule d'acétone peut se lier par pont hydrogène avec la surface du gel.



11.2.2. Caractéristiques diélectriques des phases homogènes utilisées

Nous faisons figurer les caractéristiques essentielles dans le tableau ci-dessous.

Phases homogènes utilisées	Moment μ de la molécule exprimé en Debye	ϵ' ou ϵ'_s	fréquence critique du domaine de relaxation (s'il existe)	Energie d'activation exprimée en e.V par dipole
CCl ₄	0	2,23 à 25°C		
C ₂ H ₂	0	environ 1,94*		
CHCl ₃	1,02	4,84 à 25°C	25 GHz	0,1 eV
C ₄ H ₈ O ₂ ^p	0**	2,24 à 25°C		
NH ₃ (38)	1,47	23,1 à - 40°C 17 à + 20°C	140 GHz à - 40°C	≠ 0,1 eV
SO ₂	1,63	14,1 à 20°C	?	?
CH ₃ OH	1,7	33,7 à 25°C	3 GHz à 25°C	0,18 eV
H ₂ O	1,85	environ 80 à 25°C	20 GHz env.	0,18 eV
C ₃ H ₆ O(39)	2,88	21 à 30°C	57 GHz	?

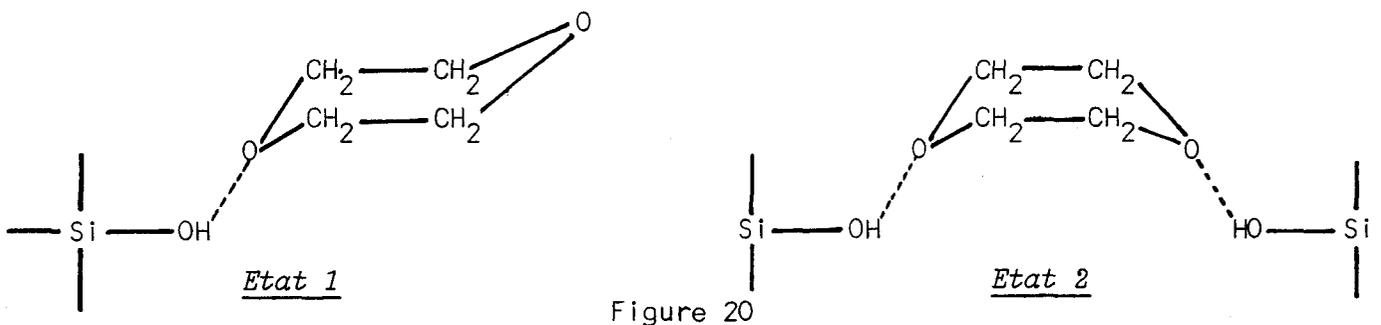
*Connaissant la valeur de la polarisation molaire induite de l'acétylène (45) à partir de la relation :

$$\frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{\epsilon'_{\infty} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P_i = 10 \text{ cm}^3$$

On peut en déduire la valeur de la permittivité réelle de la phase liquide :

$$\epsilon'_{\infty} \neq 1,94$$

**Le moment de la molécule de paradioxane, dans sa forme stable (figure 20, état 1) est nul. Lorsque les deux atomes d'oxygène sont situés du même côté de la molécule (figure 20, état 2) celle-ci est polaire, mais cette disposition par suite des forces de répulsion s'exerçant sur les deux oxygènes est instable. On admet généralement que la proportion de la forme instable par rapport à la forme stable est très faible, de l'ordre de quelques centièmes.



Molécule de paradioxane (liée à la surface du gel, dans sa forme stable (état 1) ou instable (état 2)).

11.2.3. Caractéristiques des échantillons étudiés

Le gel de silice "St Gobain" a adsorbé les phases mentionnées précédemment dans les proportions données au tableau ci-dessous. Lorsque la phase adsorbée peut se lier par pont hydrogène avec la surface on peut constater que les échantillons étudiés ont fixé en moyenne le même nombre de molécules par centre Si-OH.

Les molécules adsorbées, d'encombrement stérique important, ne peuvent atteindre tous les centres Si-OH disponibles. Afin d'éviter pour ces phases la formation de multicouches à la surface du gel, nous avons choisi un nombre de molécules adsorbées inférieur au nombre de centres Si-OH disponibles. Rappelons que la densité des hydroxyles superficiels du gel St Gobain est comprise entre 3,6 et 4,4 m.eq.g⁻¹.

Ce choix doit faciliter la comparaison des résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie hertzienne.

POURCENTAGE DES PHASES ADSORBÉES PAR LE GEL DE SILICE ST GOBAIN

§

Phases adsorbées par le gel St Gobain	Teneur en produit adsorbé	
	Exprimé en m.eq.g ⁻¹	Pourcentage de cette phase exprimé en poids par rapport au gel desséché à 400°C
<i>Phases ne pouvant se lier par pont hydrogène avec la surface du gel</i>		
CCl ₄	2,3	35
C ₂ H ₂	1,4	3,6
CHCl ₃	4,17	50
<i>Phases susceptibles de se lier par pont hydrogène avec la surface du gel</i>		
C ₄ H ₈ O ₂ P*	3,18	28
NH ₃	3,2	5,45
SO ₂	3,12	20
CH ₃ OH	3,12	10
H ₂ O	3,22	5,8
C ₃ H ₆ O	3,27	19

*Certaines molécules de paradioxane peuvent être liées à deux hydroxyles de la surface lorsque ceux-ci sont disposés convenablement (fig.20). La forme polaire (état 2) peut même être favorisée.

II.2.4. Etudes thermogravimétriques et enthalpiques différentielles des échantillons ayant adsorbé les phases : ammoniac, dioxyde de soufre, méthanol, eau

La comparaison des études thermogravimétriques et enthalpiques différentielles des systèmes (gel - eau) et (gel - ammoniac) montre que la désorption de NH_3 est plus rapide que celle de l'eau (annexe E.III). La liaison surface- NH_3 est plus faible que la liaison surface-eau.

Au delà de 200°C les deux courbes d'analyse enthalpique différentielle sont superposées (annexe E.III). On retrouve vers 450°C le même effet exothermique. Les dosages effectués à 250°C sur le gel ayant adsorbé de l'ammoniac ne décèlent plus la présence d'azote.

Le traitement du gel par l'ammoniac ne modifie ni la structure ni le comportement de l'eau interne : NH_3 est physisorbé (34).

Le comportement thermique du système (gel, SO_2) est comparable à celui du système (gel, NH_3) : SO_2 est physisorbé à la surface du gel (40).

L'étude thermogravimétrique du système (gel - CH_3OH) exécutée par L. GENGEMBRE ⁽⁴⁰⁾ comparée à celle du gel ayant adsorbé le même nombre de molécules d'eau montre que CH_3OH est physisorbé à la surface du gel. Une étude similaire de G. WICKER ⁽³³⁾ conclue à la physisorption du méthanol, alors que d'autres auteurs ⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾ observent des modifications de l'état de surface.

II.3. Etude hertzienne des différents échantillons "gel-molécules adsorbées"

II.3.1. Spectres hertiens correspondants à ces différents échantillons

Nous avons représenté sur les figures mentionnées ci-dessous les spectres hertiens relatifs aux différents échantillons de gel "St Gobain" ayant adsorbé les phases homogènes suivantes dans les proportions indiquées dans le tableau §II.2.3

Figures récapitulatives

Nous avons représenté page 47 les spectres $\epsilon' = \Psi(\log f)$ et $\log \epsilon'' = \Upsilon(\log f)$ relatifs aux échantillons dont les phases adsorbées sont susceptibles de se lier par pont hydrogène avec la surface du gel (étude réalisée à 25°C).

Gel "St Gobain" ayant adsorbé

CCl_4	:	spectre $\log \epsilon'' = \varphi(\log f)$	à 25°C	fig. 21
C_2H_2	:	" " "	à 25°C	fig. 21
CHCl_3	:	" " "	à différentes températures	fig. 22
p. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$:	" " "	" "	fig. 23
NH_3	:	" " "	" "	fig. 24
SO_2	:	" " "	" "	fig. 25
Diagramme de Cole et Cole relatif au domaine HF étudié à - 75°C				fig. 26
CH_3OH	:	spectres $\log \epsilon'' = \varphi(\log f)$	à différentes températures	fig. 27
H_2O	:	" " "	" "	fig. 28
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$:	spectres $\log \epsilon'' = \varphi(\log f)$	à différentes températures	fig. 29
Diagramme $\epsilon' = \varphi(\epsilon'' f)$ à différentes températures				fig. 30
Diagramme de Cole et Cole relatif au domaine HF étudié à - 50°C				fig. 31

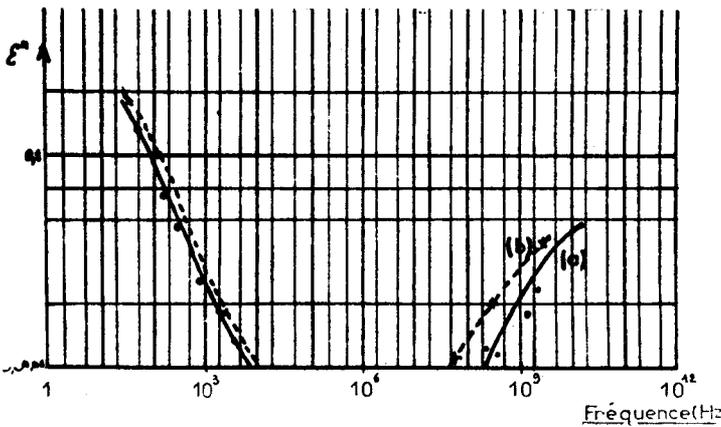


figure 21

Gel St Gobain ayant adsorbé :
 a) 2,3 m.eq.g⁻¹ de CCl_4
 b) 1,4 m.eq.g⁻¹ de C_2H_2
 Mesures effectuées à 25°C

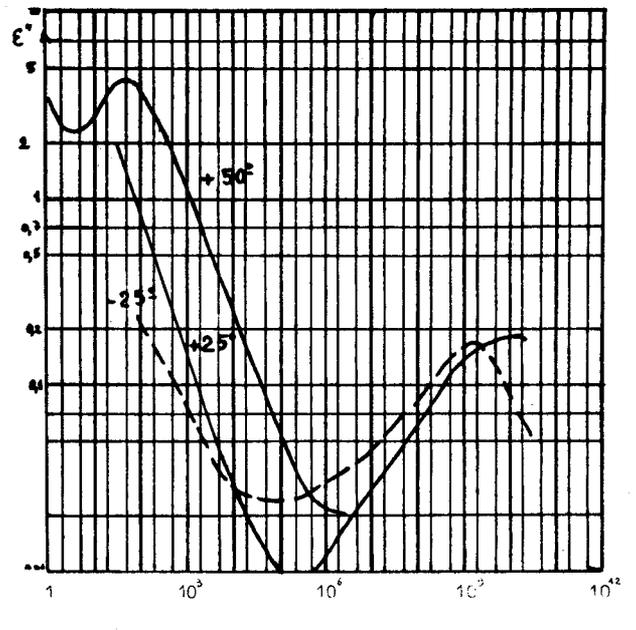


figure 22

Gel St Gobain ayant adsorbé
 4,17 m.eq.g⁻¹ de CHCl_3



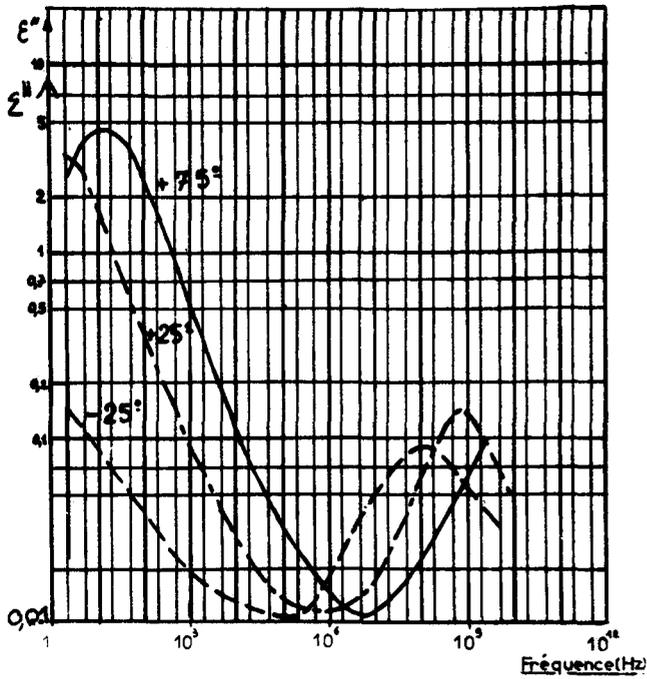


Figure 23

Gel St Gobain ayant adsorbé
3,18 m.eq.g⁻¹ de p.C₄H₈O₂

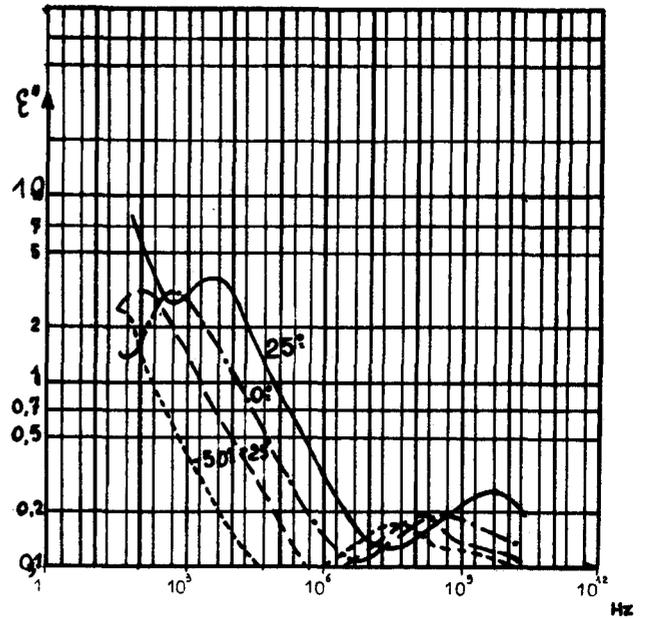


Figure 24

Gel St Gobain ayant adsorbé
3,2 m.eq.g⁻¹ de NH₃

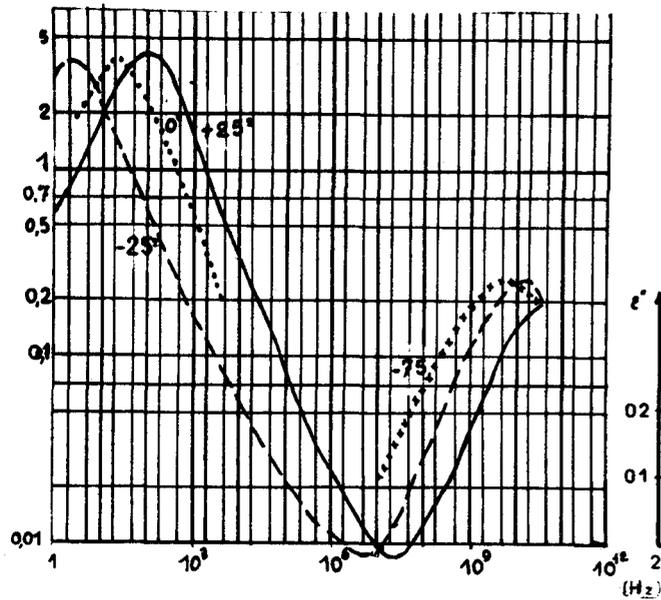


Figure 25

Gel St Gobain ayant adsorbé
3,12 m.eq.g⁻¹ de SO₂

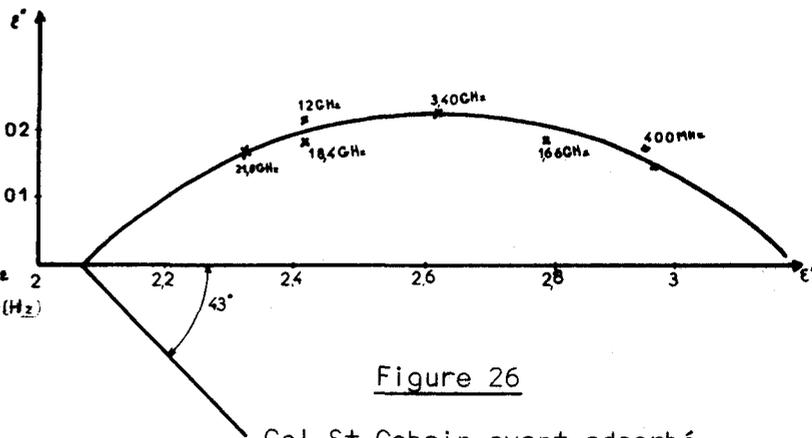


Figure 26

Gel St Gobain ayant adsorbé
3,12 m.eq.g⁻¹ de SO₂
étudié à - 75°C.



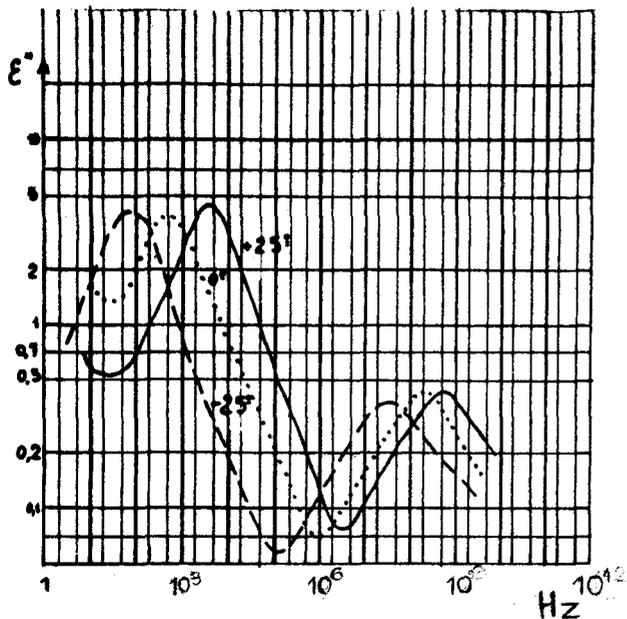


Figure 27

Gel St Gobain ayant adsorbé
3,12 m.eq.g⁻¹ de CH₃OH

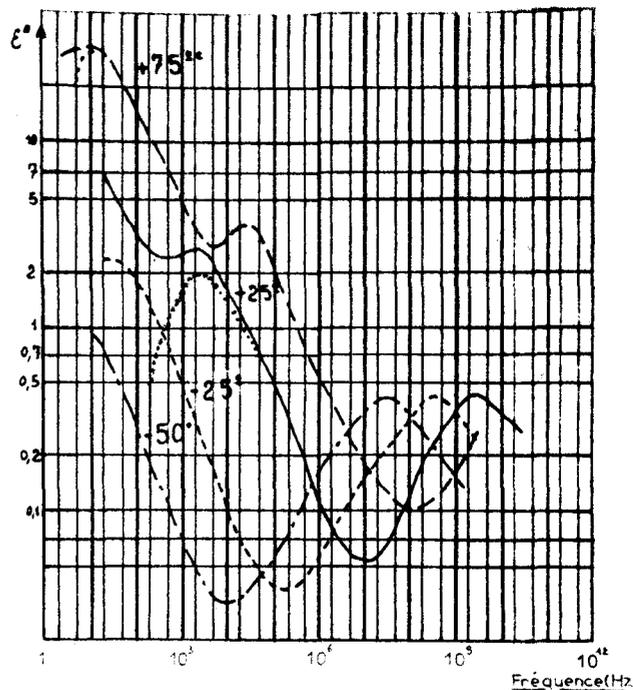


Figure 28

Gel St Gobain ayant adsorbé
3,22 m.eq.g⁻¹ de H₂O

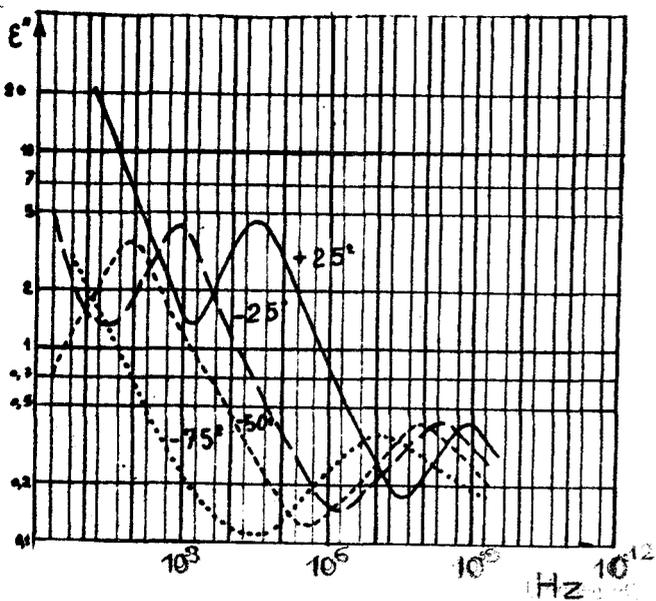


Figure 29

Gel St Gobain ayant adsorbé
3,27 m.eq.g⁻¹ de C₃H₆O

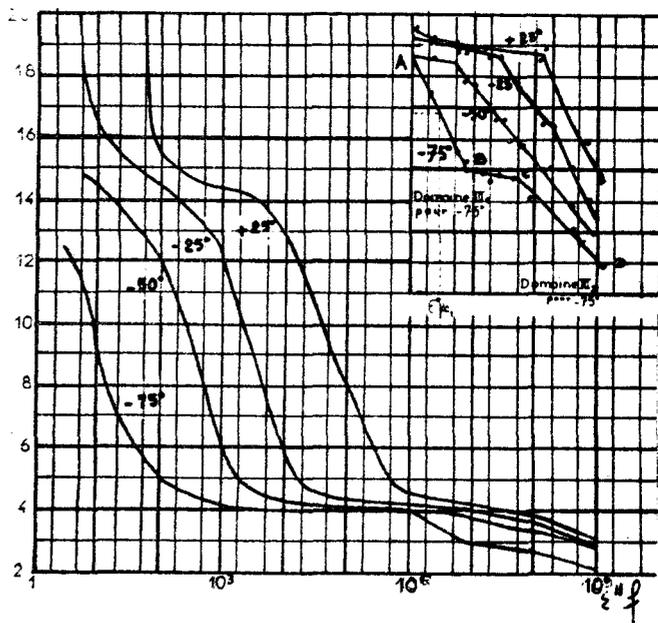
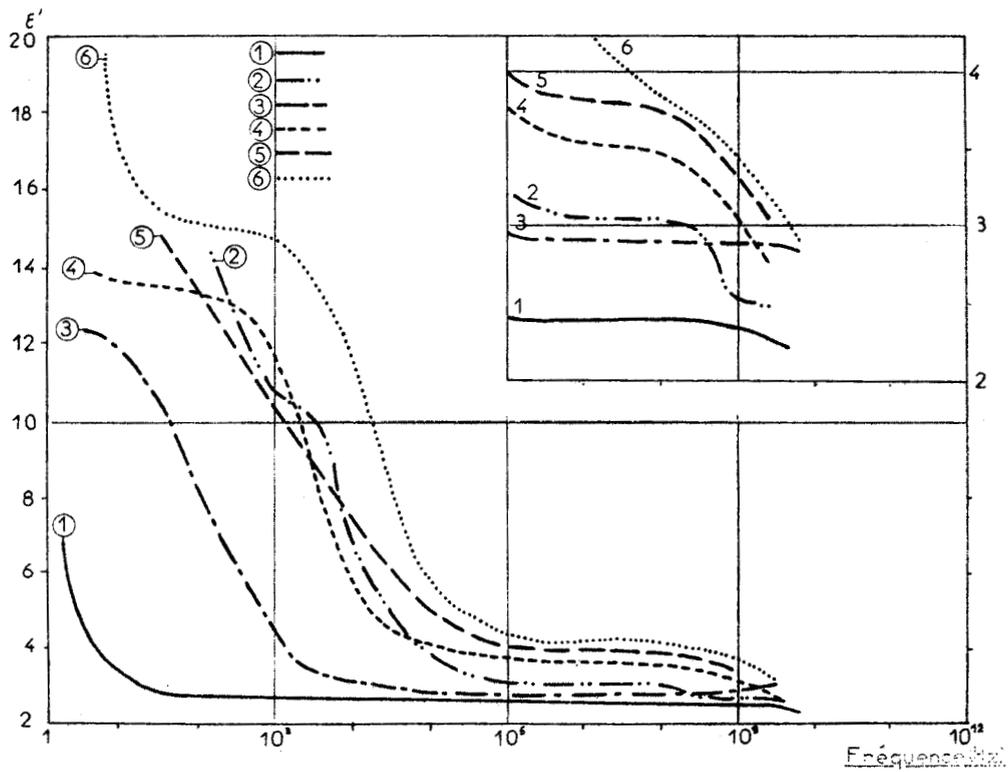
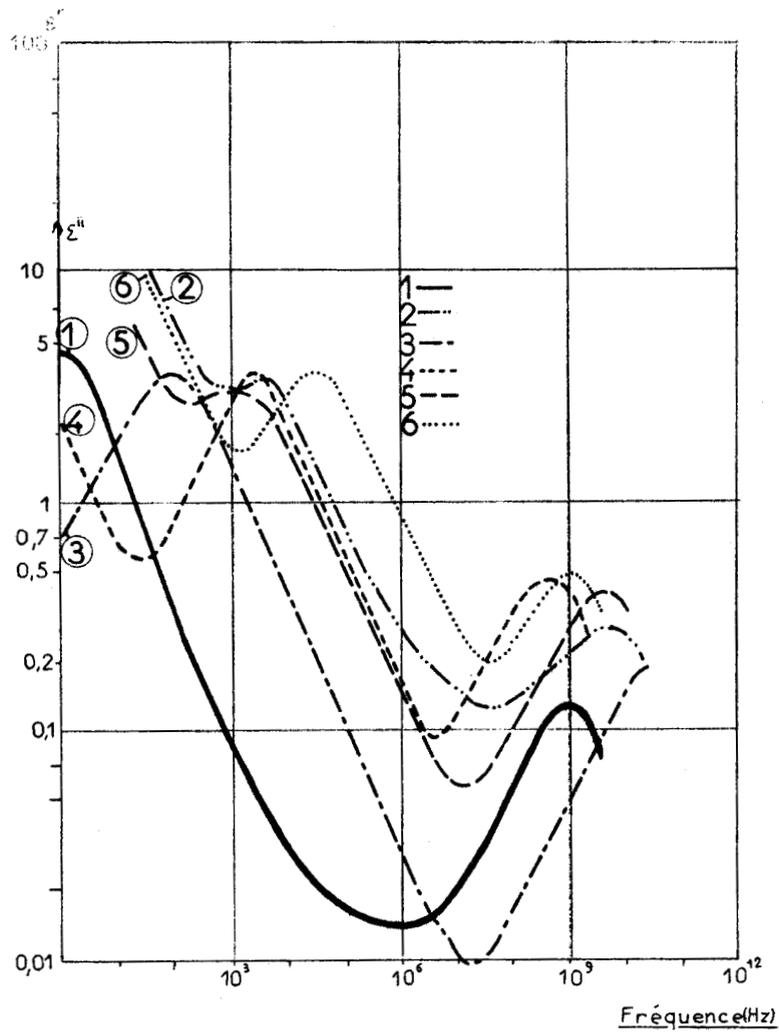


Figure 30

Gel St Gobain ayant adsorbé
3,27 m.eq.g⁻¹ de C₃H₆O
Diagramme $\epsilon' = f(\epsilon''f)$





Figures récapitulatives : Spectres des échantillons de gel de silice ayant adsorbé les phases suivantes : (1) p-dioxanne ; (2) ammoniac ; (3) dioxyde de soufre ; (4) méthanol ; (5) eau ; (6) acétone.
Etude réalisée à 25°C.

11.3.2. Examen des spectres hertziens des échantillons ayant adsorbé les phases : tétrachlorure de carbone, acétylène et chloroforme dans les proportions indiquées dans le tableau 11.2.3.

- Les spectres des échantillons ayant adsorbé soit du tétrachlorure de carbone soit de l'acétylène sont identiques à celui de l'échantillon témoin (fig. 21 et fig. 14)

La permittivité réelle de l'échantillon gel- CCl_4 est à 1 GHz pour $T = 25^\circ\text{C}$

$$\epsilon' = 2,20 \pm 0,02$$

La permittivité réelle de l'échantillon gel- C_2H_2 est à 1 GHz pour $T = 25^\circ\text{C}$

$$\epsilon' = 2,08 \pm 0,02$$

- Pour l'échantillon ayant adsorbé le chloroforme on constate (fig.22)

- . sur le spectre étudié à $+ 50^\circ\text{C}$ l'existence aux très basses fréquences d'un domaine de relaxation de caractéristiques :

amplitude maximum : 3,75 (après correction)

énergie d'activation : $0,93 \pm 0,04$ eV

paramètre de distribution $\alpha \neq 0,3$ (distribution de type Cole)

- . L'existence en haute fréquence d'un second domaine de relaxation de caractéristiques :

fréquence critique : de l'ordre de 20 GHz à $+ 25^\circ\text{C}$

2 GHz à $- 25^\circ\text{C}$

énergie d'activation : de l'ordre de 0,2 eV.

Ces dernières caractéristiques sont à rapprocher de celles observées avec le chloroforme pur (tableau § 11.2.2.)

11.3.3. Examen des spectres hertziens relatifs aux échantillons de gel "St Gobain" ayant adsorbé les phases susceptibles de se lier par pont hydrogène avec la surface du corps poreux

Il est important de rappeler que ces échantillons présentent de nombreux domaines de relaxation répartis dans tout le spectre hertzien. Nos nombreuses publications (13)(44)(46)(47) ont précisé ces domaines observés ; nous résumons ici les résultats obtenus.

11.3.3.1. Nomenclature des mécanismes observés

Sur le spectre relatif à l'échantillon "gel-eau" correspondant à T = 75°C (fig.28) nous observons la présence aux très basses fréquences d'un domaine de relaxation de très grande amplitude. (ϵ''_M de l'ordre de 30). Pour les fréquences inférieures à 50 Hz nous avons constaté que les valeurs de la permittivité dépendent de la tension appliquée à la cellule de mesure.

Exemple : pour f = 10 Hz, ϵ'' peut varier entre 28 et 31.

Ce domaine est donc perturbé par un effet parasite qui ne traduit pas des propriétés intrinsèques à l'échantillon (polarisation d'électrodes, effet de parois...). Nous n'avons donc pas cherché à déterminer ses caractéristiques et à le retrouver au cours des autres essais.

Nous observons pour presque tous ces échantillons un domaine de relaxation dont l'amplitude maxima est comprise entre 2 et 5 et enfin à fréquence plus élevée un domaine d'amplitude plus faible (fig. récapitulative 33).

Ces différents mécanismes seront désignés par I, II, III ou IV.

Domaine I : en très basse fréquence $\epsilon''_M > 10$

Domaine II: en basse fréquence $2 < \epsilon''_M < 5$

Domaine III ou IV : on constate sur la figure 33 l'existence en H.F. de deux types possibles de domaine :

domaine III : cas des phases adsorbées, paradioxane, ammoniac, méthanol, eau, acétone, domaines dont la fréquence critique est à 25°C comprise entre 500 MHz et 5 GHz et qui possèdent sensiblement les mêmes caractéristiques.

domaine IV : cas de la phase adsorbée SO₂, domaine dont les caractéristiques s'écartent des précédentes.

11.3.3.2. Caractéristiques du domaine II

Caractéristiques générales

Ce domaine est de type symétrique (distribution de Cole).

On constate particulièrement sur les spectres relatifs aux échantillons "gel-NH₃" (fig. 24) et "gel-SO₂" (fig. 25) que l'amplitude de ce domaine est sensiblement indépendante de la température de mesure.

Pour le "gel NH₃" $\epsilon''_M = 3,0 \pm 0,1$
 Pour le "gel SO₂" $\epsilon''_M = 3,20 \pm 0,05$

Dans le cas le plus défavorable les variations d'amplitude observées aux différentes températures sont de l'ordre de 10 %.

Exemple : avec le système "Gel-CH₃OH" ϵ''_M a pour valeur 3,6 ; 3,4 ; 3,2 ; aux températures respectives de 25°C, 0°C, - 25°C.

Caractéristiques particulières relatives aux différents échantillons étudiés (domaine II)

Phases adsorbées	Amplitude maximum ϵ''_M	Paramètre de distribution (distribution de type Cole)	fréquence critique (pour T=25°)	Energie d'activation en e.V par dipole
C ₄ H ₈ O ₂ p	4,5	0,3	à 1 Hz	0,46 ± 0,01
NH ₃	3,0 + 0,1	0,5	4 kHz	0,45 ± 0,01
SO ₂	2,20 ± 0,05	0,3 < α < 0,4	100 Hz	0,435 ± 0,005
CH ₃ OH	3,4 ± 0,2	0,3	3,5 kHz	0,52 ± 0,005
H ₂ O	2,0 ± 0,2	?	3 kHz environ	0,56 ± 0,04
C ₂ H ₆ O	3,75 ± 0,20	0,5	30 kHz	0,42 ± 0,01

Nous examinerons ces caractéristiques dans le chapitre V.

II .3.3.3. Caractéristiques du domaine III

En général avec ces différents essais on observe une diminution d'amplitude du domaine III et une augmentation de sa distribution lorsque la température d'étude décroît. Ce domaine fortement distribué, le plus souvent dissymétrique, apparaît parfois comme constitué par la superposition de plusieurs mécanismes élémentaires.

Puisque nous n'avons pu décomposer de manière systématique ce domaine III en mécanismes élémentaires (voir remarque à la fin du chapitre) ou même suivre l'évolution de ceux-ci lorsque accidentellement cette décomposition est possible, nous faisons figurer dans ce tableau l'énergie d'activation du domaine III considéré comme unique.

Cette donnée peut permettre des comparaisons avec les travaux similai-

res puisque la presque totalité des études exécutées sur ce domaine en dehors de notre laboratoire le considère comme tel.

Nous mentionnons aussi la chaleur de vaporisation de la phase homogène, chaleur exprimée en e.V. par dipole

Caractéristiques particulières du domaine III relatif aux différents échantillons étudiés à T = + 25°C

Domaine III à 25°C	p.C ₄ H ₈ O ₂	NH ₃	CH ₃ OH	H ₂ O	C ₂ H ₆ O
Amplitude maximum	0,11	0,22	0,48	0,40	0,46
Fréquence correspondant au maximum de pertes	700 MHz	3,5 ± 0,5 GHz	600 MHz	3,5 ± 0,5 GHz	1 GHz
Energie d'activation du domaine considéré comme unique	0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,05	0,33 ± 0,04	0,38 ± 0,02	0,34 ± 0,02
Chaleur de vaporisation en e.V de la phase homogène	?	0,22 à 0°C	0,38 à 25°C	0,455 à 25°C	0,31 à 56°C

Remarques concernant les caractéristiques du domaine III

- Amplitude maximum

La comparaison des résultats figurant dans le tableau précédant et dans le tableau (§ 11.2.2.) nous montre qu'à un moment dipolaire faible de la molécule adsorbée correspond une valeur de ϵ''_M faible et inversement.

- Fréquence correspondant au maximum de pertes

Nos résultats montrent que ces fréquences dépendent de l'encombrement stérique des molécules adsorbées. Pour un encombrement faible (NH₃ ; H₂O) la fréquence est élevée, elle est plus basse dans le cas contraire (p. C₄H₈O₂ ; CH₃OH ; C₂H₆O)

- Energie d'activation

Elle est du même ordre de grandeur que la chaleur de vaporisation de la phase homogène utilisée. (voir tableau précédent). Elle lui est en général inférieure.

- Comparaison entre le domaine III relatif à un système adsorbé-adsorbant et le domaine de dispersion principale de la phase homogène utilisée au cours de l'adsorption.

Les tableaux des § II.2.2. et III.3.3.3. nous suggèrent la remarque importante suivante :

les échantillons ayant adsorbé du méthanol et de l'acétone d'une part, de l'eau ou de l'ammoniac d'autre part, ont un comportement hertzien très voisin et pourtant les liquides condensés ont des spectres hertziens très différents. Pour l'eau et le méthanol en phase liquide le domaine de dispersion principale intéresse la durée de vie des "édifices labiles" ou la désagrégation de microcristaux alors que pour l'acétone il s'agit d'une relaxation dipolaire. Les énergies d'activation obtenues, avec nos échantillons, sont très différentes de celles déterminées avec les phases homogènes correspondantes.

Exemple - Avec les échantillons ayant adsorbé l'eau ou le méthanol nous avons obtenu respectivement 0,38 et 0,33 e.V au lieu de 0,18 e.V qui correspond à l'énergie de la liaison hydrogène. En admettant que le domaine III soit de même nature que celui intéressant la phase adsorbée considérée nous aurions dû obtenir 0,18 e.V.

Dans nos conditions expérimentales, lorsque les phases adsorbées peuvent se lier avec la surface du gel les constatations précédentes nous permettent d'affirmer que le domaine III est très différent des domaines observés avec les phases condensées utilisées.

Pour le système "gel-paradioxanne" il faut admettre que les interactions à la surface du gel favorisent la formation de la forme polaire de la molécule adsorbée (à 2 GHz la valeur de la permittivité ϵ' de cet échantillon est égale à 2,3 alors que celle du gel sec est peu différente de 2, température de mesure de 25°C).

III.3.3.4. Caractéristiques du domaine H.F. (domaine IV) du gel de silice ayant adsorbé le dioxyde de soufre

Le comportement en haute fréquence de l'échantillon gel-SO₂ est différent des précédents (fig. 25) aussi nous mentionnons à part les caractéristiques de ce domaine H.F. relatif à cet échantillon (domaine que nous avons appelé IV pour le différencier du précédent). Nous avons obtenu à 25°C :

Amplitude : supérieure à 0,2

fréquence critique : supérieure à 20 GHz

énergie d'activation : 0,09 ± 0,02 e.V par dipole.

Celle-ci est nettement inférieure à la chaleur de vaporisation de SO₂ qui est 0,25 e.V à 20°C.

Cette différence de comportement peut traduire l'absence d'interaction par liaison hydrogène entre la molécule de SO_2 et la surface du gel.

11.3.3.5. Résumé de l'étude hertzienne $\log \epsilon'' = \varphi(\log f)$
.....

Phase adsorbée non polaire ne pouvant se lier à la surface du gel

Le spectre hertzien d'un échantillon de gel de silice ayant adsorbé une phase possédant ces propriétés est identique à celui du gel sec. Aucune absorption supplémentaire n'apparaît dans la bande de fréquences 1 Hz - 20 GHz. On peut considérer que le système adsorbé adsorbant se comporte comme un mélange idéal.

Phase adsorbée polaire pouvant se lier à la surface du gel

Indépendamment du domaine I perturbé par des effets non linéaires aux électrodes on distingue suivant les fréquences croissantes :

- le domaine II dont les caractéristiques essentielles sont :

- . domaine symétrique
- . amplitude comprise entre 2 et 5, indépendante de la température de mesure.
- . énergie d'activation importante, elle est comprise pour les différents échantillons étudiés entre 0,41 et 0,60 e.V.

- le domaine III ; il est très différent des domaines de dispersion principale observés avec les phases condensées correspondantes :

- . il est en général très fortement distribué et parfois dissymétrique
- . l'amplitude diminue avec la température d'étude et la distribution augmente ; l'amplitude est d'autant plus grande que le moment dipolaire de la molécule adsorbée est plus important.
- . L'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que la chaleur de vaporisation de la phase homogène utilisée pour l'adsorption. Elle lui est en général inférieure.
- . La fréquence correspond au maximum de perte, dépend de l'encombrement stérique des molécules adsorbées. A un encombrement faible correspond une fréquence plus élevée.

Phase adsorbée polaire ne pouvant se lier à la surface du gel

On peut rapprocher les comportements hertziens du gel de silice ayant adsorbé soit du chloroforme soit du dioxyde de soufre. Sur les spectres correspondants (fig. 22 et 25) on observe :

- en basse fréquence la présence d'un domaine de relaxation de type II de mêmes caractéristiques que celles mentionnées précédemment. La fréquence critique est plus faible que celle observée dans les mêmes conditions avec les échantillons ayant adsorbé des phases polaires pouvant se lier par pont hydrogène avec la surface du corps poreux.

En haute fréquence on observe un domaine de relaxation de caractéristiques différentes de celles obtenues avec le groupe des molécules polaires liées.

Pour les gels ayant adsorbé du chloroforme ou du dioxyde de soufre les caractéristiques de ce domaine sont comparables :

- à 25°C les fréquences critiques sont égales ou supérieures à 20 GHz
- les énergies d'activation sont nettement inférieures à la chaleur de vaporisation de la phase homogène correspondante.

Rappelons que pour le système "gel- CHCl_3 " cette énergie est environ 0,2 e.V. alors que la chaleur de vaporisation de la phase homogène est à la température ambiante supérieure à 0,31 e.V.

Contrairement aux échantillons ayant adsorbé l'ammoniac, l'eau, le méthanol ou l'acétone le comportement diélectrique du système "gel- CHCl_3 " est peu différent de celui de la phase homogène correspondante (tableau II.2.2.).

Remarque

La plupart des diagrammes de "Cole et Cole" relatifs aux différents systèmes étudiés, ne permettent pas la décomposition de ce domaine III, même lorsque l'allure du spectre $\log \epsilon'' = \varphi(\log f)$ permet de supposer que ce domaine est formé de la superposition de plusieurs mécanismes élémentaires. Sur ces diagrammes on ne peut distinguer les pertes dues aux hydroxyles de celles entraînées par la phase adsorbée, c'est le cas en particulier des phases étudiées aux différentes températures : paradioxanne, ammoniac, méthanol.

L'évolution en fonction de la température des spectres $\log \epsilon'' = \varphi(\log f)$ du système "gel-acétone" (fig. 29) laisse supposer que le domaine III est formé de la superposition de plusieurs mécanismes évoluant différemment en fonction de la température. A titre d'exemple nous indiquons dans le tableau ci-joint les pentes de ce domaine.

Températures	Pente de la partie basse fréquence du domaine III	Pente de la partie haute fréquence du domaine III
+ 25°C	0,45	0,48 (?)
- 25°C	0,28	0,46
- 50°C	0,27	0,28
- 75°C	0,23	0,11

Nous remarquons qu'aux températures + 25°C et - 50°C ce domaine est de type symétrique : on a une distribution de Cole (annexe A.1.). Aux températures - 25°C et - 75°C le domaine est dissymétrique, ses caractéristiques sont incompatibles avec une distribution de type "Davidson et Cole" (annexe A.2.) Nous avons dans ce cas une distribution que nous avons appelé "mixte" (annexe A.3.).

Le diagramme de "Cole et Cole" relatif à la température - 75°C montre l'existence de deux domaines de relaxation nettement séparés (fig. 31). Cette existence est confirmée par le diagramme $\epsilon' = \Psi(\epsilon'' f)$, correspondant à cette température (fig. 30). En effet celui-ci est constitué des deux segments de droite AB et CD, la pente de CD étant inférieure à celle de AB (annexe A.5.). Par contre ce diagramme tracé à - 50°C indique la présence d'un seul domaine de relaxation. Pour faciliter la compréhension du texte nous faisons figurer de nouveau ci-joint les deux figures 30 et 31.

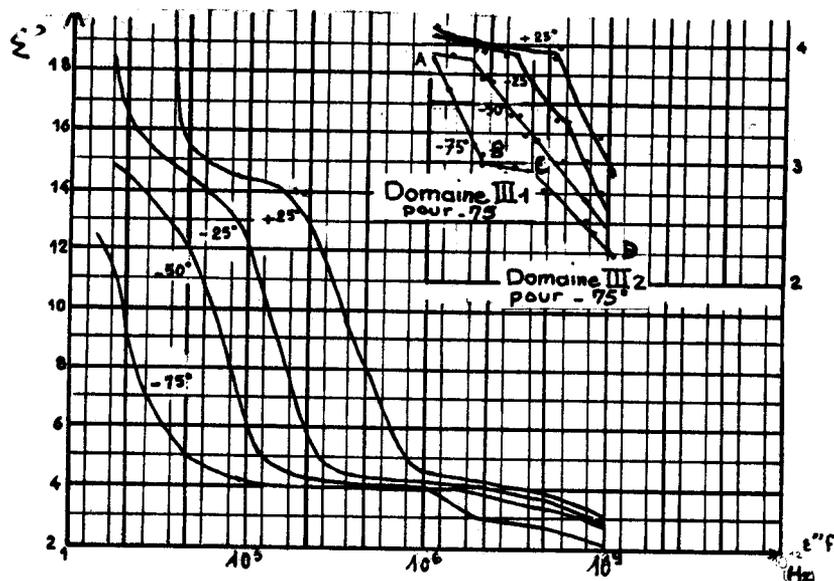


Figure 30

Gel St Gobain ayant adsorbé $3,27 \text{ m.eq.g}^{-1}$ de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
 Diagramme $\epsilon' = \Psi(\epsilon'' f)$

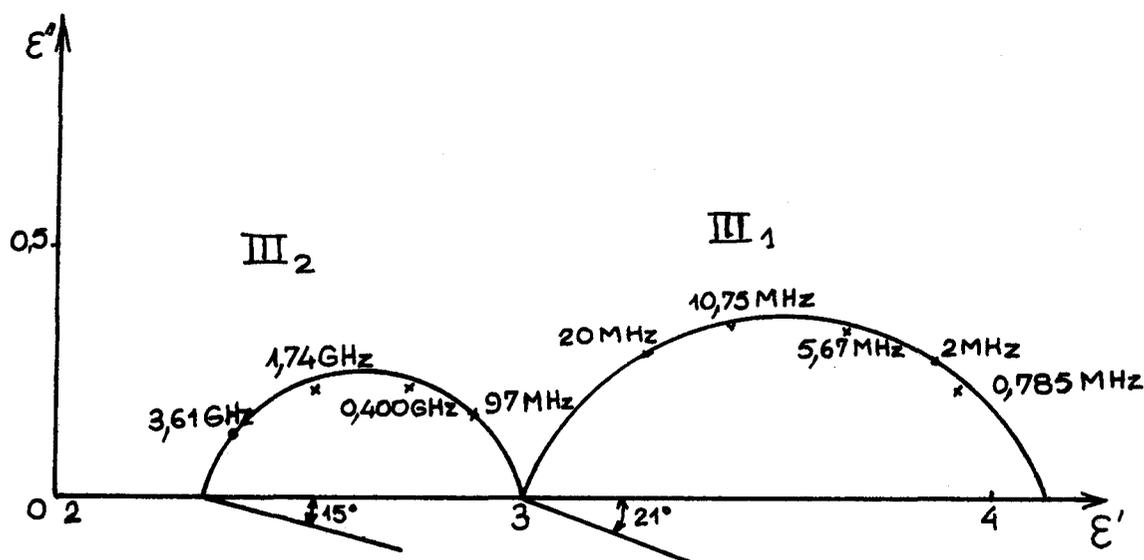


Figure 31

Gel St Gobain ayant adsorbé $3,27 \text{ m.eq.g}^{-1}$ de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.
 $T = -75^\circ\text{C}$

Nous proposons pour $T = -75^\circ\text{C}$ la décomposition suivante :

- le mécanisme III_1 aurait une amplitude de $0,35 \pm 0,1$, sa fréquence critique serait comprise entre 8 MHz et 9 MHz (fig. 31).

Le mécanisme III_2 aurait une amplitude plus faible :

$$\varepsilon''_M = 0,25 \pm 0,1.$$

La fréquence critique serait comprise entre 400 MHz et 550 MHz.

Dans nos conditions expérimentales aucune décomposition n'est acceptable aux autres températures.

Compte tenu des remarques formulées dans l'annexe (A.VI) nous pouvons affirmer que les domaines II et III ont une distribution de type continu :

pour le domaine II : la distribution est de type Cole

$$\varepsilon^x = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j \omega \tau)^{1-\alpha}}$$

Afin de faire coïncider avec une bonne approximation (de l'ordre de quelques %) les résultats théoriques et expérimentaux, nous proposons d'introduire dans l'expression de Cole un coefficient de correction (annexe A.1.6)

pour le domaine III : la distribution observée ne peut être de type Cole, ni Davidson et Cole. Nous proposons une distribution que nous avons appelé "mixte" dont les paramètres sont α et β . L'expression correspondante de ϵ^* est alors (annexe A.III.2)

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\left[1 + (j \omega \tau)^{1-\alpha}\right]^\beta}$$

Remarquons que cette expression est générale, elle rend compte des différentes formes que peuvent présenter les spectres hertziens.

pour $\alpha = 0$	et $\beta = 1$	on a un domaine non distribué de type Debye
pour $\alpha \neq 0$	et $\beta = 1$	" " distribué de type Cole
pour $\alpha = 0$	et $\beta \neq 1$	" " " Davidson et Cole
pour $\alpha \neq 0$	et $\beta \neq 1$	" " " mixte.

CHAPITRE IV

ETUDE DU SYSTEME ADSORBE-ADSORBANT : INFLUENCE DE LA TENEUR s EN PRODUIT ADSORBE

Comme le comportement des molécules adsorbées dépend de leur nombre, il est intéressant d'étudier l'évolution des domaines de relaxation II et III, en fonction du pourcentage s de la phase adsorbée. Cette étude a été réalisée dans le cas de l'ammoniac et de l'eau.

Tous les essais de ce chapitre ont été effectués, comme précédemment avec des échantillons de gel de silice "St Gobain", traités thermiquement de la même façon et initialement identiques.

PHASE ADSORBEE NH₃ - ETUDE DES ECHANTILLONS N₁-N₂-N₃ AYANT ADSORBE RESPECTIVEMENT 3,2 - 5,35 - 6,5 m.eq.g⁻¹

Exprimées en poids par rapport au gel desséché à 400°C, ces teneurs sont respectivement 5,45 % ; 9,1 % ; 11,1 %.

N₁ a fixé un peu moins d'une molécule d'ammoniac par centre Si-OH

N₃ est saturé, il a fixé environ deux molécules par centre Si-OH.

Nous donnons figure 32, les spectres relatifs à ces différents échantillons.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les résultats expérimentaux intéressant ces mécanismes.

Teneur	exprimée en m.eq.g ⁻¹	3,2	5,35	6,5
	exprimée en poids	5,45	9,1	11,1
Domaine II à + 25°	Amplitude	3,0 ± 0,1	3,15 ± 0,10	2,75 ± 0,10
	Fréquence critique	4 kHz	350 < f _c < 450 kHz	700 < f _c < 800 kHz
	α (paramètre de distribution (distribution de type Cole)	0,50 ± 0,02	0,48 ± 0,02	0,55 ± 0,02
	Energie d'activation	0,45 ± 0,01 eV	0,46 ± 0,02 eV	0,45 ± 0,02 eV
Domaine III à + 25° considéré comme unique	Amplitude	0,22 ± 0,02	0,37 ± 0,02	n'a pas été précisée
	Fréquence correspondant au maximum de pertes	3 < f _M < 4 GHz	3 < f _M < 5 GHz	"
	α	très fortement distribué	très fortement distribué	"
	Energie d'activation	0,1 < ΔE < 0,2 eV	0,1 < ΔE < 0,2 eV	"
ε' pour une fréquence voisine de 10 GHz à T = 25°C		2,44	2,50	2,90 à 2,6 GHz

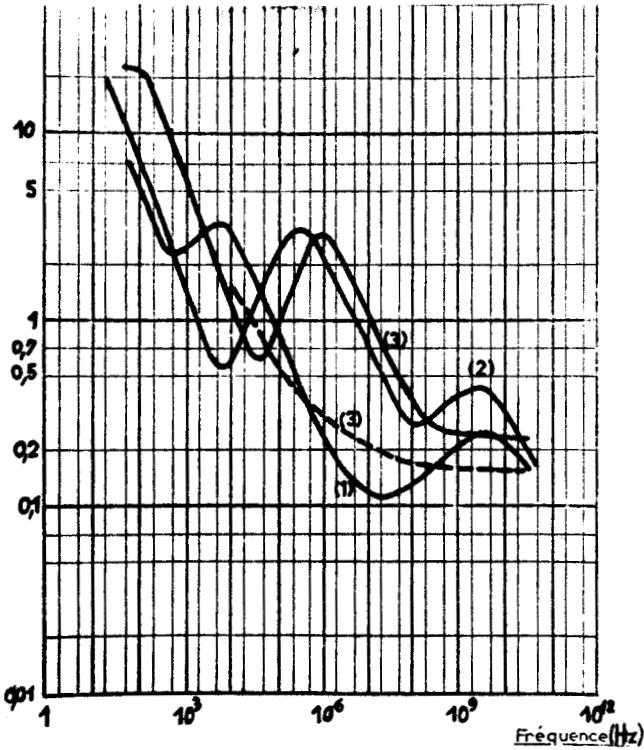


Figure 32

Gel de silice ayant adsorbé

(1) 3,2 m.eq.g⁻¹ de NH₃

(2) 5,35 " " "

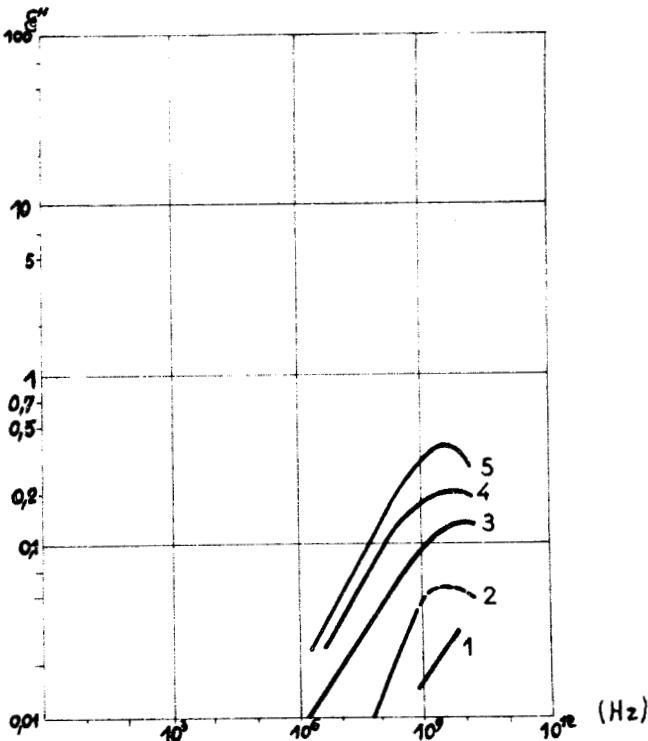
(3) 6,5 " " "

En traits pleins : étude réalisée à + 25°
En pointillés : " " à - 50°

PHASE ADSORBEE H₂O

Evolution du domaine III pour de faibles teneurs en eau adsorbée

Nous avons représenté sur la figure 33 les domaines III relatifs aux échantillons (1)(2)(3)(4)(5).



- (1) Gel de silice St Gobain desséché à 600°C
- (2) Gel de silice St Gobain desséché à 400°C
- (3) Gel de silice St Gobain desséché à 200°C
- (4) Gel de silice St Gobain desséché à 400°C ayant adsorbé ensuite 0,66 m.eq.g⁻¹ d'eau soit 1,2 % en poids.
- (5) Gel de silice St Gobain desséché à 400°C ayant adsorbé ensuite 3,22 m.eq.g⁻¹ d'eau soit 5,8 % en poids.

Figure 33

Evolution du domaine III pour de faibles teneurs en eau.



2. Etude des échantillons O_1, O_2, O_3 ayant adsorbé respectivement 3,22 ; 9,5 et 16,1 m.eq.g⁻¹

Exprimées en poids par rapport au gel desséché à 400°C ces teneurs sont respectivement 5,8 % ; 17,1 % et 29 %.

Nous avons représenté sur la figure 34 les spectres relatifs à ces échantillons étudiés à 25°C. Nous donnons ci-dessous les résultats expérimentaux intéressant les domaines de polarisation II et III.

Teneur exprimée en	m.eq.g ⁻¹	3,22	9,5	16,1
	poids	5,8 %	17,1 %	29 %
Domaine II à 25°C	Amplitude	2,0 ± 0,1	2,05 ± 0,15	2,70 ± 0,1
	Fréquence critique	3 kHz	150 kHz	1,5 < f _c < 2 MHz
	Paramètre de distribution α (distri. de type Cole)	0,51 ± 0,02	0,42 ± 0,02	0,47 ± 0,02
	Energie d'activation en e.V par dipole	0,56 ± 0,04	0,44 ± 0,02	pour T > -25°C : 0,37 ± 0,02 pour T < -25°C : 0,84 ± 0,02
Domaine III à 25°C	Amplitude	0,40		
	Fréquence correspondant au maximum de pertes	3 < f < 4 GHz	supérieure à 10 GHz	supérieure à 10 GHz
	Pente du domaine pour f < f _c	0,50 ± 0,03	0,48 ± 0,04	0,47 ± 0,05
	Energie d'activation en e.V par dipole	0,38 ± 0,02	0,36 ± 0,04	pour T < -25°C : 0,82 ± 0,02
ε' à une fréquence voisine de 10 GHz pour T = 25°C		2,55	4,1	5
	T = - 50°C	2,40	2,80	3,2
Valeur de ε'∞ obtenue par extrapolation du "Cole et Cole" pour T = - 50°C		2,40	2,60	2,65

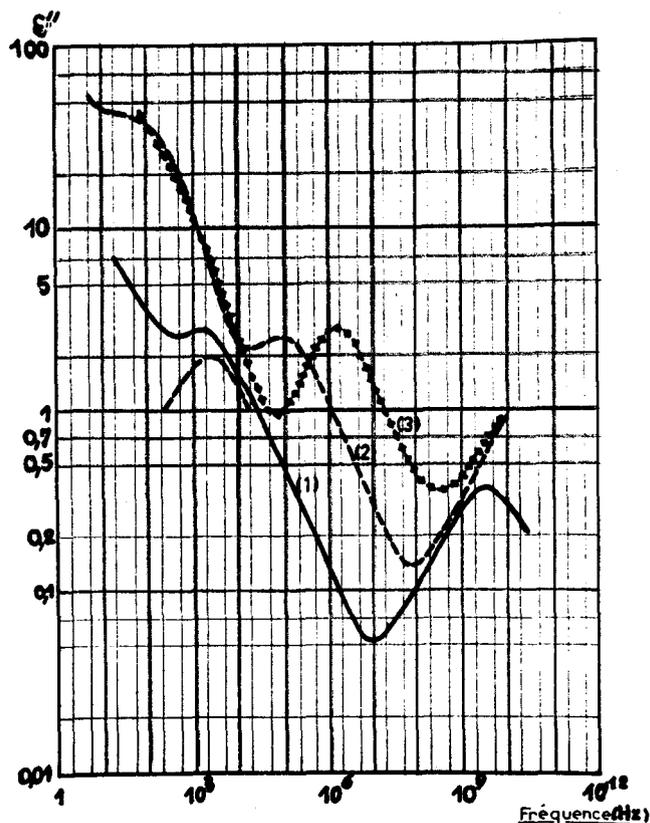


Figure 34

Gel St Gobain ayant adsorbé
 (1) 3,22 m.eq.g⁻¹ d'eau
 (2) 9,5 " " "
 (3) 16,1 " " "

Etude réalisée à 25°C

II. REMARQUES QUALITATIVES CONCERNANT CES SPECTRES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Domaine II

Amplitude : elle est sensiblement indépendante de la teneur s

fréquence critique : elle augmente rapidement avec s

énergie d'activation : elle est importante :

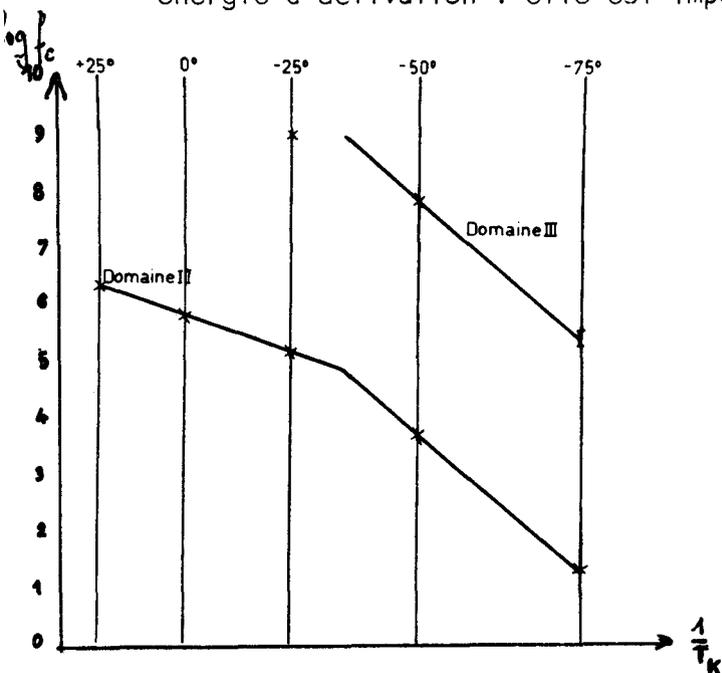


Figure 35

Gel de silice St Gobain ayant adsorbé
 16,1 m.eq.g⁻¹ d'eau (29,1% en poids).
 Diagramme $\log f_c = \varphi \left(\frac{1}{T} \right)$ pour le domaines II et III.

- dans le cas de l'ammoniac, celle-ci est indépendante de la teneur en produit adsorbé : 0,45 e.V. Rappelons que le gel de silice étudié ne peut adsorber plus de 6,5 m.eq.g⁻¹ d'ammoniac.
- dans le cas de l'eau, elle diminue de 0,56 à 0,37 e.V. lorsque s augmente de 3,22 m.eq.g⁻¹ à 16,1 m.eq.g⁻¹. Pour la teneur très élevée de 16,1 m.eq.g⁻¹ (ou 29 % en poids), le diagramme : $\log f_c = \varphi \left(\frac{1}{T} \right)$ (fig. 35) présente une rupture de pente vers - 35°C conséquence du changement d'état de la phase adsorbée ou d'une partie de celle-ci. L'énergie d'activation correspondant aux basses températures est nettement plus élevée : 0,84 e.V.

I.2. - Domaine III

III.2.1. Le domaine III étant considéré comme unique, ses caractéristiques observées avec les échantillons N_1, N_2, O_1, O_2, O_3 sont :

amplitude

Pour les deux phases étudiées, elle est proportionnelle à la teneur s en produit adsorbé : le diagramme $\epsilon''_M = \varphi(s)$ est une droite de pente inférieure à 1 (fig. 36)

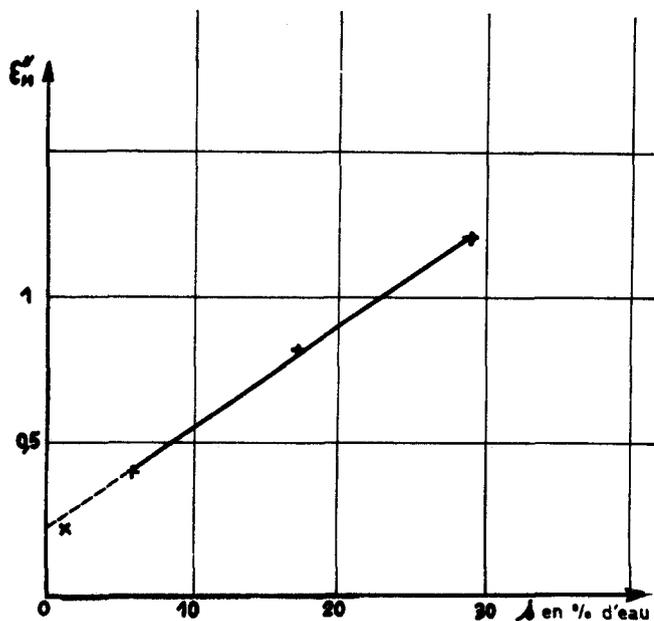


Figure 36

Variation en fonction de la teneur en eau de l'amplitude du domaine III

Fréquence correspondant au maximum de pertes

Pour les échantillons N_1, N_2 et O_1 qui ont adsorbé moins de deux molécules d'eau ou d'ammoniac par centre Si-OH la fréquence correspondant au maximum de pertes est à 25°C comprise entre 3 et 4 GHz.

Lorsque le nombre de molécules adsorbées est plus élevé (échantillons O_2 et O_3) on observe un glissement du domaine III vers les H.F. La fréquence correspondant au maximum de pertes est supérieure à 10 GHz pour $T = 25^\circ\text{C}$ (fig. 34).

Energie d'activation

Elle est sensiblement indépendante de s . Elle est relativement faible dans le cas de l'ammoniac (comprise entre 0,1 et 0,2 e.V), plus importante dans le cas de l'eau 0,35 e.V.

Pour des teneurs en eau ou en ammoniac inférieures à trois molécules adsor-

bées par site on n'observe pas de changement de phase de l'adsorbé. Par contre

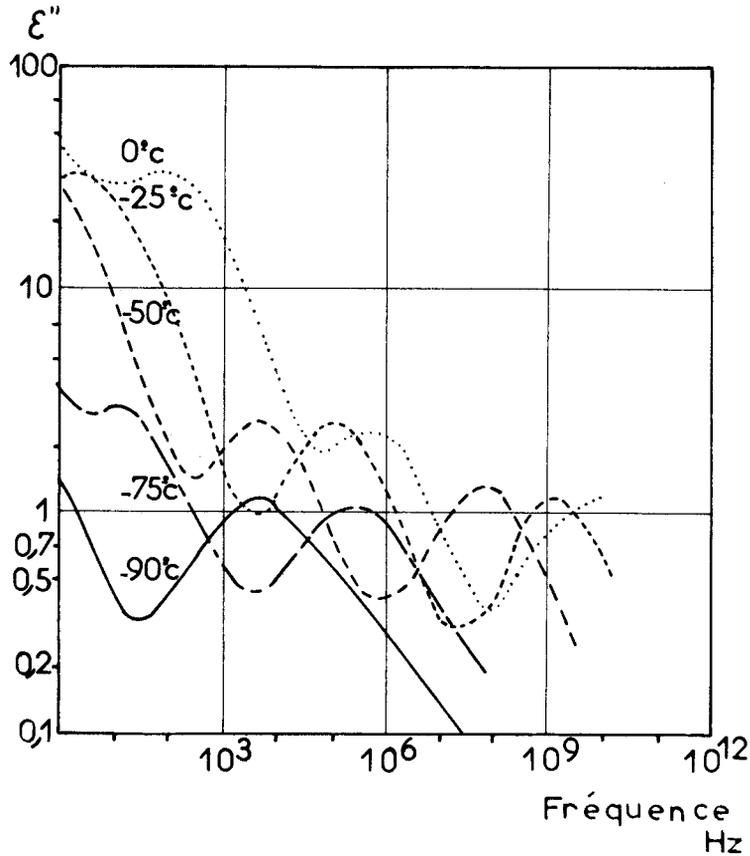


Figure 37

Gel "St Gobain" ayant adsorbé
29 % d'eau (échantillon O₃)

pour des teneurs plus élevées, qu'on ne peut atteindre qu'avec l'eau (échantillon O₃), le diagramme $\log f_c = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ présente une rupture de pente entre - 25°C et - 50°C (fig. 35) comme celle observée avec le domaine II. De même l'énergie d'activation correspondant aux basses températures est nettement plus importante que celle intéressant les températures plus élevées (0,82 e.V au lieu de 0,35 e.V). Cette rupture de pente est la seule discontinuité observée au cours de l'étude de l'évolution du domaine III en fonction des basses températures (fig. 37). Entre - 25°C et - 90°C, l'amplitude du domaine reste sensiblement constante. Rappelons qu'avec la phase condensée on observe non seulement une augmentation de l'énergie d'activation du domaine de dispersion principale mais aussi une variation considérable de la fréquence critique correspondante lorsque l'eau passe de l'état liquide à l'état solide.

III.2.2. Comportement en H.F. de l'échantillon N₃

III.2.2.1. Le comportement sous l'action du champ électrique de l'échantillon N₃ saturé d'ammoniac est très différent de celui observé avec les gels N₁, N₂, O₁ et O₂. Même à - 50°C le domaine III correspondant à N₃ n'est pas séparé (fig. 32). La distribution est très importante. L'augmentation de la teneur en NH₃ de 5,35 à 6,5 m.eq.g⁻¹ a modifié profondément la réponse hertzienne au-delà de 10 MHz.

III.2.2.2. Remarque concernant cette modification de comportement

Puisque l'on atteint la saturation lorsque s augmente de

5,35 à 6,5 m.eq.g⁻¹ on pourrait penser qu'une grande partie des molécules adsorbées en supplément se condenseraient à l'intérieur de pores de petit diamètre sans modifier notablement le comportement des molécules préalablement fixées. Cette hypothèse est à rejeter car nous aurions observé alors un domaine III comparable à celui obtenu avec les autres échantillons et en plus haute fréquence "la relaxation" de la phase condensée si toutefois celle-ci est observable dans la bande étudiée.

La comparaison des spectres relatifs aux échantillons N₁, N₂, N₃ (fig. 32) nous permet de penser que les molécules adsorbées en supplément lorsqu'on "passe" de N₂ à N₃ modifient notablement le comportement de celles fixées préalablement. La mobilité d'une grande partie ou de la totalité de la phase adsorbée a augmenté ce que traduit la valeur obtenue pour ϵ' (tableau § 1.)

ETUDE, A TEMPERATURE ET FREQUENCE CONSTANTES, DES VARIATIONS DE LA PERMITTIVITE REELLE ϵ' EN FONCTION DE LA QUANTITE DE SUBSTANCES ADSORBEES : ISOTHERMES DIELECTRIQUES. REMARQUES A PROPOS DE CES ISOTHERMES.

Le tracé, à température et fréquence constantes (en général comprise entre 10 kHz et 10 MHz) des variations de ϵ' en fonction de la quantité s de substance adsorbée est devenu une technique courante dans l'étude de l'adsorption des gaz par les solides poreux. Les graphes ainsi obtenus, appelés isothermes diélectriques, présentent souvent des changements de pente et des points d'inflexion qui sont en général attribués à des modifications de comportement des molécules adsorbées. Ces conclusions peuvent être erronées. Une étude diélectrique d'un système "adsorbé-adsorbant" à température constante, à fréquence variable (note parue dans le Bulletin de la Société Chimique de France ⁽⁷⁶⁾ que nous reproduisons en annexe D) montre que l'existence d'un domaine de relaxation en basse fréquence, dans la bande 100 Hz, 100 MHz modifie l'allure de cette isotherme. Or nous avons signalé dans les chapitres III et IV que ce domaine existe chaque fois que les molécules adsorbées peuvent interagir avec la surface du corps poreux et les points particuliers observés sur l'isotherme - changement de pente, points d'inflexion - dépendent de la fréquence de mesure de celle-ci. Nous montrons que pour éliminer cette cause d'erreur il faut que, pour toute concentration, la valeur de la permittivité réelle ne soit pas influencée par une polarisation anormale du diélectrique et nous indiquons la méthode à utiliser pour choisir la meilleure fréquence de mesure.

CHAPITRE V

ETUDE DU SYSTEME ADSORBE-ADSORBANT : INFLUENCE DE L'ADSORBANT

- Essais annexes -

Nous avons examiné l'influence de l'adsorbé (nature et proportion de celui-ci) sur la permittivité complexe du système "gel de silice-phase adsorbée". Nous examinons dans ce chapitre V le rôle joué par l'adsorbant et en particulier :

- I. L'influence des caractéristiques de l'échantillon : granulométrie et pureté
- II. L'influence des hydroxyles superficiels et du diamètre moyen des pores
- III. L'influence de l'état de surface : nous avons remarqué au cours des essais mentionnés dans le chapitre III le rôle important joué par les possibilités de liaison hydrogène entre l'adsorbé et l'adsorbant ; aussi nous examinons l'évolution des domaines II et III lorsque par traitement préalable nous modifions l'état de surface du gel ; cette modification est obtenue par élimination partielle des hydroxyles superficiels ou substitution partielle de ceux-ci par des centres Si-ONa ou Si-Cl. L'élimination des hydroxyles a été vérifiée par une étude en spectroscopie infra-rouge⁽⁵⁴⁾.
- IV. Nous mentionnons à la fin de ce chapitre quelques essais annexes complémentaires des précédents :
 - influence des ions H^+ et Cl^- contenus dans l'eau adsorbée
 - influence de l'enrobant : afin d'assurer la conservation de certains échantillons et de les isoler du milieu extérieur, quelques uns d'entre eux ont été enrobés d'huile de paraffine. Nous étudions l'influence de ce traitement sur les domaines II et III observés précédemment.

INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DE LA PURETE DE L'ECHANTILLON

Nous donnons figure 38 les spectres de deux échantillons de granulométrie différente ; les autres caractéristiques, y compris le coefficient de remplissage de la cellule sont identiques.

Nous donnons figure 39 les spectres d'un gel désionisé et celui d'un gel commercial, indicateur, n'ayant subi aucune purification ni lavage préalable. Les autres caractéristiques de ces deux échantillons sont comparables.

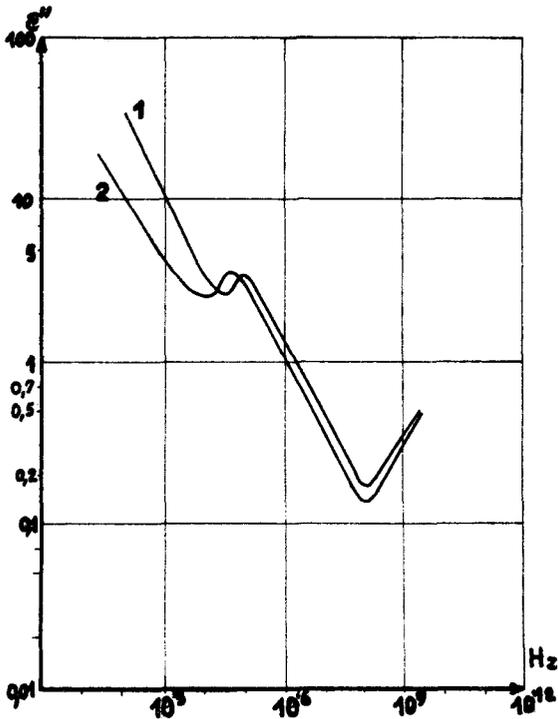


Figure 38

- (1) Gel témoin, s = 17,1 % d'eau
- (2) Gel broyé, s = 15 % d'eau.

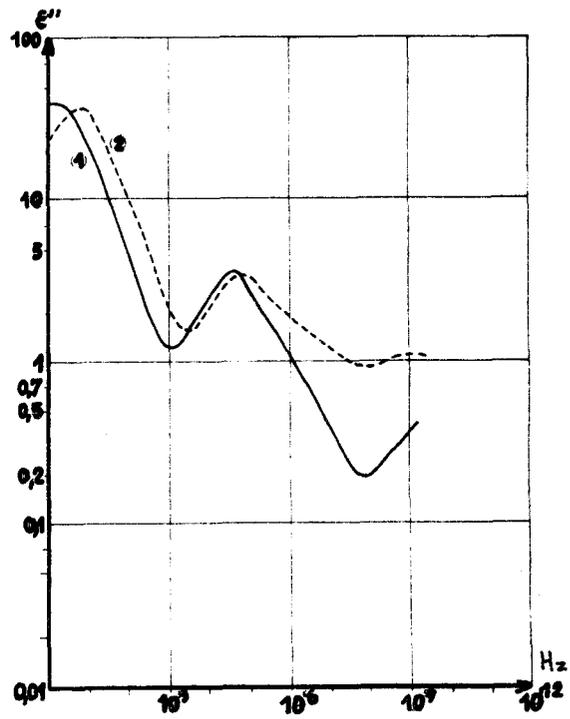


Figure 39

- (1) Gel désionisé, s = 13,1 % d'eau
- (2) Gel commercial, s = 15 % d'eau.

Cette étude montre que le broyage du gel n'apporte aucune modification à la réponse hertzienne ; par contre la présence d'impuretés entraîne une forte augmentation de la distribution du domaine II et de la polarisation aux fréquences élevées.; l'influence des ions parasites est très importante au delà de 50 kHz.

I. INFLUENCE DES HYDROXYLES SUPERFICIELS ET DU DIAMETRE MOYEN DES PORES

Spectres hertziens des échantillons hydratés : gel témoin et sphérosils "XOA 400" et "XOA 200"

II.1.- Spectres et résultats

Ces gels ont respectivement des alvéoles de diamètre moyen 20 Å°, 75 Å°, 180 Å°. Les densités superficielles sont comparables, par suite leur nombre dépend des surfaces spécifiques (tableau page 27). Les spectres obtenus pour différentes teneurs, précisées dans les légendes et dans le tableau suivant, ainsi que celui observé avec le Gel St Gobain de référence sont représentés sur la figure 40.

Echantillons	Gel St Gobain	Sphérosil XOA 400		Sphérosil XOA 200	
	Nombre de centres superficiels Si-OH en m.eq.g ⁻¹	3,6 à 4,4	1,9 à 2,2		1 à 1,1
Teneur en eau : s = $\frac{\text{poids d'eau}}{\text{poids de gel desséché}}$	5,8 %	2,7 %	5,65 %	2 %	5,55 %
r = $\frac{\text{nbre de molécules adsorbées}}{\text{nbre de centres Si-OH superficiels (valeur approchée de r)}}$	1	1	2	1	3
Domaine II à 25°C $\left\{ \begin{array}{l} \epsilon''_M \\ f_C \\ \Delta E \text{ en e.V} \end{array} \right.$	2,0 ± 0,1 3 kHz 0,56±0,04	inférieure à 1 Hz	3,75±0,15 5 < f _C < 7kHz 0,40±0,05	3,85 ± 0,15 200 < f _C < 300Hz non précisée	3,40 ± 0,30 300 < f _C < 400kHz 0,35 ± 0,02
Domaine III à 25°C $\left\{ \begin{array}{l} \epsilon''_M \\ f_C \text{ correspondant à } \epsilon''_M \\ \Delta E' \text{ en e.V.} \end{array} \right.$	0,40 3 < f < 4GHz 0,38±0,02	0,15 ± 0,01 4 < f < 5GHz 0,33 ± 0,03	0,25±0,02 1,5 < f < 4,5 GHz 0,31±0,04	0,06 ± 0,01 5 < f < 10 GHz 0,28 ± 0,06	0,16 ± 0,01 5 < f < 10 GHz 0,31 ± 0,04
ε' à 25°C à 10 GHz	2,55	1,85	2,5	1,60 environ	2,1

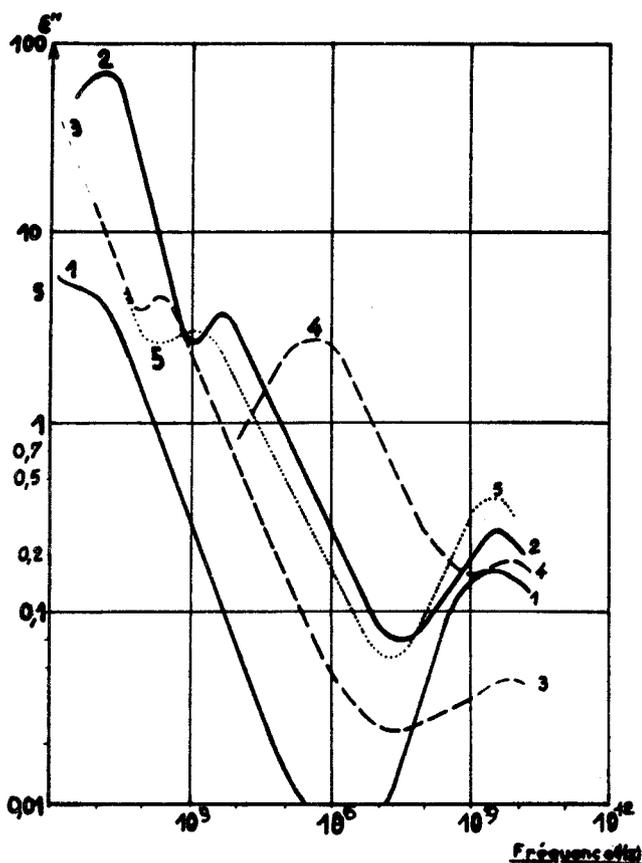


Figure 40. : spectres à 25°C

- (1) sphérosil XOA 400, s = 2,7 %
- (2) " " , s = 6,65 %
- (3) " XOA 200, s = 2 %
- (4) " " , s = 5,55 %
- (5) Gel St Gobain, s = 5,8 %



11.2.- Remarques concernant ces spectres et résultats

- Conductivité en continu : pour $r \geq 2$ les échantillons étudiés présentent une conductivité en continu. Celle-ci est d'autant plus importante que r est plus grand.

- Domaine II :

Amplitude : elle est plus importante avec les sphérosils qu'avec le gel St Gobai

Fréquence critique : pour une molécule adsorbée par centre Si-OH superficiel, elle dépend de l'échantillon. Pour une même quantité d'eau adsorbée par gramme de gel, elle est d'autant plus élevée que r est plus grand.

Energie d'activation : elle décroît lorsque r augmente.

Ces variations de fréquence critique et d'énergie d'activation confirment celles présentées précédemment (chapitre IV, page 61).

- Domaine III :

Amplitude : pour une même quantité d'eau adsorbée par g, ϵ''_M est proportionnel à la densité des hydroxyles superficiels exprimée en m.eq.g⁻¹ (figure 41).

Energie d'activation : pour une même phase adsorbée, l'énergie d'activation est indépendante de r ou de s . (chapitre IV, page 62) ; on peut donc penser d'après les résultats précédents que celle-ci est d'autant plus importante que le diamètre moyen des pores est plus petit.

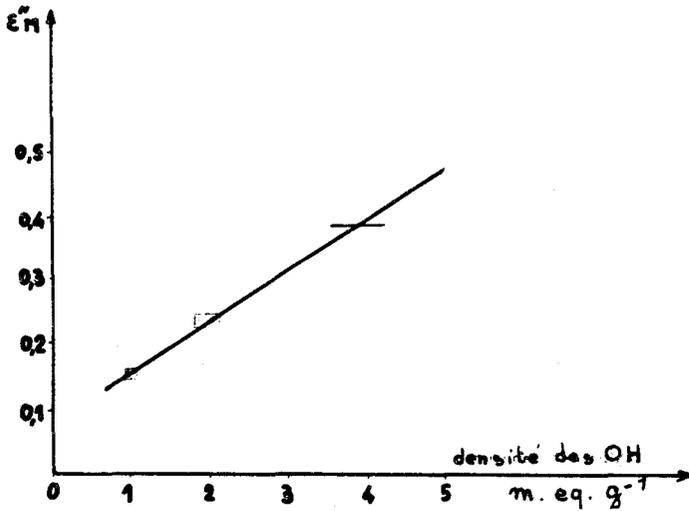


Figure 41

Amplitude à 25°C du domaine III observé avec les 3 échantillons de gel de silice ayant adsorbé le même poids d'eau par g de gel.

III. INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE DU GEL

III.1. Influence de l'élimination partielle des groupements OH superficiels par traitement thermique préalable

Plusieurs échantillons de gels de silice sont préparés dans les conditions suivantes :

- A et B desséchés à 400°C ont adsorbé 3,5 et 5,3 % en poids d'eau et servent de

référence.

- C et D ont été desséchés respectivement à 625° C et 825° C. Ces traitements ont éliminé environ 50 % et 80 % des hydroxyles superficiels. Ils ont adsorbé ensuite, le premier 4,75 %, le second 5,4 % de leurs poids d'eau.

Ces échantillons, pour éviter les altérations ultérieures, sont enrobés d'huile de paraffine qui ne présente aucune perte appréciable dans la bande de fréquences considérée.

Les spectres $\log \epsilon'' = \Psi (\log f)$ et $\epsilon' = \Psi (\log f)$ sont donnés figures 42 et 43. Afin de faciliter la comparaison de ces spectres, nous avons aussi mentionné celui d'un autre corps poreux : un charbon étudié à 25° C (échantillon E ; teneur en eau comprise entre 3 % et 4 %).

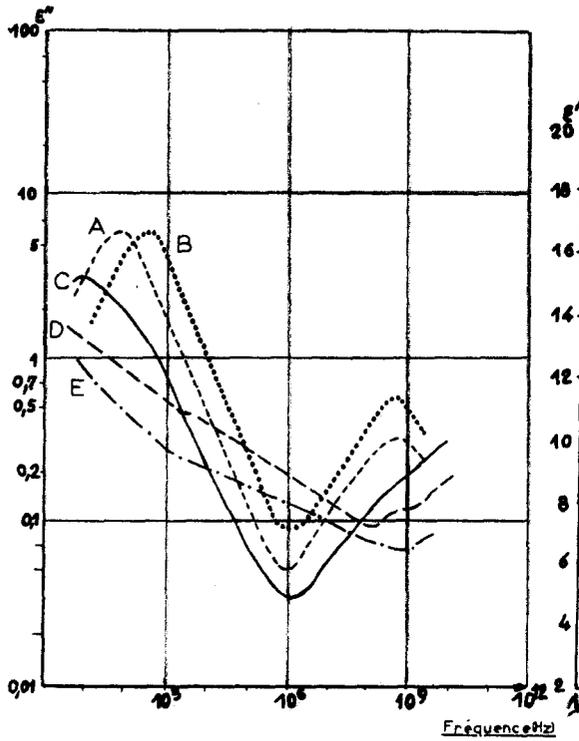


Figure 42

Après l'adsorption, tous ces échantillons ont été enrobés d'huile de paraffine. Température d'étude 25°C.

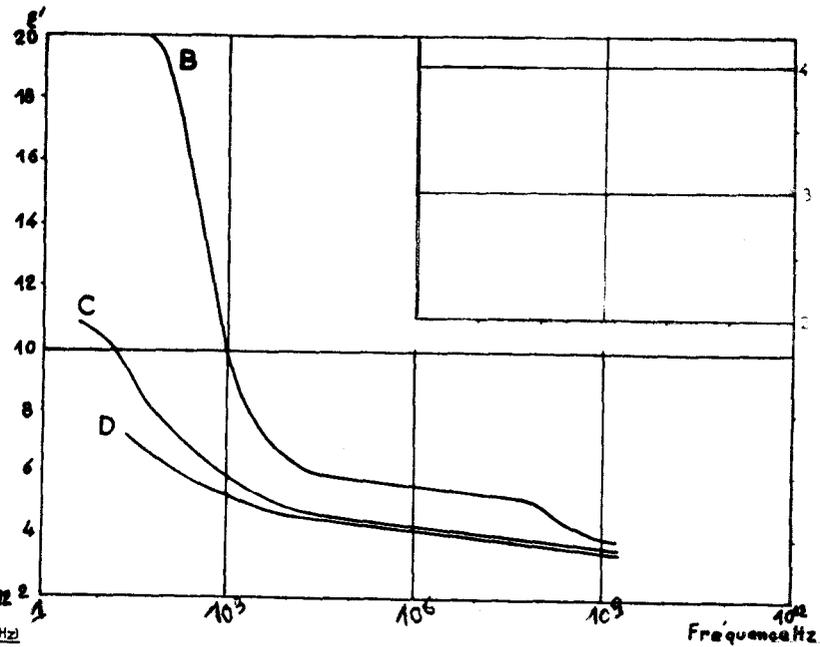


Figure 43

Spectres $\epsilon' = \Psi (\log f)$ à 25°C. Echantillons B, C et D.

III.2. Remplacement d'une partie des centres Si-OH par des centres Si-Cl

De nombreux essais ont été effectués, nous mentionnons les résultats obtenus à partir des échantillons F et G préparés dans les conditions suivantes :

- F desséché à 200° C a adsorbé 8,6 % d'eau et sert de référence
- G desséché à 200° C est attaqué pendant 8 heures par HCl anhydre à cette température, déionisé par lavage, desséché à nouveau à 200° C. Il a adsorbé ensuite 8,2 % d'eau (annexe E.11). Les dosages exécutés montrent qu'environ 50 % des centres Si-OH ont été remplacés par des centres Si-Cl. L'élimination partielle des hydroxyles superficiels a été confirmée par la spectroscopie infra-rouge⁽⁵⁴⁾. Il

faut admettre que le lavage du gel traité par l'acide chlorhydrique n'a pas rétabli complètement l'ancienne surface⁽⁴³⁾ ; le support poreux obtenu est différent de celui de l'échantillon témoin, ce que confirme le spectre hertzien obtenu (fig. 44).

Comme précédemment les deux échantillons F et G ont été enrobés d'huile de paraffine.

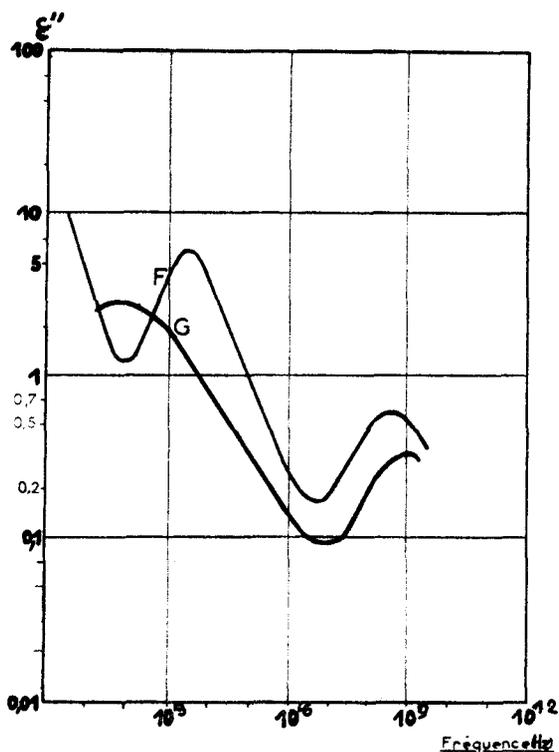


Figure 44

Température d'étude + 25° C

II.3. Remplacement des centres Si-OH par des centres Si-ONa

Le dosage de sodium exécuté après lavage de l'échantillon (annexe E.1.) laisse supposer qu'environ 90 % des centres Si-OH ont été remplacés par des sites Si-ONa. Néanmoins le spectre infra-rouge de ce corps poreux montre que la raie de 3660 cm⁻¹ attribuée aux hydroxyles en interaction, bien que fortement atténuée, reste visible⁽⁵⁴⁾.

Après dessiccation à 400° C cet échantillon a adsorbé 5,5 % d'eau.

Nous mentionnons sur la figure 45 les spectres correspondants à ce gel hydraté (H), ainsi que celui de l'échantillon témoin (I) (gel de silice non traité ayant adsorbé 5,8 % d'eau).

III.4. Remarques concernant les échantillons C*, D, F, G, H comparés aux gels témoins correspondants.

Les traitements thermiques et chimiques ont modifié la polarisation électrique.

III.4.1. Echantillons C (desséché à 625° C) et G (attaqué à chaud par HCl)

Domaine II : On observe une diminution d'amplitude, de fréquence critique et une augmentation de la distribution (fig. 42 et 44 et tableau ci-dessous). La diminution d'amplitude semble liée à celle du nombre des hydroxyles superficiels. Rappelons que celle-ci est indépendante de la teneur en produit adsorbé (chap. IV, page 61). L'échantillon C apparaît différent des gels témoins A et B. Comme il est difficile d'admettre à la température de dessiccation de 625° C, sous la pression atmosphérique normale, un début de frittage du gel, on peut conclure que l'état de surface de C est différent de celui des échantillons témoins. La réhydratation ne rétablit pas l'ancienne surface, ne reconstitue pas les centres Si-OH à partir des doubles ponts silanols formés précédemment.

De même le lavage prolongé du gel G ne rétablit pas complètement l'ancienne surface.

Une étude similaire a été réalisée par Rouquié-Robert ⁽⁵⁵⁾ qui a étudié le comportement du système "gel de silice-NH₃". Pour une même teneur s, l'auteur observe aussi une diminution d'amplitude et de fréquence critique du domaine référencié II, lorsqu'on augmente notablement la température de dessiccation de l'échantillon.

Domaine II Variations observées	Echantillon C	Echantillon G
$\frac{\epsilon''_M \text{ échantillon traité}}{\epsilon''_M \text{ échantillon témoin}}$	0,54	0,58
$\frac{f_c \text{ échantillon traité}}{f_c \text{ échantillon témoin}}$	$\frac{15}{100}$	$\frac{4}{320}$

* Il est difficile de comparer les teneurs en eau des échantillons (A) et (C) desséchés respectivement à 400° C et à 625° C. La teneur en eau d'hydratation contenue dans C est certainement inférieure à 4,75% et supérieure à 3,1 %. Cette dernière valeur est déterminée en admettant que l'eau adsorbée reconstitue entièrement l'ancienne surface.

Domaine III : Il s'est déplacé vers les hautes fréquences et on observe pour l'échantillon G une diminution d'amplitude (0,3 au lieu de 0,6).

III.4.2. Echantillon D (desséché à 825° C)

Les spectres ϵ' et ϵ'' étudiés en fonction de la fréquence sont très différents de ceux observés avec les gels de référence. Le diagramme $\log \epsilon'' = \varphi (\log f)$ (figure 42) est comparable à celui d'une argile ou d'un corps poreux hydraté. A titre indicatif nous mentionnons (figure 42) le spectre E relatif à un charbon étudié à 25° C. Pour une même fréquence, les valeurs de ϵ' sont plus faibles que celles observées avec les échantillons de référence (figure 43). La polarisation électrique provoquée par les mécanismes II et III a presque entièrement disparu entre 1 Hz et 20 GHz.

Le traitement thermique à 825° C a entraîné un début de frittage du gel, d'où une augmentation du diamètre moyen des alvéoles et une diminution du nombre des centres Si-OH superficiels. Les sphérosils hydratés "XOA 200" et "XOA 400" montrent que l'augmentation de 20 Å et 180 Å du diamètre moyen des pores ne peut entraîner la "disparition" des mécanismes II et III (chapitre V, page 68). Cette "disparition" apparaît liée à l'élimination des hydroxyles superficiels.

III.4.3. Echantillon H (substitution des centres Si-OH par des centres Si-ONa)

Malgré un long lavage préalable, cet échantillon présente des pertes en continu. Le domaine I est important à 25° C et il masque presque entièrement le domaine II (figure 45).

On observe sur la figure 45 et sur le tableau ci-après :

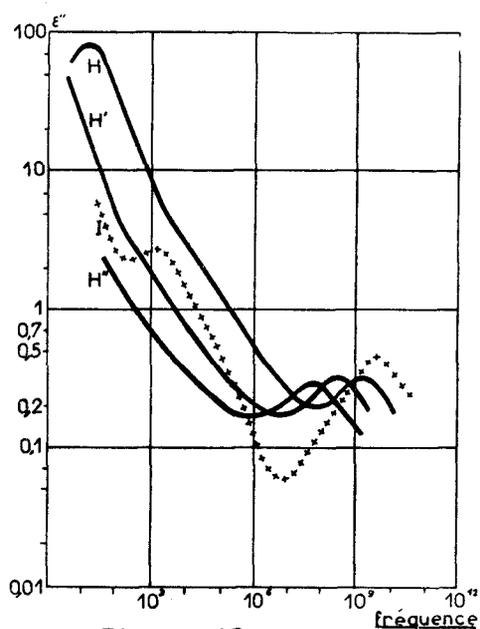


Figure 45

- une diminution d'amplitude des domaines II et III. Cette variation est conforme à celle observée avec les essais antérieurs,
- une diminution des énergies d'activation correspondantes,
- une augmentation de la fréquence critique du domaine II
- une faible diminution de la fréquence critique du domaine III.

Ces deux dernières variations sont opposées à celles observées précédemment.

échantillon témoin I : gel "St Gobain" ayant adsorbé 5,8 % d'eau. Etudié à 25° C

échantillon H : Gel Si-ONa ayant adsorbé 5,5 % d'eau, étudié à 25° C, spectre H

" à - 25° C spectre H'

" à - 50° C spectre H''

Echantillons	Gel témoin Teneur en eau 5,8 %	Echantillon H Teneur en eau 5,5 %
Domaine II à 25° C { Amplitude Fréquence critique Energie d'activation (e.V. par dipole)	2,0 ± 0,1 3 kHz 0,56 ± 0,04	1,0 ± 0,3 10 < f _c < 20 kHz 0,25 ± 0,05
Domaine III à 25° C { Amplitude Fréquence correspondant au maximum de pertes Energie d'activation du domaine considéré comme unique	0,40 3 < f < 4 GHz 0,38 ± 0,02	0,25 2 GHz 0,23 ± 0,02
ε' à 10 GHz environ et 25° C	2,55	2,40

III.4.4. Conclusions concernant les essais de ce paragraphe

III.4.4.1. L'élimination préalable des hydroxyles superficiels de la surface d'un gel de silice entraîne la disparition dans la bande de fréquences, des domaines d'absorption anormale d'énergie que nous avons appelé II et III.

Ils ne peuvent être attribués uniquement à la nature polaire de l'adsorbé ni à la porosité de l'adsorbant. Ces domaines dépendent comme nous l'avons signalé dans le chapitre III page 53 des possibilités de liaison hydrogène entre l'adsorbé et l'adsorbant.

III.4.4.2. Lorsque cette élimination est partielle on observe pour un gel de silice hydraté :

- une diminution d'amplitude des deux domaines ; d'après les résultats obtenus, on peut admettre que ces amplitudes sont sensiblement proportionnelles au nombre de centres superficiels Si-OH.

- une diminution de la fréquence critique du domaine II. Cette fréquence dépend aussi, pour une même masse d'eau adsorbée par gramme de gel, du nombre de centres superficiels Si-OH.

- une augmentation de la fréquence correspondant au maximum de pertes du domaine III. Cette évolution en fréquence est logique. En effet, lorsqu'on augmente notablement le nombre de molécules adsorbées par centre superficiel Si-OH nous avons observé un glissement vers les hautes fréquences du domaine III (chapitre IV, page 62). Or le traitement thermique du gel a éliminé une partie des hydroxyles superficiels, par suite, pour un poids d'eau adsorbée comparable, le

gel traité a fixé par centre Si-OH superficiel plus de molécules d'eau que le gel témoin. La fréquence correspondant au maximum de pertes est par suite plus élevée.

III.4.4.3. Le remplacement des centres Si-OH par des sites Si-ONa entraîne aussi une diminution de l'amplitude des domaines II et III.

Avec l'échantillon H on observe en continu et en basse fréquence l'apparition d'une conductivité importante : celle-ci dépend donc de l'état de surface du gel.

Avec l'échantillon H, bien que la substitution des centres Si-OH par des sites Si-ONa soit presque totale le domaine III est toujours observable et sa fréquence critique est à 25° C, peu différente de celle observée avec le gel de référence. On doit donc admettre que les molécules d'eau peuvent aussi se lier avec les centres Si-ONa, mais qu'elles ne peuvent le faire avec les sites Si-Cl ou dans ce cas cette liaison doit être beaucoup plus faible. Des résultats obtenus avec des zéolithes hydratées⁽⁵⁶⁾ confirment cette interprétation ; ils montrent que les caractéristiques des domaines III correspondants dépendent de la teneur en eau, de la nature, de la valence des cations Na, Ca, ... contenus dans ce corps poreux.

ESSAIS ANNEXES

1. Influence des ions H^+ et Cl^- contenus dans l'eau adsorbée

IV.1.1. Nous comparons le comportement hertzien des gels de silice (1) et (2).

Echantillon 1 : gel témoin a adsorbé 5,8 % de son poids d'eau

Echantillon 2 : gel ayant adsorbé initialement 6 % d'eau, puis à la température ambiante, 6 % d'HCl anhydre. Cette proportion permet en cas d'attaque de la surface de remplacer la moitié des centres Si-OH par des centres Si-Cl c'est-à-dire d'obtenir un échantillon comparable au gel G. Les spectres correspondants sont représentés sur les figures (46) (47).

Le comportement de l'échantillon (2) ayant adsorbé une solution d'acide chlorhydrique est différent du gel G attaqué à chaud par HCl et ayant ensuite adsorbé de l'eau. On observe en effet pour le domaine II des variations opposées d'amplitude et de fréquence critique (tableau ci-après).

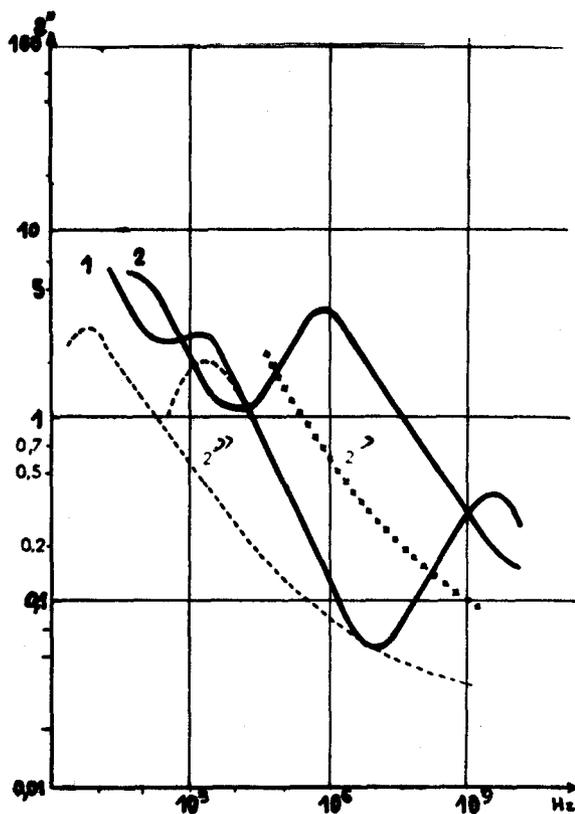


Figure 46

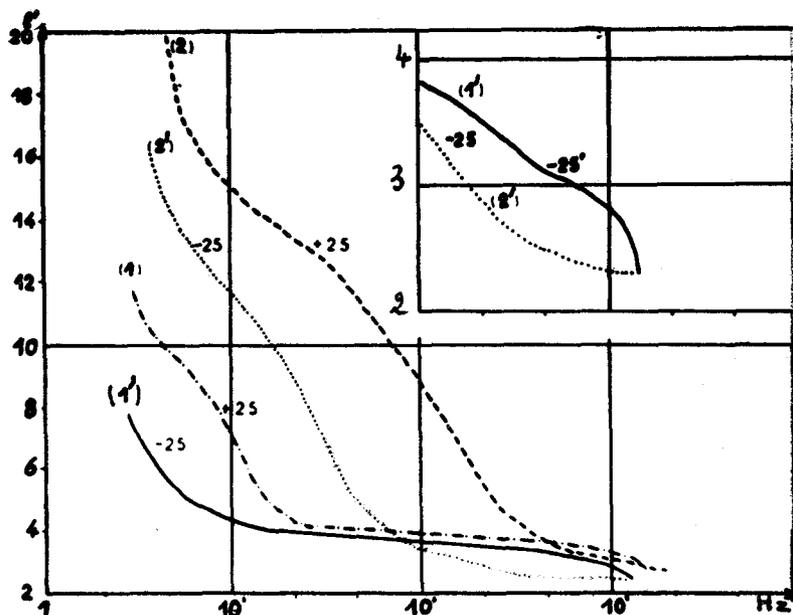


Figure 47

(1) et (1)' Echantillon témoin (1) (gel ayant adsorbé 5,8 % d'eau) étudié à + 25°C et - 25°C.

(2), (2)', (2)'' Echantillon (2) (gel ayant adsorbé initialement 6 % de son poids d'eau, puis à la température ambiante 6 % d'acide chlorhydrique anhydre) étudié à + 25°C, - 25°C, - 75°C.

Remarque

Le spectre $\epsilon'' = \varphi(\log f)$ relatif à l'échantillon G (gel attaqué à 200°C par l'acide chlorhydrique, désionisé ensuite par lavage, puis ayant adsorbé 8,2 % d'eau) étudié à + 25°C a été représenté sur la figure 44.

Comparaison des échantillons aux gels de référence		2e	G
Domaine II	$\frac{\epsilon''_M \text{ échantillon étudié}}{\epsilon''_M \text{ " de référence}}$	1,4	0,58
	$\frac{f_c \text{ échantillon étudié}}{f_c \text{ échantillon de référ.}}$	500	$\frac{4}{320}$

Les variations observées pour l'échantillon (2) ne peuvent être attribuées à une attaque de la surface, c'est-à-dire au remplacement d'une partie des centres Si-OH par des centres Si-Cl car celui-ci entraîne un effet opposé. Nous interprétons ces modifications comme dues à la présence dans la phase condensée des ions

H^+ et Cl^- .

On observe aussi une augmentation de la distribution de ce domaine. Rappelons que les impuretés contenues dans le gel de silice entraînent aussi une augmentation de la distribution de cette partie du spectre (chapitre V, §. 1).

Pour le domaine III les pertes observées avec l'échantillon (2) et les valeurs correspondantes de ϵ' sont inférieures à celles obtenues avec le gel de référence (fig. 46 et 47). Les spectres $\log \epsilon'' = \phi(\log f)$ peuvent être comparés à ceux attribués au gel "St Gobain" saturé d'ammoniac (fig. 32). On observe les mêmes effets c'est-à-dire une augmentation importante de la distribution de la partie haute fréquence du domaine II et une diminution notable d'amplitude du domaine III.

Dans le cas du gel saturé la plupart des molécules de NH_3 sont très peu liées à la surface, on peut admettre de même que la phase adsorbée eau-HCl est très peu liée avec celle-ci. Les ions OH_3^+ et Cl^- interagissent entre eux et diminuent notablement les forces de liaisons entre les molécules d'eau et les hydroxyles superficiels.

V.2. Influence de l'enrobant : l'huile de paraffine

IV.2.1. Afin d'assurer la conservation des échantillons et de les isoler du milieu extérieur ou de limiter les pertes observées en continu, certains d'entre eux, après l'adsorption, ont été enrobés d'huile de paraffine. Cette huile peut pénétrer à l'intérieur des alvéoles de diamètre suffisant et ne présente aucune perte appréciable dans la bande de fréquences utilisée. Nous étudions l'influence de ce traitement sur les spectres hertziens observés : pour cela nous comparons par exemple le comportement de deux gels de silice identiques ayant adsorbé 10 % en poids de méthanol.

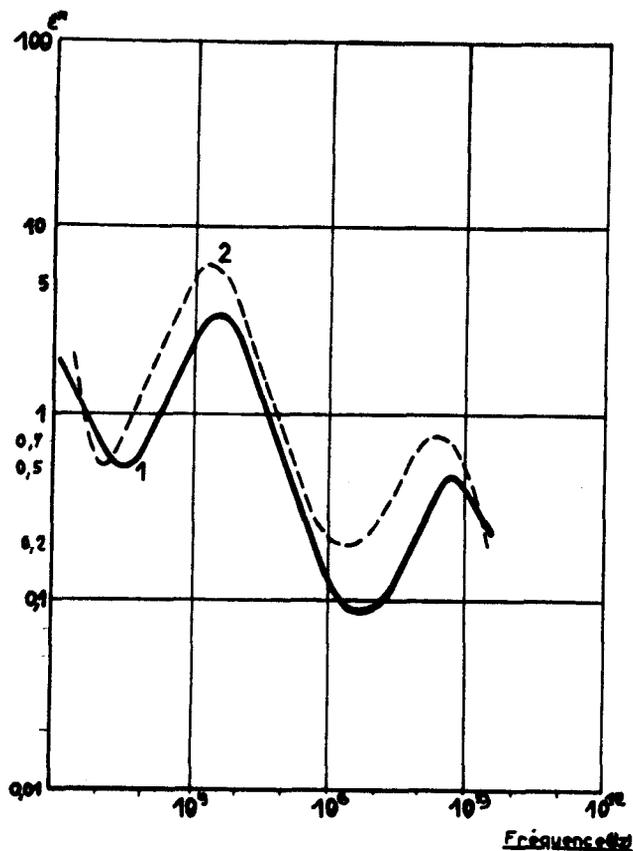


Figure 48
Température à 25° C.

- L'échantillon témoin (1) a été étudié en milieu inerte : l'azote sec.

- Le deuxième (2) a été enrobé d'huile de paraffine.

Les spectres hertziens correspondants sont représentés sur la fig. 48. Nous comparons dans le tableau ci-dessous les différents résultats expérimentaux obtenus.

Phase adsorbée : 10 % de méthanol	Echantillon témoin	Echantillon enrobé d'huile
Domaine II { <ul style="list-style-type: none"> Amplitude à 25° C Fréquence critique à 25°C Energie d'activation 	3,4 3,5 kHz 0,52 ± 0,005 e.V.	6,2 2 kHz 0,56 ± 0,005 e.V.
Domaine III { <ul style="list-style-type: none"> Amplitude à 25° C Fréquence critique à 25°C Energie d'activation 	0,48 600 MHz 0,33 ± 0,04	0,72 400 MHz 0,50 ± 0,07

Nous constatons que l'enrobant a modifié les caractéristiques des mécanismes observés avec l'échantillon témoin ; il a entraîné :

- une translation vers les basses fréquences des domaines II et III
- une augmentation importante de l'amplitude
- une augmentation de leur énergie d'activation (surtout pour le domaine III).

En enrobant les échantillons d'huile de paraffine nous avons modifié la permittivité du "support" inerte entourant les grains de gel de silice. L'étude rappelée en annexe (C) montre que ce traitement modifie les caractéristiques des domaines d'absorption anormale d'énergie observés précédemment.

En fonction de la permittivité réelle ϵ' de "l'enrobant" nous avons obtenu les expressions suivantes : (annexe C.III).

- pour un domaine de type "Maxwell-Wagner" :

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon''_M = k \frac{\epsilon'}{A + \frac{B}{\epsilon'}} \\ f_C = k' \frac{1}{C + D\epsilon'} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} A, B, C, D, k \text{ et } k' \text{ sont des constantes qui} \\ \text{dépendent des caractéristiques de la phase} \\ \text{adsorbée et du coefficient de remplissage de} \\ \text{la cellule.} \end{array}$$

k' a les dimensions d'une fréquence.

Ces relations montrent qu'en remplaçant l'air entourant les granules par de l'huile l'amplitude d'un mécanisme Maxwell-Wagner doit être multipliée par un facteur égal au moins à la permittivité de l'huile soit 2,23 à 25° C; expérimentalement on obtient 1,82 ; la fréquence critique correspondante doit diminuer. Comme au cours de l'étude aux différentes températures les fréquences critiques sont modifiées dans le même rapport, l'énergie d'activation correspondante doit rester invariable.

- pour un domaine de relaxation

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon''_M = k'' \frac{\epsilon'^2}{(E + G\epsilon')(H + M\epsilon')} \\ f_C = f \left[1 + \frac{N}{P + Q\epsilon'} \right] \end{array} \right.$$

k'', E, G, H, M, N, P, Q sont des constantes analogues aux précédentes.

L'étude des variations de la fonction $\epsilon''_M = \Psi(\epsilon')$ montre qu'une augmentation de ϵ' entraîne celle de ϵ''_M .

De même lorsqu'on augmente ε' la fréquence critique diminue et l'énergie d'activation correspondante doit rester invariable.

IV.2.3. Conclusion

La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques nous permet de penser que les variations anormales d'énergies d'activation observées sont dues à la présence de l'huile à l'intérieur des alvéoles. Les autres résultats sont conformes à ceux prévus par la théorie.

CHAPITRE VI

INTERPRETATION DES DOMAINES DE RELAXATION
OBSERVES EN HAUTE FREQUENCE (DOMAINES III ET IV)

COMPARAISON DES VALEURS ϵ'_{∞} CALCULEES ET EXPERIMENTALES POUR LES DIFFERENTS ECHANTILLONS ETUDIES

Les valeurs de ϵ'_{∞} obtenues par extrapolation du domaine III sont parfois plus importantes que prévues : avec le gel de silice ayant adsorbé 29 % d'eau $\epsilon'_{\infty} = 2,63$ à la température de -50°C ; avec le gel desséché on a obtenu $\epsilon'_{\infty} \neq 1,90$. La différence existant entre ces valeurs ne s'explique pas entièrement par les contributions des polarisations induites des molécules adsorbées. Le phénomène observé est-il général ou provient-il d'un mécanisme très particulier attribuable à l'eau et aux liquides dont les molécules peuvent s'associer par liaison hydrogène ? Pour répondre à cette question, on peut calculer, en supposant l'additivité des polarisabilités α_i , l'ordre de grandeur de la permittivité d'un système "adsorbé - adsorbant" pour une fréquence très grande ; pour les différents échantillons étudiés on comparera cette valeur à celle obtenue par extrapolation des résultats expérimentaux.

1. Calcul de ϵ'_{∞}

Appelons $(\epsilon'_{\infty})_g$ la valeur extrapolée vers les T.H.F. du diagramme de "Cole et Cole" relatif au gel desséché. On peut admettre que cette valeur correspond à la permittivité réelle du gel sec pour une fréquence très élevée et écrire en appelant $\frac{n_1 \alpha_1}{3 \epsilon_0}$ la polarisation molaire induite du gel desséché :

$$\frac{(\epsilon'_{\infty})_g - 1}{(\epsilon'_{\infty})_g + 2} = \frac{1}{3 \epsilon_0} n_1 \alpha_1$$

Connaissant la polarisation molaire induite P_i de la phase adsorbée on peut en déduire la polarisabilité α_2 de ces molécules et calculer la valeur de la permittivité réelle $(\epsilon'_{\infty})_m$ du système adsorbé-adsorbant pour une fréquence infinie, soit :

$$\frac{(\epsilon'_{\infty})_m - 1}{(\epsilon'_{\infty})_m + 2} = \frac{1}{3 \epsilon_0} (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2)$$

Cette relation permet d'obtenir :

$$\frac{(\epsilon'_{\infty})_m - 1}{(\epsilon'_{\infty})_m + 2} = \frac{(\epsilon'_{\infty})_g - 1}{(\epsilon'_{\infty})_g + 2} + \frac{1}{3 \epsilon_0} n_2 \alpha_2$$

avec :
$$\frac{N_0 \alpha_2}{3 \epsilon_0} = P_i$$

n_2 nombre de molécules adsorbées par m^3 de gel de masse volumique ρ .

$n_2 = n N_0$; n exprimé en $m.eq.g^{-1}$; N_0 nombre d'Avogadro.

P_i polarisation molaire induite de la phase adsorbée homogène exprimée en m^3 .

Cette grandeur est connue grâce aux tables de constantes diélectriques ⁽⁶⁰⁾.

2. Comparaison des valeurs ϵ'_{∞} calculées et expérimentales

Nous avons obtenu pour les différents échantillons les valeurs suivantes :

Phase adsorbée	n(en m.eq.g ⁻¹)	P_i exprimée en $\frac{cm^3}{m^3}$	$(\epsilon'_{\infty})_m$ valeur calculée	ϵ'_{∞} valeur obtenue par extrapolation des résultats expérimentaux.
CCl ₄	2,3	28,14	2,16	2,1 ± 0,1
C ₂ H ₂	1,4	10	1,96	1,98 ± 0,1
CHCl ₃	4,17	23,68	2,31	2,25 ± 0,1
C ₄ H ₈ O ₂	3,18	24,5	2,22	2,20 ± 0,05 à -25°
NH ₃	3,2	6 < P_i < 7	1,985 ± 0,005	2,05 ± 0,05 à + 25°
	5,35	"	2,145 ± 0,005	2,15 ± 0,05 à - 25°
SO ₂	3,12	10 < P_i < 11	2,03 ± 0,01	2,05 < ϵ'_{∞} < 2,08
CH ₃ OH	3,12	7,4 < P_i < 7,8	1,985 ± 0,005	2,23 ± 0,1 à 25° 2,17 ± 0,05 à 0° 2,15 ± 0,05 à - 25°
H ₂ O	3,22	4	1,97	2,40 ± 0,05 à - 50°
	9,5	"	2,04	2,60 ± 0,05 à - 50°
	16,1	"	2,16	2,63 ± 0,05 à - 50°
C ₂ H ₆ O	3,27	18 < P_i ⁽¹⁾ < 19	2,14 ± 0,01	2,30 ± 0,02 à - 75° 2,35 ± 0,05 à - 50°

(1) La polarisation molaire induite de l'acétone ne figure pas sur les tables de constantes. Néanmoins on connaît la polarisation électronique 17 cm³. On admettra une polarisation molaire induite comprise entre 18 et 19 cm³.

Pour la plupart des phases adsorbées, les valeurs ϵ'_{∞} calculées et obtenues par extrapolation des diagrammes de "Cole et Cole" relatifs aux domaines III sont très voisines et compatibles avec les marges d'erreurs. Pour les phases eau, méthanol, acétone, les différences observées montrent l'existence d'une polarisation supplémentaire que nous allons examiner.

3. Interprétation des différences importantes observées entre les valeurs calculées et expérimentales de ϵ'_{∞} relatif au domaine III pour les phases adsorbées : eau, méthanol, acétone.

Phases adsorbées, eau et méthanol : les différences importantes observées peuvent être la conséquence du comportement particulier de ces liquides purs sous l'action du champ électrique interne. Rappelons que ces liquides présentent un important domaine de relaxation en H.F. ; dans les deux cas, la valeur extrapolée de ϵ'_{∞} des diagrammes de "Cole et Cole" est voisine de 5⁽⁶¹⁾ alors que la valeur calculée à partir de la polarisation molaire induite est 1,86 pour l'eau et comprise entre 1,70 et 1,75 pour le méthanol ; pour une longueur d'onde d'environ 500 μ la permittivité réelle de l'eau pure est encore comprise entre 4 et 5,5⁽⁶²⁾.

Dans le cas de l'eau, des études effectuées récemment ont montré l'existence d'un important massif d'absorption situé en infra-rouge lointain⁽⁶³⁾ qui pourrait avoir deux causes : d'une part, il correspondrait à la vibration de dipôles autour de positions d'équilibre temporaires (absorption excédentaire)⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾ et d'autre part, il s'apparenterait à des vibrations intermoléculaires de multimères associés par liaison hydrogène⁽⁶⁶⁾.

Phase adsorbée, acétone : L'acétone en phase condensée présente une absorption excédentaire en ondes submillimétriques⁽⁶²⁾ ; pour une longueur d'onde de 500 μ ϵ' est encore voisin de 2,5 alors que la valeur calculée à partir de la polarisation molaire induite est comprise entre 1,98 et 2,03. On peut penser que ce mécanisme d'absorption se produit aussi en phase adsorbée.

En conclusion, nous pensons que les différences importantes observées entre les valeurs de ϵ'_{∞} calculées et expérimentales pour les gels ayant adsorbé soit de l'eau soit du méthanol sont dues au moins partiellement aux mêmes mécanismes que ceux existant dans les phases homogènes correspondantes.

Lorsque les valeurs ϵ'_{∞} calculées et expérimentales sont très voisines (phases adsorbées, NH_3 ...) il n'existe pas d'autres mécanismes de relaxation d'amplitude notable au-delà du domaine III même si la phase homogène condensée présente un tel domaine (cas de NH_3 par exemple).

I. INTERPRETATION DU DOMAINE III LORSQUE LA PHASE ADSORBEE POLAIRE PEUT SE LIER PAR PONT HYDROGENE AVEC LA SURFACE DU GEL

L'étude expérimentale montre que les caractéristiques essentielles de ce mécanisme dépendent de l'adsorbé et de l'adsorbant : à un moment dipolaire faible de la molécule adsorbée correspond une faible amplitude maximale et inversement (page 51) de plus ϵ''_M est proportionnel à la teneur s (page 62) et au nombre de centres Si-OH superficiels (pages 68 et 73).

Compte tenu de ces données, pour interpréter ce domaine, nous effectuons une étude critique de quelques hypothèses vraisemblables.

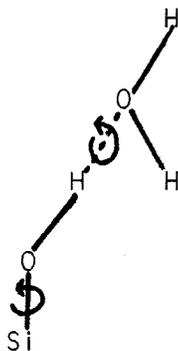
Hypothèse A.

Le mécanisme de relaxation est analogue à celui rencontré en phase liquide homogène ; il est seulement perturbé par la présence du gel. Cette hypothèse a été rejetée (cf. chapitre III, page 52)

Hypothèse B.

Le comportement physico-chimique et par suite diélectrique des molécules adsorbées contenues dans les micro-pores d'un gel de silice est différent de celui observé en phase homogène condensée : pour expliquer le mécanisme de l'adsorption on admet que les forces de liaison entre les molécules condensées liées à la surface sont supérieures à celles existant dans la phase liquide. Dans le cas extrême on peut admettre que les champs de force existant à la surface d'un gel peuvent, en déformant les orbitales électroniques entraîner l'apparition d'une "forme anormale" de la phase condensée. Le mécanisme de relaxation observé avec cette phase serait alors très différent de celui intéressant la phase polaire correspondante.

Hypothèse C.



figure

Les molécules pouvant se lier par pont hydrogène avec les hydroxyles superficiels forment avec celui-ci un "complexe" qui sous l'action du champ électrique peut pivoter autour de l'axe Si O, et se déformer : chaque molécule adsorbée pouvant s'orienter individuellement par rotation autour d'une liaison hydrogène ; compte tenu de l'encombrement stérique on ne peut observer qu'une orientation partielle.

Hypothèse D

On peut admettre, comme dans la théorie de la physisorption, qu'il y a à chaque instant "fixation" de molécules sur la surface et "libération" d'une partie de celles préalablement liées. Il existe alors à l'intérieur des alvéoles des "édifices labiles". Les molécules fixées se libèrent, s'orientent sous l'action du champ, puis se lient à nouveau sur le même site ou sur un site voisin. On observe alors la "durée de vie" du complexe "quasi cristallin" formé de molécules fixées aux groupements hydroxyles superficiels.

Hypothèse E

Les complexes "hydroxyles superficiels - molécules adsorbées" peuvent s'orienter partiellement sous l'action du champ et ils sont "labiles".

Nous examinons ces différentes hypothèses pour les gels ayant adsorbé soit de l'ammoniac, du méthanol, de l'eau ou de l'acétone ; rappelons que pour ces différents systèmes adsorbé-adsorbant les domaines III sont situés dans la même bande de fréquences et ont des caractéristiques comparables.

I.1. Examen critique de l'hypothèse B.

Le comportement des molécules adsorbées appartenant à la première couche est profondément modifié par les champs de force existant à la surface du gel, ceux-ci peuvent même entraîner l'apparition d'une "forme anormale" ^x de la phase condensée à l'intérieur des micro-pores.

En faveur de la formation de cette "forme anormale" rappelons que B.V. Deryagin ⁽⁶⁷⁾ a le premier préparé, en condensant de la vapeur d'eau dans des capillaires de quartz, quelques cm³ "d'eau anormale" ou "polymérisée".

Remarquons que l'état de surface de ces capillaires est comparable à celui d'un gel de silice. De plus, le changement de phase observé vers - 35°C avec un gel fortement hydraté est voisin de celui constaté à - 40°C avec "l'eau polymérisée".

Cette hypothèse est à rejeter car il faudrait admettre l'existence d'une "forme anormale" d'eau, de méthanol, d'acétone, d'ammoniac, relaxant à des fréquences aussi voisines. De plus comme la température d'ébullition de cette eau polymérisée est d'environ 400°C l'élimination des molécules d'eau adsorbée appartenant à la première couche se produirait à des températures bien supérieures à celles observées habituellement. Néanmoins on peut penser que ces "phases anormales" peuvent exister à l'intérieur d'un gel de silice mais en quantité trop faible pour

^x L'existence de "l'eau polymérisée" est très controversée.

que leur présence puisse être décelée par la mise en évidence d'une absorption diélectrique importante.

II.2. Examen critique de l'hypothèse C.

Sous l'action du champ électrique l'édifice "OH-molécule fixée" s'oriente. Aux différentes "gênes" s'opposant au mouvement des groupements OH considérés comme seuls s'ajoutent les interactions entre les molécules adsorbées et entre celles-ci et la surface. On peut considérer que l'énergie d'activation associée au domaine de relaxation est due à deux contributions principales : une énergie qui rend compte de la polarisation liée à l'orientation et à la déformation du complexe qui doit être inférieure ou de l'ordre de 0,1 eV, elle est indépendante du milieu ambiant ; une énergie intermoléculaire qui fait intervenir les interactions avec la surface et avec les voisins ⁽⁶¹⁾.

Pour des teneurs moyennes ou élevées les énergies d'activation obtenues sont trop importantes pour qu'on puisse attribuer le domaine III à une orientation gênée de complexes à l'intérieur d'alvéoles de diamètre moyen 20 Å ; on a obtenu 0,38 eV et 0,36 eV pour des gels ayant adsorbé respectivement 5,8 % et 17,1 % d'eau.

L'hypothèse C ne permet pas d'expliquer facilement l'évolution de la polarisation lorsque la teneur s en produit adsorbé augmente. En effet :

- pour les gels très hydratés on constate un glissement vers les hautes fréquences. Le mécanisme observé tend vers le domaine de dispersion principale de l'eau ; dans le cas de l'orientation gênée de la totalité d'un "complexe" de plus en plus encombrant on devrait constater une diminution des fréquences critiques correspondantes.

- avec la phase adsorbée "ammoniac" on observe une modification importante de la polarisation lorsque la teneur s passe de 9,1 % à 11,1 % (chap. IV, fig. 32).

Lorsque la phase adsorbée peut se lier par pont H avec la surface, l'hypothèse C n'est pas satisfaisante pour des teneurs égales ou supérieures à une molécule adsorbée par centre Si-OH superficiel.

II.3. Examen critique de l'hypothèse D.

On observe la durée de vie des "édifices labiles" formés d'hydroxyles superficiels ayant fixé une ou plusieurs molécules.

Cette hypothèse est vraisemblable pour les raisons suivantes :

- tous les domaines de dispersion principale observés avec les liquides

dont les molécules peuvent se lier entre elles par pont hydrogène traduisent la durée de vie de cette liaison. L'énergie d'activation correspondante doit être au minimum égale à l'énergie de la liaison hydrogène. Dans le cas de l'eau, du méthanol et de l'éthanol, celle-ci est de 0,18 eV, beaucoup plus importante pour les alcools supérieurs elle peut même atteindre 0,55 eV avec le cyclo-hexanol ⁽⁶¹⁾.

- la physisorption d'un gaz ou vapeur à la surface d'un solide est considérée comme le résultat de deux mécanismes antagonistes : la "condensation" des molécules sur la surface et "l'évaporation" de celles-ci après un temps moyen de fixation τ qui est appelé "durée de vie des adatoms". Comme le diamètre moyen des pores est 20 Å les molécules de la phase adsorbée ne peuvent s'y trouver à l'état gazeux*. Dans le cas présent les deux mécanismes antagonistes concernent donc des molécules à l'état condensé ; ils intéressent donc :

- la liaison par pont hydrogène entre les molécules adsorbées et la surface,
- la libération de celles-ci après un temps moyen τ .

Pour des teneurs s moyennes ou importantes l'évolution, en fonction de s , des domaines III observés avec les systèmes gel-eau et gel-NH₃ justifie cette hypothèse.

Remarque sur la durée de vie des "complexes" molécules adsorbées, hydroxyles superficiels.

Dans le cas théorique de la monocouche le nombre n de molécules se libérant de l'unité d'aire pendant l'unité de temps est proportionnel au nombre de "sites" occupés. Cette libération nécessite une énergie de "désorption" E .

En appelant N le nombre de centres Si-OH par unité de surface
 θ le taux de recouvrement
 k un coefficient de proportionnalité

on a :

$$n = k \cdot N \cdot \theta \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

Le temps moyen de fixation des molécules sur la surface est :

$$\tau = \frac{N \theta}{k N \theta e^{-\frac{E}{kT}}} = \frac{1}{k} e^{\frac{E}{kT}} = \tau_0 e^{\frac{E}{kT}}$$

Dans le cas général les couches polymoléculaires sont constamment présentes à la surface du gel. Désignons par $s_0, s_1, s_2 \dots$, les portions de l'unité d'aire recouvertes par 0, 1, 2 couches moléculaires. A tout instant des molécules ou

*On peut définir le diamètre moyen apparent des molécules à l'état gazeux dans les conditions normales, compte tenu des forces de répulsion inter-moléculaires, à partir du quotient du volume molaire 22,4 dm³, par le nombre d'Avogadro.

des grappes de molécules se libèrent pour se fixer ensuite sur $s_0, s_1 \dots$. Appelons $\tau_1, \tau_2 \dots$ les durées de vie correspondant aux aires s_1, s_2 . Puisque les forces de liaison sont différentes on doit avoir :

$$\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 \geq \tau_n$$

Lorsque le nombre de couches augmente ces temps tendent vers τ_n durée de vie observée avec la phase homogène utilisée. Le domaine III doit alors être considéré comme formé de plusieurs mécanismes élémentaires de fréquences critiques et d'énergies d'activation différentes ; il sera très distribué et décomposable théoriquement en n domaines élémentaires.

Pour une ou deux molécules d'eau ou d'ammoniac fixées en moyenne par centre Si-OH, les résultats expérimentaux, fréquence critique et énergie d'activation, sont voisins. Pour ces teneurs on peut admettre l'existence des surfaces inégales s_0, s_1, s_2, s_3 d'où des durées de vie τ_1, τ_2, τ_3 . Pour des teneurs immédiatement supérieures on observe un glissement vers les hautes fréquences du domaine III (chapitre IV, page 62). Dans ce cas les aires s_1 et s_2 diminuent au profit de s_3 . L'amplitude des domaines élémentaires traduisant les durées de vie τ_1 et τ_2 diminue alors que celle associée aux temps τ_3 augmente. Cette évolution du domaine III peut s'interpréter de la manière suivante : les molécules adsorbées des deux premières couches sont fortement liées à la surface, pour des teneurs plus importantes les forces de liaison sont beaucoup plus faibles, et $\tau_3 \ll \tau_2$ avec $\tau_3 \neq \tau_n$.

- Avec la phase adsorbée NH_3 comme τ_n est beaucoup plus petit que τ_1 et τ_2 on observe dans la bande de fréquence la diminution d'amplitude des domaines liés aux durées de vie τ_1 et τ_2 alors que ϵ' reste relativement élevé. (fig.32) Le mécanisme d'absorption lié à la durée de vie τ_n doit alors être observé à des fréquences supérieures à 20 GHz.

Exemple : - avec le gel ayant adsorbé 9,1 % d'ammoniac soit un peu moins de deux molécules par centre Si-OH, $\epsilon' \neq 2,60$ à -25°C vers 3 GHz.

- avec l'échantillon saturé (11,1 % d'ammoniac) dans les mêmes conditions, $\epsilon' \neq 2,90$.

- Avec la phase adsorbée eau, lorsque s augmente, comme τ_n est assez voisin de τ_1 et τ_2 le "mécanisme global" glisse vers les hautes fréquences et tend vers le domaine de dispersion principale de l'eau (fig. 34). Une augmentation importante de ϵ' est alors constatée.

Exemple :

- à 10 GHz, à 25°C, pour $s = 5,8 \%$ (1 molécule par centre Si-OH) $\epsilon' = 2,55$
- à 10 GHz, à 25°C, pour $s = 17,1 \%$ (3 " " " ") $\epsilon' = 4,1$

L'hypothèse D permet d'interpréter correctement le fait expérimental suivant : l'amplitude du domaine III est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées (chapitre IV, fig. 36) et de centres Si-OH superficiels (chap. V, fig.41).

Pour une même masse d'eau adsorbée par gramme de gel l'amplitude du domaine III est proportionnelle au nombre de centres Si-OH superficiels, ceci implique l'existence de complexes formés de molécules adsorbées et de ces hydroxyles. Ces complexes peuvent soit s'orienter ou se déformer sous l'action du champ électrique soit se détruire puis se reconstituer.

Dans le cadre de l'hypothèse durée de vie des complexes, le nombre de molécules libérées et par suite susceptibles de s'orienter dépend non seulement du nombre de molécules fixées mais aussi du nombre de complexes. L'hypothèse "durée de vie des complexes" permet de comprendre l'importante distribution observée avec le domaine III. Ce domaine sera d'autant plus distribué que les temps τ_1 , τ_2 et τ_n seront différents.

Avec la phase adsorbée NH_3 , le domaine d'absorption de la phase condensée se trouve à des fréquences bien supérieures à 20 GHz, et seuls interviennent les temps τ_1 et τ_2 qui peuvent être considérés comme très différents. En effet τ_1 intéresse la durée de vie moyenne d'une molécule d'ammoniac liée à un hydroxyle superficiel, alors que τ_2 est la durée de vie entre deux molécules d'ammoniac. Ceci est confirmé par l'expérience : à toute fréquence, le domaine III relatif au système "gel - NH_3 " est beaucoup plus distribué que celui obtenu avec les phases adsorbées eau et méthanol (comparaison des figures 24, 27 et 28). Pour une teneur équivalente à une monocouche, l'aire s_1 est statistiquement plus grande que les aires s_0 et s_2 . Le nombre de molécules de durée de vie τ_1 sera plus élevé que celui de durée de vie τ_2 . Le domaine III résultant sera dissymétrique, plus distribué dans la partie haute fréquence du spectre que dans la partie basse fréquence (fig.24). (τ_1 et τ_2 seraient respectivement à - 50°C de l'ordre de $4 \cdot 10^{-9}$ s et $2,5 \cdot 10^{-10}$ s).

L'hypothèse D apparaît ainsi vraisemblablement pour des teneurs égales ou supérieures à la monocouche. Elle permet d'expliquer les caractéristiques essentielles du domaine III et son évolution en fonction de la teneur en produit adsorbé.

II.4. Examen critique de l'hypothèse E.

Sous l'action du champ électrique les complexes "hydroxyles - molécules fixées" s'orientent ; par ailleurs, leurs molécules peuvent se libérer, s'orienter dans la direction du champ puis se fixer à nouveau sur le même site ou sur un site voisin. Rappelons que cette interprétation admet l'existence des hypothèses précédentes C et D.

Comme précédemment appelons τ la durée de vie moyenne des molécules liées à la surface ; soit τ' le temps de relaxation lié à l'orientation du complexe. Les domaines observés dépendent des valeurs respectives de τ et de τ' .

Si $\tau < \tau'$ le complexe est détruit avant de s'orienter ; on ne peut observer que le domaine lié à la durée de vie.

Si $\tau > \tau'$ à fréquence croissante on observe la durée de vie des complexes puis leur orientation.

Si $\tau \neq \tau'$ on ne peut observer qu'un seul domaine d'absorption.

Comparaison des temps τ et τ'

Il est difficile de donner des valeurs aux temps τ et τ' qui dépendent de la phase adsorbée, de la teneur s et de la température de mesure, par contre on peut les comparer.

Lorsque s augmente :

- la durée de vie τ diminue et tend vers τ_n
- le temps de relaxation τ' lié à l'orientation du complexe augmente avec le nombre de molécules associées, mais des orientations partielles sont possibles.

Pour des teneurs très inférieures à une monocouche quelques hydroxyles superficiels ont fixé en moyenne une molécule adsorbée ; ces complexes ainsi formés sont éloignés les uns des autres et les interactions mutuelles peuvent être considérées comme négligeables. Le temps de relaxation τ' lié à leur orientation peut alors être considéré comme constant. La durée de vie τ de ces complexes augmente avec les forces de liaison adsorbé-adsorbant. Il est légitime d'admettre qu'il existe une teneur s_1 faible telle que τ soit plus grand que τ' . Dans ce cas le domaine III peut être considéré comme la somme de deux mécanismes distincts traduisant respectivement l'orientation des complexes et leur durée de vie.

Pour des teneurs en eau très faibles on ne peut dissocier la contribution due aux hydroxyles de celle entraînée par l'eau adsorbée; pour de fai-

bles augmentations de s , on observe une évolution continue du domaine (fig.33). On peut admettre que le temps d'orientation du complexe est surtout déterminé par celui de l'hydroxyle.

Pour des teneurs supérieures à s_1 , τ devient inférieur à τ' on n'observe plus que le domaine lié à la durée de vie ; lorsque s augmente, l'énergie de liaison $E_{(s)}$ entre les molécules adsorbées et la surface tend vers E' énergie de liaison entre les molécules de la phase homogène ; dans les mêmes conditions la durée de vie τ tend vers τ_n . L'expression de τ obtenue précédemment peut alors s'écrire :

$$\tau = \tau_n e^{\frac{E_{(s)} - E'}{kT}}$$

L'ordre de grandeur de $E_s - E'$ peut être obtenu à partir de la chaleur d'adsorption "nette" c'est-à-dire la différence entre la chaleur d'adsorption à taux de recouvrement constant et la chaleur latente de liquéfaction de la phase homogène utilisée.

Exemples

Dans le cas de l'eau adsorbée par le gel St Gobain la chaleur isostérique d'adsorption est de :

14 kg.cal.mole⁻¹ pour une teneur de l'ordre de 0,5 % d'eau
 12 kg.cal.mole⁻¹ pour une teneur équivalente à la monocouche.

Elle tend vers la chaleur latente de liquéfaction, soit :

10 kg.cal.mole⁻¹ pour des teneurs très élevées.

En donnant à $E_s - E'$ les valeurs de 2 kg.cal.mole⁻¹ et de 4 kg.cal.mole⁻¹ (exprimées en électron-volt) on obtient respectivement les fréquences critiques de 800 MHz et de 35 MHz.

La valeur de 800 MHz est voisine de celle obtenue expérimentalement qui est comprise entre 3 et 4 GHz à 25°C. La valeur de 35 MHz n'est pas incompatible avec l'hypothèse émise : pour des teneurs très faibles, la durée des molécules liées à la surface peut être grande.

Avec la phase adsorbée NH₃, τ_n est très petit ; un calcul analogue au précédent montrerait de même que τ peut être grand.

CONCLUSION

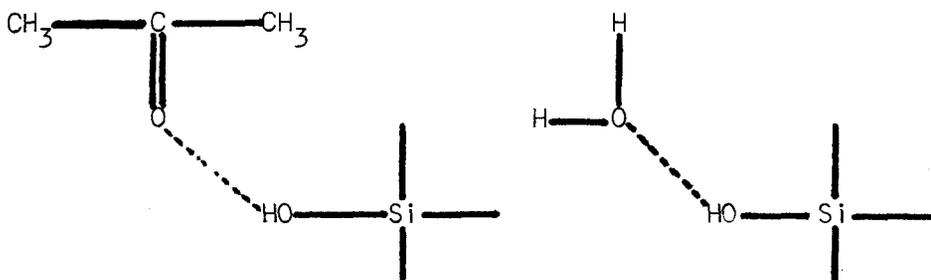
Pour des teneurs en produit adsorbé faibles, inférieures à celles correspondant à la monocouche, le domaine III observé avec les phases adsorbées polaires pouvant se lier par pont hydrogène avec la surface est la somme de deux

mécanismes : orientation et durée de vie des "complexes". Le nombre de molécules libérées par unité de temps étant petit, le domaine majoritaire traduit l'orientation des hydroxyles ayant fixé une molécule adsorbée. Pour des teneurs plus importantes le mécanisme lié à la durée de vie est majoritaire ou est seul à considérer.

I.5. Examen dans le cadre de l'hypothèse E des résultats expérimentaux non mentionnés précédemment.

11.5.1. Nous avons constaté que la fréquence critique du domaine III (chap. III page 51) est d'autant plus faible que l'encombrement stérique de la molécule est grand. On peut interpréter cette caractéristique dans le cadre de l'hypothèse retenue.

La probabilité de liaison adsorbé-adsorbant dépend partiellement de la forme et de l'encombrement de la molécule ; en effet celle-ci doit présenter par rapport à la surface une orientation convenable pour qu'une liaison soit possible. La probabilité sera donc plus faible pour une molécule d'acétone ou de méthanol que pour une molécule d'eau.



Par suite la "vitesse de condensation" dépend partiellement des mêmes paramètres ; lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, cette vitesse est égale à la "vitesse d'évaporation"^{*} ; la durée de vie^{**} τ sera donc d'autant plus grande que l'encombrement stérique de la molécule adsorbée sera plus important ; c'est ce que l'on observe expérimentalement (chap. III, page 51).

11.5.2. La distribution du domaine III augmente lorsque la température de mesure diminue. Cette observation est courante en spectroscopie hertzienne, elle est observée même dans l'étude de liquides polaires en solution dans différents solvants et en particulier dans tous les liquides visqueux.

^{*} vitesse de condensation ou d'évaporation : nombre de molécules se liant ou se libérant de l'unité d'aire pendant l'unité de temps.

^{**} La durée de vie moyenne τ peut être définie comme le quotient du nombre de molécules liées à l'unité d'aire par la vitesse d'évaporation.

11.5.3. Aucun changement de phase n'est observé entre 0°C et - 50°C, avec les échantillons ayant adsorbé 5,8 % et 17,1 % d'eau. Avec le gel contenant 29 % d'eau celui-ci se produit vers - 35°C. Malgré le changement d'état de la totalité ou d'une partie de la phase adsorbée, l'amplitude du domaine III reste sensiblement constante (fig. 37), l'énergie d'activation correspondante a doublé. (chapitre IV, page 60). Les mêmes mécanismes subsistent donc à l'intérieur des alvéoles et malgré la plus grande "rigidité" des associations moléculaires, les molécules d'eau possèdent une mobilité suffisante pour qu'une polarisation électrique soit possible.

L'augmentation de l'énergie d'activation peut s'interpréter comme résultant de la variation importante de la viscosité à l'intérieur des alvéoles.

Remarques

De nombreux auteurs ont étudié en fonction de la température le comportement de gels de silice hydratés, en ondes centimétriques ⁽⁶⁸⁾ ou kilométriques ⁽⁶⁹⁾. Ils observent aussi des domaines de type III très distribués dont l'amplitude croît avec la teneur en eau ; ils ne constatent aucune discontinuité dans les valeurs de ϵ'' lorsque la température diminue. Les énergies d'activation sont aussi importantes : MM. Kamioyski et Ripoche ⁽⁷⁰⁾ ont obtenu pour le domaine III considéré comme unique une énergie comprise entre 0,5 et 0,6 eV. M. Nénin ⁽⁴⁴⁾ a proposé pour des teneurs en eau faibles et moyennes une décomposition du domaine III en deux mécanismes élémentaires ; les énergies d'activation seraient comprises entre 0,1 et 0,2 eV pour l'un et 0,4 eV pour le second. Une telle disparité entre ces énergies permettrait une séparation aisée des deux mécanismes aux basses températures.

Seul le domaine III relatif au gel de silice St Gobain ayant adsorbé 5,8 % d'eau étudié à - 50°C peut être décomposé en deux mécanismes élémentaires de fréquences critiques voisines 2 MHz et 20 MHz environ. Comme avec le système "gel-acétone" cette décomposition n'est pas possible aux autres températures (chapitre III, page 56). Nous ne pouvons donc leur attribuer une énergie d'activation.

11.5.4. Sur le spectre hertzien du gel de silice hydraté puis enrobé d'huile de paraffine, on observe, par comparaison avec l'échantillon témoin, une diminution de fréquence critique et une augmentation de l'énergie d'activation du domaine III (chapitre V, page 77). La variation de l'énergie d'activation est la conséquence de la présence d'huile à l'intérieur des alvéoles. L'évolution de la fréquence critique peut être considérée comme la somme des deux effets : augmentation de la durée de vie des molécules fixées à la surface qui dépend de l'encombrement à l'intérieur des alvéoles, diminution apparente de la fréquence critique qui est la conséquence de la présence de l'huile entre les granules. (annexe C. page 3).

11.5.5. Le domaine III relatif au gel St Gobain ayant adsorbé de l'acétone est plus distribué que celui observé avec les phases eau et méthanol

Comme avec la phase adsorbée ammoniac (chapitre VI, page 58), on peut dire que les temps τ_1 et τ_2 traduisant les durées de vie des molécules appartenant aux portions d'aire s_1 et s_2 sont très différents : τ_1 traduit la durée de vie d'une molécule d'acétone liée par pont hydrogène avec un hydroxyle superficiel alors que τ_2 intéresse une liaison molécule-molécule (liaison sans pont hydrogène). Par contre avec les phases eau et méthanol, τ_1 et τ_2 traduisent tous deux la durée de vie de liaison par pont hydrogène des molécules appartenant aux portions d'aire s_1 et s_2 .

11.5.6. Influence de l'état de surface sur le domaine III.

Nous avons comparé le comportement diélectrique de gels de silice hydratés traités au préalable soit par la chaleur soit à chaud par le chlorure d'hydrogène aux échantillons témoins ayant adsorbé sensiblement le même poids d'eau par gramme de gel (chapitre V, pages 68 et suivantes.)

Nous avons observé un glissement vers les hautes fréquences des domaines III correspondants. Cette évolution s'inscrit dans le cadre "durée de vie des complexes". En effet les teneurs exprimées en poids d'eau adsorbée par gramme de gel ne sont pas comparables ; seul est à considérer le rapport r du nombre de molécules adsorbées au nombre de centres Si-OH superficiels ; comme celui-ci est beaucoup plus grand pour les échantillons traités que pour le gel témoin, l'évolution du domaine III est logique car, dans ce cas particulier, la durée de vie des molécules liées à la surface tend vers celle observée avec la phase homogène correspondante.

11.5.7. Spectre hertzien d'un gel de silice ayant adsorbé une solution d'acide chlorhydrique

Cette phase se comporte comme si elle était très peu liée à la surface (chapitre V, page 74). Les durées de vie sont brèves, inférieures au temps d'orientation des complexes. Le domaine lié à cette orientation ne peut plus être observable, celui traduisant la durée de vie est rejeté en plus haute fréquence.

11.5.8. Cas particulier du système "gel paradioxane"

Les interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant favorisent la formation de complexes polaires. Leur nombre réduit permet d'expliquer la faible amplitude observée pour le domaine III : $\epsilon''_M \neq 0,1$ (chapitre III, pages 51 et 52).

II. INTERPRETATION DU DOMAINE OBSERVE EN H.F. (DOMAINE IV) DANS LE CAS OU LA PHASE ADSORBEE POLAIRE DE PRESENTE PAS D'INTERACTION APPARENTE AVEC LA SURFACE DU GEL : ADSORPTION NON LOCALISEE DE MOLECULES POLAIRES

Le comportement du gel de silice ayant adsorbé du dioxyde de soufre ou du chloroforme est différent de celui observé avec les phases polaires pouvant se lier par pont hydrogène avec les hydroxyles superficiels : les fréquences critiques sont à 25°C supérieures à 20 GHz, les énergies d'activation sont de l'ordre de 0,1 eV (chapitre III, page 54).

L'adsorption de ces molécules n'est pas localisée en des points particuliers de la surface, il n'y a pas formation de complexes définis, on ne peut donc observer leur déformation ou orientation sous l'action du champ électrique. Comme dans le cas précédent, à chaque instant, des molécules condensées se libèrent puis se fixent à nouveau pendant un temps moyen τ . Deux hypothèses peuvent alors être envisagées.

- les molécules liées à la surface appartenant à la première couche ne peuvent s'orienter sous l'action du champ ; on ne peut observer alors que la polarisation liée à la durée de vie des "adatomes" ; la fréquence critique du domaine correspondant doit être inférieure à celle observée avec la phase condensée et l'énergie d'activation sera plus grande. Les résultats expérimentaux obtenus avec le dioxyde de soufre et surtout avec le chloroforme permettent d'éliminer cette hypothèse.

- les "adatomes" peuvent s'orienter partiellement sous l'action du champ ; lorsque le temps de relaxation lié à cette orientation est peu différent de celui observé avec la phase condensée on ne peut distinguer les molécules libérées, des "adatomes". On n'observe alors qu'un seul domaine de relaxation analogue à celui constaté avec la phase homogène ; il est faiblement perturbé par la présence du gel. Les résultats expérimentaux justifient cette hypothèse.

CONCLUSION

Dans le cas d'une adsorption non localisée de molécules polaires le domaine observé est dû à la "relaxation" de la phase condensée, gênée par l'environnement.

Remarque

Lorsque l'adsorption n'est pas localisée même pour des valeurs s

faibles, on peut admettre qu'il y a formation d'un film liquide en des points particuliers de la surface (alvéoles de petit diamètre). Lorsque l'adsorption est localisée ce film n'apparaît que pour des teneurs supérieures à la double couche puisque dans ce cas le comportement de la phase adsorbée tend vers celui observé avec la phase condensée.

V. INTERPRETATION DES PERTES OBSERVEES DANS LE CAS D'UNE PHASE ADSORBEE NON POLAIRE NE POUVANT SE LIER PAR PONT HYDROGENE AVEC LA SURFACE.

Avec le gel de silice ayant adsorbé soit de l'acétylène soit du tétrachlorure de carbone nous avons constaté que les pertes observées étaient identiques à celles obtenues avec le gel desséché (fig. 21). Dans la bande de fréquences considérée le comportement des hydroxyles superficiels n'est pas modifié par la présence de ces phases non polaires, de même celui des molécules adsorbées n'est pas modifié par la présence du gel. Le système adsorbé-adsorbant se comporte dans nos conditions expérimentales comme un mélange idéal.

On ne peut évidemment pas observer, ni la relaxation de la phase condensée, ni le domaine traduisant la durée de vie des molécules fixées sur la surface puis libérées puisque celles-ci ne peuvent s'orienter dans la direction du champ.

CHAPITRE VII

INTERPRETATION DU DOMAINE DE RELAXATION OBSERVE AUX MOYENNES FREQUENCES (DOMAINE II)

INTERPRETATION DU DOMAINE II

I.1. Notre laboratoire a déjà signalé plusieurs fois l'existence de ce domaine et des études lui ont été consacrées.⁽¹³⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾

Des auteurs⁽⁵³⁾ ont attribué cette polarisation à la "relaxation" de la phase adsorbée. Cette interprétation ne peut être retenue : en effet, dans le cadre de cette hypothèse on devrait constater une augmentation de l'amplitude du domaine avec la quantité de produit adsorbé. Or quelque soit $|s|$ celle-ci est sensiblement constante ; les énergies d'activation sont par ailleurs très différentes de celles observées avec les molécules polaires, isolées ou associées, considérées.

Rappelons que nous avons observé la "relaxation" des molécules polaires non liées à la surface à des fréquences beaucoup plus élevées (cas du chloroforme, du dioxyde de soufre, domaine IV). Lorsque les molécules adsorbées peuvent s'associer aux hydroxyles superficiels et former des "complexes" leur orientation ou leur durée de vie est aussi observée à des fréquences supérieures (cas de l'eau, du méthanol... domaine III). Nous avons calculé, en tenant compte des interactions entre dipôles voisins, à l'aide de l'expression d'Onsager-Frölich (chapitre I, page 6), l'ordre de grandeur du moment du relaxateur qui pourrait éventuellement être responsable de ce domaine II. Les valeurs obtenues sont grandes, elles le seraient encore plus si on pouvait tenir compte correctement des interactions importantes entre les molécules adsorbées et la surface. Dans le cas le plus favorable, c'est-à-dire pour des faibles interactions, nous avons obtenu pour le système "gel-SO₂" étudié à 25°C $\mu = 3,48$ D. ($\epsilon'_s = 13,2$, la valeur de ϵ'_∞ correspondant au domaine II est peu différente de 4). Rappelons que le moment de la molécule de SO₂ est 1,63 D. Même en admettant la formation d'un complexe "dioxyde soufre-hydroxyle superficiel" pouvant s'orienter complètement dans la direction du champ le moment aurait au maximum pour valeur :

$$1,66 \text{ D} + 1,63 \text{ D} = 3,29 \text{ D}$$

Le domaine II ne peut donc être attribué à la "relaxation" des molécules adsorbées polaires ou à l'orientation et à la durée de vie des complexes.

I.2. Les caractéristiques essentielles du domaine II que nous rappelons brièvement sont celles attribuées à un mécanisme de polarisation interfaciale :

- l'amplitude est indépendante de la température de mesure et de la teneur en produit adsorbé
- la fréquence critique augmente lorsque s croît
- l'énergie d'activation est importante, en général comprise entre 0,40 et 0,60 eV.

Cette polarisation liée aux interfaces peut traduire dans le cas présent l'existence de deux systèmes différents :

- à l'échelle macroscopique : la phase conductrice est le granule de gel de silice contenant n molécules de l'adsorbé logées dans les alvéoles, la phase isolante est l'air entourant le granule

- à l'échelle microscopique, pour des teneurs importantes la phase conductrice est l'adsorbé contenu à l'intérieur des alvéoles pour des teneurs faibles la surface de la cavité; la phase isolante est constituée du squelette entourant les alvéoles.

Afin de choisir entre ces deux systèmes nous avons comparé le comportement hertzien de l'échantillon témoin, le gel de silice "St Gobain" ayant adsorbé 17,1 % d'eau, à celui du même gel broyé contenant 15 % d'eau. Ce traitement a modifié les zones de contact entre grains, par contre il a peu perturbé le comportement des alvéoles élémentaires à l'intérieur de la phase solide. Pour une même quantité de gel contenu dans la même cellule de mesure nous constatons (fig. 38) que le broyage n'a apporté aucune modification importante au domaine II.

Par ailleurs, l'ensemble des mesures effectuées depuis de nombreuses années au laboratoire montre bien que les deux mécanismes existent ; le "domaine I" lié à la polarisation "granule - milieu ambiant" est situé pour les gels de silice aux très basses fréquences (de l'ordre du Hz) ; il est souvent perturbé par des effets non linéaires dus à l'existence de charges d'espace le long des électrodes métalliques. Comme il intéresse les zones de contact entre grains c'est-à-dire le milieu extérieur au diélectrique poreux il n'est pas utile dans le cadre de cette étude de préciser toutes ses caractéristiques. Le domaine II traduit donc une polarisation interfaciale à l'échelle alvéolaire.

I.3. Toutes les études théoriques concernant la polarisation interfaciale considèrent un diélectrique compact alors que le gel de silice utilisé se présente sous forme granulaire. Cette différence peut modifier les résultats établis à partir de ces théories. L'étude réalisée en annexe C montre que les caractéristiques, amplitude et fréquence critique du domaine correspondant, sont différentes suivant que le

diélectrique considéré est étudié sous forme divisée ou non ; par contre l'énergie d'activation reste inchangée. Ces modifications ne dépendent que du milieu inerte entourant les granules : l'air ou éventuellement dans notre travail l'huile de paraffine. En effet, on obtient entre ces grandeurs les relations :

$$(\epsilon''_M)_g = R \epsilon''_M \qquad (f_c)_g = k' f_c$$

$(\epsilon''_M)_g$, ϵ''_M ; $(f_c)_g$, f_c : amplitude et fréquence critique du domaine lorsque le diélectrique est étudié sous forme divisée ou non

k et k' : sont des constantes qui ne dépendent que de la permittivité du milieu inerte entourant les granules.

Il est donc possible d'étendre facilement à notre cas particulier les résultats théoriques obtenus à partir des différentes études concernant la polarisation interfaciale.

COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS ET DES CONCLUSIONS DE MM. BARRIOL ET WACRENIER

II.1. Rappelons brièvement les hypothèses de MM. Barriol ⁽¹²⁾ et Wacrenier ⁽¹³⁾ : ces auteurs supposent que le diélectrique est constitué de sphères homogènes de permittivité ϵ'_2 noyées dans un milieu isolant continu.

Dans notre étude expérimentale l'isolant est formé de granules de gel de silice plongées dans un milieu inerte, l'air sec, l'azote ou l'huile de paraffine. Nous avons examiné dans le paragraphe précédent l'influence sur le domaine II de la nature divisée du diélectrique. Dans le cas du gel de silice les sphères ou alvéoles élémentaires sont le plus souvent peu remplies de fluide adsorbé ; il est donc difficile d'attribuer à la phase fluide remplissant partiellement ces sphères de très petit diamètre (de l'ordre de 20 Å) une permittivité ϵ'_2 qui est une grandeur macroscopique. Néanmoins les résultats expérimentaux obtenus sont compatibles avec les conclusions de ces auteurs c'est-à-dire :

- l'amplitude du domaine II est indépendante de la valeur de la conductivité superficielle ou volumique des alvéoles élémentaires

- la fréquence critique augmente rapidement avec cette conductivité.

Afin de confirmer cette dernière propriété nous avons comparé le comportement du gel témoin contenant 5,8 % d'eau à celui du même corps poreux ayant adsorbé initialement 6 % d'eau, puis en supplément, à la température ambiante 6 % d'HCl sec (fig. 46). Nous avons observé :

- une augmentation très importante de la fréquence critique : elle est 500 fois plus grande que celle obtenue avec l'échantillon témoin. (Chapitre V, page 76). Celle-ci augmente donc bien avec la conductivité de la phase adsorbée.

- une augmentation de l'amplitude du domaine de 2 à 2,8. Celle-ci est trop importante pour que l'on puisse l'attribuer à une différence de tassement des deux échantillons dans la cellule de mesure ; comme on n'a pas dans les deux cas la même phase adsorbée, c'est-à-dire la même valeur de ϵ'_2 , la comparaison des deux amplitudes ne peut se faire qu'à partir d'une étude théorique.

Dans une étude comparative nous avons examiné l'influence des impuretés contenues dans le gel de silice et constaté que leur présence modifie peu la fréquence critique du domaine II ; par contre nous avons observé une augmentation importante de la distribution de la partie haute fréquence du spectre (fig. 39). Après les deux essais précédents on peut donc penser que la conductivité à l'intérieur des alvéoles est surtout due à des ions "rapides", à des protons dans le cas de l'essai avec HCl.

I.2. Etude de l'amplitude du domaine II

Dans le cas d'un solide compact (alvéoles microscopiques noyés dans un isolant) cette amplitude est donnée par l'expression (1,7) :

$$\epsilon''_M = \frac{9 \theta}{2(1 - \theta)} \times \frac{\epsilon'_1{}^2}{\epsilon'_2(1 - \theta) + \epsilon'_1(2 + \theta)}$$

avec ϵ'_1 permittivité réelle de l'isolant

ϵ'_2 " " de la phase fluide remplissant les alvéoles.

$$\theta = \frac{\text{Volume poreux accessible à la phase adsorbée}}{\text{Volume total du gel considéré comme compact}}$$

Comme le support utilisé est la silice on peut donner à ϵ'_1 la valeur de la permittivité réelle du quartz soit 4,5. En donnant à θ la valeur 0,7 et en tenant compte de la nature granulaire du gel on obtient :

$$\epsilon''_M = \frac{\epsilon''}{0,3 \epsilon'_2 + 12,15}$$

k'' est une constante qui dépend de ϵ'_1 , de θ et de la permittivité réelle du milieu inerte entourant les granules.

Cette expression montre que les valeurs de ϵ''_M seront d'autant plus grandes que la permittivité réelle de l'adsorbé sera faible. Ces variations sont confirmées par

l'expérience ; nous avons obtenu :

avec le paradioxanne	$\epsilon'_2 = 2,24$	$\epsilon''_M = 4,5$
avec l'ammoniac	$\epsilon'_2 = 23$	$\epsilon''_M = 3$
avec l'eau	$\epsilon'_2 \neq 80$	$\epsilon''_M = 2$

Remarque

La phase adsorbée condensée n'occupe en général qu'une partie du volume poreux disponible ; on doit alors déterminer la valeur de la permittivité apparente ϵ'_a de l'alvéole considéré comme homogène et isotrope. On peut utiliser pour cela la loi des mélanges de Looyenga ⁽⁷¹⁾ :

$$\frac{\epsilon'_a{}^{2/3} - 1}{\epsilon'_2{}^{1/3} - 1} = t$$

t : coefficient de remplissage de l'alvéole.

3. Etude de la fréquence critique

Wacrenier a obtenu pour le temps de relaxation τ associé au domaine II l'expression :

$$\tau = C \cdot \frac{\epsilon'_2 (1 - \theta) + \epsilon'_1 (2 + \theta)}{\sigma (1 - \theta)} \tag{1.9}$$

La fréquence critique correspondante dans le cas du gel de silice peut s'exprimer en fonction de l'amplitude et se mettre sous la forme :

$$f_c = C' \cdot \epsilon''_M \cdot \sigma$$

C est une constante qui dépend du corps poreux

C' est une constante qui dépend du corps poreux et de la permittivité du milieu inerte entourant les granules.

D'après cette dernière relation la fréquence critique dépend de la conductivité σ de la phase fluïde contenue à l'intérieur des alvéoles ou du moins à une conductivité apparente superficielle.

Remarque

L'élimination préalable d'une partie des hydroxyles superficiels entraîne, pour une même teneur en produit adsorbé et dans des conditions expérimentales identiques, une diminution d'amplitude et de fréquence critique du domaine II : le sens des variations de la fréquence critique en fonction de l'amplitude

est respecté.

4. Etude de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est importante ; elle dépend de la teneur s (chapitre IV, page 61) de la phase adsorbée (chapitre III, page 50). Pour des teneurs inférieures ou égales à 2 molécules adsorbées par centre Si-OH superficiel, elle est comprise pour les phases étudiées entre 0,41 et 0,60 eV. Lorsque s augmente au-delà de ces valeurs, celle-ci décroît. Lorsque la température diminue, après changement de phase de l'adsorbé, l'énergie d'activation correspondante augmente : dans le cas du système "gel de silice-eau" pour $s = 29 \%$ elle passe de 0,37 eV à 0,84 eV (chapitre IV, page 60).

5. Etude de la distribution

Le domaine II est en général symétrique et distribué sauf au voisinage de la fréquence critique les résultats expérimentaux vérifient l'expression de R.H. Cole (annexe A, page 4). La distribution sensiblement indépendante de la température de mesure peut être considérée comme continue. Le paramètre α est compris entre 0,3 et 0,5. L'étude des différents diagrammes, "Cole et Cole", $\epsilon'' = \psi(\epsilon''_0, f)$ (fig. 30) et les relations de Brot ne permettent pas d'envisager une décomposition de ce domaine en un nombre fini de mécanismes élémentaires.

D'autres études effectuées au laboratoire sur des aluminés ⁽⁷²⁾ et des zéolithes hydratées ⁽⁷³⁾ montrent l'existence d'un domaine II de caractéristiques générales comparables à celles mentionnées précédemment. Avec les zéolithes dont les structures alvéolaires sont bien définies, les résultats des mesures montrent que le domaine II est décomposable en un nombre fini de domaines élémentaires ; les caractéristiques de ces domaines dépendent du nombre et de la nature des cations présents à l'intérieur des canaux et des alvéoles. L'existence de ces mécanismes permet de comprendre l'importante distribution du domaine II observée avec un gel de silice non purifié. La mobilité des charges à l'intérieur des alvéoles dépend de la hauteur de la barrière de potentiel séparant deux positions d'équilibre voisines donc des forces de liaison charges-surface. Cette importante distribution résulte donc de l'hétérogénéité de la surface et de la présence de charges de nature différente.

I.6. Remarque concernant les théories précédentes

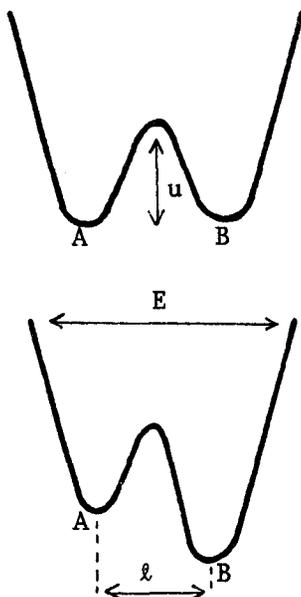
Ces théories sont applicables pour des teneurs en produit adsorbé importantes et pour des alvéoles de dimensions suffisantes. Pour ces teneurs il y a formation d'un film liquide à la surface du gel, on peut alors considérer que le diélectrique étudié est constitué de deux milieux continus différents ; le squelette isolant et la phase condensée qui présente une conductivité σ . D'après l'évolution en fonction de s du "domaine III" on peut admettre que cette théorie macroscopique est applicable pour des teneurs supérieures à celles entraînant la formation d'une double couche.

Pour des teneurs plus faibles on ne peut plus considérer la phase condensée comme constituant un milieu continu à la surface du gel, par suite l'application de cette théorie est discutable.

Néanmoins, l'étude expérimentale des variations des caractéristiques de ce domaine en fonction de la teneur s , ne laisse apparaître aucune discontinuité même pour des faibles teneurs. Pour celles-ci, compte tenu de la remarque précédente, on peut considérer que l'on est en présence d'un effet comparable à une polarisation interfaciale, d'un effet Maxwell-Wagner "à petite échelle"⁽⁷⁵⁾. Les charges électriques liées à la surface par les forces de Coulomb peuvent migrer à l'intérieur d'un alvéole d'une manière aléatoire. Même dans ce cas on peut définir une conductivité superficielle σ .

II. DEFINITION DE LA CONDUCTIVITE SUPERFICIELLE DES ALVEOLES, DANS LE CAS DES TENEURS FAIBLES

La probabilité pour une charge électrique q de passer d'une position d'équilibre A à une position voisine B séparées par une "barrière de potentiel" U est d'après la statistique de Boltzmann proportionnelle à $\exp(-\frac{U}{kT})$. Le nombre de sauts par unité de temps ν peut s'écrire :



$$\nu = \nu_{AB} = \nu_{BA} = \nu_0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

Lorsqu'un champ électrique d'intensité E est appliqué, cette barrière est modifiée, ainsi que le nombre de transitions. De A vers B elle a pour expression $U - \frac{W}{2}$;

De B vers A elle a pour expression $U + \frac{W}{2}$,

avec $W = q \cdot E$

$$\text{d'où : } \nu_{AB} = \nu e^{-\frac{W}{2kT}}$$

$$\nu_{BA} = \nu e^{-\frac{W}{2kT}}$$

Comme le nombre de charges se déplaçant dans le sens du champ est proportionnel à $v_{AB} - v_{BA}$, dans le cas d'un champ électrique faible ($W \ll 2 kT$) on peut écrire :

$$v_{AB} - v_{BA} = 2 v \operatorname{sh} \frac{W}{2 kT} \neq v \cdot \frac{W}{kT}$$

En appelant N la densité superficielle des charges q , l la distance moyenne dans la direction du champ, des deux positions d'équilibre, on obtient :

$$i = (v_{AB} - v_{BA}) \cdot l \cdot q \cdot N = \frac{q^2 \cdot l^2}{kT} E \cdot v_0 e^{-\frac{u}{kT}}$$

et par suite :

$$\sigma = \frac{q^2 \cdot l^2}{kT} v_0 e^{-\frac{u}{kT}}$$

Comme $W \ll U$ on peut considérer que $v_0 e^{-\frac{u}{kT}}$ est l'inverse de la durée de vie moyenne des charges dans les puits de potentiel d'où :

$$\sigma = \frac{q^2 \cdot l^2}{kT} \cdot \frac{1}{\tau}$$

A des durées de vie brèves correspondront les conductivités superficielles élevées.

IV. ROLE DE "L'INTERFACE" ISOLANT-PHASE ADSORBÉE

Nous avons étudié dans les chapitres III et V l'influence de l'interface. Nous avons montré (chapitre III) que la fréquence critique du domaine II est pour une même teneur s et pour une même température de mesure beaucoup plus grande lorsque la phase adsorbée peut se lier par pont hydrogène avec la surface. Dans le cas du gel "St Gobain" ayant adsorbé soit une molécule d'eau, de méthanol, d'ammoniac ou d'acétone, par centre Si-OH, les fréquences critiques sont à 25°C respectivement égales à 3 kHz, 3,5 kHz, 4 kHz et 30 kHz ; avec le dioxyde de soufre elle est de l'ordre de 100 Hz, dans le cas du tétrachlorure de carbone elle est inférieure à 1 Hz.

Nous avons étudié (chapitre V) l'influence de la densité des hydroxyles superficiels sur les caractéristiques du domaine II ; pour une même teneur en eau l'amplitude et la fréquence critique sont d'autant plus grandes que la densité de ces hydroxyles est plus élevée : leur élimination partielle par traitement préalable thermique ou chimique entraîne une diminution de ces caractéristiques (fig.42, 44,45)

Les centres Si-OH superficiels, c'est-à-dire "l'interface" isolant-

phase adsorbée joue un rôle important aux moyennes fréquences ainsi du reste qu'en haute fréquence (chapitre VI). Le nombre et la mobilité des porteurs de charge sont fortement influencés par cet interface.

7. NATURE DES CHARGES ELECTRIQUES RESPONSABLES DE LA CONDUCTIVITE

On constate avec le gel de silice ayant adsorbé 5,8 % d'eau soit environ une molécule d'eau par centre Si-OH, étudié à 75° (fig. 28), l'existence d'une conductivité en continu non négligeable. On observe aussi en très basse fréquence la présence du domaine I, perturbé par un mécanisme dont les caractéristiques varient en fonction de la tension appliquée à la cellule de mesure ;

Ces variations ne peuvent être attribuées à l'échauffement du diélectrique. Cet effet non linéaire est dû à la formation de charges d'espace au niveau des électrodes métalliques de la cellule de mesure. Il existe donc à l'intérieur de ce diélectrique hydraté, même pour des teneurs faibles des charges libres.

La nature de ces charges est toujours discutée. En présence de l'adsorbé les molécules de la surface susceptibles d'être ionisées le sont d'autant plus facilement que la permittivité réelle du liquide condensé est grande ; la hauteur des barrières retenant ces charges dans des puits de potentiel diminue ; par suite le nombre de porteurs augmente ainsi que leur mobilité. Comme la phase fluide et le gel ont pour un faible volume une surface de contact très importante ($800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), cette conductivité peut devenir importante.

Lorsque la phase adsorbée ne peut se lier par pont hydrogène avec la surface la conductivité superficielle est faible, le domaine II se trouve en basse fréquence. Lorsque l'adsorbé peut se lier par pont hydrogène avec la surface on constate dans les mêmes conditions une conductivité superficielle plus importante. On peut penser dans ce cas, que les charges sont de même nature que celles intéressant la conductivité superficielle des verres : l'humidité favorise la solvatation des ions OH^- appartenant à l'édifice cristallin et entraîne la formation d'une pellicule électrolytique plus conductrice. En présence des hydroxyles de la surface et de l'adsorbé, les ions OH^- et les protons ont comme dans le cas de l'eau, une mobilité particulièrement élevée. Le domaine II se trouve alors en plus haute fréquence.

VI. CONCLUSION

Malgré les imperfections du modèle théorique proposé, l'hypothèse d'une polarisation de type "Maxwell-Wagner" à l'échelle alvéolaire permet d'interpréter en première approximation les résultats observés :

- l'amplitude dépend en partie de la permittivité de la phase adsorbée. Elle est plus grande lorsque celle-ci est plus faible. Elle est indépendante

de la température d'étude et peu sensible aux variations de la teneur s.

- la fréquence critique augmente rapidement lorsque la conductivité superficielle alvéolaire croît.

- l'énergie d'activation est importante, en générale supérieure à 0,4 eV.

Ce domaine existe quelle que soit la phase adsorbée :

- pour les phases non polaires CCl_4 , C_2H_2 la fréquence critique est inférieure à 1 Hz

- pour les phases polaires ne pouvant se lier avec la surface, CHCl_3 , SO_2 et H_2O adsorbées par un gel desséché à 825°C , ce domaine est aussi situé en basse fréquence.

- pour les phases adsorbées pouvant se lier par pont hydrogène avec la surface, pour une même teneur en produit adsorbé, la fréquence critique est beaucoup plus grande, des variations de plusieurs décades sont observées. Les caractéristiques du domaine II dépendent de l'état de surface du gel et en particulier de la densité des hydroxyles superficiels ; leur élimination partielle entraîne une diminution d'amplitude et de fréquence critique. Cette évolution en fréquence est logique : à la limite tous les hydroxyles superficiels étant éliminé, la phase adsorbée eau, méthanol ou acétone... doit se comporter avec le nouveau solide poreux obtenu comme le chloroforme ou le dioxyde de soufre avec le gel ordinaire ; le domaine II d'amplitude plus faible serait alors rejeté en très basse fréquence.

Lorsque la phase adsorbée est susceptible de se lier par pont hydrogène avec la surface la conductivité à l'intérieur des alvéoles est beaucoup plus importante que dans le cas contraire ; cette "affinité" entre l'adsorbé et l'adsorbant favorise la solvatation des ions OH^- de la surface et la formation d'une pellicule électrolytique plus conductrice ; en présence des hydroxyles appartenant à la surface et à la phase adsorbée la mobilité de ces ions et des protons est élevée.

CONCLUSION

Nous avons tenté après d'autres chercheurs une étude diélectrique des systèmes "gels de silice - phases adsorbées". Nous avons opéré le plus souvent sur un échantillon unique dans la bande de fréquence 1 Hz - 20 GHz. Nous avons montré que cette méthode donne de nombreuses "informations" liées aux domaines de relaxation observés dans cette bande de fréquence ; ceux-ci dépendent des possibilités de liaison hydrogène entre l'adsorbé et l'adsorbant et de l'état de surface du gel. Les informations précisent les conductivités superficielles au niveau des alvéoles, les durées de vie des complexes formés des molécules liées aux hydroxyles superficiels, la relaxation de la phase adsorbée. Nous avons proposé des modèles qualitatifs pour interpréter les résultats obtenus et précisé les mécanismes mis en jeu. Les difficultés rencontrées proviennent de l'hétérogénéité du matériau utilisé ; elle entraîne une distribution importante des domaines de "relaxation" et rend difficiles les interprétations quantitatives.

Ces résultats ont pu être acquis grâce à l'utilisation de dispositifs de mesure bien adaptés ; en particulier, l'emploi d'une cellule de mesure unique a permis d'améliorer le tracé des spectres hertziens entre 1 Hz et 4 GHz, pour des températures comprises entre - 100°C et + 75°C et quelle que soit la teneur en produit adsorbé.

L'analyse de nos mesures et leur interprétation font ressortir les points suivants :

- les gels desséchés et les corps comparables -silice pulvérulente, "acide silicique" déshydraté- présentent en haute fréquence des pertes faibles dont l'importance dépend du nombre des hydroxyles superficiels ; les pertes peuvent être attribuées à l'orientation d'une partie de ces hydroxyles sous l'action du champ électrique.

- l'adsorption par un gel desséché d'une substance non polaire n'entraîne, dans la bande de fréquence utilisée, aucune perte supplémentaire. Le système gel de silice phase adsorbée se comporte, dans les conditions expérimentales, comme un mélange idéal.

- l'adsorption d'une phase polaire entraîne, par contre, des pertes supplémentaires ; on peut observer suivant les cas trois domaines de "relaxation" :

- . le domaine de type I traduit une polarisation interfaciale au niveau des grains ; il est observable à des fréquences de l'ordre de quelques Hz pour des teneurs importantes ou des températures de mesure supérieures à l'ambiante.
- . le domaine II peut être attribué à un mécanisme de polarisation interfaciale au niveau des alvéoles ; sa fréquence critique renseigne sur l'état de surface au niveau des alvéoles elle dépend de la densité des hydroxyles superficiels et des interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant.
- . Suivant que la phase adsorbée est susceptible ou non de se lier par pont hydrogène avec la surface du gel on observe un domaine de type III lié à la durée de vie "des complexes" molécules adsorbées-hydroxyles superficiels, ou de type IV traduisant la "relaxation" de la phase adsorbée "gênée" par l'environnement.

Lorsque les liaisons existent l'étude des domaines II et III nous fournit de nombreux renseignements : durée de vie des molécules liées aux hydroxyles superficiels, état de surface du gel, conductivité à l'intérieur des alvéoles... Pour des teneurs s inférieures à deux molécules fixées par centre Si-OH, elle montre que le comportement diélectrique de l'adsorbé est différent de celui observé avec la phase homogène correspondante. Pour des teneurs supérieures l'évolution du domaine III est la conséquence vraisemblable de la formation d'un film liquide à la surface du gel. Pour des valeurs de s moyennes ou élevées l'existence d'une polarisation anormale aux moyennes fréquences (domaine II) provoque des changements de pente de l'isotherme diélectrique ; ceux-ci ne peuvent donc pas toujours être interprétés comme la conséquence d'une modification de comportement de l'adsorbé.

Lorsque les liaisons par pont hydrogène ne peuvent se produire le comportement en haute fréquence de la phase adsorbée est comparable, même pour des teneurs haibles, à celui observé avec le liquide correspondant.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la connaissance dans une très large bande de fréquence de la permittivité complexe du système adsorbé-adsorbant est un auxiliaire précieux dans l'étude de la physisorption. Elle apporte de nouvelles et intéressantes informations. De fructueuses comparaisons peuvent être établies avec les résultats obtenus par d'autres méthodes physico-chimiques (spectroscopie infra-rouge...).

Nos résultats permettent d'envisager des études quantitatives sur des échantillons mieux définis. Nous pensons que ces données expérimentales et ces interprétations qualitatives sont un élément essentiel dans une étude générale des états de surface et des interactions "adsorbé-adsorbant".

ANNEXE A

REPRESENTATIONS USUELLES DES SPECTRES HERTZIENS. CALCUL DU PARAMETRE DE DISTRIBUTION. COMPARAISON DES SPECTRES THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX. CORRECTION DE L'EXPRESSION DE COLE OU DE DAVIDSON ET COLE. CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION. DECOMPOSITION D'UN DOMAINE DISTRIBUE.

CAS D'UNE DISTRIBUTION DE COLEA.1. Expression de la permittivité dans le cas d'une distribution de Cole

R.H. Cole ⁽²³⁾ a adopté une loi de distribution qui conduit à l'expression :

$$\epsilon^x = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cdot \frac{1}{1 + (j \omega \tau)^{1-\alpha}} = \epsilon' - j \epsilon''$$

α paramètre de distribution compris entre 0 et 1.

Pour que cette expression ait un sens, pour qu'elle soit définie sans ambiguïté il faut attribuer à l'argument du complexe j uniquement la valeur $+\frac{\pi}{2}$ et non pas $+\frac{\pi}{2} + 2k\pi$.

Dans ces conditions, en posant $\beta = \alpha \frac{\pi}{2}$, on obtient les expressions suivantes pour ϵ' et ϵ'' .

$$A.1. \left\{ \begin{array}{l} \epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \frac{1 + \sin \beta (\omega \tau)^{1-\alpha}}{1 + 2 \sin \beta (\omega \tau)^{1-\alpha} + (\omega \tau)^{2(1-\alpha)}} \\ \epsilon'' = (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\cos \beta (\omega \tau)^{1-\alpha}}{1 + 2 \sin \beta (\omega \tau)^{1-\alpha} + (\omega \tau)^{2(1-\alpha)}} \end{array} \right.$$

Pour les domaines non distribués on obtiendra les expressions correspondantes de ϵ' et ϵ'' en annulant α .

Comme on utilise pour la fréquence f des échelles logarithmiques il est logique de prendre comme variable $\log f$.

Appelons fréquence critique f_c la fréquence telle que

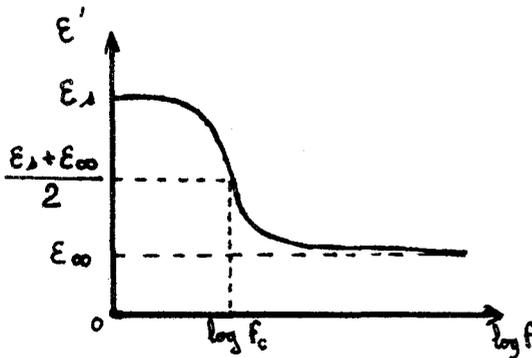
$$2 \pi f_c \tau = 1$$

En posant $f = f_c e^x$ on obtient :

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \cdot \frac{1 + \sin \beta e^{x(1-\alpha)}}{1 + 2 \sin \beta e^{x(1-\alpha)} + e^{2x(1-\alpha)}}$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \cdot \frac{\cos \beta e^{x(1-\alpha)}}{1 + 2 \sin \beta e^{x(1-\alpha)} + e^{2x(1-\alpha)}}$$

I.2. Etude des variations de la fonction $\epsilon' = \Psi(\log f)$ (fig.A.1.)



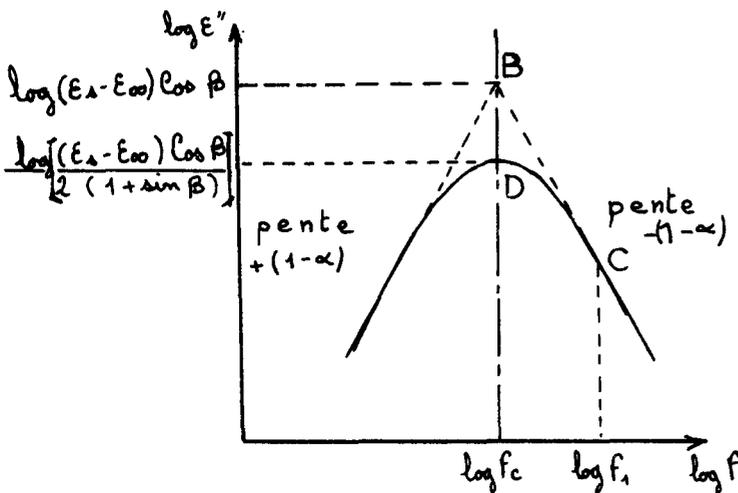
Le graphe présente un point d'inflexion pour $f = f_c$

Par contre lorsqu'on utilise en abscisse une échelle linéaire en fréquences ce point d'inflexion est obtenu pour $f = \frac{\sqrt{3}}{3} f_c$

Figure A.1.

I.3. Etude des variations de la fonction $\log \epsilon'' = \Psi(\log f)$ (fig. A.2.)

Comme ϵ'' peut prendre des valeurs très différentes suivant les échantillons et les fréquences utilisées (de 0,01 à 100 par exemple) il est logique d'utiliser la représentation $\log \epsilon''$.



- pour $f \gg f_c$ $\log \epsilon''$ admet comme asymptote la droite

$$\log (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \cos \beta - x (1 - \alpha)$$

- pour $f \ll f_c$ l'asymptote est :

$$\log (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \cos \beta + x (1 - \alpha)$$

- pour $f = f_c$

$$\log \epsilon'' = \log \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{2} \cdot \frac{\cos \beta}{1 + \sin \beta}$$

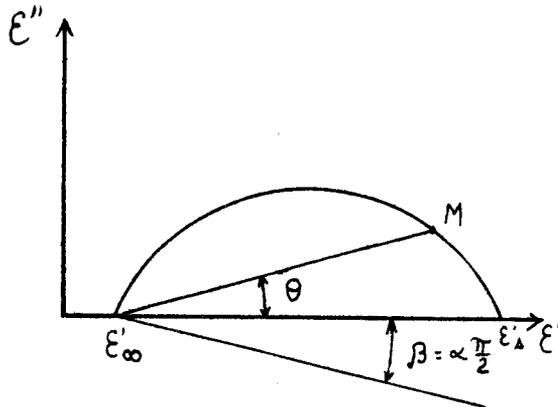
Figure A.2.

5.4. Représentation dans le plan complexe.

Etude du diagramme "Cole et Cole" $\epsilon'' = f(\epsilon')$

En éliminant $\omega \tau$ entre ϵ' et ϵ'' (A.1.) on obtient l'équation du cercle :

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + \left(\epsilon'' + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \operatorname{tg} \beta\right)^2 = \left(\frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{\cos^2 \beta}$$



Au point M on a :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\cos \beta \left(\frac{f}{f_c}\right)^{1-\alpha}}{1 + \sin \beta \left(\frac{f}{f_c}\right)^{1-\alpha}}$$

Cette relation permet, connaissant la fréquence correspondant au point M, ainsi que β et par suite α , de calculer la fréquence critique.

Figure A.3.

5.5. Diagramme $\epsilon' = \varphi(\epsilon'' f)$

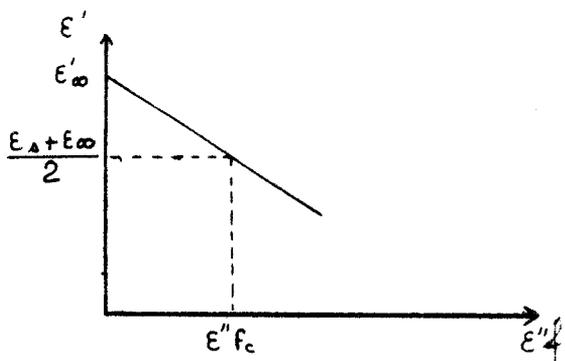


Figure A.4.

Pour un domaine peu distribué, le diagramme $\epsilon' = \varphi(\epsilon'' f)$ est une droite de pente $-\frac{1}{f_c}$ (fig. A.4.)

5.6. Calcul du paramètre de distribution α .

Comparaison des différentes méthodes. Coefficient de correction

Le paramètre de distribution α peut être déterminé de trois façons différentes :

a) à partir du diagramme de "Cole et Cole" (fig. A.3.)

b) à partir de la pente de l'une des asymptotes du graphe

$$\log \epsilon'' = \varphi (\log f) \quad (\text{fig. A.2.})$$

$$|1 - \alpha| = \frac{\log B - \log C}{\log f_1 - \log f_c}$$

c) on peut aussi déterminer α à partir des valeurs de ϵ'' correspondant aux points B et D (fig. A.2.)

$$\frac{\epsilon''_B}{\epsilon''_D} = 2 \left(1 + \sin \alpha \frac{\pi}{2} \right)$$

d) comparaison des différentes méthodes de calcul de α . Coefficient de correction.

On obtient sensiblement la même valeur de α en utilisant la méthode (a) ou (b). Par contre, nous avons constaté avec le domaine II dont la distribution est de type Cole, que le calcul de α par la méthode (c) est parfois impossible : nous avons trouvé avec le sphérosil XOA 200 ayant adsorbé 5,55 % d'eau $\frac{\epsilon''_B}{\epsilon''_D} \neq 1,5$ alors que ce rapport ne peut être que supérieur ou égal à 2 puisque :

$$0 \leq \alpha < 1$$

Lorsque ce calcul est possible, les valeurs obtenues sont trop faibles, incompatibles avec la pente du domaine. Il faut donc admettre que la valeur expérimentale ϵ''_M est plus grande que la valeur théorique :

$$\epsilon''_M = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \frac{\cos \beta}{1 + \sin \beta}$$

Les spectres expérimentaux et théoriques diffèrent donc par leur sommet (fig. A.5.)

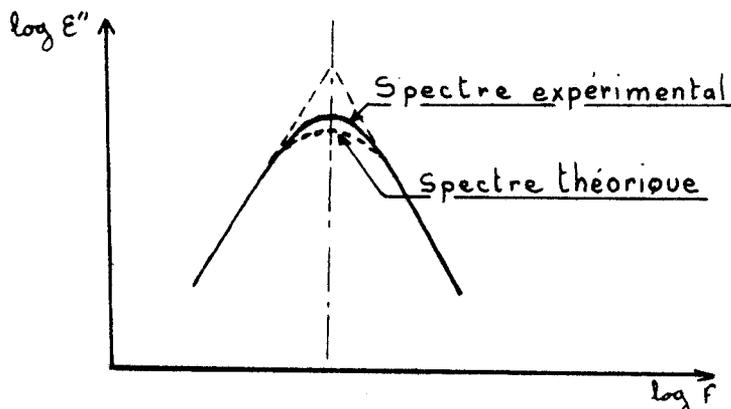


Figure A.5.

Dans le but de serrer de plus près la réalité physique nous pouvons introduire dans l'expression de ϵ''_M admise par R.H. Cole un coefficient de correction. Ce coefficient doit augmenter la valeur de ϵ''_M sans modifier les asymptotes à la courbe. L'examen des différents résultats expérimentaux relatifs au domaine II montrent

que l'on peut adopter en première approximation l'expression :

$$\epsilon'' = (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\cos \beta (\omega \tau)^{1-\alpha}}{1 + 2(1-\alpha) \sin \beta (\omega \tau)^{1-\alpha} + (\omega \tau)^{2(1-\alpha)}}$$

Les graphes expérimentaux et théoriques sont alors très peu différents.

7. Remarques concernant les aires limitées par les courbes $\epsilon'' = \Psi(\log f)$ et $\log \epsilon'' = \Psi(\log f)$

L'aire limitée par la courbe $\epsilon'' = \Psi(\log f)$ est indépendante de la distribution. Elle a pour expression $(\epsilon_S - \epsilon_\infty) \frac{\pi}{2}$ unités de surface.

Par contre l'aire limitée par la courbe $\log \epsilon'' = \Psi(\log f)$ est théoriquement infiniment grande (en limitant chaque fois la surface considérée à une valeur de $\log \epsilon''$ précisée à l'avance les aires limitées par les domaines représentés sous la forme $\log \epsilon'' = \Psi(\log f)$ peuvent être différentes, même lorsque la différence $\epsilon_S - \epsilon_\infty$ reste invariable.

8. CAS D'UNE DISTRIBUTION DE DAVIDSON ET COLE

8.1. Expression de la permittivité dans le cas d'une distribution de Davidson et Cole

Pour expliquer l'allure du spectre $\epsilon'' = \Psi(\log f)$ lorsque celui-ci est dissymétrique : peu ou pas distribué pour les fréquences inférieures à la fréquence critique, distribué pour les fréquences supérieures, Davidson et Cole⁽²⁴⁾ proposent comme expression de la permittivité complexe la relation :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cdot \frac{1}{(1 + j \omega \tau_C)^\beta}$$

En posant $\omega \tau_C = \operatorname{tg} \Psi$ on obtient :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cos^\beta \Psi (\cos \beta \Psi - j \sin \beta \Psi)$$

par suite :

$$\text{A.2. } \begin{cases} \epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cos^\beta \Psi \cos \beta \Psi \\ \epsilon'' = (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cos^\beta \Psi \sin \beta \Psi \end{cases}$$

Remarque - Puisque $0 < \beta \leq 1$, comme dans la relation de R.H. Cole (annexe A.1.) ϵ^x est une fonction multiforme. Afin d'éviter toute ambiguïté on choisit pour argument de J uniquement la valeur $\frac{\pi}{2}$ (et non pas $+\frac{\pi}{2} + 2k\pi$)

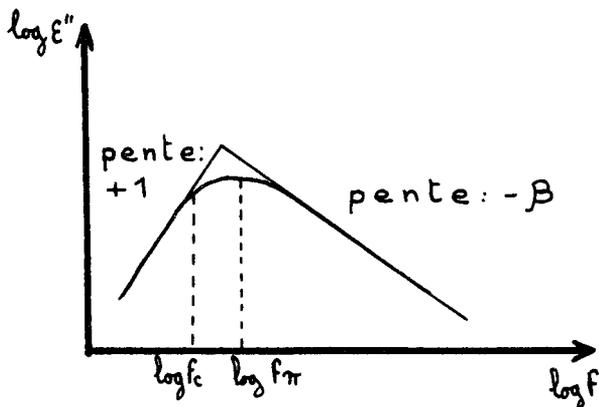
I.2. Etude du graphe $\epsilon'' = \epsilon''(f)$

ϵ'' passe par un maximum pour

$$\varphi_M = \frac{\pi}{2(\beta + 1)} \quad \text{avec} \quad \text{tg } \varphi_M = \frac{\epsilon'_M - \epsilon'_\infty}{\epsilon''_M}$$

La valeur de φ_M est supérieure à $\frac{\pi}{4}$ qui correspond à la fréquence critique f_c ; par suite la fréquence f_M correspondant au maximum de pertes est supérieure à f_c . La relation $\text{tg } \varphi_M = \frac{f_M}{f_c}$ permet de calculer f_c .

I.3. Etude du graphe $\log \epsilon'' = \Psi(\log f)$ (figure A.6.)



Posons $\omega \tau = \text{tg } \varphi = e^x$

- pour $f \gg f_c$ le graphe est asymptote à la droite

$$\log \epsilon'' = \log (\epsilon_s - \epsilon_\infty) - \beta x$$

- pour $f \ll f_c$ le graphe est asymptote à la droite

$$\log \epsilon'' = \log (\epsilon_s - \epsilon_\infty) + x$$

Figure A.6.

II.4. Représentation dans le plan complexe

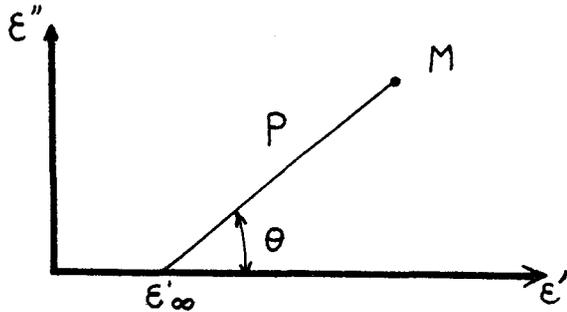


Figure A.7.

A partir des relations (A.2.) on obtient (figure A.7.)

$$\rho = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cos \beta \varphi$$

$$\operatorname{tg} \beta \varphi = \frac{\epsilon''}{\epsilon' - \epsilon'_\infty}$$

Dans le cas d'une distribution de Davidson et Cole le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ a l'allure de la figure A.8.

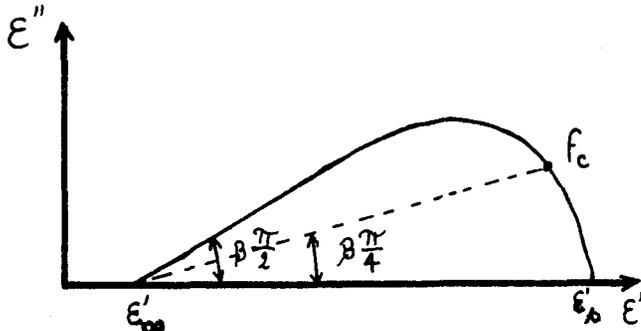


Figure A.8.

III. COMPARAISON DES SPECTRES THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX. CORRECTION DE L'EXPRESSION DE COLE OU DE DAVIDSON ET COLE

III.1. Comparaison des spectres théoriques et expérimentaux

Avec les différents échantillons étudiés nous observons un domaine III dissymétrique qui n'est jamais de type "DAVIDSON et COLE". En effet la pente de la partie B.F. de ce domaine n'est pas égale à + 1 et même parfois celle-ci est inférieure à la valeur absolue de la pente de la partie H.F. du spectre. Cette représentation est donc très approchée.

III.2. Correction de l'expression de Cole ou de Davidson et Cole

Les domaines de relaxation observés de type II ou III peuvent présenter trois allures différentes (figure A.9.).

- a) un domaine symétrique distribué (spectre A)
- b) un domaine dissymétrique
 - plus distribué en H.F. qu'en B.F. (spectre B)
 - plus distribué en B.F. qu'en H.F. (spectre C)

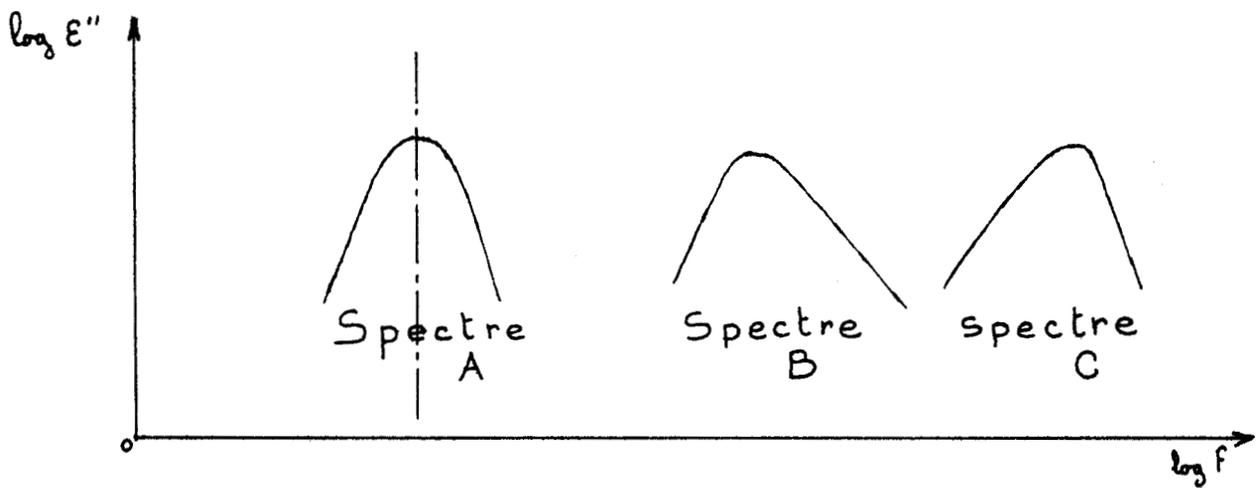


Figure A.9.

Dans le but de serrer de plus près les résultats expérimentaux nous proposons pour tous ces domaines l'expression générale :

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \cdot \frac{1}{[1 + (j \omega \tau)^{1-\alpha}]^{\beta}}$$

Celle-ci permet suivant les valeurs attribuées aux paramètres de distribution α et β d'obtenir les spectres A, B ou C.

Nous dirons que nous avons dans ce cas un type de distribution mixte.

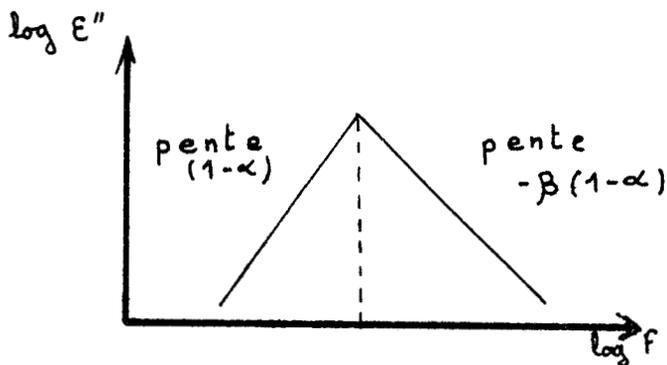


Figure A.10

Le diagramme $\log \epsilon'' = \Psi(\log f)$ a dans ce cas l'allure suivante (figure A.10). Suivant les valeurs données à β on peut obtenir les spectres A, B ou C.

IV. CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

Entre la fréquence critique, l'énergie d'activation, la température absolue, on a la relation (27) :

$$f_c = f_0 e^{-\frac{u}{kT}}$$

k : constante de Boltzmann

$$k = 0,862 \cdot 10^{-4} \text{ eV/deg.}$$

Le diagramme $\log f_c = \Psi\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $p = -\frac{u}{k} \log e$ par suite :

$U = p \cdot 1,98 \cdot 10^{-4}$, U est exprimé en électron volt par dipole. On peut aussi exprimer cette énergie d'activation en kilo calories par moles sachant qu'à 1 eV par dipole correspond une énergie de 23,06 k.cal. par mole.

DECOMPOSITION D'UN DOMAINE DISTRIBUE

Pour des résultats expérimentaux donnés la décomposition d'un mécanisme distribué, lorsque celui-ci est formé de la superposition linéaire de n mécanismes élémentaires de type Debye, est liée à la précision des valeurs expérimentales ϵ' , ϵ'' , f .

Dans le cas d'une distribution continue des temps de relaxation cette précision permet ou ne permet pas la recherche programmée de la fonction de distribution correspondante.

Comme la précision obtenue sur les résultats expérimentaux est souvent insuffisante et mal connue, la décomposition d'un domaine distribué est délicate et il est nécessaire pour obtenir le maximum d'informations de l'exécuter à partir de différentes représentations du même mécanisme. Le choix de ces représentations est important. On peut utiliser les diagrammes :

$$\epsilon' = \Psi(\epsilon'' \cdot f) = \epsilon_S - \frac{\epsilon'' f}{f_c}$$

$$\epsilon' = g\left(\frac{\epsilon''}{f}\right) = \epsilon_\infty + \frac{f_c}{f} \epsilon''$$

Il est aussi indispensable d'utiliser les relations de Brot⁽⁵⁷⁾ linéaires en f^2 ou en $\frac{1}{f^2}$

$$\frac{f}{\epsilon''} = \frac{f^2 + f_c^2}{(\epsilon_S - \epsilon_\infty) f_c} \qquad \frac{1}{\epsilon' - \epsilon_\infty} = \frac{f^2 + f_c^2}{(\epsilon_S - \epsilon_\infty) f_c}$$

$$\frac{f^2}{\epsilon_S - \epsilon'} = \frac{f^2 + f_c^2}{\epsilon_S - \epsilon_\infty}$$

Ces différents diagrammes tracés suivant les cas en fonction de $\epsilon'' f$, $\frac{\epsilon''}{f}$, f^2 ou $\frac{1}{f^2}$ sont des droites.

Lorsque le diagramme $\epsilon' = \varphi(\epsilon'' f)$ présente une succession de segments de pente de plus en plus faible, et raccordés entre eux, le domaine étudié est décomposable en mécanismes élémentaires de type Debye, nettement séparés (fig. A.11). La décomposition est beaucoup plus délicate lorsque les segments de droite sont moins apparents. On se sert alors des expressions de Brot étendues au cas de la superposition linéaire de n mécanismes élémentaires de type Debye (58)

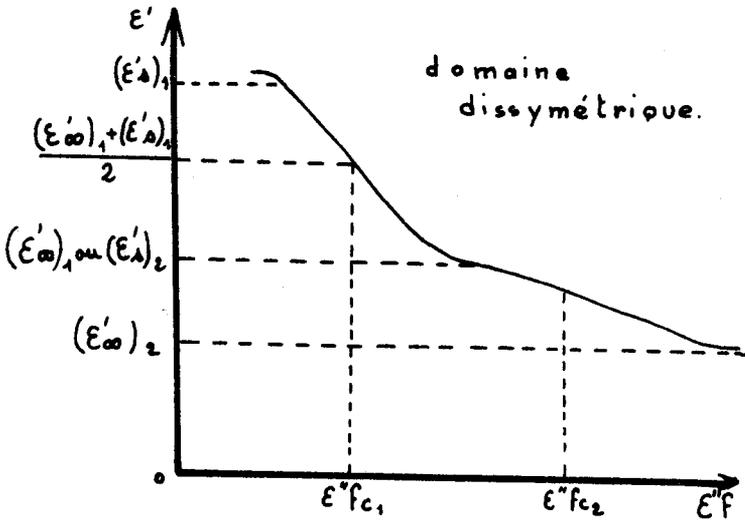


Figure A.11

En partant de la relation :

$$\epsilon^*(\omega) = \sum_{i=1}^{i=n} \epsilon^*_i(\omega) \text{ on obtient :}$$

$$\frac{f}{\epsilon''} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta_i f_i}{f^2 + f_i^2}} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\epsilon'' f} = \frac{1}{f^2} \cdot \frac{1}{\sum \frac{\Delta_i f_i}{f^2 + f_i^2}}$$

$$\frac{1}{\epsilon_S - \epsilon'} = \frac{1}{f^2} \cdot \frac{1}{\sum \frac{\Delta_i}{f^2 + f_i^2}} \quad \text{ou} \quad \frac{f^2}{\epsilon_S - \epsilon'} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta_i}{f^2 + f_i^2}}$$

avec $\Delta_i = (\epsilon_S)_i - (\epsilon_\infty)_i$; f_i fréquence critique du domaine i . En étudiant la limite de ces expressions lorsque f^2 ou $\frac{1}{f^2}$ tend vers 0 et la pente des différents diagrammes au voisinage des points correspondants, on obtient :

- $\sum \frac{\Delta_i}{f^3}$ et $\sum \frac{\Delta_i}{f^4}$. En négligeant les termes d'indices supérieurs à 1 on peut calculer Δ_1 et f_1

- $\sum \Delta_i f^2$ et $\sum \Delta_i f^3$. En négligeant les termes d'indices inférieurs à n on obtient Δ_n et f_n .

Les approximations précédentes n'ont plus de sens lorsque les fréquences critiques f_i sont proches ou les Δ_i très différents. Y. Balcon a réalisé une étude théorique détaillée de la question et appliqué avec succès les résultats obtenus à la décomposition des domaines distribués relatifs au chloro-pentaméthyl-benzène, au chloro-durène β , qui sont constitués par la superposition de 3, 4, 5 domaines élémentaires⁽⁵⁸⁾.

Cette étude permet de décomposer plus aisément le diagramme de "Cole et Cole" en plusieurs mécanismes élémentaires (fig. A.12).

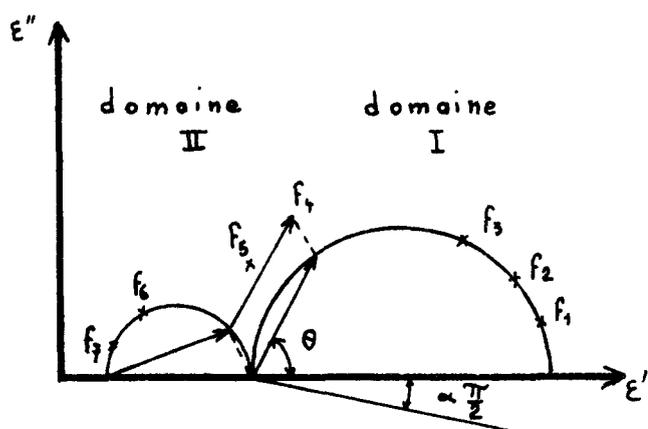


Figure A.12

A partir de l'expression de $\tan \theta$ établie précédemment (annexe A.1.4) on détermine la position sur l'arc I des points correspondants aux fréquences "intermédiaires" f_4 et f_5 . Une construction géométrique simple permet de faire apparaître la contribution du domaine II. Il est nécessaire de vérifier que le "paramétrage" en fréquences de ce domaine II est convenable (fig. A.12).

APPLICATION AU SYSTEME "GEL DE SILICE-PHASE ADSORBEE"

VI.1. Dans nos conditions expérimentales, l'examen des spectres $\epsilon' = \Psi(\epsilon'' f)$ relatifs aux échantillons "gels de silice-phase adsorbée" montre que l'on ne peut pas valablement considérer que les domaines II et III d'absorption anormale soient formés par la superposition de mécanismes élémentaires.

Afin d'éviter de trop nombreuses répétitions nous n'avons représenté dans notre étude que les spectres expérimentaux $\epsilon' = \Psi(\epsilon'' f)$ les plus significatifs : ils intéressent le système "gel-acétone" (fig. 30).

I.2. Observations concernant ces spectres (fig.30)

- Le diagramme $\epsilon' = \Psi(\epsilon'' f)$ intéressant le domaine II étudié à +25°C - 25°C, - 50°C, peut être considéré comme constitué de deux segments de droite, mais leurs pentes sont incompatibles (annexe A.V).

- L'évolution du domaine III en fonction de la température est "curieuse".

A - 75°C, le domaine III est formé de la superposition de deux mécanismes nettement séparés.

A - 50°C, on n'observe qu'un seul mécanisme

A - 25°C, les pentes des segments de droite obtenus sont d'autant plus grandes que la fréquence est élevée. On ne peut pas dans ce cas décomposer le domaine global (annexe A.V).

On doit donc admettre que la distribution des temps de relaxation correspondant aux domaines II et III est de type continu.

Le manque de précision observé dans les valeurs expérimentales sur des échantillons de base identique ayant subi le même traitement dépend en particulier du coefficient de remplissage de la cellule de mesure, c'est-à-dire du tassement de l'échantillon qui se présente sous forme granulaire.

Ce manque de précision, l'augmentation notable de la distribution constatée aux basses températures, l'allure "tourmentée" de certains domaines de relaxation, n'ont pas permis une recherche valable de la fonction de distribution correspondante.

Cette distribution importante est vraisemblablement provoquée par le solide poreux. Le diamètre des pores, centré autour de la valeur moyenne 20 Å (pour le gel St Gobain) est compris entre 4 Å et 60 Å. Comme il est admis que les alvéoles de petits diamètres se remplissent plus vite que les autres on ne peut pas considérer que la répartition des molécules adsorbées est uniforme sur toute la surface. On a donc une distribution dans la taille des alvéoles et dans le coefficient de remplissage de ceux-ci par la phase adsorbée.

ANNEXE B

METHODES DE MESURE - APPAREILS DE MESURES - CELLULES UTILISEESI. METHODES DE MESURE - APPAREILS UTILISESI.1. Méthodes de mesure

Les diélectriques étudiés se présentant sous la forme de granules ou de poudres, afin d'éviter les difficultés^{*} de recouplement des mesures effectuées sur un même produit contenu dans des enceintes différentes toutes les études ont été réalisées avec la même cellule : entre 1 Hz et 4 GHz nous avons utilisé le même condensateur de type coaxial, entre 8 GHz et 26 GHz la même cellule guide d'ondes choisie dans le standard de la bande X.

Pour effectuer ces mesures avec un échantillon unique il est nécessaire de choisir des méthodes et d'adapter les différents dispositifs en fonction de l'admittance d'entrée de la cellule contenant le diélectrique. Cette étude préalable a été réalisée par l'équipe de recherche du laboratoire du Professeur A. LEBRUN (44)(48)(49)(50).

Suivant les fréquences considérées nous avons utilisé :

I.2. Entre 1 Hz et 200 Hz un comparateur d'admittance $I.R_1$

Ce pont réalisé au laboratoire permet de mesurer des impédances de l'ordre de 200 M Ω . Le schéma de principe est indiqué sur la figure B.1.

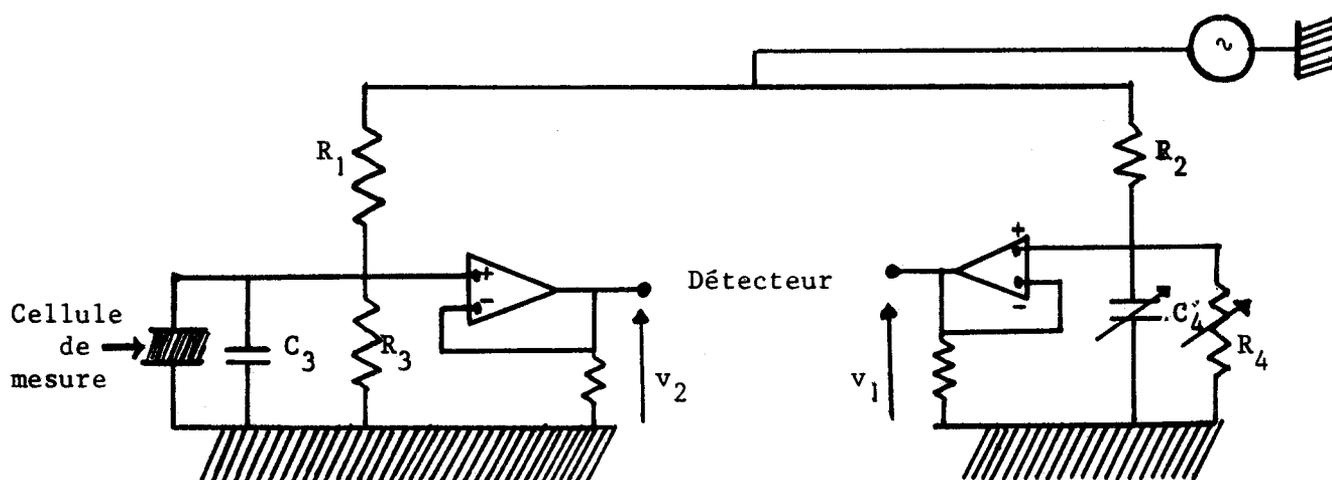


Figure B.1.

* Ces difficultés sont dues en grande partie à l'hétérogénéité des corps étudiés et proviennent en particulier de la non reproductibilité des conditions de remplissage des cellules : tassage, compressibilité des poudres.

A ces fréquences les impédances apparentes sont souvent grandes, aussi on utilise un étage différentiel opérationnel monté en suiveur, de gain 1 ; son impédance d'entrée est supérieure à $10^{12} \Omega$, son impédance de sortie est inférieure à l'ohm.

- L'admittance étalon est réalisée à partir d'un ensemble capacités, résistances, montées sur des contacteurs spéciaux.

- Pour faciliter la comparaison le rapport $\frac{R_2}{R_1}$ est égal à 10

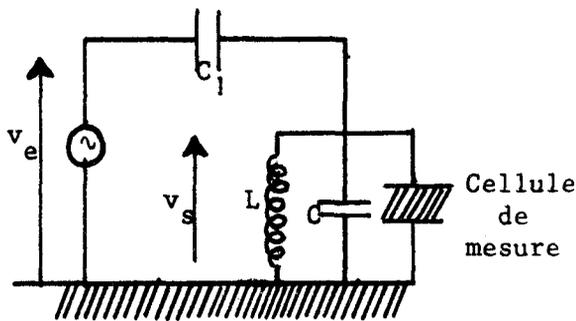
- Les tensions v_1 et v_2 sont comparées à partir d'un système différentiel suivi d'un oscilloscope ou d'un enregistreur.

La précision dépend des valeurs à mesurer : en conductance elle varie de 1 à 5 %, en capacité de 0,1 à 5 %.

7.3. Fréquences comprises entre 20 Hz et 200 kHz : pont 716 C de la General Radio utilisé en admittance-mètre ⁽⁵⁰⁾. La précision varie de 1 à 3 % pour les conductances, de 0,1 à 2 % pour les capacités.

7.4. Fréquences comprises entre 100 kHz et 100 MHz : résonateur à éléments parallèles alimenté d'un générateur de type générateur de courant.

Le schéma de principe de ce résonateur spécial est donné sur la figure B.2. Les détails sont donnés en ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁵⁰⁾.



Une tension sinusoidale est appliquée au résonateur "à travers" une capacité C_1 de faible valeur, indépendante de la fréquence considérée, $C_1 \neq 1,6$ pF. Les éléments coaxiaux utilisés conservent leurs valeurs à toutes les fréquences considérées.

Figure B.2.

Un peu de bobines étalonnées permet d'obtenir une dizaine de points de mesure entre 100 kHz et 100 MHz. Les mesures sont relatives :

- à la recherche de la fréquence de résonance
- à la mesure du rapport de tension $\frac{v_s}{v_e}$

Les calculs de ϵ' et ϵ'' sont rapides. L'utilisation d'abaques permet de simplifier les calculs des corrections.

Les erreurs commises sur ϵ' et ϵ'' peuvent varier entre 1 et 5 %.

I.5. Fréquences comprises entre 100 MHz et 500 MHz : ligne fendue de mesure de T.O.S.

Rohde et Schwarz.

On mesure les composantes réduites de l'admittance d'entrée de la cellule remplie de diélectrique par la méthode classique de l'onde stationnaire. A vide, puis avec la cellule de mesure, les systèmes d'ondes stationnaires diffèrent par la position des minimum λ_0 et λ , ainsi que par les largeurs des courbes $\Delta\lambda_0$ et $\Delta\lambda$ autour de ces minimum. Les différences $\lambda - \lambda_0$ et $\Delta\lambda - \Delta\lambda_0$ permettent le calcul de ϵ' et ϵ'' .

I.6. Fréquences comprises entre 500 MHz et 4 GHz : ligne fendue de mesure de T.O.S.

Des mesures précises de l'admittance d'entrée de la cellule sont possibles pour des fréquences particulières : celles pour lesquelles la longueur "électrique" de l'échantillon est un multiple de la demi-longueur d'onde dans le diélectrique. On recherche les fréquences qui correspondent à une admittance minimale dans le plan d'entrée de la cellule et on détermine ensuite pour ces fréquences la largeur de la courbe autour d'un minimum. Ces données permettent de déterminer rapidement ϵ' et ϵ'' sans abaque.

Les incertitudes sont minimales pour ces fréquences particulières ; elles sont en général inférieures à 5 % pour les échantillons à pertes moyennes ou importantes.

I.7. Mesures effectuées en bande X (de 8,2 à 12,4 GHz) et K (de 18 à 26,5 GHz)

La mesure classique de l'impédance d'entrée d'un tronçon de ligne de longueur h fixe, court-circuitée, remplie de diélectrique, est longue et souvent peu précise car les hétérogénéités au niveau de la face d'entrée ont une influence considérable ; à fréquence fixe, la valeur de l'impédance d'entrée est souvent peu favorable à une bonne mesure ; de plus elle nécessite une cellule différente pour chaque bande de fréquences : 8 à 12 ; 12 à 18 ; 18 à 26 GHz.

Les nombreux essais exécutés au laboratoire montrent que seule la solution de l'échantillon unique dans un guide surdimensionné donne des résultats reproductibles et satisfaisants avec les diélectriques hétérogènes utilisés. Une cellule unique, de hauteur h fixe, court-circuitée à l'extrémité, choisie dans le standard de la bande X, est connectée aux différents bancs de mesure par l'intermédiaire de transitions convenables.

Le banc de mesure est alimenté par un générateur wobulé à niveau de sortie constant. Une réflectomètre à large bande de fréquences permet de

visualiser les variations du coefficient de réflexion ainsi que les anomalies de propagation : résonance parasite, effets de fenêtre, modes supérieurs.

(fig. B.3)

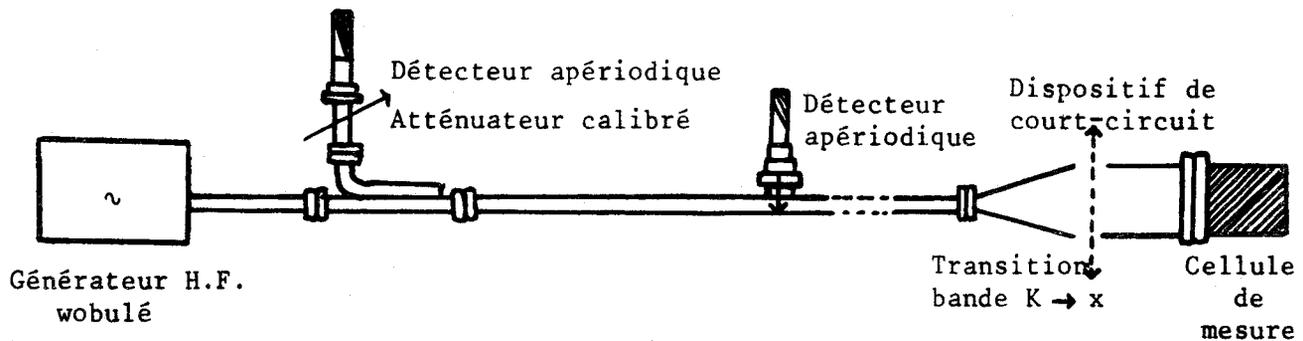


Figure B.3.

Dispositif de court-circuit.

On détermine les fréquences particulières pour lesquelles on obtient un coefficient de réflexion minimum ; pour ces fréquences on mesure ce coefficient en comparant l'énergie réfléchie sur la cellule et sur un court-circuit de référence. On en déduit le T.O.S. L'étude de ce système d'ondes montre que l'erreur est minimale pour ces fréquences. La précision des résultats obtenus sur ϵ' et ϵ'' pour les échantillons à pertes moyennes et importantes est comprise entre 2 % et 4 %.

LES CELLULES DE MESURE

Pratiquement toutes les mesures sont effectuées avec deux cellules l'une coaxiale, l'autre de type guide d'onde choisi dans le standard de la bande X.

1. La cellule coaxiale est un tronçon de ligne limité à l'entrée par un mica, ouvert à l'autre extrémité (fig. B.4.) On dispose de plusieurs électrodes centrales de longueur 2, 3, 4, 5, 7 cm. Le choix initial dépend du diélectrique à étudier. La cellule est adaptée aux différents dispositifs de mesure par un tronçon de ligne coaxiale à faible conductibilité thermique (acier inoxydable). Les mesures sont possibles entre -100°C et à $+75^{\circ}\text{C}$. L'impédance caractéristique de la cellule vide et du tronçon d'adaptation est 50Ω .

I.2. La cellule de mesure guide d'onde est représentée sur la figure (B.5). Elle a été choisie dans le standard de la bande X ; ses dimensions intérieures sont 22,86 mm et 10,16 mm. Suivant l'échantillon étudié nous disposons de cellules de longueur 25 mm ; 30 et 50 mm.

I.3. Étanchéité des cellules

Une étude systématique des variations dans le temps d'un gel desséché montre par la reproductibilité des mesures pendant un mois, que l'étanchéité des cellules est satisfaisante.

I.4. Utilisation des deux types de cellules

Cellule coaxiale - On réalise une première série de mesures avec la cellule coaxiale de 5 cm. Suivant les résultats obtenus on trace un deuxième spectre avec la longueur choisie pour obtenir le maximum de précision.

Cellule guide d'onde - Le procédé de visualisation des variations du coefficient de réflexion et des anomalies de propagation permet de choisir la longueur de cellule convenant le mieux au diélectrique à étudier.

BLINDAGE ETANCHE

TEFLON

50

PLAN D'ENTREE DE LA
CELLULE

MICA

TRANSITION THERMIQUE

∅ 10,8

TRANSITION SUR FICHE
STANDARD B.F

∅ 28

CELLULE

COAXIALE

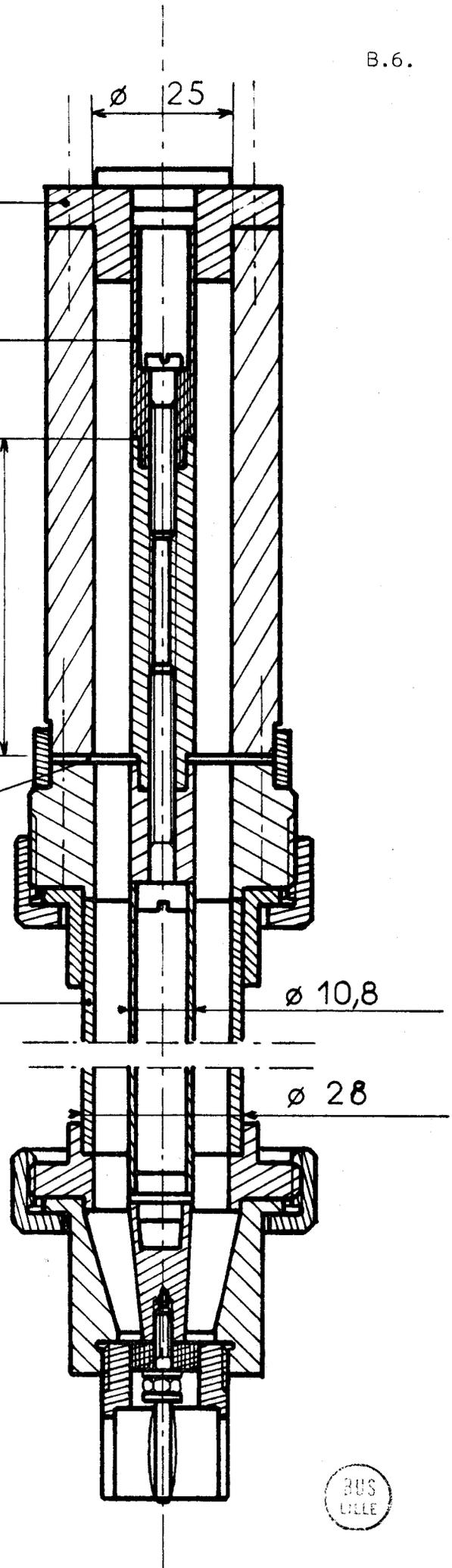


Figure B.4.

CELLULE GUIDE D'ONDE

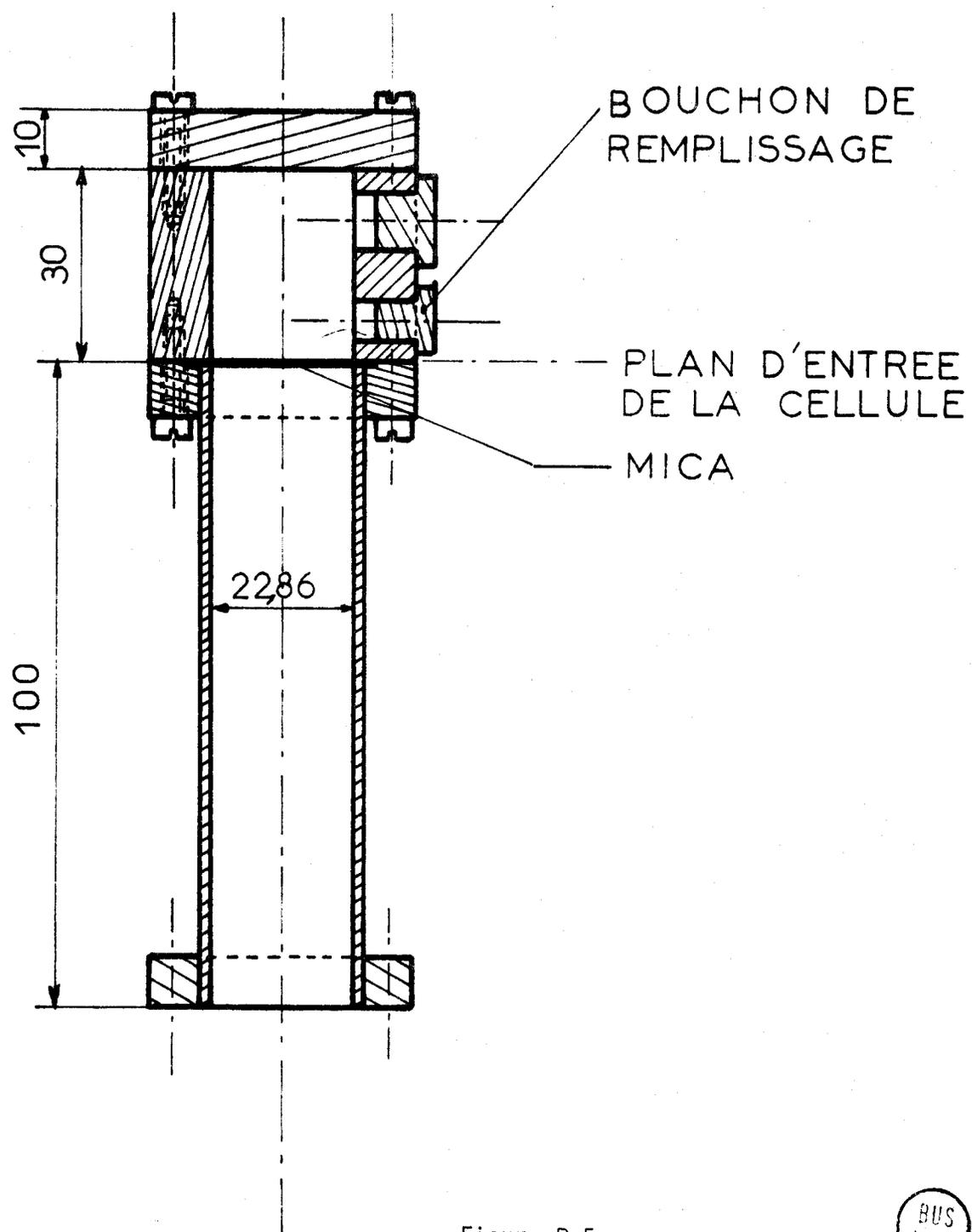


Figure B.5.



ANNEXE C

Comparaison de la permittivité complexe d'un diélectrique présentant une conductivité σ et un mécanisme d'absorption de type Debye lorsque ce diélectrique se présente sous forme homogène ou sous forme granulaire. ⁽⁵⁹⁾

Evolution des caractéristiques des domaines observés en fonction de la permittivité réelle du milieu inerte et sans pertes entourant les granules.

PERMITTIVITE D'UN DIELECTRIQUE HOMOGENE PRESENTANT UNE CONDUCTIVITE σ ET UN MECANISME D'ABSORPTION DE TYPE DEBYE.

Lorsqu'un diélectrique homogène présente une conductivité σ et un mécanisme d'absorption de type Debye sa permittivité complexe s'écrit :

$$\epsilon^* = \epsilon'_{\infty} + \frac{\Delta}{1 + j \omega \tau} - \frac{j \sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (1)$$

τ : temps de relaxation associé à la permittivité du mécanisme d'absorption

$\frac{1}{2} \Delta$: amplitude du mécanisme.

Lorsque ce matériau est étudié sous forme granulaire, chaque grain est entouré d'un milieu inerte, l'air, ou éventuellement de tout autre fluide ou support neutre. Il présente alors une permittivité apparente ϵ^*_1 différente de la précédente.

PERMITTIVITE COMPLEXE DE CE MEME DIELECTRIQUE ETUDIE SOUS FORME GRANULAIRE

La permittivité apparente ϵ^*_1 de l'échantillon étudié sous forme granulaire est donnée par la relation de Wagner ⁽¹¹⁾

$$\epsilon^*_1 = \epsilon' \cdot \frac{\epsilon^* + 2 \epsilon' + 2 \theta (\epsilon^* - \epsilon')}{\epsilon^* + 2 \epsilon' - \theta (\epsilon^* - \epsilon')} \quad (2)$$

θ : coefficient de remplissage des granules dans la cellule de mesure

ϵ' : permittivité réelle du milieu inerte supposé sans pertes.

A partir des relations (1) et (2) on obtient :

$$\epsilon^*_{1} = (\epsilon'_{\infty})_a + \frac{\Delta_1}{1 + j \omega \tau_1} + \frac{\Delta_a}{1 + j \omega \tau_a} - \frac{\sigma_a}{\omega \epsilon_0} \quad (3)$$

La relation (3) met en évidence l'apparition d'un domaine I d'amplitude $\frac{1}{2} \Delta_1$, de temps de relaxation τ_1 qui n'existe pas avec le matériau homogène. Les caractéristiques du mécanisme de type Debye sont modifiées ainsi que la conductivité σ et la permittivité ϵ'_{∞} .

1.1. Etude du domaine I

- L'amplitude $\frac{1}{2} \Delta_1$ est donnée par l'expression

$$\frac{1}{2} \Delta_1 = \frac{9 \theta}{2 (1 - \theta)} \cdot \frac{\epsilon'}{2 + \theta + \frac{\epsilon'_{\infty}}{\epsilon'} (1 - \theta)} \quad (4)$$

Pour un matériau donné, présentant un mécanisme de type Debye déterminé, avec le même coefficient de remplissage, cette amplitude est indépendante de la conductivité du matériau homogène σ .

- Le temps de relaxation τ_1 a pour expression :

$$\tau_1 = \frac{\epsilon_0}{\sigma (1 - \theta)} \left[(\epsilon'_{\infty} + \Delta) (1 - \theta) + \epsilon' (2 + \theta) \right] \quad (5)$$

Par suite la fréquence critique est proportionnelle à la conductivité du matériau homogène σ .

Le mécanisme observé est donc de type Maxwell-Wagner

1.2. Etude du domaine d'absorption

Il est encore de type Debye ; ses caractéristiques sont :

$$\text{Amplitude } \frac{1}{2} \Delta_2 = \frac{1}{2} \Delta \cdot \frac{1}{\left[\epsilon'_{\infty} (1 - \theta) + \epsilon' (2 + \theta) \right] \left[(\epsilon'_{\infty} + \Delta) (1 - \theta) + \epsilon' (2 + \theta) \right]} \quad (6)$$

Temps de relaxation :

$$\tau_2 = \tau_1 \frac{1}{1 + \Delta \frac{1}{\epsilon'_{\infty} (1 - \theta) + \epsilon' (2 + \theta)}} \quad (7)$$

Ces caractéristiques sont différentes de celles observées avec le matériau homogène. On observe en particulier que $\tau_2 < \tau_1$ par suite les fréquences critiques correspondantes sont telles que $f_2 > f_1$.

La fréquence apparente obtenue est plus grande que celle observée avec le diélectrique homogène.

III. EXPRESSION DES CARACTERISTIQUES DES DOMAINES PRECEDENTS EN FONCTION DE LA PERMITTIVITE DU SUPPORT INERTE.

En considérant toutes les caractéristiques diélectriques et physiques du matériau comme constantes et ϵ' comme variable, les expressions (4) (5) (6) (7) peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{array}{l}
 \text{Domaine I} \\
 \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \Delta_1 = k \frac{\epsilon'}{A + \frac{B}{\epsilon'}} \\ f_c = k' \frac{1}{C + D \epsilon'} \end{array} \right. \\
 \\
 \text{Domaine de relaxation de type Debye} \\
 \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \Delta_2 = k'' \frac{\epsilon'^2}{(E + G \epsilon')(H + M \epsilon')} \\ f_c = f \left[1 + \frac{N}{P + Q \epsilon'} \right] \end{array} \right.
 \end{array}$$

A, B, ..., Q, k, k', k'', f sont des constantes

k' et f ont les dimensions d'une fréquence .

Ces relations permettent d'étudier les modifications apportées aux caractéristiques des domaines précédents lorsqu'on remplace un milieu inerte et sans pertes par un autre de permittivité réelle différente.

Remarque

Au cours de l'étude du diélectrique granulaire à différentes températures, pour un même support inerte, les fréquences critiques des deux mécanismes sont modifiées dans le même rapport, par suite les énergies d'activation correspondantes sont indépendantes de la permittivité réelle du support.

ANNEXE DREMARQUES A PROPOS DES ISOTHERMES DIELECTRIQUES

(Extrait de la Note de J. FONTAINE et B. VANDORPE parue au Bulletin de la Société Chimique de France, 1970, n° 3)

Les techniques d'étude de l'adsorption des gaz sur les solides poreux sont nombreuses. La méthode diélectrique consiste à étudier, à fréquence et température constantes, les variations de la permittivité réelle ϵ' du solide considéré en fonction de la quantité de substance adsorbée par celui-ci. Les graphes ainsi obtenus, appelés "isothermes diélectriques" présentent souvent des changements de pente et des points d'inflexion.

Sur la figure D.1. nous avons présenté deux isothermes diélectriques. Ces courbes représentent les variations de ϵ' en fonction de la quantité d'eau adsorbée par un même échantillon de gel de silice. Elles ont été tracées à la même température 25°C, aux fréquences 100 kHz et 1 MHz. Nous constatons que l'allure générale du graphe dépend de la fréquence d'étude ; l'isotherme supérieure présente un net changement de pente observé pour une quantité d'eau adsorbée d'environ 70 mg/g.

De nombreux auteurs attribuent ces différences de pente et ces points d'inflexion à des modifications de comportement des molécules adsorbées. Ces conclusions ne sont pas toujours satisfaisantes, d'autres causes peuvent expliquer les points particuliers observés : par exemple, la proximité d'un domaine de relaxation au voisinage de la fréquence d'étude de l'isotherme entraîne des variations importantes de la permittivité réelle ϵ' , d'où un changement de pente et apparition d'un point d'inflexion. Pour mieux comprendre les modifications produites sur le tracé de l'isotherme par ce domaine de relaxation nous rappelons quelques données expérimentales et théoriques relatives aux diélectriques tels que les corps poreux.

RESULTATS EXPERIMENTAUX EN SPECTROSCOPIE HERTZIENNE

Lorsque les molécules adsorbées se lient par pont hydrogène avec la surface du corps poreux ou peuvent interagir avec celle-ci, des domaines de relaxation apparaissent dans la bande de fréquences 1 Hz, 10 GHz (chapitres III et IV). Leurs caractéristiques évoluent rapidement en fonction de la teneur s en produit adsorbé :

$$s = \frac{\text{masse adsorbée}}{\text{masse du solide desséché}}$$

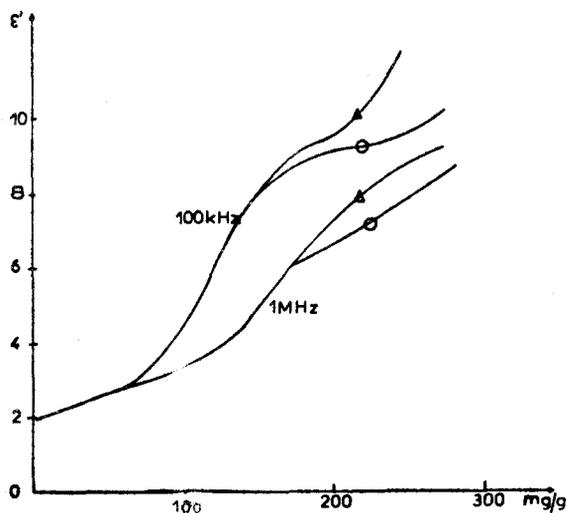


Figure D.1.

Isothermes expérimentales d'un gel de silice en fonction de la quantité d'eau adsorbée (mg/g) aux fréquences 100 kHz et 1 MHz à la température 25°C (Δ étude réalisée en adsorption); (\circ étude réalisée en désorption)

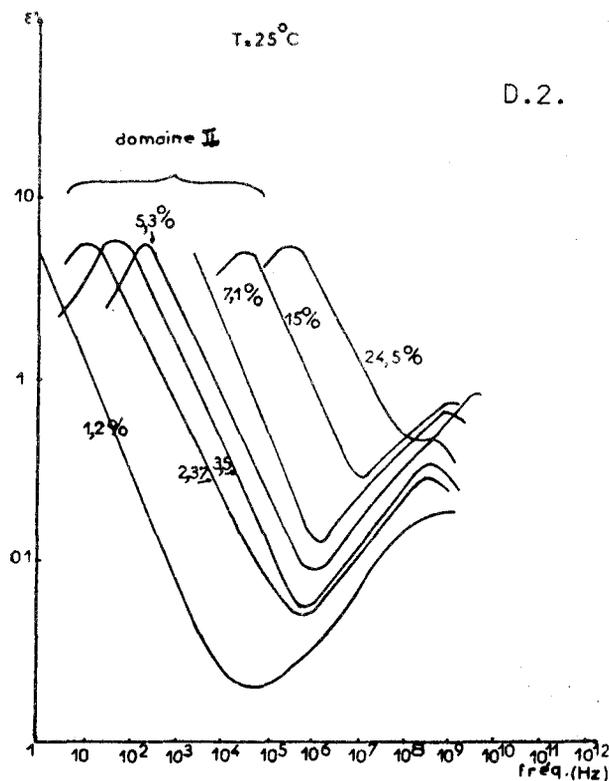


Figure D.2.

Spectres $\log \epsilon'' = \Psi (\log f)$ à 25°C du gel de silice St Gobain pour différentes teneurs en eau.

La figure D.2. montre l'évolution de ces domaines en fonction de la teneur en eau dans le cas d'un gel de silice microporeux ^(*); le domaine de relaxation n° II de grande amplitude, se translate vers les hautes fréquences lorsque s augmente ; pour des teneurs en eau supérieures à 8 %, il se trouve dans la bande de fréquences 10 kHz - 10 MHz. Les fréquences d'étude des isothermes choisies par les expérimentateurs sont souvent comprises dans cette bande ; des modifications anormales peuvent alors être observées sur ces isothermes.

Nous pouvons préciser ces résultats. La figure D.3. représente l'évolution dans les mêmes conditions de la permittivité réelle ϵ' . Au voisinage de la fréquence critique du domaine de relaxation ϵ' varie rapidement. Les isothermes établies pour les fréquences 1 kHz, 10 kHz 50 kHz et 1 MHz (fig. D.4.) ont, comme celles de la figure D.1, des allures différentes avec la fréquence de mesure. Lorsqu'il existe, le domaine de relaxation II perturbe l'isotherme.

(*) Gel de silice St Gobain surface spécifique 800 m²/g, diamètre moyen des pores 20 Å. Afin de faciliter les mesures en basse fréquence les différents échantillons de gel hydraté ont été noyés dans l'huile. Ce traitement ne modifie pas l'allure générale du spectre hertzien. On constate une translation vers les basses fréquences des domaines de relaxation.

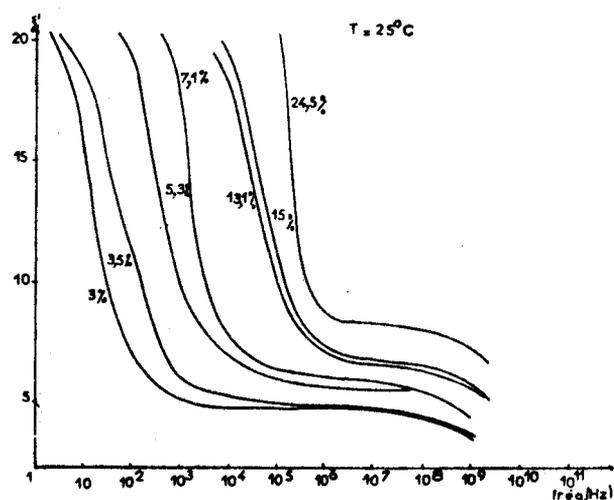


Figure D.3.

Spectre $\epsilon' = \psi(\log f)$, à 25°C
des échantillons de gel de silice.

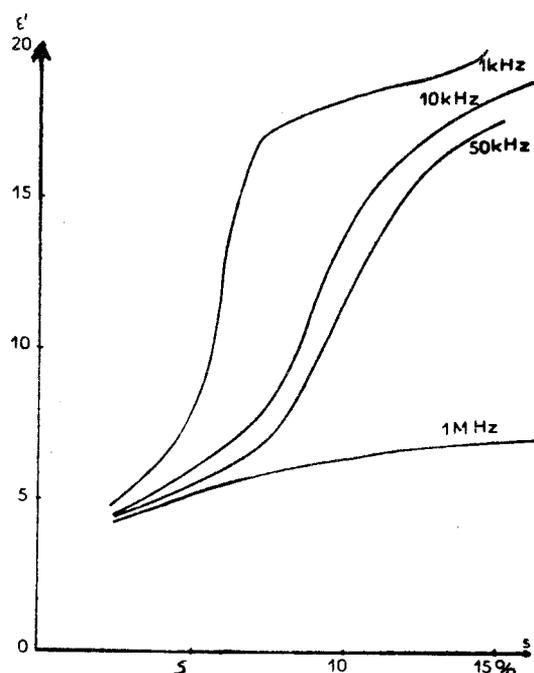


Figure D.4.

Isothermes expérimentales déduites de la figure 2 pour les fréquences 1 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 1 MHz.

Les remarques précédentes sont valables pour les isothermes diélectriques des zéolithes, alumines, gels de silice, ayant adsorbé de l'eau, un alcool, NH_3 ,... Pour tous ces systèmes "adsorbé-adsorbant" l'interprétation des variations de $\epsilon' = f(s)$, à fréquence constante, ne pourra se faire qu'avec de nombreuses réserves.

Rappelons les caractéristiques du domaine de relaxation perturbateur (domaine de type II) :

- il existe chaque fois que les molécules adsorbées se lient par pont hydrogène avec la surface du corps poreux, ce qui est courant en catalyse ;
- il présente une amplitude maximale et une distribution sensiblement constantes (pour un adsorbé et un adsorbant donnés) ;
- il admet une fréquence critique qui augmente avec la teneur en produit adsorbé (à température constante) (chapitre IV, III.1)

III. ALLURE THEORIQUE DE L'ISOTHERME DIELECTRIQUE EN PRESENCE D'UN DOMAINE DE RELAXATION

L'étude théorique est effectuée à partir de l'hypothèse simplificatrice suivante : le comportement des molécules adsorbées est identique quel que soit leur nombre et le système "adsorbé-adsorbant" présente un seul domaine de relaxation distribué et symétrique dont les caractéristiques viennent d'être rappelées.

Pour toutes les valeurs de s les résultats et propriétés obtenus pour de faibles teneurs en produit adsorbé seront extrapolés et nous précisons pour l'isotherme diélectrique théorique ainsi obtenue les modifications de pente et points d'inflexion.

a) Avec les notations classiques la permittivité ϵ^* d'un diélectrique présentant un domaine de relaxation distribué et symétrique peut s'écrire sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

En posant $\beta = \alpha \frac{\pi}{2}$ on obtient :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cdot \frac{1 + \sin \beta(\omega\tau)^{(1-\alpha)}}{1 + 2 \sin \beta(\omega\tau)^{(1-\alpha)} + \omega\tau^{2(1-\alpha)}} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\cos \beta(\omega\tau)^{(1-\alpha)}}{1 + 2 \sin \beta(\omega\tau)^{(1-\alpha)} + \omega\tau^{2(1-\alpha)}} \quad (2)$$

pour la fréquence critique f_c , ϵ'' passe par un maximum dont la valeur est donnée par :

$$\epsilon''_M = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \frac{\cos \beta}{1 + \sin \beta} = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \cdot \frac{\cos \alpha \frac{\pi}{2}}{1 + \sin \alpha \frac{\pi}{2}} \quad (3)$$

La valeur correspondante de ϵ' est :

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_S + \epsilon_\infty}{2} \quad (4)$$

Lorsque le système étudié présente un domaine unique de relaxation d'amplitude maxima ϵ''_M et de paramètre de distribution α constants, la relation (3) montre que la différence $\epsilon_S - \epsilon_\infty$ est constante donc indépendante de la teneur en produit adsorbé s .

L'étude des variations de ϵ' (variable ϵ_∞ et τ dépendant de s) permet de tracer l'isotherme théorique considérée.

- Pour des teneurs faibles $f \gg f_c$ (f = fréquence de mesure choisie entre 10 kHz et 10 MHz) $\epsilon' \rightarrow \epsilon_\infty$ ($\omega\tau \gg 1$) ;

- Pour des teneurs élevées, pouvant même théoriquement être voisines de 100 % ;

$$f \ll f_c \quad \epsilon' \rightarrow \epsilon_s \quad (\omega\tau \ll 1)$$

Le graphe $\epsilon' = f(s)$ admet les deux courbes $\epsilon_s = \Phi(s)$ et $\epsilon_\infty = \Psi(s)$ pour asymptotes. Comme la différence $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ est constante les graphes des fonctions ϵ_s et ϵ_∞ se déduisent l'un de l'autre par translation. Pour préciser le tracé de l'isotherme il est utile de connaître le sens des variations de ϵ_s et ϵ_∞ en fonction de s .

b) Remarquons que la détermination expérimentale de ϵ_s et ϵ_∞ est difficile. Les résultats peuvent être perturbés :

- par la présence en haute fréquence d'autres domaines de relaxation modifiant la valeur de ϵ_∞ ;
- par l'existence, pour des teneurs en produit adsorbé moyennes ou élevées de "charges d'espace" le long des électrodes augmentant ϵ_s ;
- par des modifications dans le comportement des molécules adsorbées lorsque s augmente.

Devant la difficulté de séparer ces différents effets nous adoptons ici l'hypothèse simplificatrice suivante : ϵ_s et ϵ_∞ varient linéairement en fonction de s (voir remarque 1)

$$\epsilon_s = as + b$$

$$\epsilon_\infty = as + c$$

L'isotherme diélectrique admet alors pour asymptotes les deux droites précédentes et son allure générale sera celle de la figure D.5.

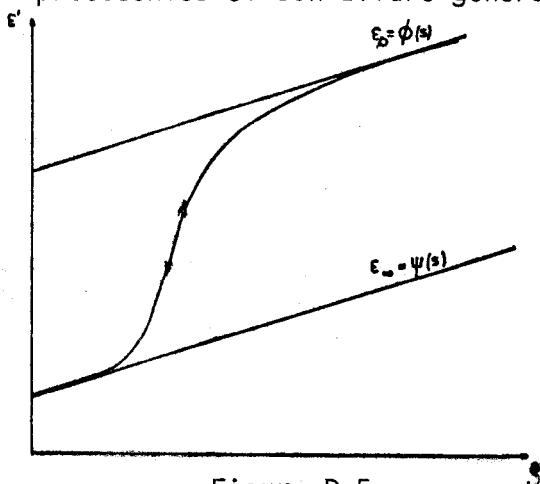


Figure D.5.

Pour préciser l'allure de cette courbe, nous pouvons donner une forme mathématique à la fonction $\tau = \theta(s)$ en nous appuyant sur les résultats expérimentaux (voir remarque 1). Nous admettons que $\tau = A e^{-\gamma s}$.

La relation (1) est alors parfaitement déterminée. La dérivée seconde $\frac{d^2\epsilon'}{ds^2}$ montre que l'isotherme diélectrique présente un point d'inflexion. Pour la teneur en produit adsorbé correspondant à ce point parti-

Allure générale de l'isotherme théorique.

culier la fréquence de mesure de l'isotherme est égale à la fréquence critique du domaine.

En conclusion il faut admettre que les variations de pente et les points d'inflexion observés ne peuvent être attribués de façon systématique à des modifications de comportement des molécules adsorbées.

INTERPRETATION DES ISOTHERMES DANS LE BUT DE PRECISER LE COMPORTEMENT DES MOLECULES ADSORBEES

Il serait intéressant de pouvoir distinguer sur une isotherme diélectrique les points particuliers résultants d'une modification de comportement des molécules adsorbées.

La figure D.6 montre les isothermes théoriques établies pour deux fréquences $f_1 = 50 \text{ kHz}$; et $f_2 = 500 \text{ kHz}$; les calculs ont été effectués à partir de la relation (1) et des expressions de ϵ_∞ et τ admises précédemment en supposant que le comportement des molécules adsorbées est identique quel que soit leur nombre.

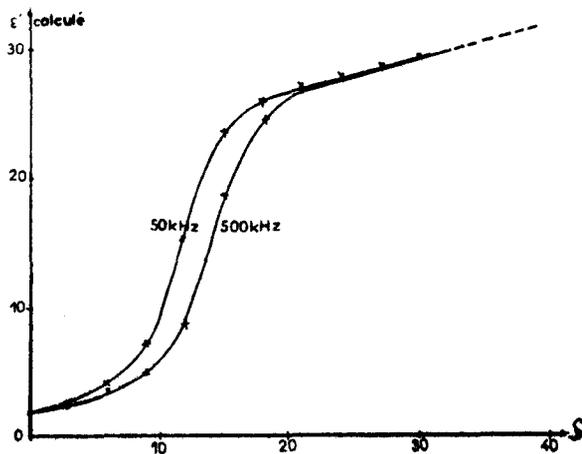


Figure D.6.

Isothermes théoriques tracées point par point pour $f = 50 \text{ kHz}$ et $f = 500 \text{ kHz}$.

Nous constatons que les variations de pente et les points d'inflexion dépendent de la fréquence de mesure et nous obtenons malgré l'hypothèse restrictive précédente l'allure classique de nombreuses isothermes déjà publiées.

Pour éliminer toute cause d'erreur il faut que la valeur de la constante diélectrique ne soit pas influencée par une polarisation anormale du diélectrique. Pour cela, il faut étudier le corps poreux dans une large bande de fréquences, tracer rapidement quelques spectres $\log \epsilon'' = \varphi(\log f)$ pour des teneurs s moyennes et élevées, et choisir la fréquence d'étude de l'isotherme en

dehors de tout domaine de relaxation ; dans certains cas, pour une fréquence de travail imposée il faut limiter l'étude aux valeurs de s telles que cette condition soit réalisée.

Afin d'éviter une interprétation hâtive de nombreux auteurs ont étudié simultanément les variations de ϵ' et ϵ'' . Parmi les travaux d'auteurs français qui ont pris cette précaution nous retiendrons⁽⁵¹⁾.

Rappelons que les modifications physico-chimiques dues aux molécules adsorbées (passage d'une monocouche à une multicouche, début de condensation capillaire...) dépendent de s et sont indépendantes de la fréquence de mesure ; aussi pour diminuer les risques d'erreur il faut tracer pour quelques fréquences judicieusement choisies les isothermes correspondantes. Tout point particulier changement de pente, point d'inflexion, se retrouvant sur les différentes courbes pour une même valeur de s pourra être interprété comme la conséquence d'une modification de comportement de l'adsorbé.

CONCLUSION

Si le système "adsorbé-adsorbant" ne présente pour aucune valeur de s de domaine de relaxation au voisinage de la fréquence d'étude de l'isotherme, les variations de pente de celle-ci traduisent bien une modification de comportement de l'absorbé. Par contre en présence d'un domaine de relaxation les points particuliers rencontrés sur l'isotherme diélectrique, modification de pente, points d'inflexion, peuvent dans de nombreux cas être imputés aux propriétés électriques du matériau. Pour éliminer toute cause d'erreur il faut que pour les concentrations étudiées la valeur de la constante diélectrique ne soit pas influencée par une polarisation anormale du diélectrique, d'où la nécessité de choisir après une étude préalable la fréquence de mesure de l'isotherme. On pourra encore diminuer les risques d'erreur en traçant simultanément pour quelques fréquences judicieusement choisies les isothermes correspondantes et ne considérer sur ces courbes que les points particuliers correspondant à une même valeur de s .

REMARQUES

1°/ Pour toutes nos mesures sur les échantillons de gel de silice nous avons obtenu :

$$\alpha \neq 0,4 \quad \text{ce qui entraîne} \quad \beta \neq 36^\circ \quad \text{et} \quad \epsilon''_M = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{4}$$

comme

$$\epsilon''_M \neq 6 \text{ (fig.1)} \quad \epsilon_S - \epsilon_\infty \neq 24.$$

En associant cette dernière relation à la valeur de ϵ' déterminée

à la fréquence critique ($\epsilon' = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$) nous pouvons calculer les valeurs de ϵ_s et ϵ_∞ pour différentes valeurs de s . La figure D.7 montre que pour de faibles teneurs en eau on peut écrire :

$$\epsilon_s = as + b$$

$$\epsilon_\infty = as + c$$

De même, pour des valeurs de s faibles la courbe $\log f_c = \Psi(s)$ est sensiblement linéaire (fig.D.8).

$$\text{Log } f_c = \gamma s + B$$

par suite :

$$f_c = C e^{\gamma s} \quad \text{et} \quad \tau = A e^{-\gamma s}$$

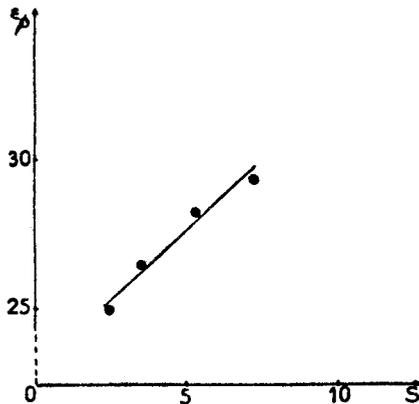


Figure D.7.

Variations de $\epsilon_0 = \Psi(s)$ pour $s < 7\%$.

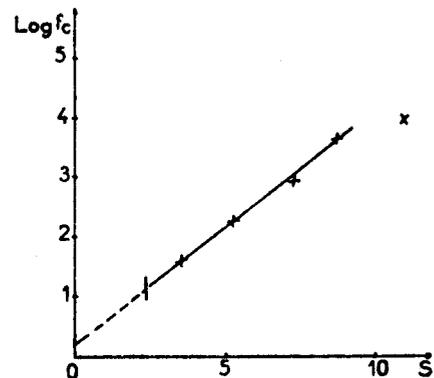


Figure D.8.

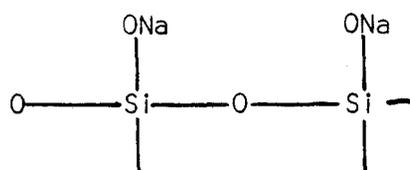
Variations de $\log(f_c) = \Psi(s)$ pour $s < 7\%$.

2°/ Des isothermes expérimentales tracées au cours d'un cycle, adsorption-désorption, présentent parfois, pour des valeurs de s élevées, une boucle d'hystérésis ⁽⁵²⁾. Dans cette zone les propriétés électriques du système sont différentes au cours du cycle.

L'allure générale des isothermes théoriques de la figure B.6. tracées pour deux fréquences différentes est comparable à celle de la courbe expérimentale de la figure B.1. Lorsque l'isotherme diélectrique expérimentale présente une boucle d'hystérésis pour certaines valeurs de s on peut admettre en première hypothèse que les fréquences critiques du domaine II sont différentes dans cette zone au cours de l'adsorption et de la désorption, ceci pour une même valeur globale de s : une répartition statistique différente des molécules modifie les forces de liaison avec la surface et par suite influence les mobilités.

ANNEXE EPREPARATION DES GELS TRAITES PAR LE SODIUM ET PAR LE GAZ CHLORHYDRIQUEI. PREPARATION DU GEL TRAITÉ PAR LE SODIUM : REMPLACEMENT DES SITES Si-OH PAR DES SITES Si-ONa

Il est possible de bloquer les sites superficiels Si-OH par des cations Na^+ pour obtenir des sites Si-ONa ⁽²⁹⁾.



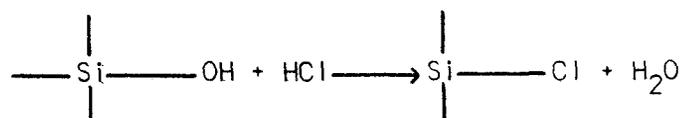
Cet "empoisonnement" a été réalisé à partir d'une solution d'acétate de sodium ($\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{Na}$) de concentration $4 \text{ Na}^+/\ell$. Après un contact de plusieurs jours le gel est lavé à l'eau distillée. La conductivité de l'eau de lavage tend rapidement vers celle du liquide utilisé (durée du lavage : 8 jours). La quantité de sodium déterminée sur le gel et les eaux mères dosée par absorption atomique est de 9,3 %. Etant donnée la masse de sodium fixée par le gel on peut penser qu'environ 90 % des sites Si-OH ont été remplacés par des sites Si-ONa.

Remarque : Une autre préparation du gel Si-ONa a été effectuée dans les mêmes conditions à partir d'une solution de carbonate de sodium ($\text{Na}_2 \text{CO}_3$) de même concentration. Contrairement au cas précédent l'eau de lavage reste très conductrice (présence d'ions Na^+ mais absence de CO_3^{--}).

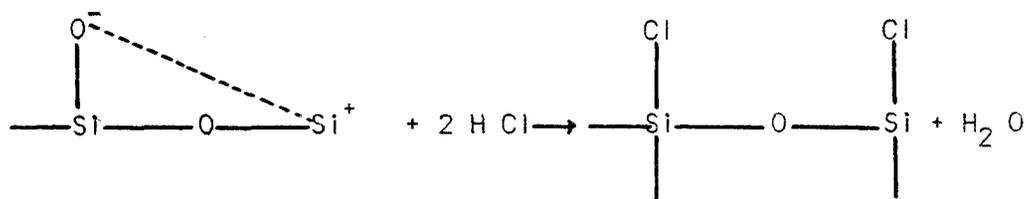
II. PREPARATION DU "GEL Si-Cl"

MM. BAVEREZ, HATIER, M. et J. BASTICK ont montré que le gaz chlorhydrique réagit sur les gels de silice suivant deux processus simultanés ⁽⁴³⁾ :

- d'une part sur les hydroxyles superficiels avec formation de la liaison Si-Cl et libération d'une molécule d'eau :



- d'autre part sur les doubles ponts siloxanes suivant la réaction :



L'attaque par HCl sec du gel desséché a été effectuée pendant 8 heures à 200°C. Les dosages, la masse du chlore fixé et l'eau correspondant aux hydroxyles substitués laissent penser qu'environ la moitié des centres Si-OH a été remplacée par des centres Si-Cl.

III. ETUDE THERMIQUE (A.E.D. et A.T.G.) DU GEL AYANT ADSORBE DE L'AMMONIAC

Ce gel a adsorbé 5,45 % en poids d' NH_3 desséché sur sodium. Nous avons comparé cet échantillon (A) à un gel (B) ayant adsorbé le même nombre de molécules d'eau par site soit 5,42 % d'eau.

L'étude thermogravimétrique a été effectuée sous atmosphère d'azote sec, régime de chauffe 150°/h (fig.E.1.). La désorption de l'ammoniac se produit entre la température ambiante et 180° c'est-à-dire à une température inférieure à celle de l'eau (70° - 210°).

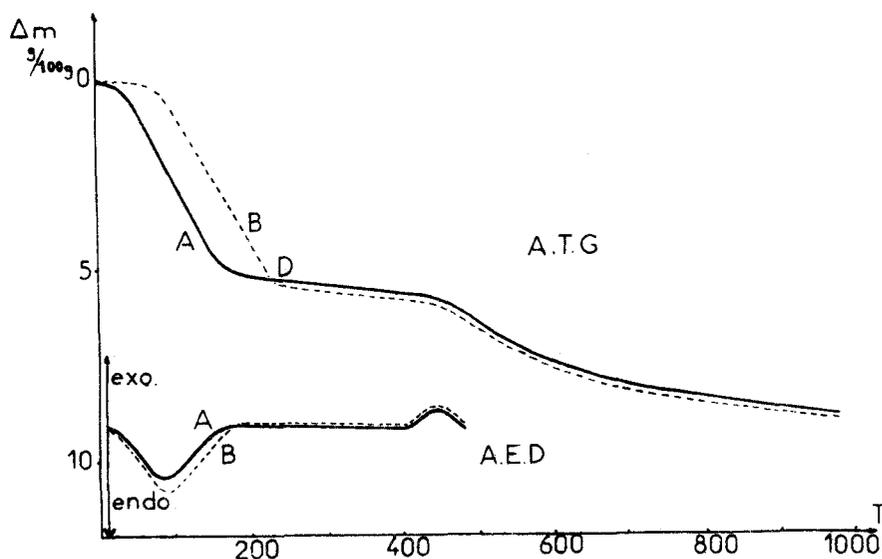


Figure E.1. Etude thermique des échantillons A et B.
Courbes A.T.G. et A.E.D.

Les courbes d'analyse enthalpique différentielle (fig.E.1.) effectuées sous atmosphère d'azote avec un régime de chauffe de 8°/mn montrent, vers 100° un effet endothermique qui correspond à la désorption. L'évolution aux températures plus élevées est la même pour les deux échantillons et correspond à l'élimination de l'eau interne et des hydroxyles résiduels. Nous retrouvons dans les deux cas l'effet exothermique de réhydratation superficielle.

Les dosages effectués sur l'échantillon A à 250° (température correspondant au point D sur la courbe A.T.G.) ne décèlent plus la présence d'azote sur le gel.

Ceci montre que la désorption de NH_3 est plus facile que celle de l'eau : la liaison surface- NH_3 est plus faible que la liaison surface- H_2O . L'adsorption d'ammoniac n'a pas modifié la structure superficielle du gel, ni le comportement de l'eau interne : NH_3 est physisorbé.

Remarques - Le décalage en température entre les courbes A.T.G. et A.E.G. est dû aux régimes dynamiques de chauffe différents.

- La température d'ébullition de l'ammoniac ($-33^{\circ},4$) comparée à celle de l'eau peut expliquer la désorption plus facile de ce gaz.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) R. FREYMANN et M. SOUTIF - La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie.
Ed. Dunod, Paris 1960
- R. Mc INTOSH - Dielectric behavior of physically adsorbed gases. Ed.M. Dekker,
New-York, 1966
- M.M. YOUNG et A.D. CROWELL - Adsorption physique des gaz. Bibliothèque des Sciences
et Techniques nucléaires, 1967
- (2) DEBYE P. - Polar molecules. Dover publications, New-York, 1945
- (3) ONSAGER L. - J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, p. 1486
- (4) BOTTCHER C.J.F. - Theory of the electric polarisation, Elsevier, Amsterdam, 1952
- (5) KIRKWOOD J.G. - J. Chem. Phys., 1939, 7, p. 911
- (6) FROHLICH H. - Theory of dielectrics. Clarendon Press, Oxford, 1949
- (7) GLARUM S.H. - J. Chem. Phys., 1960, 33, p. 1371
- (8) KUBO R. - J. Phys. Soc., Japan, 1957, 12, p. 570
- (9) COLE R.H. - J. Chem. Phys., 1965, 42, p. 637
- (10) MAXWELL J.C. - A treatise on electricity and magnetism. Oxford, 3rd, 1892, Ed.Vol.2
p. 440
- (11) WAGNER K.W. - Arch. Electrotechn., 1914, 2, p. 371
- (12) BARRIOL J., CANALES CABRERA C., ROBERT A.M. - J. Chem. Phys., 1962, 59, p. 159
- (13) WACRENIER J.M. - Thèse de 3ème cycle, Lille 1968, p. 33
- (14) TRUKHAN - Fiz. Tverd. Vela, U.R.S.S., 1962, 4, 12, p. 3496
- (15) WAGNER - Annalen der Physick, 1913, s 53
- (16) WILLIAMS M.L. et FERRY J.D. - J. Plymer. Sci., 1953, 11, 169
- (17) SCHWARZL F. et STAVERMAN A.J. - Appl. Sci. Res. 1953, 4 A, 127
- (18) EHRlich P. et DE LOLL N.J. - J. Res. N.R.S., 1953, 51, 145
- (19) MARCHAL E. et MARCHAL J. - Colloque Ampère, Arch. Sci. Genève, 1959, 12, 24,
et 1960, 13, 82

- (20) DAUMEZON P. - Thèse de 3ème cycle, Paris 1962
- (21) BROT C. et LASSIER B. - C.R. Acad. Sci. Paris, 1966, 63, 923
- (22) CONSTANT E. - Doctorat d'Etat, Lille, 1962, p. 40
- (23) COLE R.H. et COLE K.S. - J. Chem. Phys. U.S.A., 1941, 9, 341
- (24) DAVIDSON D.M. et COLE R.H. - J. Chem. Phys., 1951, 19, p. 1484
- (25) MORIAMEZ Cl. - Doctorat d'Etat, Lille, 1960, p. 22
- (26) SCHULZ A.K. - Arva. Univ. Sarav., Sarre 1953, 2, p. 47
- (27) EYRING H. - J. Chem. Phys., 1936, 4, p. 283
- (28) BARTHOMEUF D., DEVAUX R., TRAMBOUZE Y., et M. PRETTRE - C.R. Acad. Sci. Paris, 1967, 264, série C, p. 188
- (29) BARTHOMEUF D., PERRIN M. et TRAMBOUZE Y. - Bull. Soc. Chim., 1966, n° 101, p. 605
- (30) CHAPOTON A., VANDORPE B., WACRENIER J.M. - C.R. Acad. Sci. Paris, 1968, 266, série C, p. 1317
- CHAPOTON A., VANDORPE B., WACRENIER J.M. - C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 268, série C, p. 1729
- (31) BASTICK J. - Doctorat d'Etat, Nancy 1958
- (32) DERONANE E. - Proc. of the XVth. Colloque A.M.P.E.R.E., Grenoble 1968
- (33) WICKER G. - Thèse de Docteur Ingénieur, Lyon 1966
- (34) PICHAT P. - Doctorat d'Etat, Lyon, 1966
- PICHAT P., MATHIEU M.V., IMELIK B. - J. Chem. Phys., 1969, 66, p. 115
- (35) NACCACHE - Doctorat d'Etat, Paris, 1960
- (36) PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale, 1961, tome XIII, p. 1199
- (37) GMELIN - Handbuch, 9 teil. B.2., p. 396
- (38) FISH K., MILLER R.C., SMITH C.P. - J. Chem. Phys., 1968, 29, 745-6
- (39) SRIVASTAUX H.N. - J. Sci. Ind. Res. (India), 1962, 21B, p. 366
- SRIVASTAUX H.N. - Current Sci. (India), 1966, 29, p. 306
- (40) GENGEMBRE L. - Diplôme d'Etudes Approfondies de Chimie structurale, Lille, 1969
- (41) BAVEREZ M., BASTICK J. - C.R. Acad. Sci. Paris, 1964, 258
- (42) NICOLAS G., TEICHNA S. - Bull. Soc. Chim., 1968, n° 693, p. 4343

- (43) BAVEREZ M., HATIER B., BASTICK M. et BASTICK J. - Bull. Soc. Chim. 1964, n° 226,
p. 1298
- (44) NENIN M. - Mémoire Ingénieur C.N.A.M., Lille 1966
- (45) BOYER DONZELOT M. - Bull. Soc. Chim., 1970, n° 75, p. 425
- (46) WACRENIER J.M., FONTAINE J., CHAPOTON A., LEBRUN A. - Rev. Gén. Electr., 1967, n° 4,
p. 719
- (47) A. LEBRUN, R. LIEBART, J. FONTAINE, A. RISBOURG - C.R. Acad. Sci. Paris, 1963,
t. 256, p. 5334
- A. LEBRUN - Colloque D.G.R.S.T., 9 Octobre 1964, Rapport interne I.R.E.L., 64
- A. LEBRUN - Rev. Gén. Electr., Novembre 1965, t. 74, n° 11, p. 948
- J. FONTAINE, A. LEBRUN - C.R. Acad. Sci. Paris, t. 266, p. 1227, 1968
- (48) VINDEVOGHEL - Thèse de 3ème cycle, Lille, 1968
- (49) SCHOUTHEER J.L. - D.E.S. de Sci. Phys., Lille, 1964 "Etude critique de diverses
méthodes de mesure de diélectriques peu adsorbants dans la ban-
de 1 MHz - 1 GHz".
- (50) LEBRUN A. - Contrat D.G.R.S.T., 62 Fr 107 "Méthodes de mesures de la permittivité
complexe des diélectriques du continu à l'infrarouge".
- (51) FREYMAN M. et FREYMAN R. - C.R. Acad. Sci., 1951, série B, 232, 40
- FREYMAN M. et FREYMAN R. - C.R. Acad. Sci., 1951, série B, 232, 1096
- LEBOT J. et LEMONTAGNER S. - C.R. Acad. Sci., 1951, série B, 862
- ROLLAND M. et BERNARD R. - C.R. Acad. Sci., 1951, série B, 232, 1098
- (52) NAIR N.J. et THORPS J.P. - Trans. Faraday Society, 1965, 61(5), 962
- (53) GLAZUN B.A., DUBININ M.M., ZHILENKOV I.V. - Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.
1967, 5, 977, 982
1967, 5, 987, 990
- (54) GENGEMBRE L. - Thèse de 3ème cycle, à paraître (juillet 1971)
- (55) ROUQUIE A.M., ROBERT - Thèse de 3ème cycle, Nancy, 1963
- (56) CHOQUET M. - D.E.A., Lille, Juillet 1970
- CHAPOTON A. - Thèse Doctorat d'Etat, Lille, à paraître en 1971
- (57) BROT C. - C.R. Acad. Sci., 1959, 248 B, 397
- (58) BALCOU Y. - Doctorat d'Etat, Rennes, 1970

- (59) CHAPOTON A., WACRENIER J.M., LEBRUN A. - C.R. Acad. Sci., 1967, t. 265, p. 989
- (60) Handbook of chemistry and physics, 1961-62, p. 2569
- (61) BROT C., MAGAT M., REINISH L. - Kolloïd Zeitschrift, 1953, 134, 2/3, p. 113
- (62) LEROY Y. - Département E.E.A., Faculté des Sciences de Lille, communication personnelle.
- (63) DAVIES N., PARDOE G.W.F., CHAMBERLAIN J. - Trans. of the Faraday Soc., 1970, 566, vol. 66.2, p. 274
- (64) LEROY Y. - Doctorat d'Etat, Lille, 1967
- LEROY Y., CONSTANT E., ABBAR C., DESPLANQUES P. - Correlation, relaxation and ultra-hertzian, adsorption in liquids. Advances in molecular relaxation processes. 1 (67-68), p. 273-307
- LASSIER B., BROU C. - Spectre complet d'absorption dipolaire du chlorure de tertio-butyle dans ses phases condensées. Nature de la liberté d'orientation moléculaire, et énergies de réseau. J. Chem. Phys., 1968, 65, p. 1723
- FAUQUEMBERGUE R., LEROY Y., DESPLANQUES P. - Sur l'absorption dipolaire de l'acétonitrile CH_3CN . Effet de température. C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 269, p. 509
- (65) POURPRIX B., ABBAR C., CONSTANT E. - Sur l'absorption hertzienne et infrarouge lointain de molécules polaires en phase condensée. C.R. Acad. Sci. Paris, 1907, 270, p. 828
- (66) FAUQUEMBERGUE R. - Thèse de 3ème cycle, Lille, 1968
- (67) ANISIMOVA B.I., DERYAGIN B.V., ERSHOVA I.G., LITSNIKOV D.S., RAVINOVICH Ya.I., SIMONOVA V.K. et CHURAEV N.V. - Zh. Fiz. Khim., 41, 2377-79, 1967
- (68) Mad. et R. FREYMANN - Journ. Phys. 1952, 13, 589
1953, 14, 203
1954, 15, 82 et 105
- J. LEBOT - Doctorat d'Etat, Paris, 1954
- (69) WALDMAN - Doctorat d'Etat, Rennes, 1955
- (70) KAN-ICHI, KAMIOYSHI et J. RIPOCHE - Journal de physique et la radium, 1958, 19, p. 943
- (71) LOOYENGA H. - Physica, 1965, 31, 401
- (72) WACRENIER J.M. - Contribution à l'étude de la polarisation interfaciale dans les alumines activées. Sté franç. de Phys. Groupe Nord, Nov. 1965.

WACRENIER J.M. - Mémoire Ingénieur C.N.A.M., Lille, 1965

- (73) CHAPOTON A., WACRENIER J.M., LEBRUN A. - C.R. Acad. Sci. Paris, t. 265, p. 989, 1967
- (74) BRUNANER S., EMMETT P.H. et DELLER E. - J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, 1938
- (75) BROT et LASSIER - J. Chem. Phys. 1966, t. 63, n° 7 et 8, p. 929
- (76) FONTAINE J. et VANDORPE B - Bull. Soc. Chim., 1970, n° 3, p. 872

TABLE DES MATIERES

- Pages -

INTRODUCTION	
<u>CHAPITRE I</u> : RAPPEL THEORIQUE SUR LA POLARISATION DES DIELECTRIQUES	4
<i>I. POLARISATION STATIQUE ET DYNAMIQUE, PERMITTIVITE COMPLEXE</i>	4
1.1. Théorie de Debye	4
1.2. Autres théories	5
1.3. Polarisation dynamique	6
1.4. Permittivité	7
<i>II. ETUDE STATISTIQUE DU PHENOMENE DE RELAXATION ; FONCTION DE CORRELATION</i>	
11.1. Fonction de relaxation macroscopique	8
11.2. Fonction de corrélation microscopique	8
11.3. Polarisation dynamique - Permittivité	8
11.4. Cas particulier de la liaison hydrogène	9
<i>III. LA THEORIE DE BAUER-FROHLICH</i>	10
<i>IV. POLARISATION INTERFACIALE - EFFET MAXWELL-WAGNER</i>	
1V.1. Cas idéal de deux couches superposées de permittivité et de conductivité différentes	11
1V.2. Inclusions sphériques conductrices noyées dans un milieu isolant	12
1V.3. Etude d'un modèle plus adapté aux structures des corps poreux	14
<i>V. POLARISATION AUX ELECTRODES, CHARGES D'ESPACE</i>	18
<i>VI. POLARISATION MOLAIRES TOTALE D'UN DIELECTRIQUE</i>	19
<i>VII. SEPARATION DES DIFFERENTS MECANISMES DE POLARISATION</i>	20
<i>VIII. DISTRIBUTION DES TEMPS DE RELAXATION</i>	21
<i>IX. TEMPS DE RELAXATION ET ENERGIE D'ACTIVATION</i>	23

CHAPITRE II - SUPPORTS UTILISES. PREPARATION. ETUDE EN SPECTROSCOPIE HERTZIENNE.
INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE SUR LA POLARISATION COMPLEXE.

<i>I. CARACTERISTIQUES DES SUPPORTS UTILISES : GEL DE SILICE, SILICE, "ACIDE SILICIQUE"</i>	24
1.1. Généralités	24
1.2. L'eau dans les gels de silice	25
1.3. Caractéristiques essentielles des gels utilisés	27
<i>II. PREPARATION DES DIFFERENTS ECHANTILLONS</i>	28
<i>III. ETUDE HERTZIENNE DES DIFFERENTS SUPPORTS DESSECHES</i>	28
111.1. Principe des méthodes de mesure. Appareils de mesure. Cellules utilisées (voir annexe B)	
111.2. Etude hertzienne du gel "St Gobain" desséché à 400°C	28
111.3. " " des sphérosils " "	29
111.4. " " de la silice pulvérulente	29
111.5. " " de l'acide silicique	30
111.6. Remarques sur les résultats expérimentaux	30
111.7. Influence de l'état de surface du gel sur les pertes	31
<i>IV. INTERPRETATION DES RESULTATS</i>	32

CHAPITRE III - L'ADSORPTION. ETUDE DU SYSTEME ADSORBE-ADSORBANT : INFLUENCE
DE LA NATURE DE L'ADSORBE

<i>I. GENERALITES SUR L'ADSORPTION PHYSIQUE : CAS PARTICULIER DE LA LIAISON HYDROGENE</i>	37
<i>II. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ADSORBE</i>	38
11.1. Classement des essais. Préparation des échantillons	38
11.2. Caractéristiques des phases et des échantillons préparés. Etudes thermogravimétriques et enthalpiques différentielles	39
11.3. Etude hertzienne des différents échantillons "gel-molécules adsorbées", phases utilisées, CCl_4 , C_2H_2 , CHCl_3 , $\text{pC}_4\text{H}_8\text{O}_2$, NH_3 , SO_2 , CH_3OH , H_2O , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	43

CHAPITRE IV - ETUDE DU SYSTEME ADSORBE-ADSORBANT. INFLUENCE DE LA TENEUR s
EN PRODUIT ADSORBE.

<i>I. PHASE ADSORBEE NH₃. ETUDE DES ECHANTILLONS AYANT ADSORBE RESPECTIVEMENT 3,2 ; 5,35 ; 6,5 m.eq.g⁻¹.</i>	58
<i>II. PHASE ADSORBEE H₂O</i>	59
11.1. Evolution du domaine III pour de faibles teneurs en eau adsorbée	59
11.2. Etude des échantillons ayant adsorbé respectivement 3,22 9,5 ; 16,7 m.eq.g ⁻¹	60
<i>III. REMARQUES QUALITATIVES CONCERNANT CES SPECTRES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX</i>	61
<i>IV. ETUDE, A TEMPERATURE ET FREQUENCE CONSTANTES, DES VARIATIONS DE LA PERMIT- TIVITE REELLE EN FONCTION DE LA QUANTITE DE SUBSTANCE ADSORBEE : ISOTHER- MES DIELECTRIQUES. REMARQUES A PROPOS DE CES ISOTHERMES.</i>	64
 <u>CHAPITRE V</u> - ETUDE DU SYSTEME ADSORBE-ADSORBANT : INFLUENCE DE L'ADSORBANT. ESSAIS ANNEXES.	
<i>I. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DE LA PURETE DE L'ECHANTILLON</i>	65
<i>II. INFLUENCE DES HYDROXYLES SUPERFICIELS ET DU DIAMETRE MOYEN DES PORES. SPECTRES HERTZIENS DES ECHANTILLONS HYDRATES : GEL TEMOIN ET SPHEROSILS "XOA 400" ET "XOA 200".</i>	66
<i>III. INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE DU GEL</i>	68
111.1. Influence de l'élimination partielle des hydroxyles superficiels par traitement thermique préalable	68
111.2. Remplacement d'une partie des centres Si-OH par des centres Si-Cl	70
111.3. Remarques concernant ces différents échantillons comparés aux gels témoins correspondants.	71
<i>IV. ESSAIS ANNEXES</i>	
IV.1. Influence des ions H ⁺ et Cl ⁻ contenus dans l'eau adsorbée	74
IV.2. Influence de l'enrobant, l'huile de paraffine	76

CHAPITRE VI - INTERPRETATION DES DOMAINES DE RELAXATION OBSERVES EN HAUTE
FREQUENCE

<i>I. COMPARAISON DES VALEURS ϵ' CALCULEES ET EXPERIMENTALES POUR LES DIFFERENTS ECHANTILLONS ETUDIES</i>	80
1.1. Calcul de ϵ'	80
1.2. Comparaison des valeurs ϵ' calculées et expérimentales	81
1.3. Interprétation des différences importantes observées entre les valeurs calculées et expérimentales pour les phases adsorbées : eau, méthanol, acétone	82
<i>II. INTERPRETATION DU DOMAINE III LORSQUE LA PHASE ADSORBEE POLAIRE PEUT SE LIER PAR PONT HYDROGENE AVEC LA SURFACE DU GEL</i>	83
<i>III. INTERPRETATION DU DOMAINE OBSERVE EN H.F. (DOMAINE IV) DANS LE CAS OU LA PHASE ADSORBEE POLAIRE NE PRESENTE PAS D'INTERACTION APPARENTE AVEC LA SURFACE DU GEL</i>	94
<i>IV. INTERPRETATION DES PERTES OBSERVEES DANS LE CAS D'UNE PHASE ADSORBEE NON POLAIRE NE POUVANT SE LIER PAR PONT HYDROGENE AVEC LA SURFACE</i>	95

CHAPITRE VII - INTERPRETATION DU DOMAINE DE RELAXATION OBSERVE AUX MOYENNES
FREQUENCES (DOMAINE II)

<i>I. INTERPRETATION DU DOMAINE II</i>	96
<i>II. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS ET DES CONCLUSIONS DE MM. BARRIOL ET WACRENIER</i>	98
<i>III. DEFINITION DE LA CONDUCTIVITE SUPERFICIELLE DES ALVEOLES, DANS LE CAS DES TENEURS FAIBLES</i>	102
<i>IV. ROLE DE "INTERFACE" ISOLANT-PHASE ADSORBEE</i>	103
<i>V. NATURE DES CHARGES ELECTRIQUES RESPONSABLES DE LA CONDUCTIVITE</i>	104
<i>VI. CONCLUSION</i>	104
CONCLUSION	105

Annexe A. Représentations usuelles des spectres hertziens. Calcul du paramètre de distribution, comparaison des spectres théoriques et expérimentaux. Correction de l'expression de Cole ou de Davidson et Cole. Calcul de l'énergie d'activation. Décomposition d'un domaine distribué.

1. Cas d'une distribution de Cole	A 1
2. Cas d'une distribution de Davidson et Cole	A 5
3. Comparaison des spectres théoriques et expérimentaux. Correction de l'expression de Cole ou de Davidson et Cole	A 7
4. Calcul de l'énergie d'activation	A 8
5. Décomposition d'un domaine distribué	A 9
6. Application au système "gel de silice - phase adsorbée"	A 11

Annexe B. Méthodes de mesure. Appareils de mesures. Cellules utilisées.

1. Méthodes de mesure. Appareils utilisés	B 1
2. Les cellules de mesure	B 4

Annexe C. Comparaison de la permittivité complexe d'un diélectrique présentant une conductivité σ et un mécanisme d'absorption de type Debye lorsque ce diélectrique se présente sous forme homogène ou sous forme granulaire. Evolution des caractéristiques des domaines observées en fonction de la permittivité réelle du milieu inerte et sans pertes entourant les granules.

Annexe D. Remarques à propos des isothermes diélectriques.

1. Résultats expérimentaux en spectroscopie hertzienne	D 1
2. Allure théorique de l'isotherme diélectrique en présence d'un domaine de relaxation	D 3
3. Interprétation des isothermes dans le but de préciser le comportement des molécules adsorbées	D 6
4. Conclusion.	

Annexe E. Préparation des gels traités par le sodium et par le gaz chlorhydrique.

BIBLIOGRAPHIE

