

Bougeois

50376

1973

100-10-1

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain CHAPOTON

Etude de la structure et des propriétés
des zéolithes synthétiques
à partir de l'interprétation
de leur polarisation électrique complexe



Soutenue le 22 Février 1973, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. A. LEBRUN	Président
E. CONSTANT	Examineur
B. VANDORPE	Examineur
R. LACOSTE	Invité
J. LAJZEROWICZ	Invité

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
=====

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

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

PRESIDENT de l'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de
Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique

M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Me SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
M ^{le} MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M ^{le} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M ^{le} LEGRAND Denise	Mathématiques
M ^{le} LEGRAND Solange	Mathématiques
M ^{me} LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M ^{me} MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique - Electronique
Me RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Me ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A M E S P A R E N T S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie des Solides de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur LEBRUN.

Il nous est difficile d'exprimer en quelques mots la profonde gratitude que nous éprouvons envers Monsieur le Professeur LEBRUN pour la formation qu'il nous a donnée tant du point de vue scientifique qu'humain. Malgré ses nombreuses activités, il s'est intéressé avec toujours beaucoup de bienveillance à tous nos problèmes. Il n'a cessé de nous prodiguer conseils, suggestions et encouragements qui nous ont permis de mener à bien cette étude.

Monsieur le Professeur LAJZEROWICZ de l'Université Scientifique et Médicale de GRENOBLE, a suivi avec intérêt nos activités scientifiques depuis notre entrée au Centre National de la Recherche Scientifique. Qu'il trouve ici l'expression de toute notre reconnaissance.

Monsieur le Professeur LACOSTE de l'Université Paul Sabatier de TOULOUSE, nous a fait l'honneur de bien vouloir faire partie de notre jury de thèse. Nous lui en sommes très reconnaissant.

Monsieur le Professeur CONSTANT nous a toujours témoigné la plus grande sympathie. Nous le remercions d'avoir porté à nos travaux une attention particulière.

Monsieur VANDORPE, Maître de Conférences, nous a fait bénéficier de son expérience dans le domaine physico-chimique. Nous avons eu avec lui de longues et fructueuses discussions. Nous l'en remercions vivement.

Au cours de la préparation de cette thèse, nous avons apprécié l'aide amicale de Monsieur WACRENIER, la collaboration sympathique de Messieurs RAVALITERA et CHOQUET, et le concours de nos collègues de Laboratoire, plus spécialement Messieurs FONTAINE et RISBOURG. Nous leur adressons tous nos remerciements.

Nous n'oublions pas ceux du Service Electronique qui ont participé à ce travail sur le plan technique ou administratif. Qu'ils en soient remerciés ainsi que Madame HAQUETTE qui a dactylographié le manuscrit et le Personnel de l'Imprimerie de l'Université qui a assuré le tirage en offset.

Nous témoignons enfin notre reconnaissance au Centre National de la Recherche Scientifique qui, en nous acceptant dans un poste d'Attaché de Recherche, nous a permis de réaliser l'ensemble de cette étude.

Ce travail sur les zéolithes synthétiques a été effectué dans le cadre d'une étude plus générale que nous avons dirigée et à laquelle ont participé, notamment, Messieurs RAVALITERA et CHOQUET qui préparent leur doctorat de troisième cycle.

La thèse de Monsieur RAVALITERA concerne la mise au point d'une méthode de décomposition, par ordinateur, des domaines distribués des spectres hertziens et son application à l'analyse de la polarisation électrique des zéolithes de structure X.

La thèse de Monsieur CHOQUET est relative aux structures A dont il a effectué les synthèses. Il montre l'influence de la nature des différents cations des cavités élémentaires sur la polarisation électrique.

Afin de conserver leur originalité à ces deux mémoires, nous y faisons référence chaque fois que cela est nécessaire.

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

L'étude des corps poreux a pris, depuis quelques années, une grande extension et l'ensemble des publications qui les concerne est considérable. Alors que les travaux effectués à l'aide des méthodes physico-chimiques (rayons X, infrarouge, résonance magnétique nucléaire, résonance paramagnétique électronique, calorimétrie, etc.) sont nombreux, ceux faisant appel à l'absorption diélectrique restent très limités⁽¹⁾. Cette technique souffrait, jusqu'à ces dernières années, d'être utilisée :

- à fréquence fixe et température variable, ce qui ne permettait pas de préciser l'origine des variations de la permittivité complexe mesurée : changement de phase au sein du matériau ou translation des domaines d'absorption diélectrique
- dans une bande de fréquence trop étroite qui rendait difficile l'interprétation de la polarisation électrique observée, en raison du grand nombre de mécanismes possibles
- avec autant de cellules de mesure que de dispositifs nécessaires au relevé de la permittivité complexe, ce qui posait le problème particulièrement délicat de la reproductibilité des échantillons.

Dans ces conditions, les modèles imaginés pour expliquer les résultats expérimentaux étaient souvent controversés, d'où le peu d'intérêt suscité par la méthode.

La mise au point au Laboratoire⁽²⁾⁽³⁾ de tout un ensemble de dispositifs de mesure de la permittivité complexe des solides, à large bande de fréquence, a donné un nouvel essor à la spectrométrie hertzienne. La gamme 1 Hz - 26 GHz est couverte à l'aide de deux échantillons seulement. Dès lors, il devenait possible d'interpréter de façon cohérente la polarisation présentée par de nombreux diélectriques. Les recherches, effectuées ces dernières années^(*) par l'équipe du Professeur LEBRUN, en sont un exemple. Elles concernent les mélanges hétérogènes et les corps poreux : sable et eau, argiles, alumines activées, gels de silice, zéolithes synthétiques, clathrates, etc.

Bien qu'ayant participé à la plupart de ces travaux, nous ne développons dans ce mémoire que l'étude relative aux zéolithes synthétiques. Pour cela, nous avons utilisé l'absorption diélectrique comme moyen d'investigation principal

(*) Financées initialement par un contrat de recherche (62 FR 107) avec la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

et privilégié, auquel nous avons associé, lorsqu'il était nécessaire, quelques techniques complémentaires : les analyses thermiques, la spectroscopie de rayons X et l'absorption atomique. Dans cet exposé, nous ne rappelons pas tous les résultats obtenus. Ils sont donnés dans les publications citées en bibliographie. Seuls, sont mentionnés ceux qui sont indispensables à l'illustration des interprétations proposées.

Dans une première partie, après avoir rappelé la méthode de préparation des zéolithes synthétiques, nous décrivons leur structure dont la maille élémentaire est parfaitement définie. Cette structure ordonnée est à l'origine des propriétés particulières de ces corps poreux qui les font distinguer des autres matériaux connus jusqu'alors.

Dans une deuxième partie, nous montrons les divers mécanismes responsables de la polarisation électrique des milieux poreux hétérogènes et nous développons quelques modèles théoriques classiques susceptibles de les décrire. Nous y apportons les précisions que notre propre expérience permet d'ajouter. Un nouveau modèle est proposé, bâti à partir de la structure des zéolithes et tenant compte de l'hétérogénéité des échantillons. Il permet l'interprétation qualitative et quantitative des domaines moyennes et hautes fréquences des spectres hertziens. Son application a nécessité l'utilisation d'un ordinateur et la mise au point des programmes correspondants⁽⁴⁾.

Dans une troisième partie, nous présentons quelques spectres parmi les 300 environ, relevés à des températures comprises entre - 75 et + 75°C. Ils montrent l'influence sur la polarisation électrique des zéolithes, de la structure de la maille, de la nature des cations des cavités, du traitement thermique et de l'hydratation des échantillons. A partir de l'analyse de ces résultats et de ceux obtenus avec d'autres matériaux étudiés au Laboratoire, les domaines observés sur les spectres sont classés en deux groupes. Les uns sont attribués à des déplacements de charges dans le réseau, les autres à des durées de vie de liaisons labiles ou à des orientations dipolaires. L'étude systématique de chacun des domaines pris séparément est longuement développée. Elle apporte des renseignements nouveaux quant à la structure et aux propriétés des zéolithes. Elle précise notamment :

- le rôle joué par les conductivités superficielles dans les mécanismes basses fréquences
- les mouvements des cations responsables de la distribution du domaine moyennes fréquences

- les liaisons "adsorbé-adsorbant" à l'origine de la polarisation hautes fréquences.

La quatrième partie concerne l'étude de deux propriétés particulièrement intéressantes dans le cas des zéolithes :

- l'évolution des états de surface en fonction de la température de dessiccation des échantillons. Au cours de la déshydratation des zéolithes Na-A et Ca-A, des variations anormales sont mises en évidence simultanément sur les spectres diélectriques et les diagrammes thermiques. Elles sont interprétées par un phénomène de "réhydratation" superficielle que l'on décrit.
- l'influence sur la structure d'un échange partiel des cations des cavités. Avec une zéolithe Na-A dont une partie des cations Na est remplacée par des Ca, l'allure des spectres hertziens montre l'existence de plusieurs types de cavités qui sont caractérisés et dénombrés.

Pour conserver une certaine unité à l'exposé, nous regroupons tout ce qui a trait aux méthodes de mesure et de préparation des échantillons dans les annexes. Celles-ci restent fondamentales puisqu'elles décrivent l'ensemble des techniques qui ont permis de mener à bien le travail envisagé. Nous insistons tout spécialement sur les méthodes et les dispositifs de mesure utilisés pour obtenir la permittivité complexe des diélectriques solides à large bande de fréquence.

Nous donnons également un récapitulatif des principaux résultats d'une étude bibliographique limitée aux zéolithes synthétiques.

lère PARTIE

LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

Dans cette partie, nous rappelons que, parmi les adsorbants connus, les zéolithes synthétiques présentent un caractère original qui les a fait étudier par de nombreuses méthodes (chapitre 1). Ces propriétés intéressantes sont attribuées à une structure parfaitement définie que nous décrivons (chapitre 2).

C H A P I T R E 1

LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

1.1. Des zéolithes naturelles aux zéolithes synthétiques

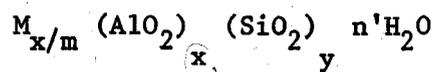
Les zéolithes naturelles sont connues depuis bien longtemps... C'est vers le milieu du XVIIIème siècle que le baron Cronstedt⁽¹⁾ a baptisé "zéolithes" (du grec "zein" bouillir et "lithos" pierre) des silicoaluminates cristallins naturels en raison du bouillonnement qui apparaît lorsqu'on les soumet à l'action d'une flamme.

Les propriétés originales de ces roches ont retenu l'attention de bon nombre de chercheurs. En 1840, Damour⁽¹⁾ a montré la possibilité d'hydratation et de déshydratation des zéolithes sans destruction de la structure. En 1910, Weigel et Steinhoff⁽²⁾ ont mis en évidence leurs propriétés d'adsorption sélective. A partir de 1930, Barrer et ses collaborateurs⁽³⁾⁽⁴⁾ ont commencé une étude systématique de la plupart des zéolithes naturelles (une quarantaine environ) et ont déposé le premier brevet relatif à l'utilisation de la chabasite déshydratée pour la séparation des hydrocarbures.

Dès 1940, les Américains se sont intéressés aux applications industrielles de ces corps poreux. Dans l'impossibilité de se procurer des matériaux d'origine naturelle en quantité suffisante, ils se sont orientés vers leur fabrication synthétique. Fin 1953, Milton⁽⁵⁾ a déposé les deux premiers brevets décrivant la préparation de cristaux correspondant aux zéolithes A et X^{(6)(*)}. Par la suite, de nouvelles structures ont été obtenues et sont connues sous les désignations Y et L⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

1.2. Les zéolithes synthétiques A et X

Dans ce travail, nous nous sommes limité à l'étude des zéolithes synthétiques A et X, dont la formule générale⁽⁵⁾ s'écrit :



où M représente le symbole d'un cation alcalin ou alcalino-terreux
m la valence de ce métal

(* Ces produits sont actuellement commercialisés par la Société "Linde" du groupe "Union Carbide".

$\frac{x}{y}$ un rapport dépendant du type de zéolithe considéré

n' un nombre lié au degré d'hydratation du matériau.

Suivant la valeur du rapport $\frac{x}{y}$, deux variétés cristallines peuvent être obtenues :

- la structure A correspondant à $\frac{x}{y} \approx 1$
- la structure X à ~~$\frac{x}{y} \approx 1,25$~~ . $\frac{y}{x} = 1,25$

La synthèse industrielle des zéolithes est protégée par de nombreux brevets (1). Elle se fait en plusieurs étapes successives à partir de trois constituants de base (5) : silicate, aluminate et hydroxyle de sodium. Leurs proportions respectives dans la solution initiale déterminent la nature des cristaux obtenus : A ou X. La cristallisation est contrôlée par spectrométrie de diffraction de rayons X.

Deux formes de présentation sont proposées commercialement :

- cristaux bruts de dimensions comprises entre 0,1 et 10 µm
- granules, constitués de cristaux liés par un ciment inerte suivant le procédé Davison.

Les produits sont stockés à l'abri de l'humidité après avoir été séchés, tamisés et traités thermiquement.

La préparation indiquée donne des zéolithes ne contenant que des cations Na, commercialisées sous les dénominations 4A et 13X. Il est toutefois possible de remplacer une partie de ces cations par d'autres de même valence ou de valences différentes en plongeant les cristaux dans une solution de chlorure du cation désiré. Les zéolithes 3A (cations K), 5A (cations Ca) et 10X (cations Ca) sont obtenues de cette manière.

1.3. Originalité des zéolithes synthétiques

Les zéolithes synthétiques sont venues s'ajouter à la liste des adsorbants bien connus : charbons actifs, gels de silice, alumines activées etc. En raison de leur structure cristalline parfaitement définie, elles occupent une place privilégiée qui les fait déjà utiliser dans de très nombreuses applications tant industrielles que de laboratoire (1) (5) (8) (10) (11) : dessiccation statique ou dynamique des gaz et des liquides, séparation sélective de fluides d'où leur nom de "tamis moléculaires", supports pour produits divers, échange d'ions, catalyse, chromatographie, séparation isotopique, etc.

bien
Leur domaine d'utilisation ne cesse de s'étendre : pétrochimie (cracking des pétroles), agriculture (support d'insecticides), astronautique (élimination de gaz toxiques), médecine (isolement de virus)... Dès lors, on comprend l'intérêt de l'étude de ces structures en vue non seulement de comprendre les mécanismes à l'origine de leurs propriétés mais aussi en vue de trouver de nouvelles applications.

1.4. Les méthodes d'étude des zéolithes synthétiques

L'étude des zéolithes synthétiques fait appel à diverses techniques⁽¹²⁾:

a) méthodes par diffraction, ou absorption

- diffraction de rayons X
- diffraction et absorption électronique

b) méthodes calorimétriques, gravimétriques et volumétriques

- adsorption
- mesure de chaleur d'adsorption
- méthode B.E.T.
- thermogravimétrie
- analyse thermique différentielle
- analyse enthalpique différentielle

c) méthodes spectroscopiques

- absorption diélectrique
- infrarouge
- résonance magnétique nucléaire
- résonance paramagnétique électronique

d) remarque

Dans le chapitre suivant, nous décrivons les structures des zéolithes A et X, déterminées à partir des spectres de diffraction de rayons X. Pour une plus grande clarté de l'exposé, nous regroupons en annexe (chapitre 14) les conclusions apportées par les autres méthodes.

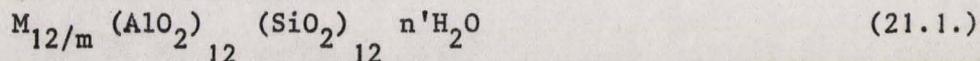
C H A P I T R E 2

STRUCTURE DES ZEOLITHES A ET X

Les spectres de diffraction de rayons X ont permis de déterminer la structure des différentes zéolithes synthétiques. La position de chacun des atomes de la maille a été donnée et dans quelques cas, celle des cations précisée.

2.1. Les zéolithes A.

La structure des zéolithes A⁽¹⁾ appartient au groupe d'espace Pm3m. C'est un réseau cubique bâti à partir de blocs élémentaires ayant une structure tétraédrique⁽²⁾. Sa formule chimique est donnée par :



où M représente le symbole d'un cation alcalin ou alcalino-terreux

m la valence de ce métal

n' un nombre lié à l'hydratation du matériau.

a) tétraèdre fondamental

L'élément de base du réseau est un tétraèdre⁽²⁾ formé de quatre atomes "O" lié à un atome "Si". Ce dernier peut être remplacé par un atome "Al" à coordination 4. Dans ce cas, un cation est alors nécessaire pour conserver la neutralité électrique de l'ensemble⁽³⁾.

b) bloc élémentaire

Le bloc élémentaire (fig.21.1) est constitué par un assemblage de tétraèdres SiO₄ et AlO₄ décrits précédemment. On y distingue 6 anneaux octaédriques formés chacun de 4 atomes "O", 2 "Si" et 2 "Al". Ces anneaux, reliés entre eux par d'autres atomes "O", déterminent une petite cage rigide de 6,6 Å de diamètre. Elle communique avec l'extérieur par 8 ouvertures de 2,6 Å de diamètre, délimitées chacune par un anneau à 6 atomes "O".

Pour conserver la neutralité électrique du bloc, il est nécessaire de trouver l'équivalent de 12 cations monovalents.

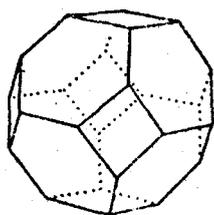
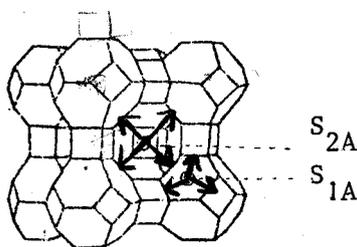


Fig. 21.1- Structure d'un bloc élémentaire. Les segments de droite représentent des atomes "O", leurs points de concours des atomes "Si" ou "Al".

c) maille élémentaire

8 blocs élémentaires, réunis entre eux par des anneaux à 4 atomes "O", sont disposés aux sommets d'un cube pour former la maille (fig. 21.2). Ils déterminent une cage de 11,4 Å de diamètre, appelée "cavité" ou "alvéole" qui communique avec ses voisines par l'intermédiaire de 6 ouvertures, délimitées par 8 atomes "O", appelés "canaux". Le diamètre de ces derniers varie avec la nature du cation existant dans la zéolithe.



$$\begin{cases} 8 S_I \\ 6 S_{II} \end{cases}$$

Fig. 21.2- Structure d'une zéolithe A. Les segments de droite représentent des atomes "O", leurs points de concours des atomes "Si" ou "Al". Les petites sphères indiquent la position des sites S_{1A} et S_{2A} .

2.2. Les zéolithes 3A, 4A et 5A.

Les zéolithes 3A, 4A et 5A possèdent la structure décrite ci-dessus.

a) zéolithe 4A (ou Na-A)

Pour cette zéolithe, 12 cations "Na" assurent la neutralité électrique de la maille. Sa formule chimique est par conséquent donnée par la relation (21.1) avec $M_{12/m} = Na_{12}$.

Par spectres de diffraction de rayons X, Reed et Breck⁽¹⁾ ont déterminé la position de chacun des atomes de la maille et indiqué celle des cations. (8) d'entre eux, désignés "Na₁", se situent au voisinage des blocs élémentaires, un peu en dehors du centre des anneaux à 6 atomes "O". Ils occupent des positions appelées "sites S_{1A} " (fig. 21.2). Les 4 autres, désignés "Na₂", se trouvent au voi-

sinage des canaux, c'est-à-dire des anneaux à 8 atomes "O" qui constituent les sites " S_{2A} ". Les canaux ont un diamètre de 4,1 Å, d'où l'origine de la dénomination "zéolithe 4A". Howell⁽⁴⁾ a trouvé des résultats analogues en établissant, à l'aide d'un calcul théorique traité par ordinateur, la carte des potentiels à l'intérieur d'une cavité. Il a précisé, en outre, que chaque cation " Na_1 " pouvait prendre 3 positions dans les sites S_{1A} et chaque " Na_2 " 6 positions au voisinage des canaux. (do une cavité)

b) zéolithe 5A (ou Ca-A)

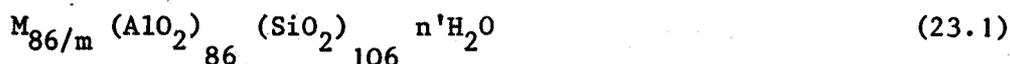
La zéolithe 5A résulte du remplacement de 67 à 75 %⁽¹⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ des cations "Na" de la zéolithe 4A par des "Ca". Elle répond à la formule chimique (21.1) avec $M_{12/m} = Na_3 \text{ Ca}_{4,5}$. A partir des spectres de diffraction de rayons X, Broussard et Shoemaker⁽⁷⁾ ont déterminé la position de chacun des atomes de la maille. Ils trouvent des structures très voisines pour les zéolithes 4A et 5A, mais leurs résultats diffèrent sensiblement de ceux obtenus par Reed et Breck⁽¹⁾. Les cations "Na" et "Ca" occupent les sites S_{1A} , tandis que les sites S_{2A} restent vides comme l'ont confirmé Seff et Shoemaker⁽⁸⁾. Les cations "Ca", situés plus à l'intérieur des anneaux à 6 atomes "O" des blocs élémentaires, entraînent l'augmentation du diamètre des canaux qui atteint 5 Å.

c) zéolithe 3A (ou K-A)

La zéolithe 3A est obtenue à partir de la zéolithe 4A par échange de 67 à 75 %⁽⁵⁾⁽⁶⁾ des cations Na par des K. Sa formule chimique est représentée par la relation (21.1) avec $M_{12/m} = Na_3 \text{ K}_9$. A notre connaissance, sa structure, voisine de celle de la zéolithe 4A, n'a fait l'objet d'aucune étude particulière. Les cations "K" de dimensions plus importantes que les "Na" obstruent partiellement les canaux dont le diamètre se réduit à 3 Å.

2.3. Les zéolithes X

La structure des zéolithes X, plus complexe que celle des zéolithes A, appartient au groupe d'espace Fd3m. Sa formule chimique est de la forme :



où M représente le symbole d'un cation alcalin ou alcalino-terreux
 m la valence de ce métal
 n' un nombre lié à l'hydratation du matériau.

1 cavité entourée de 10 blocs
1 bloc touche à 10 cavités

Fig. 23.1 - Structure d'une zéolithe X. Les segments de droite représentent des atomes "O", leurs points de concours des atomes "Si" ou "Al". Les petites sphères indiquent la position des sites S_{1X} , S_{2X} et S_{3X} .

La maille (fig. 23.1) est constituée de 10 blocs élémentaires identiques à ceux décrits pour la structure A (cf. § 2.1.b). Ils sont disposés comme les atomes de carbone dans la structure du diamant et sont reliés entre eux par des anneaux à 6 atomes "O"⁽⁷⁾⁽⁹⁾. Cet ensemble délimite une cavité de 24 Å de diamètre, qui communique avec ses voisines par 4 canaux formés d'anneaux à 12 atomes "O". Le diamètre des canaux dépend de la nature des cations nécessaires à la neutralité électrique de l'ensemble.

2.4. Les zéolithes 13X et 10X

Les zéolithes 13X et 10X possèdent la structure décrite ci-dessus.

a) zéolithe 13X (ou Na-X)

La zéolithe 13X, renfermant 86 cations "Na", correspond à la formule chimique (23.1) avec $M_{86/m} = Na_{86}$.

Breck⁽⁹⁾ a indiqué trois types de sites pour les cations (fig. 23.1) :

- au centre des prismes hexagonaux reliant 2 blocs élémentaires : "sites S_{1X} " (16 cations)
- au voisinage des anneaux à 6 atomes "O" des blocs élémentaires : "sites S_{2X} " (32 cations). Ces sites sont analogues aux " S_{1A} " rencontrés avec la structure A
- au voisinage des canaux "sites S_{3X} " (38 cations).

Les canaux permettant l'accès aux cavités ont un diamètre de 10 Å.

b) zéolithe 10X (ou Ca-X)

La zéolithe 10X est obtenue par échange d'environ 75 % des cations "Na"

de la zéolithe 13X par des "Ca"⁽⁵⁾⁽⁶⁾. A notre connaissance, la répartition des cations dans les différents sites n'a pas été déterminée. Le diamètre des canaux est de l'ordre de 8 Å.

2.5. Récapitulatif des caractéristiques des zéolithes étudiées (*)

Les caractéristiques des zéolithes étudiées sont rassemblées dans le tableau 25.1. Pour les deux types de structures A et X, il existe en moyenne un bloc élémentaire par cavité d'adsorption, c'est-à-dire que chaque bloc est commun à 8 cavités dans la structure A et à 10 dans la structure X. Pour les zéolithes 3A, 5A et 10X, l'échange de cation est supposé égal à 75 % en accord avec les indications données par le constructeur⁽⁶⁾ ou les dosages effectués au Laboratoire⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

2.6. Effet de l'hydratation sur la structure des zéolithes A et X

Les résultats de ce chapitre concernent les zéolithes anhydres. Seff et Shoemaker⁽⁸⁾ pour les structures A et Breck⁽⁹⁾ pour les X, ont montré que l'hydratation modifiait peu la structure. La mesure de la maille de la zéolithe 5A, par exemple⁽⁸⁾, passe de :

$$\begin{array}{l} 12,248 \pm 0,003 \text{ \AA} \text{ pour le produit anhydre} \\ \text{\AA} \\ 12,42 \pm 0,01 \text{ \AA} \text{ pour le produit saturé d'eau.} \end{array}$$

Dans le cas de zéolithes fortement hydratées (au voisinage de la saturation), ces auteurs admettent, toutefois, la possibilité de migration des cations des canaux vers l'intérieur des cavités.

2.7. Remarque sur la structure Y

La structure Y, mentionnée à plusieurs reprises au cours de cet exposé, est identique à la structure X. Seul le rapport Si/Al est différent. Il est voisin de 2,5 au lieu de 1,25.

(*) Dans la suite de ce travail, nous désignerons les différentes zéolithes par Na-A, K-A, Ca-A, Na-X et Ca-X, déterminations beaucoup plus explicites que 4A, 3A, 5A, 13X et 10X.

Structure		A			X	
Type de zéolithe		4A ou Na-A	3A ou K-A	5A ou Ca-A	13X ou Na-X	10X ou Ca-X
Nb de blocs limitant la cavité		8	8	8	10	10
Nb de bloc par cavité		1	1	1	1	1
Formule chimique		$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} n \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_9 \text{Na}_3(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} n \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{4,5} \text{Na}_3(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} n \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} n \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{32} \text{Na}_{22}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} n \text{H}_2\text{O}$
Rapport Si/Al		1	1	1	1,25	1,25
Nb et nature des cations		12 Na	9 K 3 Na	4,5 Ca 3 Na	86 Na	32 Ca 22 Na
Sites occupés par les cations	1	8	non déterminés	7,5	16	non
	2	4		0	32	déter-
	3				38	minés
Diamètre des cavités en Å		11,4	11,4	11,4	24	24
Diamètre des canaux en Å		4,1	3	5	10	8

60

Tableau 25.1- Caractéristiques de zéolithes étudiées.

2ème PARTIE

ABSORPTION DIELECTRIQUE DES CORPS POREUX

CAS PARTICULIER DES ZEOLITHES

Cette partie traite tout d'abord des généralités sur la polarisation électrique des corps poreux hétérogènes auxquelles nous ajoutons notre contribution propre, déduite de très nombreuses expériences effectuées sur divers matériaux (chapters 3 et 4). Nous proposons ensuite un modèle théorique original, bâti à partir de la structure des zéolithes et tenant compte de l'hétérogénéité des échantillons (chapitre 5). Il permet l'interprétation des domaines moyennes et hautes fréquences des spectres hertziens.

C H A P I T R E 3

SUR L'ETUDE DES STRUCTURES A PARTIR DE LEUR ABSORPTION DIELECTRIQUE

L'absorption diélectrique rend compte des interactions entre une onde électromagnétique du domaine hertzien (depuis le continu jusqu'à quelques centaines de gigahertz) et le milieu étudié. En fonction de la fréquence, les spectres montrent des zones d'absorption d'énergie (domaines de relaxation) qui résultent de différents mécanismes de polarisation que nous nous proposons de décrire dans ce chapitre.

L'interprétation des spectres apporte ainsi des informations sur la structure des matériaux et, dans le cas des zéolithes, sur les propriétés des cations, les états de surface et les interactions "adsorbé-adsorbant".

3.1. Polarisation des matériaux

Sous l'effet d'un champ électrique, la plupart des corps sont polarisables. La polarisation peut se concevoir comme la transformation de chaque élément de volume du matériau en un doublet électrique. Elle est caractérisée par un vecteur \vec{P} , appelé "vecteur polarisation" qui représente le moment électrique moyen par unité de volume. En fonction du champ appliqué \vec{E} et de la permittivité relative ϵ' du matériau, sa valeur est donnée par la relation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon' - 1) \vec{E} \quad (31.1)$$

avec $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$ F/m dans le système S.I.

3.2. Les différents mécanismes de polarisation

La polarisation résulte de plusieurs mécanismes microscopiques⁽¹⁾ :

a) polarisation interfaciale

Elle s'observe avec les diélectriques hétérogènes présentant des régions où les constantes de temps locales (permittivité réelle/conductivité) sont différentes. Sous l'action d'un champ électrique, les porteurs libres de chacune des régions s'accumulent aux surfaces de séparation et créent ainsi des condensateurs élémentaires. C'est l'effet Maxwell-Wagner⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾.

b) polarisation par orientation de complexes dipolaires

Les complexes dipolaires, observés avec les cristaux, résultent de l'as-

sociation :

- soit de deux vacances d'ions positif et négatif voisines selon Breckenridge⁽⁵⁾ (6)
- soit d'un ion impureté et d'une vacance voisine de charge électrique opposée comme l'indique Lidiard⁽⁷⁾
- soit d'une surface anionique et d'un cation voisin suivant Volger⁽⁸⁾.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les ions ou cations se déplacent de manière à former des dipôles orientés suivant la direction du champ, d'où la polarisation du matériau. Toutefois, un mécanisme d'absorption dipolaire n'existe que si les défauts (ions, impuretés et lacunes) sont suffisamment voisins pour être assimilés à des dipôles. Dans le cas contraire, il n'apparaît que de la conductivité⁽¹⁾.

c) polarisation par durée de vie de liaisons

Cette polarisation n'est observée que si le diélectrique possède des molécules polaires présentant des liaisons labiles⁽⁹⁾ à (14). Quelques molécules, libérées à un instant donné, s'orientent en présence d'un champ électrique et se fixent ensuite avec la direction de celui-ci. Il en résulte une polarisation du milieu.

d) polarisation par orientation de molécules polaires

Sous l'effet d'un champ électrique, les molécules libres, possédant un moment électrique permanent, tendent à s'orienter dans la direction du champ appliqué et polarisent ainsi le milieu.

e) remarques

Très souvent, la polarisation par orientation s'observe avec des complexes ou des molécules qui ne possèdent plus tous leurs degrés de liberté. Ils prennent, alors, des orientations discrètes que l'on peut représenter par des diagrammes énergétiques (puits de potentiel) de type de ceux décrits par Hoffman⁽¹⁵⁾.

Une polarisation peut exister avec des molécules non polaires qui le deviennent par déformation de leur nuage électronique ou par déplacement des atomes les uns par rapport aux autres en présence d'un champ électrique. Cette polarisation induite électronique ou atomique reste faible et subsiste seule aux très hautes fréquences.

Aux très basses fréquences, des effets d'électrode peuvent se produire aussi bien avec des diélectriques homogènes qu'hétérogènes. En particulier, la "polarisation aux électrodes" est provoquée par l'accumulation de porteurs de charge le long des armatures métalliques du condensateur, d'où la formation

d'une double couche. C'est un phénomène "parasite", non linéaire, que l'on doit minimiser en augmentant la distance entre les électrodes⁽¹⁶⁾. On peut l'éviter en utilisant des électrodes à parois isolées⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾. Dans le cadre de ce travail, le problème ne s'est guère posé, puisque le milieu inerte (ciment + huile) enrobant les cristaux de zéolithe diminue fortement la conductivité superficielle des échantillons.

3.3. Polarisation statique - Polarisation dynamique

La polarisation d'un matériau dépend de la fréquence du champ électrique appliqué.

a) polarisation statique

A un instant donné t , appliquons à un matériau diélectrique un champ continu \vec{E} . Le milieu se polarise. A l'instant $t + \Delta t$, avec Δt suffisamment long, la polarisation du diélectrique, appelée "polarisation statique", résulte de la somme vectorielle des polarisations dues à "p" mécanismes analogues à ceux énumérés ci-dessus.

b) polarisation dynamique

Supprimons maintenant le champ. Si $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_p$ sont respectivement les temps de relaxation de chacun des mécanismes tels que :

$$\tau_1 > \tau_2 > \dots > \tau_i > \dots > \tau_p$$

le retour du diélectrique à l'état initial est généralement gouverné par une loi en :

$$\sum_{i=1}^p e^{-t/\tau_i} \quad (33.1)$$

et finalement en :

$$e^{-t/\tau_1}$$

τ_1 représentant le temps de relaxation du mécanisme le plus lent.

Appliquons maintenant à ce diélectrique un champ alternatif de fréquence F variable.

Aux très basses fréquences ($F \ll \frac{1}{2\pi\tau_1} = F_{c1}$, fréquence critique du mécanisme 1), la polarisation s'effectue pour tous les mécanismes et \vec{P} reste en phase avec \vec{E} .

Si F croît ($F \approx F_{c1}$), le mécanisme 1 ne suit plus le champ. Les vecteurs \vec{P} et \vec{E} sont déphasés. Il y a absorption d'énergie et la polarisation doit s'écrire

sous la forme complexe :

$$p^* = p' - j p'' \quad (33.2)$$

où p' et p'' sont, respectivement, les parties réelle et imaginaire du vecteur "polarisation dynamique".

Pour conserver une relation du type (31.1), on donne à la permittivité relative l'expression complexe suivante :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (33.3)$$

où les composantes réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' sont caractéristiques de la dispersion et de l'absorption diélectriques.

Lorsque $F \gg F_{c1}$, le processus 1 n'intervient plus si ce n'est par absorption d'énergie.

Ainsi, au fur et à mesure que la fréquence croît, le nombre de mécanismes qui participent à la polarisation dynamique, diminue entraînant leur sélection par élimination successive. Dès lors, on comprend l'intérêt d'une étude diélectrique à large bande de fréquence.

3.4. Etude de la polarisation dynamique d'un diélectrique

L'étude de la polarisation dynamique d'un diélectrique peut s'effectuer soit à partir de la méthode impulsionnelle soit en régime harmonique.

a) méthode impulsionnelle

Cette méthode consiste à appliquer à l'échantillon un champ électrique "créneau" de largeur variable⁽¹⁹⁾ et à analyser la courbe de réponse qui contient toutes les informations du spectre. Cette analyse est difficile, et souvent l'étude en régime harmonique est préférable parce que les résultats sont plus directement interprétables.

Toutefois, la méthode impulsionnelle est un moyen commode de mesure aux très basses fréquences en gardant le même échantillon.

b) méthode en régime harmonique

Cette méthode nécessite la mesure, à large bande de fréquence, de la permittivité complexe du diélectrique. Elle permet l'observation de chacun des domaines d'absorption pris individuellement (cf. § 3.3) lorsque les fréquences critiques sont suffisamment différentes les unes des autres.

Nous avons utilisé cette deuxième méthode dans la bande 1 Hz - 26 GHz ce qui assure la mise en évidence des mécanismes de polarisation dont les temps de

relaxation sont compris entre 10^{-1} et 10^{-12} seconde

3.5. Permittivité complexe dans le cas d'un domaine non distribué

a) expression de la permittivité complexe

Soit un diélectrique présentant un domaine de relaxation non distribué dans la bande de fréquence envisagée. Tous les "relaxateurs" admettent alors le même temps de relaxation τ . Les variations de la permittivité complexe ϵ^* en fonction de la pulsation ω obéissent aux équations classiques de Debye⁽²⁰⁾ :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + j \omega \tau} \quad (35.1)$$

où :

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (35.2)$$

$$\epsilon'' = \frac{\delta \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (35.3)$$

avec :

$$\delta = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty = 2 \epsilon''_{\max} \quad (35.4)$$

ϵ'_s et ϵ'_∞ représentent, respectivement, les permittivités pour $\omega \ll 1/\tau$ et $\omega \gg 1/\tau$

ϵ''_{\max} l'amplitude du domaine.

b) temps de relaxation et énergie d'activation

Si l'on considère la relaxation diélectrique comme un processus d'activation thermique, le temps de relaxation τ et l'énergie d'activation U sont reliés par une expression de la forme :

$$\tau = C e^{U/kT} \quad (35.5)$$

où C est un paramètre qui dépend du matériau étudié et qui, en première approximation, est indépendant de la température absolue T .

U et T sont des variables indépendantes⁽²¹⁾.

k est la constante de Boltzmann.

c) représentations graphiques de la permittivité complexe

Deux représentations graphiques sont souvent utilisées :

- l'une donne $\log \epsilon''$ et ϵ' en fonction de $\log F$ où F représente la fréquence de mesure (fig. 35.1),

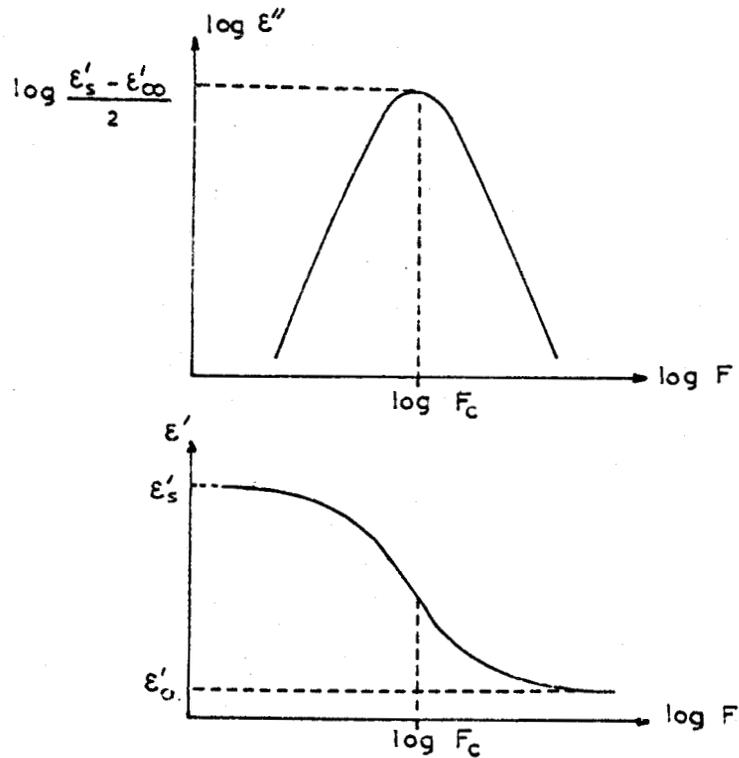


Fig. 35.1- Courbes $\log \epsilon''$ et ϵ' en fonction de $\log F$.

- l'autre donne ϵ'' en fonction de ϵ' (fig. 35.2). C'est le diagramme de Cole et Cole⁽²²⁾.

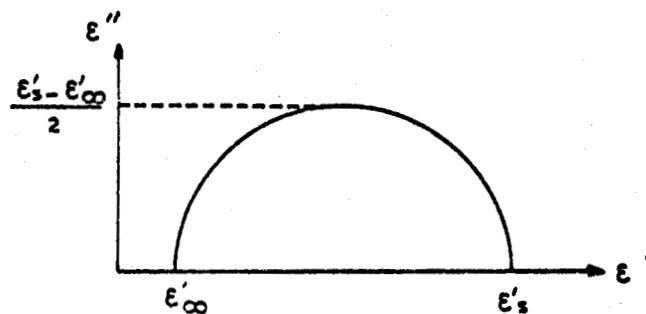


Fig. 35.2- Diagramme de Cole et Cole

3.6. Permittivité complexe dans le cas d'un domaine distribué

Bien souvent, les diagrammes de Cole et Cole expérimentaux ne sont pas semi-circulaires comme celui représenté (fig. 35.2).

Les uns correspondent à des arcs de cercle (fig. 36.1 courbe a), les autres à

des courbes asymétriques (fig.36.1 courbe b). Tous indiquent une distribution des temps de relaxation. Ce problème a retenu l'attention de bon nombre de chercheurs (9) à (14) (22) à (39) qui ont proposé trois types de solutions.

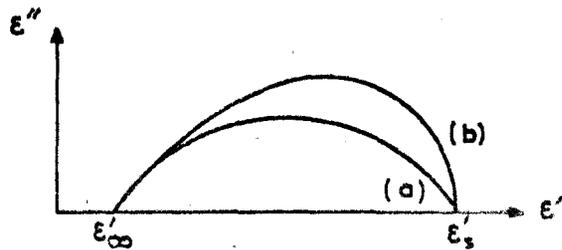


Fig. 36.1- Diagrammes de Cole et Cole de domaines distribués.

a) expressions empiriques

Différentes expressions empiriques permettent de décrire les variations de la permittivité mesurée (23). Les deux plus connues sont :

- la relation de Cole et Cole (22), utilisée dans le cas de diagrammes en arcs de cercle :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (36.1)$$

où α est un paramètre caractérisant la distribution.

- la relation de Davidson et Cole (24), utilisée dans le cas des diagrammes asymétriques :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + (j\omega\tau)^{1-\beta}} \quad (36.2)$$

avec β paramètre de distribution.

b) calcul de fonctions de distribution

D'autres auteurs (21)(25) à (28) ont cherché à justifier théoriquement les diagrammes expérimentaux obtenus. En tenant compte des interactions atomiques et moléculaires, ils calculent la fonction de distribution des temps de relaxation.

c) décomposition en domaines élémentaires

Lorsque les structures sont parfaitement définies, cas des cristaux, très souvent, il est possible de considérer le domaine distribué comme la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires. Dans les paragraphes suivants, nous développons un processus d'analyse de ces domaines qui reprend partiellement des résultats antérieurs (9) à (14) (29) à (39). Nous en proposons une métho-

de d'exploitation originale par ordinateur⁽⁴⁰⁾.

3.7. Principe de décomposition d'un domaine distribué

Parmi toutes les méthodes de décomposition proposées^{(10)(33) à (38)}, nous avons retenu celle qui fait intervenir les propriétés des diagrammes linéaires ϵ' en fonction de ϵ''/F ou ϵ''/F ⁽³⁹⁾.

a) propriétés du diagramme linéaire ϵ' en fonction de ϵ''/F

Soit un diélectrique présentant, dans la bande de fréquence envisagée, p domaines de relaxation dont les fréquences critiques $F_{c1}, F_{c2}, \dots, F_{ci}, \dots, F_{cp}$ sont telles que :

$$F_{c1} \ll F_{c2} \ll \dots \ll F_{ci} \ll \dots \ll F_{cp}$$

Les composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe peuvent s'écrire :

$$\epsilon' = \epsilon'_{\infty} + \sum_{i=1}^p \frac{\delta_i}{1 + (F/F_{ci})^2} \quad (37.1)$$

$$\epsilon'' = \sum_{i=1}^p \frac{\delta_i F/F_{ci}}{1 + (F/F_{ci})^2} \quad (37.2)$$

avec $\delta_i = \epsilon'_{si} - \epsilon'_{\infty i}$

ϵ'_{∞} = permittivité réelle pour $F \gg F_{cp}$.

En isolant le terme d'ordre g , ces relations se mettent sous la forme :

$$\epsilon' = \epsilon'_{\infty} + \sum_{i=1}^{g-1} \frac{\delta_i}{1 + (F/F_{ci})^2} + \frac{\delta_g}{1 + (F/F_{cg})^2} + \sum_{i=g+1}^p \frac{\delta_i}{1 + (F/F_{ci})^2} \quad (37.3)$$

$$\epsilon''/F = \sum_{i=1}^{g-1} \frac{\delta_i / F_{ci}}{1 + (F/F_{ci})^2} + \frac{\delta_g / F_{cg}}{1 + (F/F_{cg})^2} + \sum_{i=g+1}^p \frac{\delta_i / F_{ci}}{1 + (F/F_{ci})^2} \quad (37.4)$$

Pour $F \approx F_{cg}$, nous avons :

$$F/F_{ci} \gg 1 \quad \text{si } i \leq g-1 \quad \text{et} \quad F/F_{ci} \ll 1 \quad \text{si } i \geq g+1$$

Les expressions (37.3) et (37.4) s'écrivent alors :

$$\epsilon' \approx \epsilon'_{\infty} + \sum_{i=g+1}^p \delta_i + \frac{\delta_g}{1 + (F/F_{cg})^2} \quad (37.5)$$

$$\epsilon'' / F \approx \sum_{i=g+1}^P \delta_i / F_{ci} + \frac{\delta_g / F_{cg}}{1 + (F/F_{cg})^2} \quad (37.6)$$

Comme pour $i \geq g + 1$:

$$\delta_i \approx \delta_g, \quad p \leq 4 \quad \text{et} \quad F_{ci} \gg F_{cg}$$

nous avons :

$$\sum_{i=g+1}^P \delta_i / F_{ci} \ll \frac{\delta_g / F_{cg}}{1 + (F/F_{cg})^2} \quad (37.7)$$

ce qui est généralement vérifié expérimentalement.

Dès lors, la relation (37.6) devient :

$$\epsilon'' / F \approx \frac{\delta_g / F_{cg}}{1 + (F/F_{cg})^2} \quad (37.8)$$

En reportant la relation (37.8) dans (37.5), nous obtenons l'expression de ϵ' en fonction de ϵ''/F :

$$\epsilon' = (\epsilon'_\infty + \sum_{i=g+1}^P \delta_i) + F_{cg} (\epsilon''/F) \quad (37.9)$$

C'est l'équation d'une droite de pente " F_{cg} " et d'ordonnée à l'origine " $\epsilon'_\infty + \sum_{i=g+1}^P \delta_i$ ".

Considérons le cas des fréquences critiques extrêmes F_{cl} et F_{cp} .

Pour $F \approx F_{cl}$, on obtient :

$$\epsilon' \approx (\epsilon'_\infty + \sum_{i=2}^P \delta_i) + F_{cl} (\epsilon''/F) \quad (37.10)$$

équation d'une droite de pente " F_{cl} " et d'ordonnée à l'origine " $\epsilon'_\infty + \sum_{i=2}^P \delta_i$ ".

Pour $F \approx F_{cp}$, nous avons :

$$\epsilon' \approx \epsilon'_\infty + F_{cp} (\epsilon''/F) \quad (37.11)$$

équation d'une droite de pente " F_{cp} " et d'ordonnée à l'origine " ϵ'_∞ ".

Si $F \ll F_{cl}$, puis $F \gg F_{cp}$, la permittivité réelle prend respectivement les formes suivantes :

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty + \sum_{i=1}^P \delta_i \quad (37.12)$$

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty \quad (37.13)$$

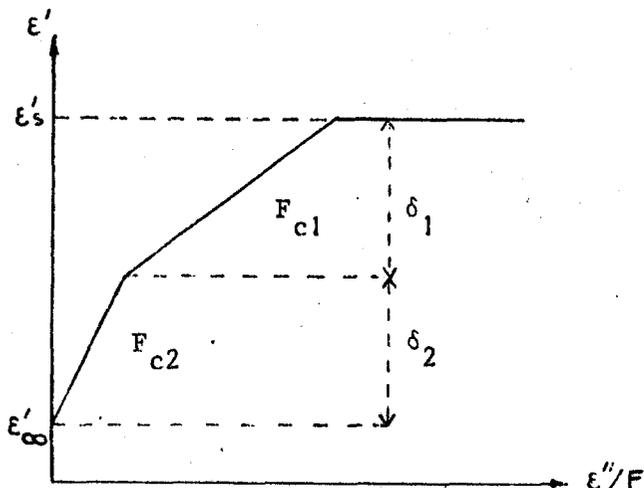


Fig. 37.1- Diagramme linéaire $\epsilon' = f(\epsilon''/F)$.

La figure 37.1 donne un exemple de diagramme de ce type dans le cas de deux domaines élémentaires seulement.

b) propriétés du diagramme linéaire ϵ' fonction de $\epsilon'' F$

Une démonstration, analogue à la précédente, montre que le diagramme ϵ'

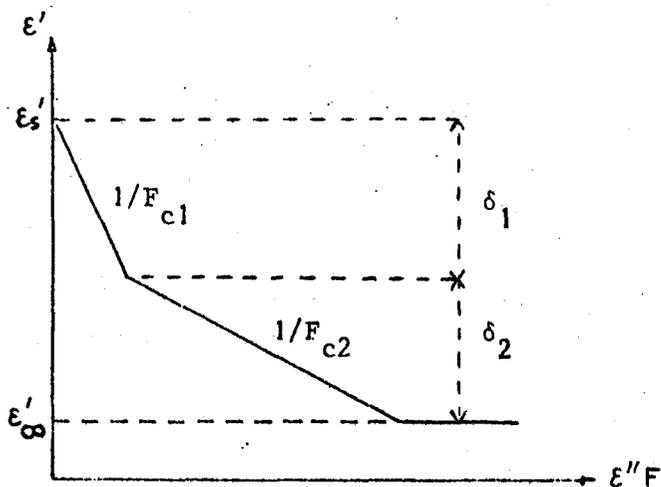


Fig. 37.2- Diagramme linéaire $\epsilon' = f(\epsilon''F)$.

c) conclusion

Lorsque les courbes expérimentales ϵ' fonction de $\epsilon'' F$ ou ϵ''/F présentent des ruptures de pente, il est possible :

- de déterminer le nombre de domaines élémentaires à l'origine du domaine distribué à partir du nombre de segments de droite observés
- de préciser leurs paramètres à partir des pentes et des intersections des segments.

tandis que ϵ'' est nul.

Le graphe ϵ' en fonction de ϵ''/F est caractérisé par une suite de segments de droite respectivement de pentes nulle, puis $F_{c1}, F_{c2}, \dots, F_{cg}, \dots, F_{cp}$. Les points de rupture de pente ont pour ordonnées $\epsilon'_\infty + \delta_1, \epsilon'_\infty + \delta_1 + \delta_2, \dots, \epsilon'_\infty + \sum_{i=1}^g \delta_i, \dots$ et $\epsilon'_\infty + \sum_{i=1}^p \delta_i$.

fonction de $\epsilon'' F$ présente lui aussi une suite de segments de droite. Les pentes sont égales aux inverses des fréquences critiques $1/F_{ci}$ des domaines élémentaires et les points d'intersection ont leurs ordonnées directement liées aux valeurs δ_i .

La figure 37.2 illustre un tel diagramme dans le cas de deux domaines élémentaires.

Toutefois, cette méthode de décomposition n'est valable que si les fréquences critiques F_{ci} sont très différentes. Il y a donc lieu de procéder à une vérification à posteriori pour voir s'il en est bien ainsi.

3.8. Unicité des décompositions

Soit un domaine distribué décomposé en p domaines élémentaires non distribués. Sa permittivité complexe ϵ^* se met sous la forme :

$$\epsilon^* - \epsilon'_\infty = \sum_{i=1}^p \frac{\delta_i}{1 + j\omega \tau_i} = G(\omega) \quad (38.1)$$

Les sommes " Σ " définies dans cette relation peuvent être considérées comme les transformées de Laplace des fonctions :

$$h(t) = \sum_{i=1}^p \rho_i e^{-t/\tau_i} \quad (38.2)$$

avec

$$\rho_i = \delta_i / \tau_i \quad (38.3)$$

L'expression (38.2) est à rapprocher de la relation (33.1) qui ne prend qu'une seule forme dans le cas d'une somme de p mécanismes. C'est pourquoi, en raison de l'unicité des transformées de Laplace⁽⁴¹⁾, la décomposition de G(ω) n'admettra qu'une seule solution.

Ainsi, si une décomposition est possible, elle est obligatoirement unique.

Remarques

- a) Signalons que le problème de l'unicité de telles décompositions a fait l'objet d'une étude récente⁽⁴²⁾. Elle montre que si les valeurs calculées (synthèse du domaine à partir des domaines élémentaires) recourent les données expérimentales aux erreurs d'expérience près, la décomposition proposée est unique.
- b) Les décompositions ne sont possibles que si la fonction de décroissance de la polarisation se met sous la forme d'une somme de termes exponentiels après cessation de l'application d'un champ continu (cf. § 3.3.a).

3.9. Application de la méthode de décomposition

L'application de cette méthode a nécessité l'utilisation d'un ordinateur

et la mise au point de différents programmes en langage Algol (*) qui sont décrits en détails par ailleurs (40). Aussi, dans ce paragraphe, nous ne faisons qu'en rappeler brièvement les étapes essentielles.

a) représentation analytique des courbes ϵ' et ϵ'' en fonction de F

Les points expérimentaux relevés (entre 15 et 20 pour le domaine envisagé) sont introduits dans l'ordinateur. Plusieurs polynômes et non plus un seul, comme c'était le cas dans les études antérieures (14)(43), sont recherchés pour représenter analytiquement les variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence F. Cette méthode originale évite de travailler avec des polynômes de degré trop élevé dont il serait difficile de calculer les paramètres avec peu de points

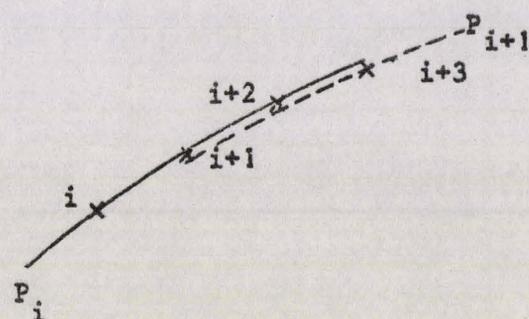


Fig. 39.1- Méthode permettant la représentation analytique d'une courbe à partir d'une série de polynômes.

de mesure. On se limite à des polynômes d'ordre 3. Soit P_i le polynôme supposé connu qui passe par les points expérimentaux successifs numérotés i , $i+1$ et $i+2$ (fig.39.1). Le polynôme suivant P_{i+1} dont on cherche l'équation passe par les points $i+1$, $i+2$ et $i+3$ et doit admettre la même tangente que P_i au point $i+1$. Ces quatre conditions permettent alors de déterminer P_{i+1} . Ainsi, en utilisant le processus de proche en proche pour les différents points expérimentaux, les courbes ϵ' et ϵ'' peuvent être décrites en

fonction de F. Bien entendu, le fait d'en donner une forme analytique ne modifie pas leur interdépendance, caractérisée par les relations de Kramers-Kronig (44).

b) recherche des ruptures de pente des diagrammes linéaires

Ayant en mémoire ces polynômes, l'ordinateur décrit les graphes ϵ' en fonction de ϵ''/F ou ϵ''/F avec autant de points qu'il est nécessaire. Bien souvent, le tracé direct des diagrammes linéaires est difficile à interpréter. L'étude de leur dérivée est plus caractéristique. Sur ces courbes, les domaines élémentaires sont mis en évidence par une succession de paliers (zones de même pente).

c) exploitation des diagrammes linéaires

A partir des pentes des diagrammes linéaires ou des paliers de leur dérivée, les fréquences critiques F_{ci} et les valeurs δ_i des domaines élémentaires sont calculées. Des recouvrements sont possibles avec l'un et l'autre des diagrammes.

(*) Ce travail a été effectué avec la collaboration de Madame REMY du Laboratoire de Calcul Numérique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Nous l'en remercions vivement.

d) synthèse du domaine distribué

Dans une dernière étape, la synthèse du domaine distribué est effectuée, par ordinateur, à l'aide des informations précédentes : nombre et caractéristiques des domaines. Les points théoriques sont comparés aux mesures expérimentales et les paramètres de chaque domaine élémentaire sont affinés par la méthode des moindres carrés.

e) remarques

Les différentes phases de la méthode sont traitées entièrement par ordinateur. L'expérimentateur n'intervient que pour introduire les points de mesure relevés, contrôler la correspondance entre les zones de différentes pentes obtenues avec l'un ou l'autre des diagrammes linéaires (et éventuellement avec leur dérivée) et vérifier l'accord dans la détermination des paramètres des domaines élémentaires correspondants.

Des processus de décomposition analogues, réalisés graphiquement⁽¹¹⁾ à ⁽¹⁴⁾ ont été souvent mis en cause pour deux raisons principales :

- le trop petit nombre de points expérimentaux, généralement 4 ou 5
- le manque de précision de la décomposition dans ces conditions.

Avec la méthode proposée dans ce travail, ces deux objections n'existent plus. Le nombre de points expérimentaux est supérieur à 15 et la précision de l'ordinateur est plus que suffisante.

Signalons encore que la validité des programmes utilisés a été testée avec succès sur de nombreux spectres théoriques. Ces résultats seront publiés prochainement dans le cadre de la Thèse de 3ème cycle que doit soutenir M. Ravalitera⁽⁴⁰⁾.

C H A P I T R E 4

SUR QUELQUES MODELES CLASSIQUES PERMETTANT L'INTERPRETATION DES MECANISMES
OBSERVES AVEC LES CORPS POREUX

Parmi les différents domaines observés sur les spectres des zéolithes⁽¹⁾⁽²⁾, nous distinguons :

- ceux liés à des mécanismes de polarisation interfaciale
- ceux attribués soit à l'orientation de complexes ou de molécules polaires, soit à la durée de vie de liaisons labiles.

Les premiers peuvent être décrits à l'aide des modèles de Maxwell-Wagner⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ ou de Barriol⁽⁶⁾, tandis que les seconds peuvent être interprétés à partir des théories de Cole-Onsager⁽⁷⁾ ou de Nee-Zwanzig⁽⁸⁾.

Dans ce chapitre, nous rappelons les expressions de la permittivité complexe auxquelles conduisent ces modèles et théories.

4.1. Modèle de Maxwell-Wagner

Soit un diélectrique hétérogène, formé de granules sphériques (milieu 2), noyés dans un milieu 1 (fig. 41.1). Les permittivités complexes de ces milieux isotropes et conducteurs s'écrivent :

$$\epsilon_2^* = \epsilon'_2 - j \frac{\sigma_2}{\omega \epsilon_0} \quad (41.1)$$

$$\epsilon_1^* = \epsilon'_1 - j \frac{\sigma_1}{\omega \epsilon_0} \quad (41.2)$$

avec les conductivités σ_1 et σ_2 telles que :

$$\sigma_1 \ll \sigma_2$$

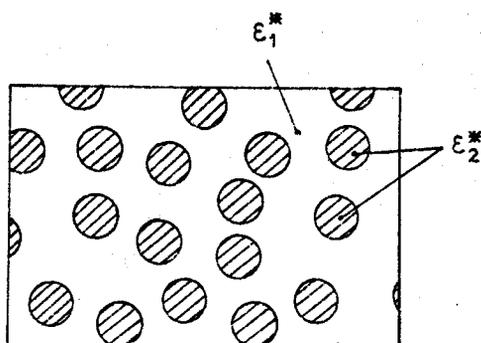


Fig. 41.1- Structure du diélectrique hétérogène.

a) cas d'un granule seul

Appliquons un champ électrique sinusoïdal de faible amplitude :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t} \quad (41.3)$$

à l'ensemble constitué par un granule seul, assimilé à une sphère de rayon "a",

plongé dans le milieu 1.

Selon l'hypothèse de Wagner, la densité des charges libres est nulle dans tout le volume du granule et les charges positives et négatives se neutralisent en tout point de la surface. Le champ électrique \vec{E}_2 à l'intérieur du granule peut se mettre sous la forme (7) (8) :

$$\vec{E}_2 = \frac{3 \epsilon_1^*}{2 \epsilon_1^* + \epsilon_2^*} \vec{E}_0 \quad (41.4)$$

La polarisation et le moment du granule s'écrivent alors :

$$\vec{P} = (\epsilon_2^* - \epsilon_1^*) \vec{E}_2 \quad (41.5)$$

$$\vec{M} = \frac{4\pi}{3} a^3 (\epsilon_2^* - \epsilon_1^*) \vec{E}_2 = \alpha^* \vec{E}_0 \quad (41.6)$$

où α^* représente la polarisabilité du granule donnée par la relation :

$$\alpha^* = 4\pi a^3 \epsilon_1^* \frac{\epsilon_2^* - \epsilon_1^*}{\epsilon_2^* + 2 \epsilon_1^*} \quad (41.7)$$

b) cas de N granules

Considérons maintenant N granules sphériques par unité de volume, plongés dans le milieu 1. En tenant compte de leurs interactions respectives à l'aide de la relation de Clausius-Mosotti (9) (10), la permittivité complexe apparente ϵ^* du diélectrique hétérogène s'écrit :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_1^*}{\epsilon^* + 2 \epsilon_1^*} = \frac{N \alpha^*}{3 \epsilon_1^*} \quad (41.8)$$

ou

$$\epsilon^* = \epsilon_1^* \frac{2 \epsilon_1^* + \epsilon_2^* + 2Q (\epsilon_2^* - \epsilon_1^*)}{2 \epsilon_1^* + \epsilon_2^* - Q (\epsilon_2^* - \epsilon_1^*)} \quad (41.9)$$

Le facteur Q est égal au rapport du volume des inclusions sphériques au volume total du diélectrique :

$$Q = \frac{4}{3} \pi a^3 N \quad (41.10)$$

L'expression (41.9) peut se mettre sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (41.11)$$

avec :

$$\delta = \varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$$

ε'_s et ε'_∞ sont respectivement les permittivités pour $\omega \ll 1/\tau$ et $\omega \gg 1/\tau$
 σ représente la conductivité de l'échantillon.

L'identification des relations (41.9) et (41.11), développée dans notre thèse de 3ème cycle⁽¹⁾, entraîne :

$$\tau = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_2} \left(\varepsilon'_2 + \frac{2+Q}{1-Q} \varepsilon'_1 \right) \quad (41.12)$$

$$\sigma = \sigma_1 \frac{1+2Q}{1-Q} \quad (41.13)$$

$$\varepsilon'_\infty = \varepsilon'_1 \frac{2(1-Q)\varepsilon'_1 + (1+2Q)\varepsilon'_2}{(2+Q)\varepsilon'_1 + (1-Q)\varepsilon'_2} \quad (41.14)$$

$$\delta = \frac{9Q\varepsilon_1^2}{(1-Q) \left[(2+Q)\varepsilon'_1 + (1-Q)\varepsilon'_2 \right]} \quad (41.15)$$

c) conclusion

Un tel diélectrique, plongé dans un champ alternatif variable, admet un mécanisme de relaxation dont la fréquence critique ($F_c = 1/2\pi\tau$) est proportionnelle à la conductivité σ_2 des inclusions et dont la valeur δ est fonction du coefficient Q et des permittivités ε'_1 et ε'_2 . C'est l'effet Maxwell-Wagner, lié aux interfaces des milieux 1 et 2.

d) remarque

Si le milieu 1 est assimilé à un isolant parfait ($\sigma_1 = 0$), le diélectrique ne présente pas de conductivité aux basses fréquences : $\sigma = 0$.

4.2. Modèle de Barriol (1962)

Barriol⁽⁶⁾ a étudié un modèle voisin de celui de Wagner : granules sphériques de permittivité ε'_2 (milieu 2), noyés dans un enrobant isolant de permittivité ε'_1 (milieu 1). Il suppose que les granules ne présentent aucune conductivité volumique mais possèdent une conductivité superficielle χ .

Appliquons un champ électrique sinusoïdal de faible amplitude :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t} \quad (42.1)$$

à un granule isolé de rayon "a", plongé dans le milieu 1. Le champ électrique \vec{E}_2 qui apparaît à l'intérieur du granule s'écrit :

$$\vec{E}_2 = \frac{3 \epsilon'_1}{2 \epsilon'_1 + \epsilon'_2 - j \frac{2 \chi}{\omega a \epsilon_0}} \vec{E}_0 \quad (42.2)$$

Cette expression est identique à celle obtenue avec le modèle de Maxwell-Wagner lorsque le milieu 1 est isolant :

$$\vec{E}_2 = \frac{3 \epsilon'_1}{2 \epsilon'_1 + \epsilon'_2 - j \frac{\sigma_2}{\omega \epsilon_0}} \vec{E}_0 \quad (42.3)$$

L'ensemble des relations établies au paragraphe 4.1. reste valable, à condition d'y remplacer la conductivité volumique " σ_2 " par le rapport " $2\chi/a$ ".

conclusion

Ce modèle met en évidence l'existence d'un domaine de relaxation dont la valeur δ est liée à ϵ'_1 , ϵ'_2 et Q et dont la fréquence critique F_c est fonction de " $2\chi/a$ ". De plus, il montre que la distribution des temps de relaxation dépend, par le terme "a", des variations de dimension des granules.

4.3. Remarque sur l'existence d'autres modèles

Les modèles de Maxwell-Wagner et de Barriol ne sont pas les seuls qui aient été proposés pour expliquer les domaines de polarisation interfaciale observés avec les diélectriques hétérogènes. Il en existe bien d'autres (11) à (15). Nous ne les avons pas développés soit parce qu'ils conduisent à des relations analogues à celles de Maxwell-Wagner ou de Barriol, soit parce qu'ils sont moins appropriés au cas des zéolithes.

4.4. Théorie de Cole-Onsager

La théorie de Cole-Onsager (7) permet de relier la permittivité complexe ϵ^* d'un diélectrique formée de dipôles $\vec{\mu}(t)$ à la fonction de corrélation dipolaire $\gamma(t)$ correspondante. Nous rappelons ici les différentes étapes de son développement mathématique dans le cas particulier de dipôles noyés dans un milieu homogène et sans pertes (14).

Soit un échantillon sphérique de volume V , d'un diélectrique contenant N dipôles de moment $\vec{\mu}(t)$ dans un milieu de permittivité ϵ'_1 (fig.44.1). Appelons : $\vec{M}(t)$ le moment électrique total de cette sphère à l'instant t ,

$\langle \vec{M}(t) \vec{e} ; f \rangle$ et $\langle \vec{M}(t) \vec{e} ; f_0 \rangle$ les valeurs moyennes de $\vec{M}(t)$ dans la direction \vec{e} respectivement en présence et en l'absence d'un champ alternatif sinusoïdal $E_0 e^{j\omega t}$ de pulsation ω . Ces moyennes sont prises avec les fonctions de distribution f et f_0 telles que $f = f_0 + \Delta f$.

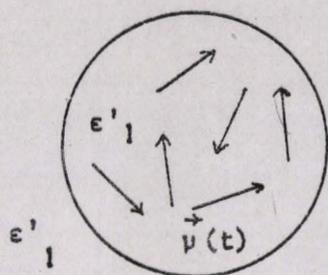


Fig. 44.1

L'application à ce système de la méthode de perturbation de Kubo⁽¹⁶⁾ permet d'écrire :

$$\langle \vec{M}(t) \vec{e} ; f \rangle = \langle \vec{M}(t) \vec{e} ; f_0 \rangle +$$

$$\frac{N}{3kT} \langle \vec{\mu}(0) \vec{M}(0) ; f_0 \rangle E_0 e^{j\omega t} L \left[-\dot{\phi}(t) \right] \quad (44.1)$$

où k désigne la constante de Boltzmann

T la température absolue

$\vec{\mu}(0)$ le moment du dipôle à l'instant $t = 0$

$L[]$ la transformée de Laplace

$\dot{\phi}(t)$ la dérivée de la fonction de corrélation macroscopique donnée par la relation :

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(t) ; f_0 \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(0) ; f_0 \rangle} \quad (44.2)$$

Le calcul de $\langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} ; f \rangle$ à partir du champ interne, donne :

$$\langle \vec{M}(t) \cdot \vec{e} ; f \rangle = \frac{3 \epsilon'_1 (\epsilon^* - \epsilon'_1)}{\epsilon^* + 2 \epsilon'_1} V E_0 e^{j\omega t} \quad (44.3)$$

avec ϵ^* permittivité complexe du diélectrique.

Des relations (44.1) et (44.3) nous tirons les expressions suivantes :

$$\frac{3 \epsilon'_1{}^2 (\epsilon^* - \epsilon'_\infty)}{(\epsilon^* + 2 \epsilon'_1) (\epsilon'_\infty + 2 \epsilon'_1)} = \frac{N}{9 kTV} \langle \vec{\mu}(0) \vec{M}(0) ; f_0 \rangle L(-\dot{\phi}) \quad (44.4)$$

$$\epsilon'_s - \epsilon'_\infty = \frac{\epsilon'_s + 2 \epsilon'_1}{3 \epsilon'_1} \frac{\epsilon'_\infty + 2 \epsilon'_1}{3 \epsilon'_1} \frac{N}{3kTV\epsilon_0} \langle \vec{\mu}(0) \vec{M}(0) ; f_0 \rangle \quad (44.5)$$

avec $\epsilon_0 = \frac{1}{36 \pi 10^9}$ F/m dans le système S.I.

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon'_\infty}{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty} = \left[1 + \frac{\epsilon'_s + 2 \epsilon'_1}{\epsilon'_\infty + 2 \epsilon'_1} L(-\dot{\phi}) \right]^{-1} \quad (44.6)$$

avec $\epsilon' = \epsilon'_s$ pour $\omega = 0$

$\epsilon' = \epsilon'_\infty$ pour $\omega \rightarrow \infty$

En introduisant le moment dipolaire $\vec{m}(t)$ d'une région sphérique microscopique entourant le dipôle de moment permanent $\vec{\mu}(t)$, Kirkwood⁽¹⁷⁾ a montré que :

$$\langle \vec{\mu}(0) \vec{M}(0) ; f_0 \rangle = (1 - R_1) \langle \vec{\mu}(0) \vec{m}(0) ; f_0 \rangle \quad (44.7)$$

avec

$$R_1 = \frac{2 (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)^2}{(2 \epsilon'_s + \epsilon'_1) (\epsilon'_s + 2 \epsilon'_1)} \quad (44.8)$$

En considérant le voisinage du dipôle comme un milieu continu polarisable, Onsager⁽¹⁸⁾ a établi la relation :

$$\langle \vec{\mu}(0) \vec{m}(0) ; f_0 \rangle = (1 + R_2) \langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(0) ; f_0 \rangle \quad (44.9)$$

avec

$$1 + R_2 = \frac{(2 \epsilon'_s + \epsilon'_1) (\epsilon'_\infty + 2 \epsilon'_1)}{3 \epsilon'_1 (2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty)} \quad (44.10)$$

Les expressions (44.5) et (44.6) prennent alors les formes suivantes :

$$\delta = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty = \frac{\epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \left[\frac{\epsilon'_\infty + 2 \epsilon'_1}{3 \epsilon'_1} \right]^2 \frac{N'}{kT V \epsilon_0} \langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(0) ; f_0 \rangle \quad (44.11)$$

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon'_\infty}{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty} = \left[1 + \frac{3 \epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \left[\frac{1}{L(-\gamma)} - 1 \right] \right]^{-1} \quad (44.12)$$

où $\gamma(t)$ est la dérivée de la fonction de corrélation dipolaire donnée par la relation :

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \dot{\vec{\mu}}(t) ; f_0 \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \dot{\vec{\mu}}(0) ; f_0 \rangle} \quad (44.13)$$

En première approximation, en assimilant ϵ'_1 à ϵ'_∞ , la relation (44.11) devient :

$$\delta = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty = \frac{\epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \frac{N}{kT \epsilon_0} \langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(0) ; f_0 \rangle \quad (44.14)$$

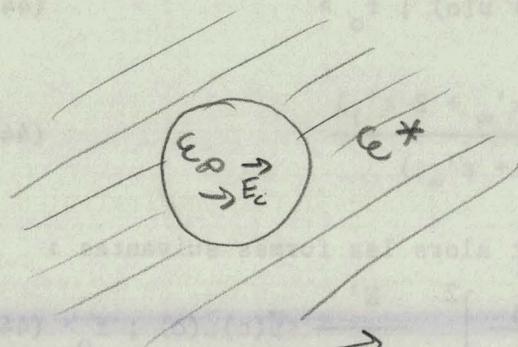
avec :

$$N = \frac{N'}{V} \quad (44.15)$$

S'il existe plusieurs mécanismes de temps de relaxation dipolaire τ_i et de δ_i proportionnel à b_i , la relation (44.12) s'écrit :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon'_\infty}{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty} = \left[1 + \frac{3 \epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \left[\frac{1}{\sum_{i=1}^p \frac{b_i}{1 + j \omega \tau_i}} - 1 \right] \right]^{-1} \quad (44.16)$$

→ $E(t)$:



$$H = - \vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}_c(t) \quad E_c \text{ champ de cavité}$$

Maintenant on introduit $\vec{\mu}$ dans la cavité

$$\vec{m}(\omega) = \vec{m}_1(\omega) + \vec{m}_2(\omega) + \vec{\mu}(\omega)$$

\downarrow \downarrow
du à \vec{E}_c du à $\vec{\mu}$

il introduit la polarisation induite due à $\vec{\mu}$ grâce à $\vec{m}_2(\omega)$.

On a par définition: $\langle \vec{m}_2(\omega), E \rangle = \frac{\epsilon^* - \epsilon_0}{N} E(\omega)$

avec $\sum_{i=1}^p b_i = 1$

Les applications numériques donnent au niveau des cristaux :

$$1 < \frac{3 \epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty} < 1,15$$

Ce rapport peut être considéré comme égal à 1 à mieux de 15 % près. Ceci revient à confondre à cette précision les temps de relaxation "Debye" et dipolaire. L'expression (44.16) prend alors la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \sum_{i=1}^p \frac{b_i}{1 + j\omega\tau_i} \quad (44.17)$$

4.5. Théorie de Nee et Zwanzig

La théorie de Cole-Onsager est mise en cause actuellement par plusieurs auteurs (8)(19) à (21) qui ont essayé de lui apporter quelques améliorations. Dans ce paragraphe, nous développons le modèle décrit par Nee et Zwanzig (8).

Soit un échantillon de matériau diélectrique constitué de N dipôles par unité de volume. Chaque dipôle est représenté par une sphère de rayon a remplie d'un matériau de permittivité ϵ'_∞ et contenant un dipôle ponctuel rigide de moment $\vec{\mu}$ en son centre. Cette sphère est plongée dans un milieu de permittivité complexe ϵ^* (fig. 45.1).

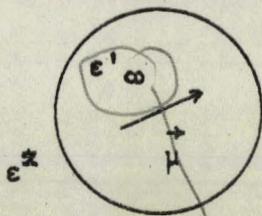


Fig. 45.1

Lorsque ce système est soumis à un champ électrique $E e^{j\omega t}$, le moment du dipôle élémentaire est la somme de trois termes :

$$\vec{m}(\omega) = \vec{m}_1(\omega) + \vec{m}_2(\omega) + \vec{\mu}(\omega) \quad (45.1)$$

où :

$\vec{m}_1(\omega)$ est le moment induit de la sphère soumise au champ électrique $\vec{E}(\omega)$ en l'absence du dipôle ponctuel $\vec{\mu}$.

$\vec{m}_2(\omega)$ est le moment de la sphère induit par la présence du moment permanent $\vec{\mu}(\omega)$.

Ces moments sont respectivement donnés par les relations :

$$\vec{m}_1(\omega) = \frac{\epsilon'_\infty - 1}{N} \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon'_\infty} \vec{E}(\omega) \quad (45.2)$$

$$\vec{m}_2(\omega) = - \vec{\mu}(\omega) \frac{\epsilon'_\infty - 1}{2 \epsilon^* + \epsilon'_\infty} \quad (45.3)$$

$\vec{P} = (\epsilon'_\infty - 1) \vec{E} = N \vec{m}$

Le moment électrique total $\vec{m}(\omega)$ s'écrit :

$$\vec{m}(\omega) = \frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{N} \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon'_{\infty}} \vec{E}(\omega) + \frac{2 \epsilon^* + 1}{2 \epsilon^* + \epsilon'_{\infty}} \vec{\mu}(\omega) \quad (45.4)$$

Sa valeur moyenne prise en présence du champ \vec{E} est donnée par :

$$\langle m(\omega) ; E \rangle = \frac{\epsilon'_{\infty} - 1}{N} \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon'_{\infty}} E(\omega) + \frac{2 \epsilon^* + 1}{2 \epsilon^* + \epsilon'_{\infty}} \langle \mu(\omega) ; E \rangle \quad (45.5)$$

Par définition, on a :

$$\langle m(\omega) ; E \rangle = \frac{\epsilon^* - \epsilon'_{\infty}}{N} E(\omega) \quad (45.6)$$

En éliminant $\langle m(\omega) ; E \rangle$ dans les relations (45.5) et (45.6), il vient :

$$\langle \mu(\omega) ; E \rangle = \frac{\epsilon^* - \epsilon'_{\infty}}{N} E(\omega) \quad (45.7)$$

A l'aide de la théorie de Kubo, on peut écrire :

$$\langle \mu(\omega) ; E \rangle = \frac{-1}{3kT} \int_0^{\infty} \langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}^*(t) \rangle E_i(\omega) e^{-j\omega t} dt \quad (45.8)$$

où $E_i(\omega)$ représente le champ ~~microscopique~~ de cavité

En introduisant la fonction de corrélation microscopique du système :

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle} \quad (45.9)$$

l'expression (45.8) se met sous la forme :

$$\langle \mu(\omega) ; E \rangle = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3 kT} L(-\dot{\gamma}) E_i(\omega) \quad (\text{relation 10})$$

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon'_{\infty}}{N} E(\omega) \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3 kT} = \frac{3 \epsilon^*}{2 \epsilon^* + \epsilon'_{\infty}} E(\omega) L(-\dot{\gamma}) \quad (45.10)$$

En reportant (45.10) dans (45.7) nous obtenons : E_c champ de cavité

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon'_{\infty}) (2 \epsilon^* + \epsilon'_{\infty})}{3 \epsilon^*} = \frac{N \mu^2}{3 kT} L(-\dot{\gamma}) \quad (45.11)$$

A fréquence nulle, nous avons :

$$\delta = \epsilon'_s - \epsilon'_{\infty} = \frac{\epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_{\infty}} \frac{N}{kT \epsilon_0} \langle \mu^2 \rangle \quad (45.12)$$

relation identique à celle obtenue avec la théorie de Cole-Onsager (44.14).

S'il existe plusieurs mécanismes de temps de relaxation dipolaire τ_i et de δ_i proportionnel à b_i , la relation (45.11) s'écrit :

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon'_\infty) (2 \epsilon^* + \epsilon'_\infty)}{\epsilon^*} = \frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) (2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty)}{\epsilon'_s} \prod_{i=1}^p \frac{b_i}{1+j\omega\tau_i} \quad (45.13)$$

avec $\sum_{i=1}^p b_i = 1$

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \sum_{i=1}^p \frac{b_i (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)}{1+j\omega\tau_i}$$

4.6. Etude comparée des théories de Cole-Onsager et de Nee-Zwanzig

Une étude comparée des théories de Cole-Onsager et de Nee-Zwanzig a été réalisée par Klug⁽²¹⁾. Il indique qu'aux erreurs d'expérience près, les deux théories conduisent aux mêmes résultats numériques lorsque la fonction de corrélation est de la forme exponentielle, ce qui est le cas dans ce travail. En particulier, à fréquence nulle, les relations (44.14) et (45.12) donnant δ sont les mêmes :

$$\delta = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty = \frac{3 \epsilon'_s}{2 \epsilon'_s - \epsilon'_\infty} \frac{N}{3kT\epsilon_0} \mu^2 \quad (45.12)$$

Cette expression (45.12) est celle utilisée pour l'exploitation des résultats expérimentaux (cf. § 5.6 et 8.8)

4.7. Conclusion

Pour interpréter les différents domaines observés sur le spectre hertzien des zéolithes, nous avons utilisé :

- le modèle de Barriol pour les mécanismes situés aux basses fréquences (domaines 1 et 1 bis)
- la théorie de Cole-Onsager pour les mécanismes moyennes et hautes fréquences. Nous l'avons préférée à celle de Nee-Zwanzig dont les expressions sont plus complexes et conduisent finalement à des valeurs numériques comparables lors de l'exploitation des résultats expérimentaux.

C H A P I T R E 5

ETUDE D'UN MODELE THEORIQUE APPROPRIE AU CAS DES ZEOLITHES A

Le choix du modèle ⁽¹⁾ a été effectué compte tenu de la nature hétérogène des échantillons de zéolithe étudiés. Nous envisageons successivement :

- un modèle microscopique expliquant les processus de polarisation au niveau des cristaux,
- un modèle macroscopique montrant l'influence du milieu enrobant (ciment et huile de paraffine) sur la polarisation des échantillons.

5.1. Critères servant à l'élaboration du modèle microscopique

Ces critères sont déterminés à partir des propriétés caractéristiques des cristaux de zéolithe A, plus particulièrement :

a) de leur structure parfaitement définie ⁽²⁾ comme nous l'avons vu au chapitre 2. Cette structure ordonnée doit conduire à des phénomènes électriques non distribués mais nombreux en raison de la complexité de la maille cristalline.

b) de l'existence, à la surface des cavités, de deux types principaux de sites ⁽³⁾ : S_{1A} et S_{2A} . Les études par diffraction de rayons X ⁽³⁾ indiquent une plus grande stabilité des cations dans les sites S_{1A} où les interactions avec la surface sont plus importantes.

c) de la possibilité, pour les cations d'occuper plusieurs positions dans chacun des sites comme l'a montré Howell ⁽⁴⁾ : 24 positions différentes pour les 8 cations Na_1 et 24 pour les 4 cations Na_2 .

La cavité d'une zéolithe A est alors caractérisée par 8 sites S_{1A} à 3 positions et 6 sites S_{2A} à 4 positions. En raison de l'encombrement stérique des cations, il ne peut y avoir qu'un seul cation par site.

Ce modèle de surface peut aussi s'expliquer à partir de la structure atomique du réseau. Rappelons, en effet, que le site S_{1A} est limité par un anneau à 6 atomes "O" reliés entre eux par 3 atomes "Si" et 3 atomes "Al" (fig.51.1), le site S_{2A} par un anneau à 8 atomes "O" reliés entre eux par 4 atomes "Si" et 4 atomes "Al" (fig.51.2). Dans un site donné, par attraction électrostatique, le cation prend de préférence, des positions voisines de celles des "Al" : 3 pour un site S_{1A} et 4 pour un site S_{2A} . Ces nombres sont en accord avec ceux déterminés par Howell. Les différentes positions possibles pour le cation sont numérotées

de 1 à 3 ou de 1 à 4, suivant le site considéré.

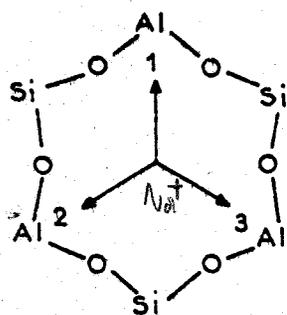


Fig. 51.1- Structure d'un site S_{1A} d'une zéolithe A avec indication des 3 positions du cation.

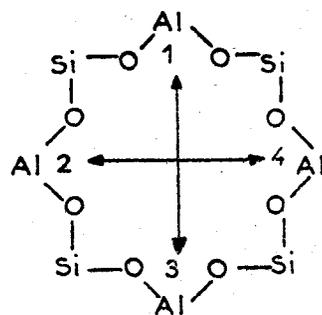


Fig. 51.2- Structure d'un site S_{2A} d'une zéolithe A avec indication des 4 positions du cation.

5.2. Modèle microscopique

a) puits et sous-puits

Dans une première étape, nous assimilons les sites définis précédemment à des puits de potentiel et les différentes positions dans ces sites à des "sous-puits". La surface d'une zéolithe A est alors représentée par le diagramme énergétique de la figure 52.1. La différence de hauteur " ΔW " des puits



Fig. 52.1- Diagramme énergétique de la surface d'une zéolithe A.

de potentiel traduit la différence des énergies des cations dans l'un et l'autre site. En raison de la symétrie de la structure, toutes les positions sont équivalentes dans un site donné ce qui entraîne des barrières de potentiel " U_0 " identiques pour les sous-puits d'un même site.

Le polarisation électrique peut résulter de deux mécanismes différents :

- passage des cations d'un site à un autre
- saut d'une position à l'autre dans un site donné.

Nous n'envisageons que le deuxième processus qui, seul, correspond au cas des zéolithes A dans la bande de fréquence considérée. En effet, le temps de résidence dans un site est certainement très grand (voire infini) vis à vis de celui dans une position. Cette hypothèse est justifiée expérimentalement par le nombre de domaines élémentaires obtenus lors des décompositions des diagrammes de Cole et Cole de zéolithes renfermant des cations de natures différentes (cf. § 8.5).

b) dipôles "cation-site anionique"

Dans une deuxième étape, en vue du traitement mathématique du modèle, nous

assimilons l'ensemble "cation-site anionique" à un dipôle comme l'ont déjà fait certains auteurs⁽⁵⁾⁽⁶⁾ dans des cas analogues. La figure 52.2 schématise un site de type S_{1A} . Le plan xOz représente le plan moyen de l'anneau à 6 atomes "O" limitant le site, centré en O où est localisée la charge négative. Le cation, exté-

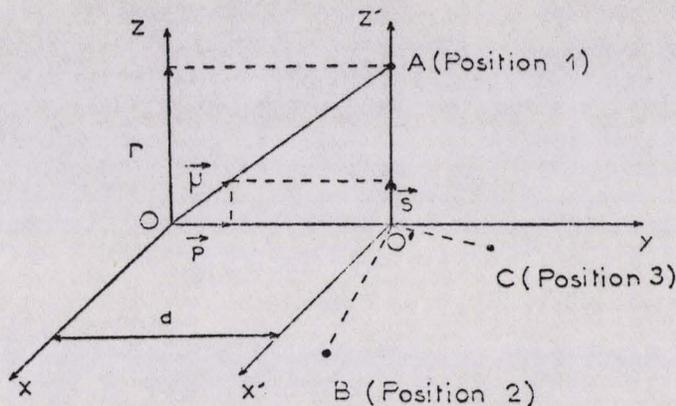


Fig. 52.2- Schéma théorique d'un site S_{1A} d'une zéolithe A.

rieur à ce plan⁽³⁾⁽⁴⁾, peut occuper l'une des 3 positions A, B et C situées dans le plan $x'O'z'$ parallèle à xOz à une distance "d". En raison de la symétrie du réseau, nous avons :

$$O'A = O'B = O'C = r$$

et

$$(O\vec{A}, O\vec{B}) = (O\vec{B}, O\vec{C}) = (O\vec{C}, O\vec{A}) = 2\pi/3 \text{ radians.}$$

Lorsque le cation se trouve en A (position 1), le moment $\vec{\mu}$ du dipôle correspondant est porté par $O\vec{A}$. Il peut être décomposé en deux vecteurs élémentaires, l'un fixe \vec{p} porté par Oy , l'autre \vec{s} , dans le plan $x'O'z'$, tournant autour de O' , avec les orientations discrètes $O\vec{A}$, $O\vec{B}$ et $O\vec{C}$.

Dans le cas d'un site S_{2A} , nous avons un schéma analogue avec quatre orientations possibles $O\vec{A}$, $O\vec{B}$, $O\vec{C}$ et $O\vec{D}$ faisant entre elles des angles de $\pi/2$ radian (fig. 52.3).

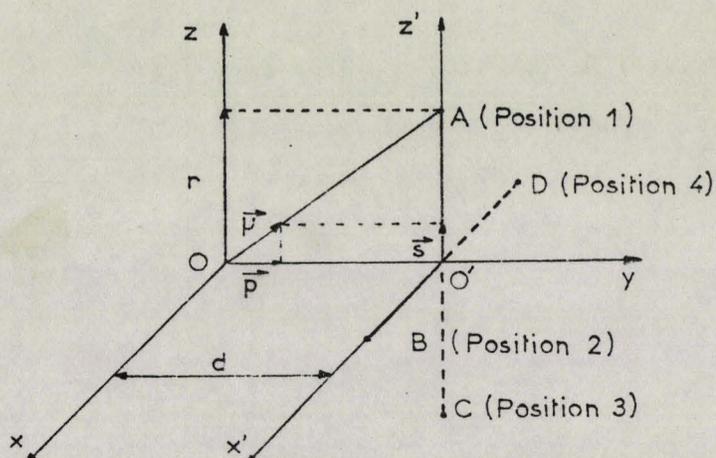


Fig. 52.3- Schéma théorique d'un site S_{2A} d'une zéolithe A.

c) conclusion

Les cristaux de zéolithes A apparaissent comme un diélectrique constitué de plusieurs "ensembles" ou "populations" de dipôles semblables à ceux décrits ci-dessus. Chaque "ensemble" est caractérisé par des cations de même nature occupant un type de site donné.

d) remarque

Pour traiter de l'aspect mathématique du modèle microscopique, deux méthodes peuvent être développées :

- la première consiste à calculer directement la fonction de décroissance de la polarisation du milieu après lui avoir appliqué un champ électrique \vec{E} que l'on supprime à l'instant $t = 0$
- la seconde revient à déterminer la fonction de corrélation dipolaire en l'absence du champ électrique, par conséquent sur un système en équilibre statistique. Il est utile de préciser que cette méthode conduit à des résultats numériques cohérents et qu'elle est particulièrement facile à mettre en oeuvre. En outre, elle permet de généraliser le modèle lorsque les cations passent d'un site à un autre ou lorsque la fonction de décroissance ne résulte plus de la superposition d'une somme d'exponentielles.

Nous envisageons successivement ces deux méthodes pour les sites à 3 et à 4 positions. Pour cela, nous supposons que :

- chaque site ne peut être occupé que par un seul cation pour des raisons d'encombrement stérique
- les sauts dans un site donné ne se font que d'une position à une autre adjacente
- les interactions entre cations sont négligeables vis à vis des interactions avec la surface.

5.3. Première méthode : calcul de la polarisation

Avec cette méthode, nous ne considérons que les sauts des cations d'une position à une autre adjacente dans un même site dans le plan $x'O'y'$ (fig.52.2 et 52.3). Ceci revient à ne faire intervenir que la composante \vec{s} du moment dipolaire $\vec{\mu}$ associé à l'ensemble "cation-surface anionique".

a) calcul de la polarisation pour un site à 3 positions

Pour un site S_{1A} , les différentes positions du dipôle \vec{s} , numérotées de 1 à 3, sont schématisées sur le diagramme énergétique de la fig. 53.1. Soit N le

$$\text{Consque } t \rightarrow \infty \quad N_1 = N_2 = N_3 = \frac{N}{3} = C_{11} = C_{12} = C_{13}$$

$$\forall t \quad N_1(t) + N_2(t) + N_3(t) = N$$

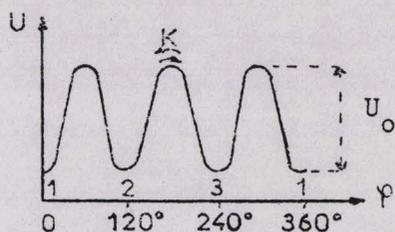


Fig. 53.1- Diagramme énergétique d'un site S_{1A} d'une zéolithe A.

nombre de dipôles par unité de volume associés aux sites S_{1A} . A tout instant, en l'absence de champ appliqué, le nombre de dipôles N_i par unité de volume dans chacune des positions est obtenu à partir du système d'équations suivant :

$$\frac{dN_1}{dt} = K (-2 N_1 + N_2 + N_3) \quad (53.1a)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = K (N_1 - 2 N_2 + N_3) \quad (53.1b)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = K (N_1 + N_2 - 2 N_3) \quad (53.1c)$$

où t représente le temps

K la probabilité de transition d'une position à l'autre :

$$K = B e^{-U_0/kT} \quad (53.2)$$

avec B : paramètre homogène à l'inverse d'un temps

U_0 : hauteur de la barrière de potentiel du sous-puits

k : constante de Boltzmann

T : température absolue.

Ce système admet des solutions de la forme :

lorsque $\vec{E} = 0$ {

$$N_1 = \frac{N}{3} - (C_{22} + C_{32}) e^{-t/\tau} \quad (53.3a)$$

$$N_2 = \frac{N}{3} + C_{22} e^{-t/\tau} \quad (53.3b)$$

$$N_3 = \frac{N}{3} + C_{32} e^{-t/\tau} \quad (53.3c)$$

C_{22} et C_{32} sont des constantes qui dépendent des conditions initiales. Le temps de relaxation dipolaire τ est donné par :

$$\tau = 1/3 K \quad (53.4)$$

Au temps $t \rightarrow -\infty$, appliquons à l'ensemble de ces dipôles un champ électrique \vec{E} et supprimons le au temps $t = 0$ (fig.53.2). Le retour à l'état d'équilibre va se faire avec la constante de temps τ , définie précédemment. Au temps $t = 0$, ce champ électrique \vec{E} impose une certaine répartition des dipôles dans les diffé-

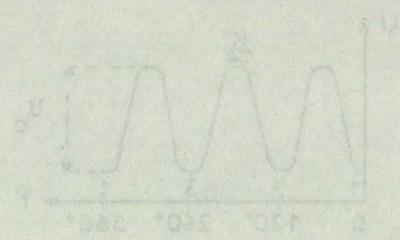


Fig. 25.1 - Diagramme de la probabilité de transition d'une position à l'autre en fonction du temps.

$$\frac{dN_1}{dt} = -K(N_1 + N_2 + N_3) \quad (25.1a)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = K(N_1 - 2N_2 + N_3) \quad (25.1b)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = K(N_1 + N_2 - 2N_3) \quad (25.1c)$$

à $t=0$ (\vec{E} est appliqué depuis $t = -\infty$)
 $(-\frac{\Delta U_i}{RT})$

$$N_1 = \frac{N}{3} e$$

$$N_2 = \frac{N}{3} \exp(-\frac{\Delta U_2}{RT})$$

$$N_3 = \frac{N}{3} \exp(-\frac{\Delta U_3}{RT})$$

\vec{E} appliqué depuis $t = -\infty$

Conditions initiales

C_{22} et C_{32} ont été déterminées par les conditions initiales (relation 53)

$\vec{E} \perp \Delta U$

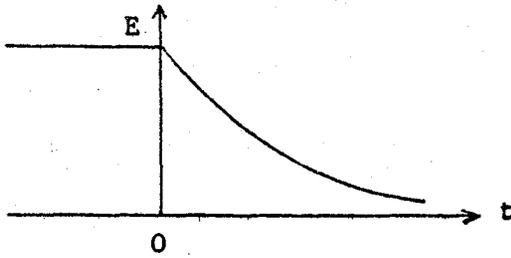


Fig. 53.2

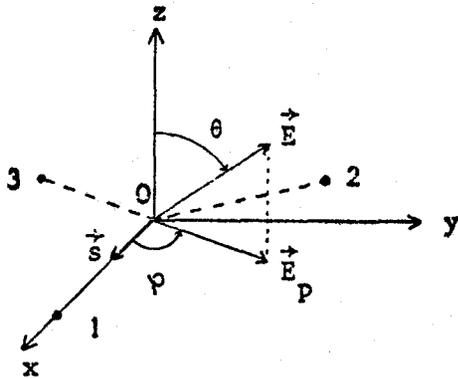


Fig. 53.3

rentes positions que nous nous proposons de calculer.

Sur la figure 53.3, nous avons schématisé les 3 positions du site S_{1A} en utilisant le système de coordonnées sphériques. Soient θ l'angle que fait E avec l'axe Oz et φ celui de sa projection \vec{E}_p sur xOy avec l'axe Ox .

De façon générale, l'énergie d'interaction entre le dipôle \vec{s} et \vec{E} s'écrit :

$$\Delta U = - \vec{s} \cdot \vec{E} \quad (53.5)$$

Lorsque le dipôle se trouve successivement dans les différentes positions 1, 2 et 3, nous avons :

$$\Delta U_1 = - sE \cos \varphi \sin \theta \quad (53.5a)$$

$$\Delta U_2 = - sE \sin (\varphi - \pi/6) \sin \theta \quad (53.5b)$$

$$\Delta U_3 = - sE \sin (\varphi + \pi/6) \sin \theta \quad (53.5c)$$

Les ΔU_i représentent les modifications des

profondeurs des sous-puits, dues à l'application de \vec{E} . Au temps $t = 0$, la répartition des N_i dipôles dans les différentes positions est la suivante :

$$t=0 \left\{ \begin{aligned} N_1 &= \frac{N}{3} e^{(sE \cos \varphi \sin \theta)/kT} \approx \frac{N}{3} \left[1 + (sE \cos \varphi \sin \theta)/kT \right] \quad (53.6a) \\ N_2 &= \frac{N}{3} e^{(sE \sin (\varphi - \pi/6) \sin \theta)/kT} \approx \frac{N}{3} \left[1 + (sE \sin (\varphi - \pi/6) \sin \theta)/kT \right] \quad (53.6b) \\ N_3 &= \frac{N}{3} e^{-(sE \sin (\varphi + \pi/6) \sin \theta)/kT} \approx \frac{N}{3} \left[1 - (sE \sin (\varphi + \pi/6) \sin \theta)/kT \right] \quad (53.6c) \end{aligned} \right.$$

en se limitant au terme du premier ordre dans le développement des exponentielles puisque $E \ll kT$.

A partir des relations (53.3) et (53.6), il vient :

$$t=0 \left\{ \begin{aligned} N_1 &= \frac{N}{3} \left[1 + \frac{sE \cos \varphi \sin \theta}{kT} e^{-t/\tau} \right] \quad (53.7a) \\ N_2 &= \frac{N}{3} \left[1 + \frac{sE \sin (\varphi - \pi/6) \sin \theta}{kT} e^{-t/\tau} \right] \quad (53.7b) \\ N_3 &= \frac{N}{3} \left[1 - \frac{sE \sin (\varphi + \pi/6) \sin \theta}{kT} e^{-t/\tau} \right] \quad (53.7c) \end{aligned} \right.$$

L'expression de la polarisation s'écrit alors :

$$P = \langle N_1 s \cos \varphi \sin \theta + N_2 s \sin (\varphi - \pi/6) \sin \theta - N_3 s \sin (\varphi + \pi/6) \sin \theta \rangle$$

$$P = \frac{N s^2}{2kT} E \langle \sin^2 \theta \rangle e^{-t/\tau}$$

Du fait de la répartition isotrope des cristaux dans l'échantillon, nous avons :

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$$

d'où

$$P = \frac{N s^2}{3kT} E e^{-t/\tau} \tag{53.8}$$

b) calcul de la polarisation pour un site à 4 positions (*)

Pour un site S_{2A} , les différentes positions du dipôle \vec{s} numérotées de 1 à

4, sont schématisées sur le diagramme énergetique de la fig. 53.4. Soit N le nombre de dipôles

par unité de volume associés aux sites S_{2A} . A

tout instant, en l'absence de champ appliqué, le

nombre de dipôles N_i dans chacune des positions

est obtenu à partir d'un système d'équations dif-

férentielles analogue à celui établi dans le cas

d'un site S_{1A} . Il conduit à des solutions de la

forme :

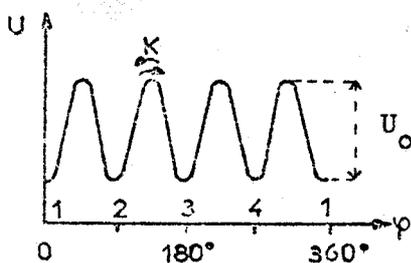


Fig. 53.4- Diagramme énergetique d'un site S_{2A} d'une zéolithe A.

$$N_1 = \frac{N}{4} + C_{12} e^{-t/\tau'} + C_{14} e^{-t/\tau} \tag{53.9a}$$

$$N_2 = \frac{N}{4} - C_{12} e^{-t/\tau'} + C_{24} e^{-t/\tau} \tag{53.9b}$$

$$N_3 = \frac{N}{4} + C_{12} e^{-t/\tau'} - C_{14} e^{-t/\tau} \tag{53.9c}$$

$$N_4 = \frac{N}{4} - C_{12} e^{-t/\tau'} - C_{24} e^{-t/\tau} \tag{53.9d}$$

Les constantes C_{12} , C_{14} et C_{24} dépendent des conditions initiales.

Les temps de relaxation dipolaire τ et τ' sont donnés par les relations :

$$\tau = 1/2K \tag{53.10}$$

$$\tau' = 1/4K \tag{53.11}$$

avec $K = B e^{-U_0/kT}$

(*) Pour ne pas surcharger les expressions par de multiples indices, nous avons pris les mêmes notations que dans le cas d'un site S_{1A} à savoir : K , U_0 , τ , \vec{s} .

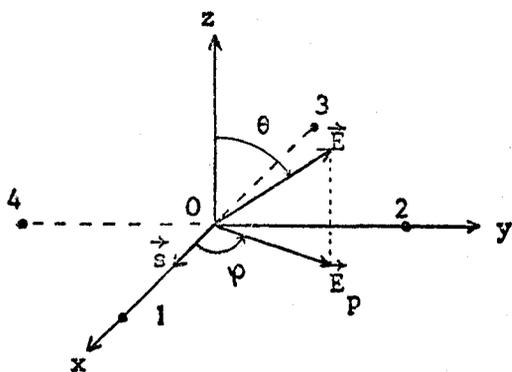


Fig. 53.5

Les interactions entre le dipôle \vec{s} dans les différentes positions et le champ électrique \vec{E} appliqué dans les mêmes conditions que pour le site S_{1A} (fig.53.5), ont pour expressions :

$$\Delta U_1 = - sE \cos \varphi \sin \theta \quad (53.12a)$$

$$\Delta U_2 = - sE \sin \varphi \sin \theta \quad (53.12b)$$

$$\Delta U_3 = sE \cos \varphi \sin \theta \quad (53.12c)$$

$$\Delta U_4 = sE \sin \varphi \sin \theta \quad (53.12d)$$

Les $\Delta U_1, \Delta U_2, \Delta U_3$ et ΔU_4 correspondent aux modifications des profondeurs des sous-puits, dues à l'action de \vec{E} . Ils rendent compte des différences de répartition N_i des dipôles dans les positions 1 à 4. Remarquons que :

$$\Delta U_1 = - \Delta U_3 \quad \text{et} \quad \Delta U_2 = - \Delta U_4 \quad (53.13)$$

Au temps $t = 0$, nous avons :

$$N_1 = \frac{N}{4} e^{(sE \cos \varphi \sin \theta)/kT} \approx \frac{N}{4} \left[1 + (sE \cos \varphi \sin \theta)/kT \right] \quad (53.14a)$$

$$N_2 = \frac{N}{4} e^{(sE \sin \varphi \sin \theta)/kT} \approx \frac{N}{4} \left[1 + (sE \sin \varphi \sin \theta)/kT \right] \quad (53.14b)$$

$$N_3 = \frac{N}{4} e^{-(sE \cos \varphi \sin \theta)/kT} \approx \frac{N}{4} \left[1 - (sE \cos \varphi \sin \theta)/kT \right] \quad (53.14c)$$

$$N_4 = \frac{N}{4} e^{-(sE \sin \varphi \sin \theta)/kT} \approx \frac{N}{4} \left[1 - (sE \sin \varphi \sin \theta)/kT \right] \quad (53.14d)$$

en se limitant au terme du premier ordre dans le développement des exponentielles puisque $E \ll kT$.

A partir des relations (53.9) et (53.14), il vient :

$$N_1 = \frac{N}{4} \left[1 + \frac{sE \cos \varphi \sin \theta}{kT} e^{-t/\tau} \right] \quad (53.15a)$$

$$N_2 = \frac{N}{4} \left[1 + \frac{sE \sin \varphi \sin \theta}{kT} e^{-t/\tau} \right] \quad (53.15b)$$

$$N_3 = \frac{N}{4} \left[1 - \frac{sE \cos \varphi \sin \theta}{kT} e^{-t/\tau} \right] \quad (53.15c)$$

$$N_4 = \frac{N}{4} \left[1 - \frac{sE \sin \varphi \sin \theta}{kT} e^{-t/\tau} \right] \quad (53.15d)$$

L'expression de la polarisation s'écrit alors :

$$P = \langle N_1 s \cos \varphi \sin \theta + N_2 s \sin \varphi \sin \theta - N_3 s \cos \varphi \sin \theta - N_4 s \sin \varphi \sin \theta \rangle$$

$$P = \frac{N s^2}{2 kT} E \langle \sin^2 \theta \rangle e^{-t/\tau}$$

Du fait de la répartition isotrope des cristaux dans l'échantillon nous avons :

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$$

d'où

$$P = \frac{N s^2}{3 kT} E e^{-t/\tau} \quad (53.16)$$

On remarque que P est indépendant du temps de relaxation τ comme l'a déjà signalé Hoffman (7).

c) expression de la permittivité complexe

Pour chaque type de site, nous obtenons une expression de la polarisation de la forme :

$$P = \frac{N s^2}{3 kT} E e^{-t/\tau} \quad (53.16)$$

Elle indique l'existence d'un mécanisme de relaxation. La décroissance exponentielle de cette polarisation est due uniquement à l'orientation dipolaire et la relation (53.16) peut encore s'écrire :

$$P = \epsilon_0 (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) E e^{-t/\tau} \quad (53.17)$$

En assimilant le champ interne au champ appliqué, nous pouvons tirer l'expression de la permittivité complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + j\omega\tau} \quad (53.18)$$

avec

$$\delta = \frac{N s^2}{3 kT \epsilon_0} \quad (53.19)$$

$$F_c = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{\eta}{2\pi} B e^{-U_0/kT} \quad (53.20)$$

où η est égal à 3 pour un site S_{1A} et à 2 pour un site S_{2A}

U_0 représente la hauteur de la barrière de potentiel des sous-puits considérés.

5.4. Deuxième méthode : calcul de la fonction de corrélation

Avec cette méthode, nous considérons le moment dipolaire $\vec{\mu}$ associé à l'ensemble "cation-surface anionique" et non plus seulement la composante \vec{s} (fig.52.2 et 52.3). Nous nous plaçons à une échelle des temps voisine de celle des temps de résidence (τ) des dipôles dans les positions et par conséquent très petite vis à vis de celle des temps de résidence (τ'') dans les sites.

a) calcul de la fonction de corrélation pour un site à 3 positions

Considérons l'un des N dipôles situés dans les sites S_{1A} à 3 positions. Les probabilités pour que ce dipôle se trouve respectivement dans l'une des positions sont données par des relations analogues à celles (53.3) établies dans le paragraphe précédent :

$$P_1 = \frac{1}{3} - (D_{22} + D_{32}) e^{-t/\tau} \quad (54.1a)$$

$$P_2 = \frac{1}{3} + D_{22} e^{-t/\tau} \quad (54.1b)$$

$$P_3 = \frac{1}{3} + D_{32} e^{-t/\tau} \quad (54.1c)$$

D_{22} et D_{32} sont des constantes qui dépendent des conditions initiales. τ est le temps de relaxation dipolaire.

Si au temps $t = 0$, le dipôle est dans la position 1, au temps t , la probabilité $P_{11}^{(*)}$ pour que ce dipôle soit encore en 1 est donnée par :

$$\left| \begin{array}{l} P_{11} = \frac{1}{3} (1 + 2 e^{-t/\tau}) \\ D_{22} = D_{32} = -\frac{1}{3} \end{array} \right.$$

et les probabilités P_{12} et P_{13} pour qu'il soit respectivement dans les positions 2 et 3 par :

$$\left| \begin{array}{l} P_{12} = P_{13} = \frac{1}{3} (1 - e^{-t/\tau}) \end{array} \right.$$

Si ensuite, au temps $t = 0$, on suppose successivement le dipôle dans la position 2 puis 3, le calcul des probabilités de présence dans les différentes positions au temps t , conduit aux relations suivantes :

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} = \frac{1}{3} (1 + 2 e^{-t/\tau}) \quad (54.2a)$$

$$P_{12} = P_{13} = P_{21} = P_{23} = P_{31} = P_{32} = \frac{1}{3} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (54.2b)$$

(*) Le premier chiffre de l'indice numérique affecté aux lettres "P" indique la position du cation au temps $t = 0$, le second sa position au temps t considéré.

En désignant \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} les vecteurs unitaires du référentiel Oxyz, le moment $\vec{\mu}_1(0)$ du dipôle dans la position 1 au temps $t = 0$ s'écrit (fig. 52.2) :

$$\rightarrow \vec{\mu}_1(0) = \vec{p} + \vec{s}_1 = p\vec{y} + s\vec{z}$$

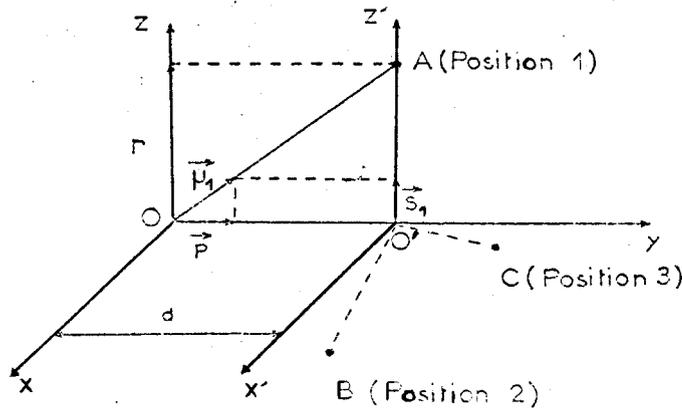


Fig. 52.2

Au temps t , le moment $\vec{\mu}_1(t)$ relatif à la présence de ce dipôle dans les positions 1, 2 et 3 avec les probabilités P_{11} , P_{12} et P_{13} est donné par la relation :

$$\rightarrow \vec{\mu}_1(t) = \vec{p} + P_{11} \vec{s}_1 + P_{12} \vec{s}_2 + P_{13} \vec{s}_3$$

où

$$\vec{\mu}_1(t) = s(P_{12} - P_{13}) \cos \pi/6 \vec{x} + p\vec{y} + s \left[P_{11} - (P_{12} + P_{13}) \cos \pi/3 \right] \vec{z}$$

Le produit scalaire de ces moments prend la forme :

$$\vec{\mu}_1(0) \vec{\mu}_1(t) = p^2 + s^2 e^{-t/\tau}$$

De la même façon, on trouverait :

$$\vec{\mu}_1(0) \vec{\mu}_1(t) = \vec{\mu}_2(0) \vec{\mu}_2(t) = \vec{\mu}_3(0) \vec{\mu}_3(t) = p^2 + s^2 e^{-t/\tau} \quad (54.3)$$

D'où l'on tire :

$$\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle = \frac{1}{3} \left[\vec{\mu}_1(0) \vec{\mu}_1(t) + \vec{\mu}_2(0) \vec{\mu}_2(t) + \vec{\mu}_3(0) \vec{\mu}_3(t) \right]$$

$$\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle = p^2 + s^2 e^{-t/\tau} \quad (54.4)$$

L'expression de la fonction de corrélation dipolaire :

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(0) \rangle} = \frac{p^2}{p^2 + s^2} + \frac{s^2}{p^2 + s^2} e^{-t/\tau} \quad (54.5)$$

comprend deux termes. L'un correspond à une polarisation qui à l'échelle des temps considérés (τ) est indépendante de t . L'autre traduit l'existence d'un domaine de relaxation de fréquence critique :

$$F_c = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{3B}{2\pi} e^{-U_0/kT}$$

b) calcul de la fonction de corrélation pour un site à 4 positions (*)

Considérons l'un des N dipôles situés dans les sites S_{2A} à 4 positions. Les probabilités pour que ce dipôle se trouve respectivement dans l'une des positions 1, 2, 3 ou 4 sont données par des relations analogues à celles (53.9) établies dans le paragraphe précédent :

$$P_1 = \frac{1}{4} + D_{12} e^{-t/\tau'} + D_{14} e^{-t/\tau} \quad (54.6a)$$

$$P_2 = \frac{1}{4} - D_{12} e^{-t/\tau'} + D_{24} e^{-t/\tau} \quad (54.6b)$$

$$P_3 = \frac{1}{4} + D_{12} e^{-t/\tau'} - D_{14} e^{-t/\tau} \quad (54.6c)$$

$$P_4 = \frac{1}{4} - D_{12} e^{-t/\tau'} - D_{24} e^{-t/\tau} \quad (54.6d)$$

D_{12} , D_{14} et D_{24} sont des constantes qui dépendent des conditions initiales. Les temps de relaxation dipolaire τ et τ' sont donnés par les relations :

$$\tau = 1/2 K \quad \text{et} \quad \tau' = 1/4 K \quad (54.7)$$

avec $K = Be^{-U_0/kT}$

Si au temps $t = 0$, on suppose successivement le dipôle dans les positions 1 puis 2 et ainsi de suite jusqu'à 4, le calcul des probabilités de présence dans les différentes positions conduit aux relations suivantes :

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} = P_{44} = \frac{1}{4} (1 + e^{-t/\tau'} + 2 e^{-t/\tau}) \quad (54.8a)$$

$$P_{12} = P_{23} = P_{34} = P_{41} = P_{21} = P_{32} = P_{43} = \frac{1}{4} (1 - e^{-t/\tau'}) \quad (54.8b)$$

$$P_{13} = P_{24} = P_{31} = P_{42} = \frac{1}{4} (1 + e^{-t/\tau'} - 2 e^{-t/\tau}) \quad (54.8c)$$

(*) Pour ne pas surcharger les expressions par de multiples indices, nous avons pris les mêmes notations que dans le cas d'un site S_{1A} à savoir : K , U_0 , $\vec{\mu}$, τ , \vec{p} et \vec{s} .

Le moment $\vec{\mu}_1(0)$ du dipôle dans la position 1 au temps $t = 0$ s'écrit (fig.52.3) :

$$\vec{\mu}_1(0) = \vec{p} + \vec{s}_1 = p\vec{y} + s\vec{z}.$$

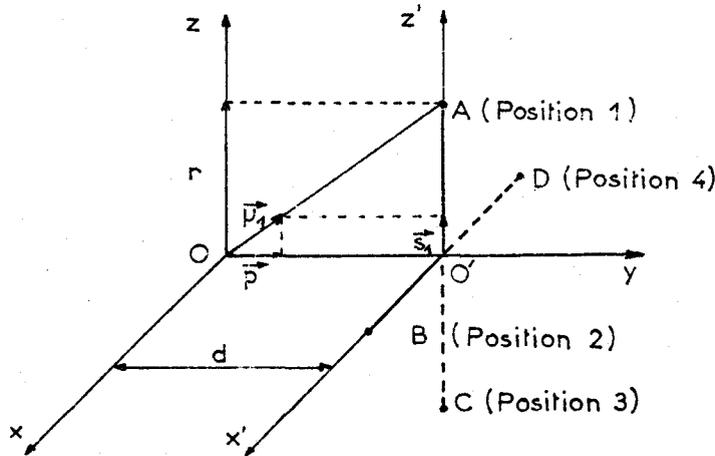


Fig. 52.3

Au temps t , le moment $\vec{\mu}_1(t)$ relatif à la présence de ce dipôle dans les positions 1, 2, 3 et 4 avec les probabilités P_{11} , P_{12} , P_{13} et P_{14} est donnée par la relation :

$$\vec{\mu}_1(t) = \vec{p} + P_{11} \vec{s}_1 + P_{12} \vec{s}_2 + P_{13} \vec{s}_3 + P_{14} \vec{s}_4$$

ou

$$\vec{\mu}_1(t) = s (P_{14} - P_{12}) \vec{x} + p\vec{y} + s (P_{11} - P_{13}) \vec{z}$$

Le produit scalaire des moments prend la forme :

$$\vec{\mu}_1(0) \vec{\mu}_1(t) = p^2 + s^2 e^{-t/\tau}$$

De la même façon, on trouverait :

$$\vec{\mu}_1(0) \vec{\mu}_1(t) = \vec{\mu}_2(0) \vec{\mu}_2(t) = \vec{\mu}_3(0) \vec{\mu}_3(t) = \vec{\mu}_4(0) \vec{\mu}_4(t) = p^2 + s^2 e^{-t/\tau} \quad (54.9)$$

ce qui entraîne :

$$\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle = p^2 + s^2 e^{-t/\tau} \quad (54.10)$$

d'où l'on tire l'expression de la fonction de corrélation dipolaire :

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(0) \rangle} = \frac{p^2}{p^2 + s^2} + \frac{s^2}{p^2 + s^2} e^{-t/\tau} \quad (54.11)$$

Comme pour le site à 3 positions, elle se compose de deux termes : l'un cons-

tant à l'échelle des temps considérée, l'autre indiquant l'existence d'un domaine de relaxation de fréquence critique :

$$F_c = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{B}{\pi} e^{-U_o/kT}$$

La fonction de corrélation est indépendante du temps de relaxation τ' comme l'ont déjà signalé d'autres auteurs⁽⁷⁾ dans un cas analogue.

c) discussion sur les expressions des fonctions de corrélation

Si l'on ne se limite plus à une échelle de temps voisine de τ , la fonction de corrélation dipolaire s'écrit pour chaque type de sites :

$$\gamma(t) = \frac{p^2}{p^2 + s^2} e^{-t/\tau''} + \frac{s^2}{p^2 + s^2} e^{-t/\tau} \quad (54.12a)$$

Le premier terme, fonction du temps t , rend compte de la possibilité de passage des cations d'un site à un autre. Il montre l'existence d'un nouveau mécanisme de polarisation. Les domaines correspondants sont situés aux basses fréquences et possèdent des amplitudes proportionnelles à " p^2 " par conséquent faibles puisque $d^2 \ll r^2$ (4) (fig.52.2 et 52.3) (*). Ils sont alors noyés dans les domaines Maxwell-Wagner-Barriol, d'amplitudes toujours importantes ce qui empêche leur observation sur les spectres hertziens.

Toutefois, bien souvent, tous les sites S_{1A} des cavités sont occupés, à tout instant, par des cations⁽⁴⁾. En raison de la symétrie de la maille élémentaire, les composantes \vec{p} des moments dipolaires $\vec{\mu}$ relatifs à ces sites ont une résultante nulle et le domaine de temps de relaxation τ'' n'existe plus.

Dans tous les cas, quels que soient les sites envisagés, nous avons $p^2 \ll s^2$ et l'expression de la fonction de corrélation, en première approximation, se met sous la forme :

$$\gamma(t) \approx e^{-t/\tau} \quad (54.12b)$$

d) expression de la permittivité complexe

Pour chaque type de site, en reportant l'expression de la fonction de corrélation (54.12b) dans la relation (44.12) de la théorie de Cole-Onsager, la permittivité complexe s'écrit :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + j\omega\tau} \quad (54.13)$$

(*) Pour une meilleure compréhension des figures, les schémas ne rendent pas compte du fait que $d^2 \ll r^2$.

sachant que l'on peut confondre le temps de relaxation "Debye" et le temps de relaxation dipolaire à mieux de 15 %.

Les paramètres δ et τ sont alors donnés par les relations :

$$\delta = \frac{3 \epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \frac{N s^2}{3 kT \epsilon_0} \quad (54.14)$$

$$F_c = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{\eta}{2\pi} B e^{-U_0/kT} \quad (54.15)$$

où η est égal à 3 pour un site S_{1A} et à 2 pour un site S_{2A}

U_0 représente la hauteur de la barrière de potentiel des sous-puits considérés.

5.5. Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes d'étude

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont identiques (cf. § 5.3.c et 5.4.d) à condition d'admettre que le facteur :

$$\frac{3 \epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \approx 1$$

Toutefois, afin d'éviter l'approximation sur l'expression donnant δ , nous utiliserons par la suite les relations obtenues avec la deuxième méthode (cf. § 5.4.d).

5.6. Polarisation au niveau des cristaux

Comme les cristaux de zéolithe renferment différentes populations de cations, c'est-à-dire différents ensembles de dipôles, la fonction de corrélation s'écrit :

$$\gamma(t) = \sum_{i=1}^p b_i e^{-t/\tau_i} \quad (56.1)$$

avec $\sum_{i=1}^p b_i = 1$

La permittivité complexe se met donc sous la forme (44.17) :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \sum_{i=1}^p \frac{b_i}{1 + j\omega\tau_i}$$

Chaque ensemble, formé de N_i dipôles \vec{s}_i , est par conséquent à l'origine d'un domaine de relaxation, caractérisé par :

- une valeur δ_i :

$$\delta_i = \frac{3 \epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \frac{N_i s_i^2}{3 kT \epsilon_0} \quad (56.2)$$

- une fréquence critique F_{ci} :

$$F_{ci} = \frac{1}{2\pi \tau_i} = \frac{\eta B}{2\pi} e^{-U_{oi}/kT} \quad (56.3)$$

où η est égal à 3 pour un site S_{1A} et à 2 pour un site S_{2A}

U_{oi} représente la hauteur de la barrière de potentiel des sous-puits correspondants.

remarques

a) En fait, sur le spectre hertzien, on observe un domaine II distribué. Il résulte de la superposition des différents domaines élémentaires non distribués, décrits ci-dessus.

b) La relation (56.3) permet de calculer la distance r_i des positions des sites à l'axe de rotation Oy (fig.52.2 et 52.3). On peut, en effet, l'écrire :

$$\delta_i = \frac{3 \epsilon'_s}{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \frac{N_i}{3 kT \epsilon_0} q_i^2 r_i^2 \quad (56.4)$$

si q_i est la charge du cation, c'est-à-dire celle du dipôle correspondant.

5.7. Modèle macroscopique : polarisation au niveau de l'échantillon

L'étude diélectrique des zéolithes n'est pas effectuée à partir d'un monocristal ou d'un bloc polycristallin décrit par le modèle microscopique, mais à partir d'un échantillon constitué de cristaux liés par un ciment inerte se présentant en granules noyés dans l'huile de paraffine (8) (9).

Aussi, est-il nécessaire d'envisager un modèle macroscopique permettant de relier la permittivité mesurée ϵ' de l'échantillon à celle des cristaux ϵ'_c .

Pour cela, les cristaux de zéolithe sont supposés noyés dans un milieu inerte unique (ciment + huile de paraffine) de permittivité ϵ'_1 (fig. 57.1). Parmi les différentes expressions (10) proposées pour relier les grandeurs ϵ' , ϵ'_c et ϵ'_1 , nous avons retenu celle de Landau-Lifshitz-Looyenga (11)(12)(13) qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants lors d'un travail préliminaire sur les mélanges diélectriques. Elle a été utilisée sous la forme :

$$\epsilon'_c = \left[\frac{\epsilon'_1{}^{1/3} - (1 - Q) \epsilon'_1{}^{1/3}}{Q} \right]^3 \quad (57.1)$$

où Q représente le rapport du volume des cristaux au volume total de l'échantillon.

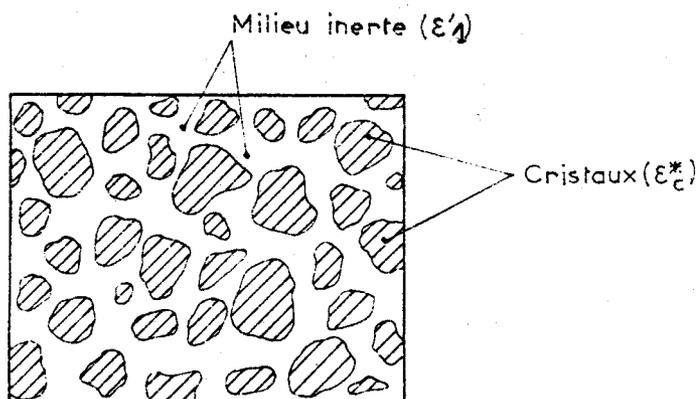


Fig. 57.1- Schéma théorique de la structure d'un échantillon de zéolithe.

Cette manière d'introduire l'hétérogénéité des échantillons dans l'exploitation des permittivités mesurées reste élémentaire mais elle est en partie justifiée par la cohérence des résultats numériques obtenus.

5.8. Conclusion

Le modèle microscopique proposé permet, pour la première fois, d'attribuer la distribution du domaine moyennes fréquences (domaine II) des zéolithes à la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires. Bâti à partir de la structure des cavités, il montre que la polarisation résulte du saut des cations d'une position à une autre dans un site donné. Les sites S_{1A} et S_{2A} admettent respectivement 3 et 4 positions différentes. Chaque ensemble de cations (cations de même nature situés sur un type de site donné) est à l'origine d'un des domaines élémentaires dont les expressions de la fréquence critique et de l'amplitude sont calculées.

Développé dans le cas des zéolithes A, ce modèle peut être appliqué aux structures X qui présentent des sites identiques ou analogues⁽¹⁴⁾. Dans ce cas, le nombre de positions dans chacun des sites est déterminé à partir de l'emplacement des atomes "Al" dans la maille, méthode vérifiée avec les structures A (cf § 5.1.c).

Le modèle macroscopique, bien que très élémentaire, permet de relier la permittivité des cristaux à celle de l'échantillon. Associé au modèle microscopique proposé ou à la théorie de Cole-Onsager, il rend possible l'interprétation quantitative des domaines II, III et IV du spectre hertzien.

3ème PARTIE

RESULTATS ET INTERPRETATION

De très nombreux spectres de zéolithes ont été relevés en fonction de plusieurs paramètres. Seuls, les plus caractéristiques sont présentés dans ce travail. Leur comparaison a permis le classement des domaines d'absorption en deux groupes (chapitre 6). Les mécanismes correspondants sont interprétés à l'aide des modèles décrits précédemment. Des résultats quantitatifs sont obtenus sur les conductivités superficielles des granules et des cristaux (chapitre 7), les déplacements des cations dans les cavités (chapitre 8) et les propriétés de l'eau adsorbée (chapitre 9).

C H A P I T R E 6

GENERALITES SUR LE RELEVÉ DES SPECTRES DES ZEOLITHES ET SUR LES MECANISMES

OBSERVES

L'étude diélectrique des zéolithes a été effectuée à température fixe et fréquence variable pour les raisons que nous indiquons ci-dessous. De très nombreux spectres ont été relevés, à large bande de fréquence, en fonction de plusieurs paramètres : structure de la zéolithe, nature des cations des cavités, traitement thermique et hydratation des échantillons. Leur comparaison a permis le classement des domaines d'absorption observés en deux groupes distincts et de préciser pour chacun d'eux les mécanismes responsables.

6.1. Méthodes d'étude diélectrique des zéolithes

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

a) méthode à fréquence fixe et température variable

Cette méthode, d'utilisation pratique et rapide (un seul dispositif de mesure), n'est pas sans inconvénients. Les températures inférieures à 0°C amènent très souvent des changements de phase dans la structure du matériau. Ceux-ci ont pour effet de modifier les variations attendues pour la permittivité complexe. Dans ces conditions, il est difficile d'interpréter les isothermes diélectriques obtenues, et le doute subsiste quant aux conclusions avancées⁽¹⁾.

b) méthode à température fixe et fréquence variable

La méthode, à large bande de fréquence (1 Hz - 26 GHz), présente l'avantage de donner une "vue panoramique" du comportement des échantillons dans un champ électrique de fréquence variable. Elle permet de mettre en évidence des mécanismes dont les temps de relaxation sont compris entre 10^{-1} et $5 \cdot 10^{-12}$ seconde. Le matériau, du fait de la température constante, garde une structure bien déterminée, ce qui facilite l'interprétation de chacun des domaines d'absorption. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré ce mode d'étude avec les zéolithes.

Par contre, la méthode n'est pas encore automatisée. Elle reste longue malgré les améliorations constantes apportées aux différents bancs de mesure⁽²⁾ et l'utilisation d'une calculatrice⁽³⁾ pour la détermination des composantes de

la permittivité complexe à partir des résultats expérimentaux. Elle nécessite toute une série de dispositifs⁽⁴⁾ les uns commercialisés, les autres réalisés au Laboratoire (cf. annexes chapitre 12). Le relevé du spectre hertzien, depuis 1 Hz jusqu'à 26 GHz, s'effectue à l'aide de deux échantillons seulement :

- l'un placé dans une cellule coaxiale pour la gamme 1 Hz - 5 GHz,
- l'autre dans une cellule guide d'ondes pour la gamme 8 - 26 GHz.

Des systèmes de régulation maintiennent les échantillons à des températures fixes comprises entre - 75 et + 75°C.

6.2. Les différents domaines observés sur les spectres

A 25°C, le tracé des spectres $\epsilon'' = f(F)$ des zéolithes hydratées (fig. 62.1)

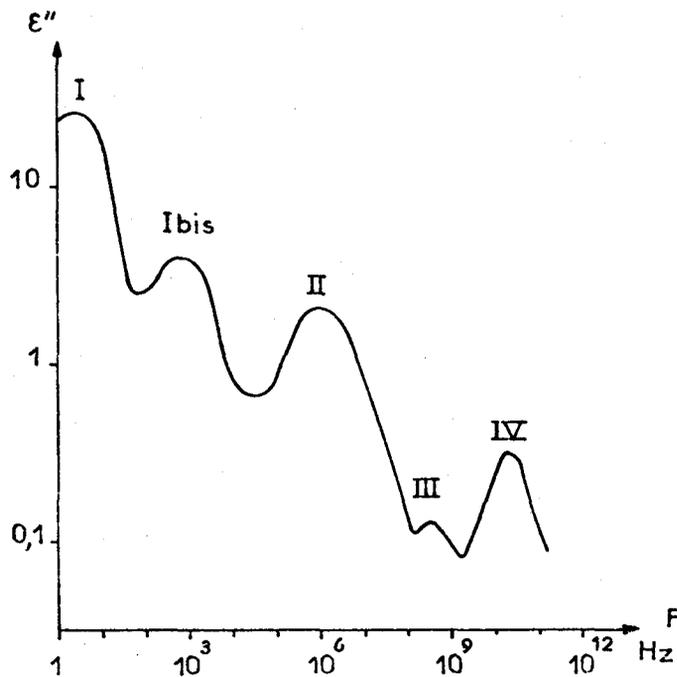


Fig. 62.1- Les différents domaines observés, à 25°C, sur le spectre hertzien $\epsilon'' = f(F)$ d'une zéolithe hydratée.

montre l'existence d'au moins cinq domaines répartis de la façon suivante :

- les domaines I et Ibis en basses fréquences ($F_c < 100$ kHz)
- le domaine II en moyennes fréquences ($F_c < 100$ MHz)
- le domaine III dans la bande 100 MHz - 1 GHz
- le domaine IV, au-delà de 10 GHz.

6.3. Caractéristiques générales des domaines

L'étude des échantillons à différentes concentrations en eau et à plusieurs températures (5) à (13) a permis le classement des domaines en deux groupes :

a) domaines du premier groupe

Ce sont les domaines I, I bis et II qui possèdent :

- des amplitudes élevées, constantes, en première approximation, en fonction de l'hydratation (*) (fig. 63.1) et de la température (fig. 63.2 et 63.3),

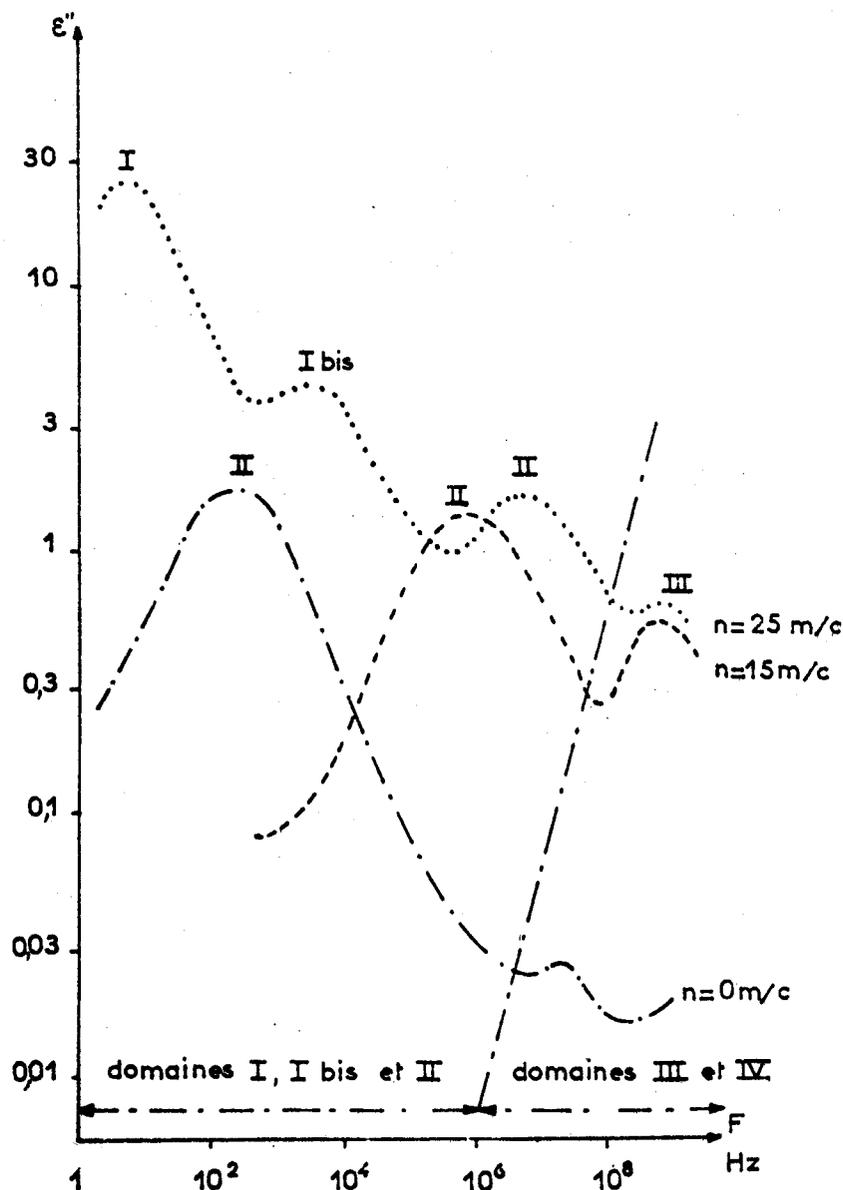
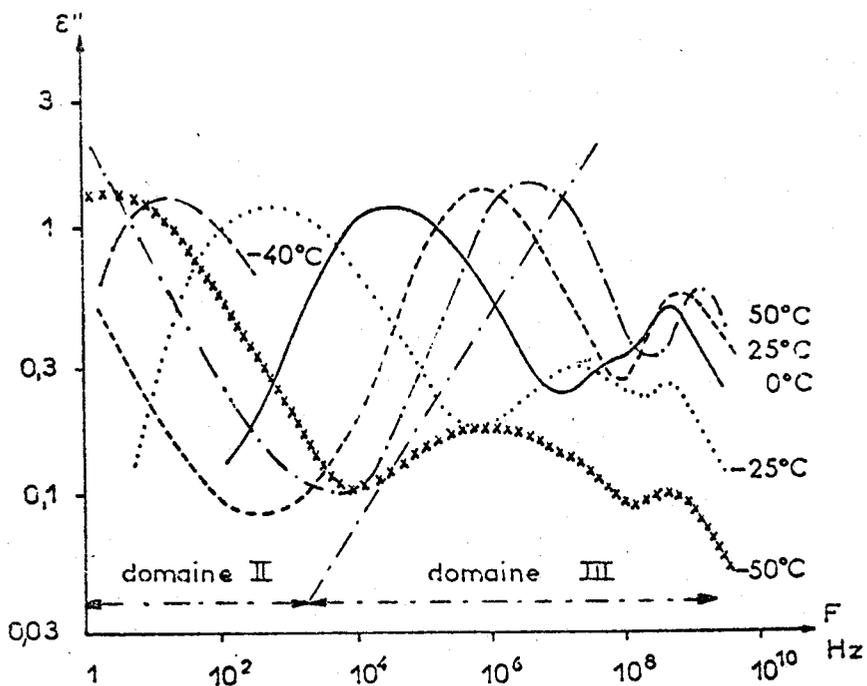
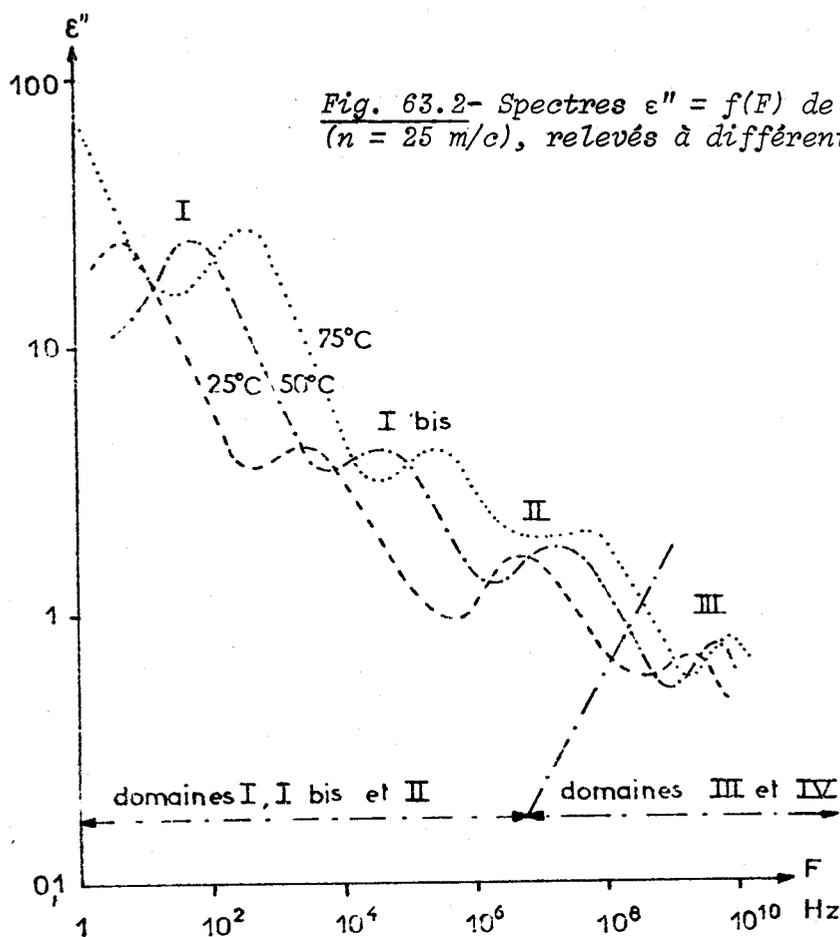


Fig. 63.1- Spectres $\epsilon'' = f(F)$ à 25°C de la zéolithe K-A pour plusieurs hydratations.

(*) L'hydratation (n) est exprimée en nombre de molécules d'eau par cavité (m/c).



*Fig. 63.3- Spectres $\epsilon'' = f(F)$ de la zéolithe K-A
($n = 15$ m/c), relevés à différentes températures.*

- des fréquences critiques variant très largement avec ces deux paramètres (fig. 63.1, 63.2 et 63.3),
- des énergies d'activation importantes, supérieures à 0,5 eV.

b) domaines du second groupe

Ce sont les domaines III et IV qui possèdent :

- des amplitudes liées à l'hydratation (fig. 63.1) et à la température (fig. 63.2 et 63.3),
- des fréquences critiques variant peu avec ces paramètres (fig. 63.1, 63.2 et 63.3),
- des énergies d'activation inférieures à 0,5 eV.

c) remarque

Les spectres présentés dans ce paragraphe sont caractéristiques de tous ceux relevés avec les différentes zéolithes étudiées⁽¹¹⁾ : Na-A, K-A, Ca-A, Na-X etc.

6.4. Mécanismes à l'origine des domaines

De très nombreux travaux, effectués au Laboratoire et menés parallèlement sur les zéolithes^{(5) à (16)}, les gels de silice^{(5)(6)(8) à (10)(12)(17)}, les aluminés^{(8) à (10)(12)(15)(16)(18)(19)}, les mélanges sable et eau et les argiles⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ ont été nécessaires pour montrer les différents aspects de la polarisation des matériaux hétérogènes. La comparaison systématique de l'ensemble de ces résultats a permis d'attribuer :

- les domaines du premier groupe à des mécanismes du type "polarisation interfaciale", due aux déplacements de charges de la structure,
- les domaines du second groupe à des mécanismes liés à la durée de vie de liaisons labiles ou à l'orientation de molécules polaires.

Cependant, des études complémentaires ont été effectuées à la suite de l'amélioration des techniques de mesure de la permittivité^{(2)(22) à (24)} ou de préparation des échantillons^{(25) à (27)}. Elles ont précisé les premières hypothèses avancées sur l'origine de la polarisation^{(28) à (39)}.

Actuellement, il est possible d'en faire le point pour les zéolithes. Dans ce but, chacun des trois chapitres suivants traite des domaines du spectre hertzien dont l'interprétation est liée à une même cause :

- conductivités superficielles au niveau, soit des granules, soit des cristaux⁽²⁵⁾⁽³⁵⁾ pour les domaines I et Ibis (chapitre 7),

- déplacements des cations dans les cavités élémentaires⁽²⁷⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾ pour le domaine II (chapitre 8),
- durée de vie des liaisons labiles et orientation de dipôles⁽²⁶⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾ pour les domaines III et IV (chapitre 9).

CHAPITRE 7

CONTRIBUTION DES CONDUCTIVITES SUPERFICIELLES A LA POLARISATION ELECTRIQUE

DES ZEOLITHES AUX BASSES FREQUENCES

(domaines I et Ibis)

Les domaines I et Ibis du spectre hertzien des zéolithes ont été souvent négligés ou ont fait l'objet de travaux trop fragmentaires, conduisant à des conclusions erronées pour deux raisons principales :

a) la difficulté de leur étude diélectrique

Avec des échantillons constitués de cristaux ou de granules comprimés, ces domaines sont masqués par de la conductivité^{(1) à (3)} et avec ceux formés de cristaux ou de granules noyés dans un milieu enrobant, ils sont rejetés en très basses fréquences presque toujours en dehors de la gamme de mesure des dispositifs utilisés couramment⁽³⁾⁽⁴⁾.

b) le peu d'intérêt attaché à leur étude

Ces domaines, attribués aux propriétés superficielles des échantillons⁽⁵⁾, n'ont, apparemment, qu'un intérêt limité puisqu'ils sont liés :

- à la surface externe des cristaux (4 m^2 par gramme) ou des granules sans commune mesure avec la surface interne des cavités (800 m^2 par gramme)⁽⁶⁾,
- aux défauts superficiels et non à la structure ordonnée de la maille.

Cependant, à partir de quelques échantillons dont on a modifié la structure hétérogène, il a été possible de préciser l'origine de cette polarisation basses fréquences et d'en donner une interprétation qualitative et quantitative⁽³⁾⁽⁵⁾.

7.1. Caractéristiques des domaines I et Ibis

Les domaines I et Ibis possèdent^{(3) à (5)} :

- des amplitudes, en première approximation, constantes en fonction de la température de mesure (fig.71.1) ou de l'hydratation des échantillons (fig.71.2)
- des fréquences critiques variant largement avec la température (fig. 71.3), constantes en fonction de l'hydratation, sauf au voisinage de la saturation (fig. 71.4)

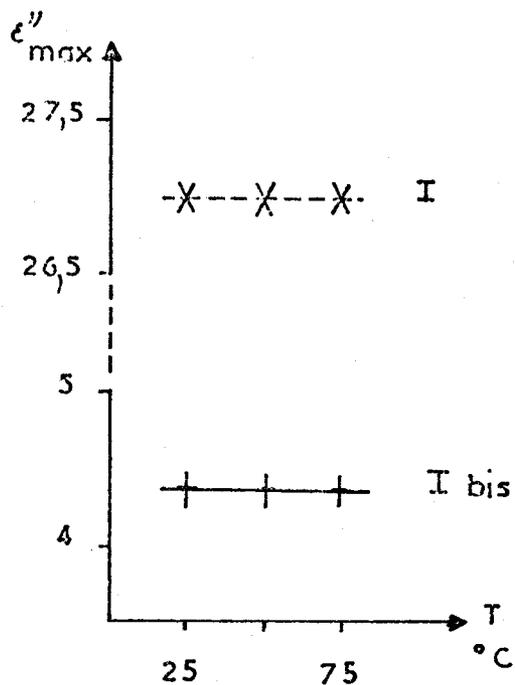


Fig. 71.1- $\epsilon''_{max} = f(T)$ pour les domaines I (zéolithe K-A, $n = 25\text{m/c}$) et Ibis (zéolithe Na-A, $n = 23,5\text{m/c}$)

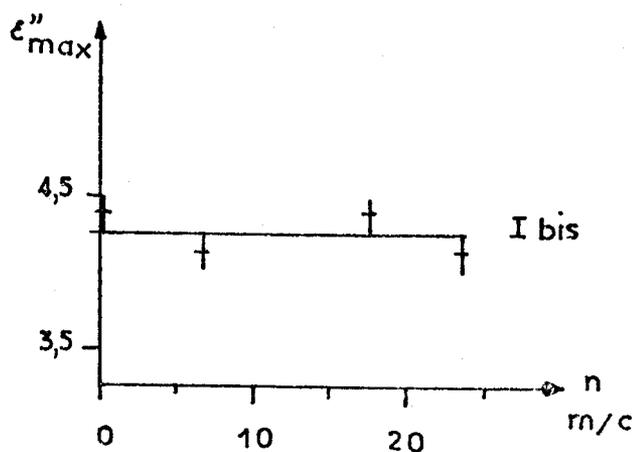


Fig. 71.2- $\epsilon''_{max} = f(n)$ à 25°C pour le domaine Ibis de la zéolithe Na-A.

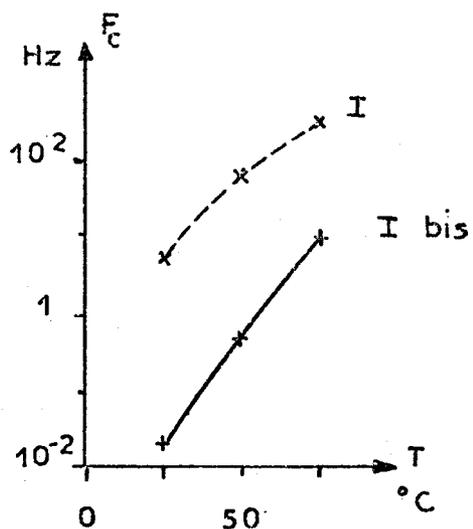


Fig. 71.3- $F_c = f(T)$ pour les domaines I (zéolithe K-A, $n = 25\text{m/c}$) et Ibis (zéolithe Na-A, $n = 23,5\text{m/c}$)

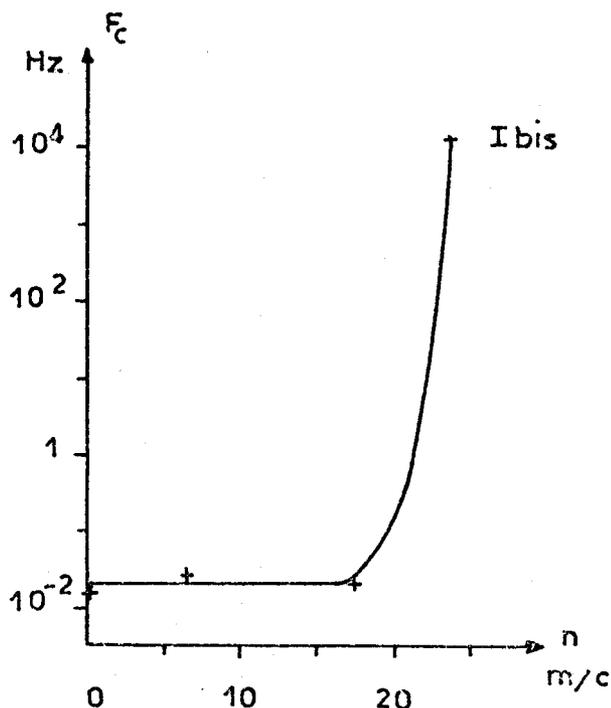


Fig. 71.4- $F_c = f(n)$ à 25°C pour le domaine Ibis de la zéolithe Na-A.

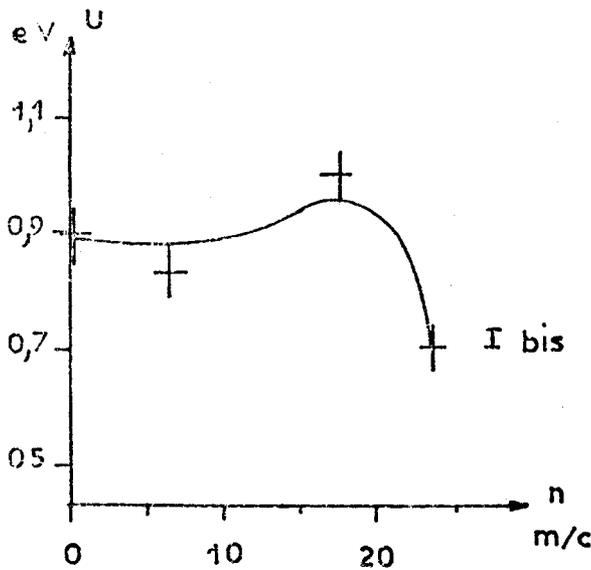


Fig. 71.5- $U = f(n)$ pour le domaine I bis de la zéolithe Na-A.

- des énergies d'activation pouvant prendre des valeurs élevées, de l'ordre de 1 eV (fig. 71.5),
- des distributions importantes décrites par l'expression de Cole et Cole (cf. § 3.6) avec des paramètres α voisins de 0,5.

Ces propriétés sont analogues à celles qui caractérisent les domaines de type Maxwell-Wagner-Barriol (cf. § 4.1 et 4.2), à savoir :

- amplitude constante en fonction de la température et indépendante de la conductivité,
- fréquence critique proportionnelle à la conductivité,
- énergie d'activation importante en raison du caractère ionique du processus.

Avec les zéolithes, l'existence de tels mécanismes peut s'expliquer à partir de la structure hétérogène des échantillons.

7.2. Structure des échantillons et mécanismes de polarisation interfaciale

La fig. 72.1 schématise la structure hétérogène des échantillons de zéolithe

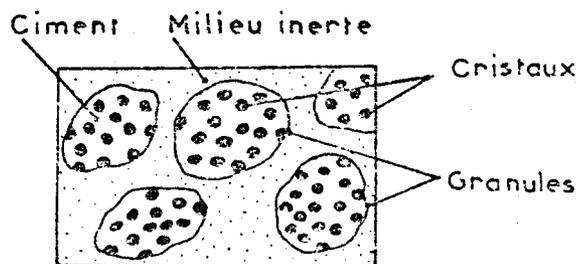


Fig. 72.1- Structure hétérogène des échantillons de zéolithe.

utilisés : granules constitués de cristaux liés par un ciment inerte^(*), plongés dans un enrobant, l'huile de paraffine ou la résine au silicone (cf. § 13.7). Un domaine de polarisation de type Maxwell-Wagner-Barriol (cf. § 4.1 et 4.2) existe chaque fois qu'un diélectrique se présente sous forme de granules homogènes conducteurs, noyés dans un milieu non conducteur.

Lorsque les granules ont eux-mêmes une structure hétérogène, particules conductrices plongées dans un isolant, il apparaît un domaine supplémentaire. C'est le cas avec les échantillons de zéol-

(*) Le ciment est un milieu discontinu qui conserve aux cristaux leurs propriétés d'adsorption.

lithe. Le domaine I, de fréquence plus basse (conductivité plus faible) et d'amplitude plus importante (coefficient de remplissage plus grand), est lié aux interfaces "granules-enrobant". Le domaine Ibis est relatif aux interfaces "cristaux-milieu extérieur", ce dernier comprenant l'ensemble "ciment et enrobant".

Ces deux mécanismes peuvent être décrits par les modèles de Maxwell-Wagner ou de Barriol.

Remarque

Avec les échantillons constitués seulement de cristaux, plongés dans un milieu inerte (azote sec) ou enrobés de résine au silicone, il n'existe qu'un seul domaine basses fréquences. Il semble alors paradoxal de compliquer les spectres hertziens en utilisant des zéolithes sous forme de granules. En fait, ce choix s'impose pour deux raisons ^{(4) (5)} :

- éviter la conductivité basses fréquences,
- résoudre le problème du tassement des échantillons dont l'homogénéité et la reproductibilité sont plus faciles à obtenir avec des granules que des cristaux.

7.3. Origine des mécanismes I et Ibis

Le relevé de la polarisation basses fréquences des zéolithes en fonction de différents paramètres (nature de l'enrobant, structure ou hydratation des échantillons, etc.) montre le caractère superficiel des conductivités à l'origine des mécanismes I et Ibis.

a) influence de la structure de l'échantillon et de la nature du milieu enrobant sur les domaines I et Ibis

Pour cette étude, la zéolithe Na-X, utilisée sous forme de granules ou de

Structure de l'échantillon	Nature de l'enrobant	Nomenclature des échantillons	Fréquence critique du domaine I	Fréquence critique du domaine Ibis
granules	huile de paraffine	A	< 1 Hz	8 kHz
	résine au silicone	B	non observable	500 Hz
cristaux	résine au silicone	C	< 1 Hz	

Tableau 73.1- Zéolithe 13X saturée d'eau - Fréquences critiques des domaines I et Ibis à 25°C en fonction de la structure de l'échantillon et de la nature de l'enrobant.

cristaux, est saturée d'eau de façon à éviter la pénétration de l'enrobant dans les cavités internes^{(3) (*)} et à permettre l'observation du domaine Ibis dans la bande de fréquence des dispositifs de mesure. Les résultats, rassemblés dans le tableau 73.1, montrent des translations de fréquences critiques importantes en fonction de la nature de l'enrobant (domaines Ibis des échantillons A et B), ou de la structure de l'échantillon (respectivement domaines Ibis et I des échantillons B et C).

L'expression donnant le temps de relaxation dans le modèle de Maxwell-Wagner :

$$\tau = \frac{\epsilon_0}{\sigma_2} \left[\epsilon'_2 + \frac{2 + Q}{1 - Q} \epsilon'_1 \right] \quad (41.12)$$

ne peut rendre compte de telles variations, ni par la différence des permittivités ϵ'_1 des milieux enrobants, ni par celle des coefficients de remplissage Q. Seules, les interactions de l'enrobant avec la surface des cristaux ou des granules expliquent ces résultats. Elles modifient les conductivités superficielles χ reliées au temps de relaxation τ par la relation de Barriol (cf. § 4.1 et 4.2) :

$$\tau = \frac{\epsilon_0 a}{2\chi} \left[\epsilon'_2 + \frac{2 + Q}{1 - Q} \epsilon'_1 \right] \quad (73.1)$$

avec a : rayon des particules.

Ces interactions sont beaucoup plus fortes avec la résine polymérisée qu'avec l'huile de paraffine (rapport 16 entre les fréquences critiques des domaines Ibis, des échantillons A et B). Lorsque la résine enrobe complètement les cristaux (échantillon C) et non plus une partie seulement de leur surface en raison du ciment (échantillon B) le rapport entre les fréquences critiques des domaines Ibis et I, relatifs respectivement aux échantillons B et C, est voisin de 500. Il montre une variation très importante des conductivités superficielles.

Par contre, dans ces différents essais, les domaines II, III et suivants, liés aux propriétés des cavités internes dans lesquelles l'enrobant ne peut pénétrer, ont leur fréquence critique inchangée (fig. 73.1).

b) influence de l'hydratation de l'échantillon sur le domaine Ibis

L'étude de la fréquence critique du domaine Ibis en fonction de la concen-

(*) En effet, les molécules d'huile de paraffine peuvent migrer jusqu'à l'intérieur des cavités des structures X dont le diamètre des canaux est voisin de 10 Å.

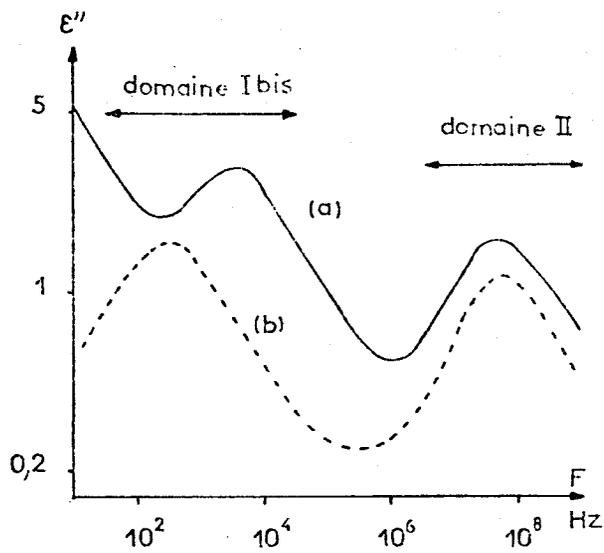


Fig. 73.1- Spectres $\epsilon''=f(F)$ à 25°C de la zéolithe Na-X saturée d'eau sous forme de granules, plongées dans l'huile de paraffine (courbe a), dans la résine au silicone (courbe b).

tration en eau d'un échantillon "granules-huile de paraffine" est effectuée sur une zéolithe Na-A où l'enrobant ne peut pénétrer dans les cavités internes. La courbe obtenue est très caractéristique (fig. 71.4). Elle comprend un palier

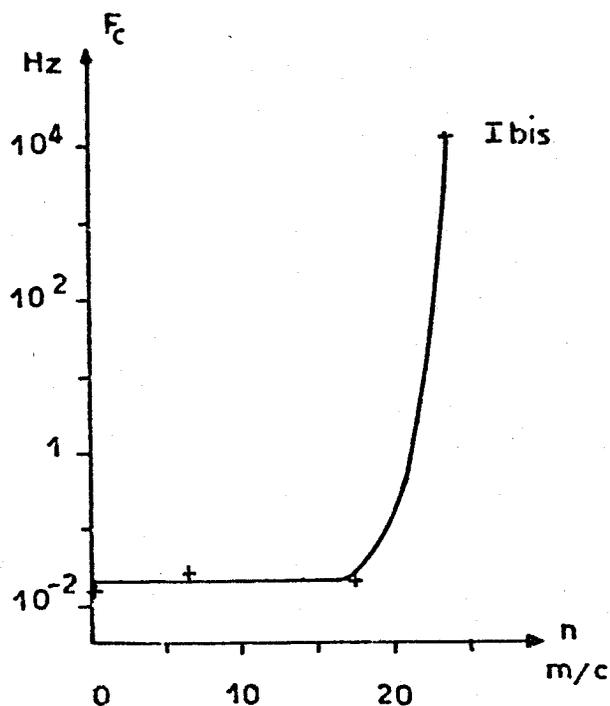


Fig. 71.4- $F_c=f(n)$ à 25°C pour le domaine Ibis de la zéolithe Na-A.

suivi, au voisinage de la saturation, d'une brusque variation qui s'explique par l'hypothèse de la conductivité superficielle. Tant que la saturation n'est pas atteinte, les molécules d'eau adsorbées se fixent, de préférence, à la surface des cavités internes. Elles laissent inchangée la surface externe des cristaux. La fréquence critique du domaine Ibis demeure constante alors que celle du domaine II, liée aux cations des cavités internes, varie dans le rapport $100^{(4)}$. A la saturation, les cavités sont remplies et les dernières molécules d'eau se fixent sur la surface externe des cristaux. Il en résulte une augmentation importante de la conductivité superficielle qui se traduit par une variation notable de la fréquence critique du domaine Ibis (rapport supérieur à 10^5).

c) influence du changement de cation sur les domaines I, Ibis et II

Lorsque l'on passe de la zéolithe Na-A aux zéolithes K-A et Ca-A, avec des échantillons saturés d'eau, la fréquence critique du domaine Ibis, relevée à 25°C , varie de 12 kHz à 150 Hz. Ce résultat s'interprète par une diminution de la conductivité superficielle, liée à la mobilité des cations. Elle est plus faible pour les divalents (Ca) que pour les monovalents (Na,K).

L'échange des cations Na de la zéolithe Na-A par des Ba est très significatif. Il provoque la destruction de la maille de la zéolithe ⁽⁷⁾⁽⁹⁾ qui se traduit par la disparition des raies sur les clichés de diffraction de rayons X ⁽¹⁰⁾. L'échantillon obtenu perd toute capacité d'adsorption interne mais peut encore fixer environ 1 % d'eau à sa surface externe. A 25°C , le spectre montre les domaines I et Ibis entre 10 et 10^5 Hz tandis que le domaine II, lié à l'existence des cavités, a disparu (fig. 73.2, courbe a). Après chauffage sous vide pour éliminer cette eau superficielle, les domaines sont rejetés à 25°C , en très basses fréquences, en dehors de la gamme de mesure des dispositifs utilisés (fig. 73.2, courbe b). Il faut relever le spectre de l'échantillon à une température voisine de 90°C pour observer à nouveau le domaine Ibis (fig. 73.2, courbe c). L'eau superficielle de la zéolithe Ba-A a le même effet sur les domaines I et Ibis que celle fixée à la surface externe des cristaux de la zéolithe Na-A lors de la saturation. Dans les deux cas, son élimination translate les domaines vers les très basses fréquences. A 25°C , il est possible, par extrapolation, de situer le domaine Ibis de Na-A entre 10^{-2} et 10^{-1} Hz et celui de Ba-A aux environs de 10^{-5} Hz du fait de la mobilité beaucoup plus faible des cations Ba.

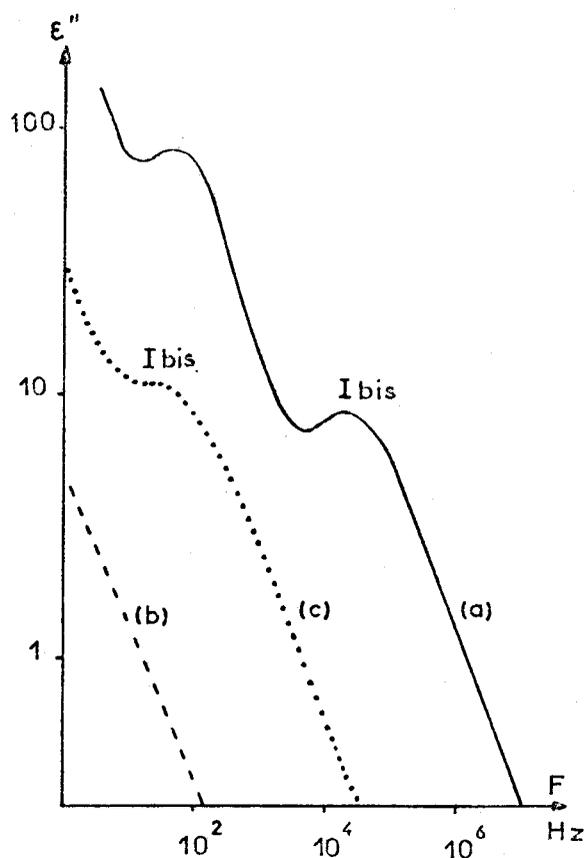


Fig. 73.2- Spectres $\epsilon''=f(F)$ de la zéolithe Ba-A. Echantillon avec eau superficielle : courbe (a) relevée à 25°C. Echantillon sans eau superficielle : courbes (b) et (c) relevées respectivement à 25 et 90°C.

d) conclusion

- Les domaines I et Ibis, observés sur les spectres des zéolithes, sont :
- indépendants des propriétés internes des cristaux, contrairement aux domaines II, III et IV. Ils existent même lorsque les domaines II et suivants ont disparu après destruction des cavités,
 - liés respectivement aux conductivités superficielles des granules ou des cristaux qui dépendent de leur hydratation et de la nature des cations des cavités.

Dès lors, l'interprétation quantitative de ces mécanismes doit se faire à l'aide du modèle de Barriol, approprié au cas de particules présentant une conductivité superficielle et noyées dans un milieu inerte (cf. § 4.2).

7.4. Application du modèle de Barriol

Les ordres de grandeur des conductivités superficielles χ , calculées à partir de l'application du modèle de Barriol, sont rassemblés dans le tableau 74.1. Ils concernent :

- quelques échantillons "granules - huile de paraffine" étudiés, soit à 25°C (Na-A à plusieurs hydratations, K-A, Ca-A et Na-X saturés d'eau), soit à différentes températures (Na-A saturé d'eau),

Zéolithe	Echantillon	Hydratation Nb de mol./cav.	Domaine	Température	χ (*) S	U_{eV}
Na-A	granules dans huile	0	Ibis	25°C	$2,85 \cdot 10^{-17}$	0,90
		6,5	-	-	$5,5 \cdot 10^{-17}$	0,83
		17,5	-	-	$3,85 \cdot 10^{-17}$	1,0
		23,5	-	-	$2,3 \cdot 10^{-11}$	0,70
		(saturée)				
Na-A	granules dans huile	23,5 (saturée)	Ibis	0°C	$1,9 \cdot 10^{-12}$	0,70
				25°C	$2,3 \cdot 10^{-11}$	
				50°C	$1,9 \cdot 10^{-10}$	
				75°C	$1,15 \cdot 10^{-9}$	
K-A	granules dans huile	25 (saturée)	I Ibis	25°C	$3,3 \cdot 10^{-14}$	0,80
				-	$7 \cdot 10^{-12}$	0,78
Ca-A	granules dans huile	21 (saturée)	Ibis	25°C	$3,6 \cdot 10^{-13}$	0,74
Na-X	granules dans huile	30 (saturée)	Ibis	25°C	$8 \cdot 10^{-12}$	0,95
Na-X	granules dans résine au silicone	30 (saturée)	Ibis	25°C	$6 \cdot 10^{-13}$	

Tableau 74.1 - Valeurs de χ et U pour les différents échantillons étudiés.

- un échantillon "granules - résine au silicone" étudié à 25°C (Na-X saturé d'eau).

Aucune application numérique n'a pu être effectuée avec les échantillons "cristaux - résine au silicone". Leurs domaines I et Ibis se situent, en effet, en dehors de la gamme de fréquence des dispositifs de mesure.

(*) Le calcul de χ a été effectué en prenant 0,5 μm pour valeur moyenne de a . D'après la correspondance établie entre les conductivités volumique σ et superficielle χ , cette dernière doit être exprimée en siemens (S).

7.5. Discussion des résultats numériques

Cette discussion porte uniquement sur la conductivité superficielle des cristaux (domaine Ibis). Elle est envisagée en fonction des trois paramètres suivants : la nature de l'enrobant, l'hydratation des échantillons et le type de cation de la zéolithe. Dans ces deux derniers cas, il est intéressant de rapprocher les valeurs des conductivités superficielles χ déterminées à l'aide du modèle de Barriol (tableau 74.1) de celles des conductivités volumiques obtenues par Stamires⁽²⁾ sur des pastilles de zéolithe, formées de cristaux comprimés. Afin de faciliter cette étude comparative, les résultats de Stamires sont convertis en conductivités superficielles comme il est possible de le faire par identification des relations (42.2) et (42.3) établies au chapitre 4, d'où l'expression :

$$\chi = \frac{1}{2} a \sigma_2 \quad (75.1)$$

a) influence de la nature de l'enrobant

Lorsque l'on passe de la résine au silicone à l'huile de paraffine avec les granules de la zéolithe Na-X saturée d'eau, la conductivité superficielle des cristaux n'est multipliée que par un facteur 13 environ (tableau 74.1). En effet, les échantillons étant hydratés au maximum, des molécules d'eau sont fixées à la surface externe des cristaux et jouent le rôle d'écran entre la zéolithe et l'enrobant. Si la même expérience pouvait être réalisée avec des échantillons non saturés, ce rapport serait beaucoup plus grand puisque les interactions "enrobant-cristaux", moins importantes avec l'huile qu'avec la résine, ne seraient plus perturbées par la présence de cette eau superficielle.

b) influence de l'hydratation

Les deux graphes de la fig. 75.1 montrent les variations de la conductivité superficielle des cristaux de zéolithe Na-A en fonction de l'hydratation. L'un correspond à nos résultats de mesure (courbe a), l'autre à ceux de Stamires (courbe b). Ils présentent la même allure : palier pour $n < 18$ m/c, forte pente au voisinage de la saturation. Une interprétation qualitative en a été donnée précédemment (§ 7.3). Avec nos échantillons, les interactions de l'enrobant (huile de paraffine et ciment) avec la surface externe des cristaux, ont pour effet de diminuer la conductivité superficielle vis-à-vis de celle des cristaux comprimés : d'où un rapport de 10^5 pour $n < 18$ m/c. Toutefois, au voisinage de la saturation, les molécules d'eau superficielles viennent jouer partiellement

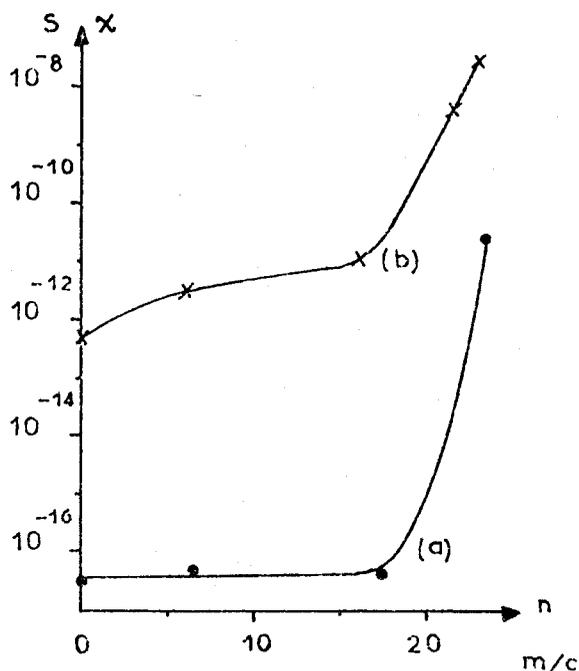


Fig. 75.1- $\chi = f(n)$ à 25°C pour des cristaux de zéolithe Na-A
 Courbe (a): résultats obtenus dans ce travail.
 Courbe (b): résultats de Stamires.

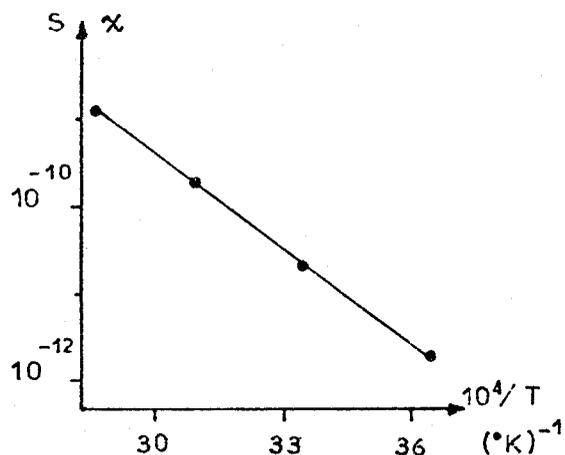


Fig. 75.2- $\chi = f(1/T)$ pour des cristaux de zéolithe Na-A ($n = 23,5$ m/c)

leur rôle d'écran et les conductivités mesurées ne diffèrent plus que d'un rapport 10^3 .

La courbe donnant la conductivité χ de l'échantillon Na-A saturé d'eau en fonction de l'inverse de la température absolue (fig. 75.2) est une droite d'équation :

$$\log \chi = \log D - \frac{U}{kT} \log e \quad (75.2)$$

avec D : paramètre homogène à une conductivité superficielle

U : énergie d'activation

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

e : base des logarithmes népériens.

A partir de la pente de cette droite, il est possible de calculer U.

Les variations de U en fonction de l'hydratation (fig. 75.3, courbe a) sont comparées à celles obtenues par Stamires (fig. 75.3, courbe b). Les deux graphes peuvent se déduire l'un de l'autre par une translation d'environ 0,3 eV, expliquée encore par les interactions de l'ensemble "huile de paraffine et ciment" avec la surface des cristaux dans le cas de nos échantillons. Jusqu'à $n = 18$ m/c, les énergies d'activations sont relativement constantes et, par conséquent, indépendantes de l'hydratation. Ceci correspond à l'adsorption des molécules d'eau à l'intérieur des cavités. Les valeurs de U diminuent au voisinage de la saturation lorsque l'eau, en se fixant à la surface

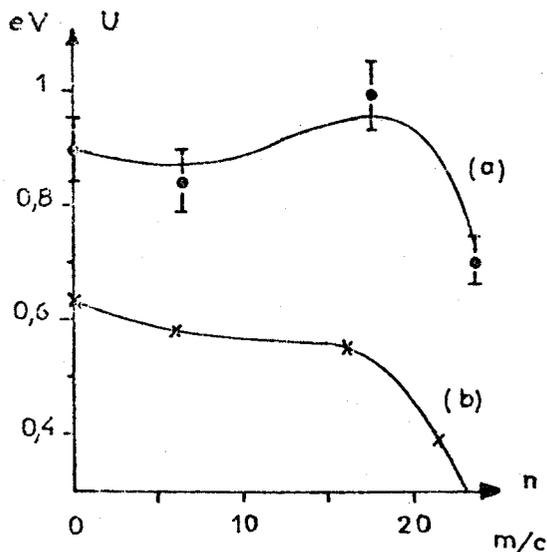


Fig. 75.3- $U=f(n)$ pour des cristaux de zéolithe Na-A
 Courbe (a) : résultats obtenus dans ce travail
 Courbe (b) : résultats de Stamires

de $3,6 \cdot 10^{-13}$ à $2,3 \cdot 10^{-11}$ S. Elles sont d'autant plus importantes que les cations sont plus mobiles : χ_{Na} ($2,3 \cdot 10^{-11}$ S) > χ_K ($7 \cdot 10^{-12}$ S). Ces conclusions sont en accord avec celles obtenues par Freeman et Stamires⁽¹⁾.

d) remarque sur la distribution des domaines I et Ibis

Le modèle de Barriol rend compte de la distribution des domaines I et Ibis par l'intermédiaire du paramètre "a" de l'expression (73.1) :

$$\tau = \frac{\epsilon_0 a}{2\chi} \left[\epsilon'_2 + \frac{2 + Q}{1 - Q} \epsilon'_1 \right]$$

En effet, la dispersion dans la dimension soit des granules ($0,25 < a < 0,5$ mm) soit des cristaux ($0,05 < a < 5$ μ m) entraîne la distribution des temps de relaxation des mécanismes correspondants.

7.6. Sur une autre interprétation du domaine Ibis

Certains auteurs⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ rendent les molécules d'eau adsorbées responsables du domaine Ibis. Pour cela, ils leur attribuent des propriétés électriques analogues à celles des molécules constituant la glace. Celle-ci présente, en effet, un mécanisme de relaxation aux basses fréquences. Il est difficile d'admet-

des cristaux, augmente la mobilité des cations superficiels.

Les allures des courbes χ et U en fonction de l'hydratation (fig. 75.1 et 75.3) s'expliquent à partir de la relation (75.2) prise sous la forme :

$$\chi = D e^{-U/kT} \quad (75.3)$$

en supposant les variations du terme exponentiel prépondérantes vis-à-vis de celles du paramètre D. Tant que U reste constant, χ présente un palier et dès que U décroît, χ croît.

c) influence de la nature des cations

Pour des échantillons saturés d'eau, les conductivités χ augmentent lorsque l'on passe des cations divalents (Ca) aux cations monovalents (K et Na) :

tre une telle hypothèse bâtie sur le rapprochement arbitraire de deux mécanismes dont la gamme de fréquence est le seul point commun.

Cette interprétation est en contradiction avec tous les résultats obtenus dans ce travail. C'est pourquoi, nous ne l'avons pas retenue.

7.7. Conclusion

L'ensemble des expériences décrites dans ce chapitre a montré, sous différents aspects, le rôle joué par la conductivité au niveau des cristaux dans le mécanisme responsable du domaine Ibis. Les recoupements possibles entre les résultats de Freeman-Stamires⁽¹⁾⁽²⁾ et ceux déduits de cette étude à l'aide du modèle de Barriol en sont une preuve supplémentaire. En outre, divers essais ont précisé que cette conductivité est essentiellement superficielle et non volumique, comme on le pensait initialement⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾ et que la distribution du mécanisme est lié à la dimension des cristaux.

L'étude du domaine I est restée encore fragmentaire, sa fréquence critique étant presque toujours inférieure à 1 Hz. Toutefois, ses caractéristiques, analogues à celles du mécanisme Ibis, et la nature hétérogène des échantillons ont permis de l'attribuer à la conductivité superficielle au niveau des granules. A 25°C, pour la zéolithe K-A saturée d'eau, cette conductivité est égale à $3,3 \cdot 10^{-14}$ S tandis que celle au niveau des cristaux est de $7 \cdot 10^{-12}$ S soit un rapport d'environ 200 entre les deux.

Des travaux récents, effectués au Laboratoire⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, aussi bien sur les structures A que X, confirment les interprétations proposées.

C H A P I T R E 8

CONTRIBUTION DES CATIONS DES CAVITES A LA POLARISATION ELECTRIQUE

DES ZEOLITHES AUX MOYENNES FREQUENCES

(domaine II)

Dans ce chapitre, nous donnons tout d'abord une vue d'ensemble sur les propriétés du domaine II des spectres hertziens de différentes zéolithes A en fonction des paramètres suivants : température d'étude, hydratation des échantillons et nature des cations des cavités.

Nous abordons ensuite l'étude de la distribution importante du domaine. A partir de quelques exemples, nous montrons qu'une décomposition en domaines élémentaires est possible selon la méthode décrite au chapitre 3. Chacun des mécanismes obtenus est alors interprété à l'aide du modèle théorique développé au chapitre 5, ce qui permet des conclusions quantitatives ⁽¹⁾.

8.1. Généralités sur les propriétés du domaine II

Les résultats, présentés dans ce paragraphe, sont relatifs à deux zéolithes A : Na-A, et Ca-A, étudiées en fonction de leur hydratation à plusieurs températures.

Le domaine II est caractérisé par :

- une amplitude, en première approximation, constante en fonction de la température (fig. 81.1) ou de l'hydratation (81.2),
- une fréquence critique variant largement avec ces deux paramètres (fig. 81.3 et 81.4). Sa valeur est liée à la nature des cations présents dans les cavités,
- une énergie d'activation décroissant en fonction de l'hydratation (fig. 81.5), plus élevée pour les cations divalents (Ca-A) que pour les monovalents (Na-A),
- une distribution importante qui peut être décrite, en première approximation, par les expressions de Cole et Cole ou de Davidson et Cole (cf. § 3.6), avec des paramètres α et β de l'ordre de 0,4 à 0,5.

L'analyse de ces résultats ⁽²⁾ permet de préciser que le mécanisme à l'origine du domaine II est lié :

- à la nature des cations des cavités en raison des ordres de grandeur obtenus pour les énergies d'activation ou les fréquences critiques, et en raison des variations de ces deux paramètres en fonction de l'hydratation,
- au nombre de cations, constant pour une zéolithe donnée quelle que soit son

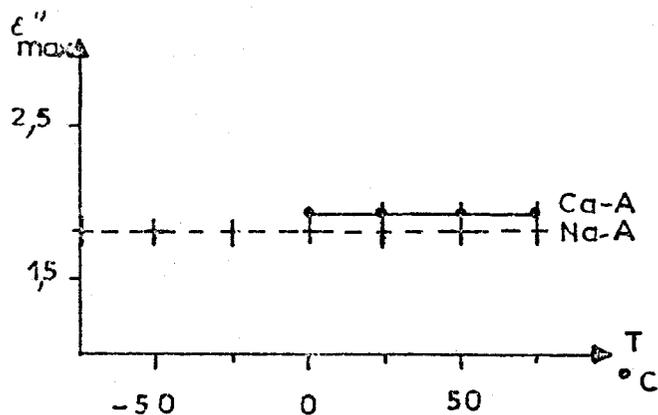


Fig. 81.1 - $\epsilon''_{max} = f(T)$ pour les domaines II des zéolithes Na-A ($n = 6,5$ m/c) et Ca-A ($n = 5$ m/c)

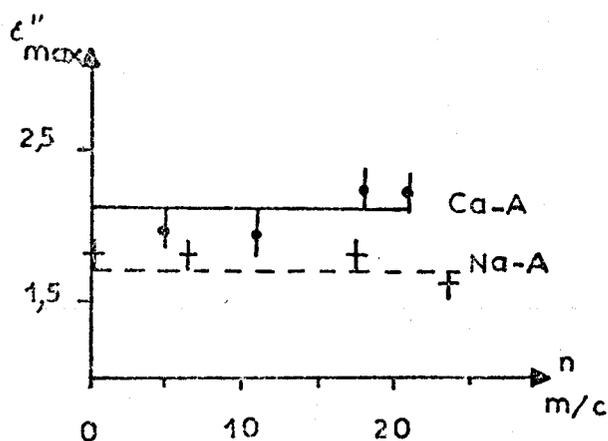


Fig. 81.2 - $\epsilon''_{max} = f(n)$ à $25^{\circ}C$ pour le domaine II^{max} des zéolithes Na-A et Ca-A.

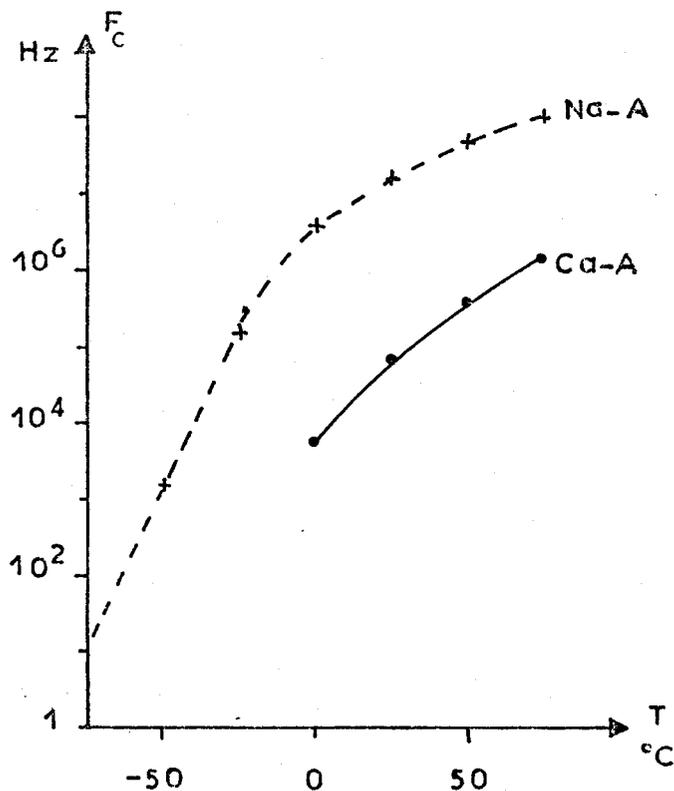


Fig. 81.3 - $F_c = f(T)$ pour le domaine II des zéolithes Na-A ($n=17,5$ m/c) et Ca-A ($n = 17,5$ m/c).

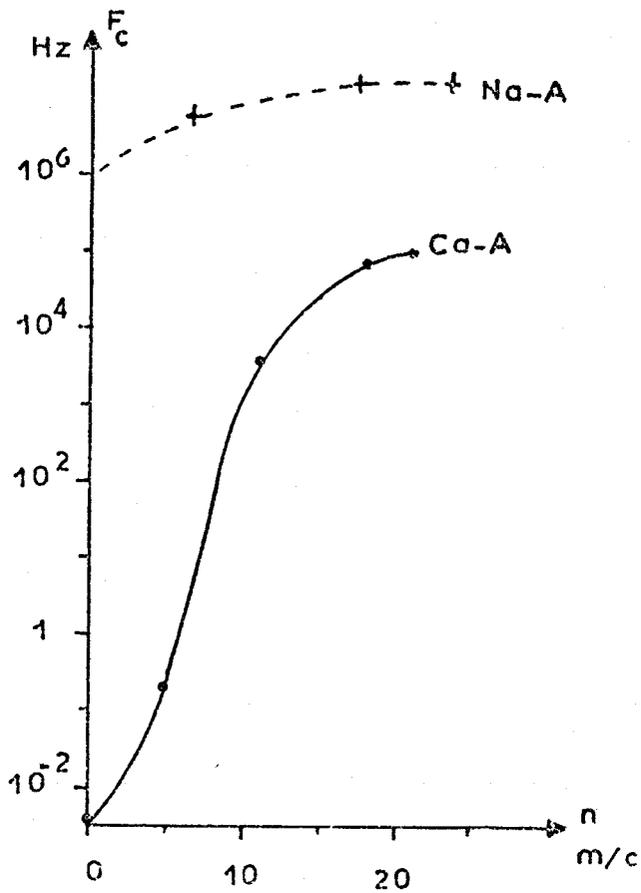


Fig. 81.4- $F_c=f(n)$ à 25°C pour le domaine II des zéolithes Na-A et Ca-A.

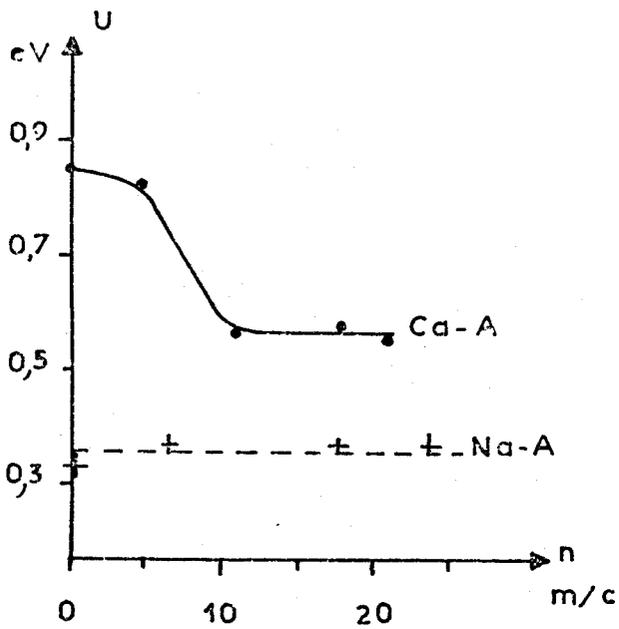


Fig. 81.5- $U=f(n)$ pour le domaine II des zéolithes Na-A et Ca-A.

hydratation, d'où l'observation d'une amplitude indépendante du nombre de molécules d'eau adsorbées.

Toutefois, l'allure distribuée du domaine ne peut s'expliquer ici, comme dans le cas des domaines I et Ibis, par une dispersion dans la taille des cavités, la maille de la zéolithe étant parfaitement définie. Aussi, pour interpréter cette distribution, nous avons envisagé un comportement différent des cations des cavités suivant les sites occupés. Cette idée a servi d'hypothèse de départ dans l'élaboration du modèle théorique proposé au chapitre 5. Dès lors, le domaine II doit être considéré comme la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires, relatifs aux différentes populations de cations existants dans les cavités.

8.2. Etude expérimentale

Deux séries d'expériences ont été effectuées pour étudier la distribution du domaine II :

- l'une destinée à comparer les domaines élémentaires des zéolithes contenant différents types de cations : Na-A, K-A et Ca-A. Les échantillons K-A et Ca-A sont obtenus à partir de la zéolithe Na-A⁽³⁾. Leur hydratation est égale à 15 m/c de façon à observer le domaine II dans la bande de fréquence 1 Hz - 100 MHz. Les spectres $\epsilon'' = f(F)$, relevés à 25°C, sont rassemblés sur la fig. 82.1,
- l'autre en vue de montrer l'influence de la température de relevé des spectres sur les domaines élémentaires de l'échantillon K-A ($n = 15$ m/c) (fig. 63.3).

Remarque

Le domaine II du spectre de la zéolithe K-A ($n = 15$ m/c) est relativement bien séparé des domaines voisins Ibis et III (fig. 82.1). C'est pourquoi, cette zéolithe a été choisie pour une étude diélectrique en fonction de la température.

8.3. Décomposition du domaine II

La décomposition du domaine II en domaines élémentaires est obtenue par la méthode décrite au chapitre 3 (cf. § 3.9). Nous mentionnons dans le tableau 83.1 l'ensemble des résultats relatifs aux échantillons étudiés. Trois exemples très caractéristiques sont présentés sous forme de diagrammes de Cole et Cole (fig. 83.1, 83.2 et 83.3). Ils concernent les zéolithes Na-A, K-A et Ca-A hydratées à 15 m/c.

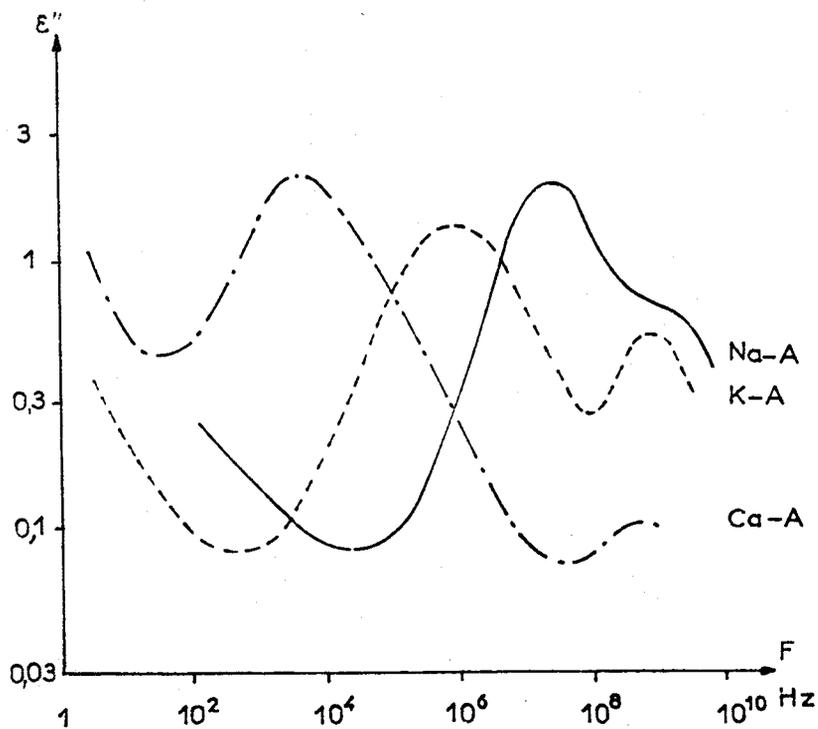


Fig. 82.1- Spectres $\epsilon''=f(F)$ à 25°C des zéolithes Na-A, K-A et Ca-A ($n=15$ m/c)

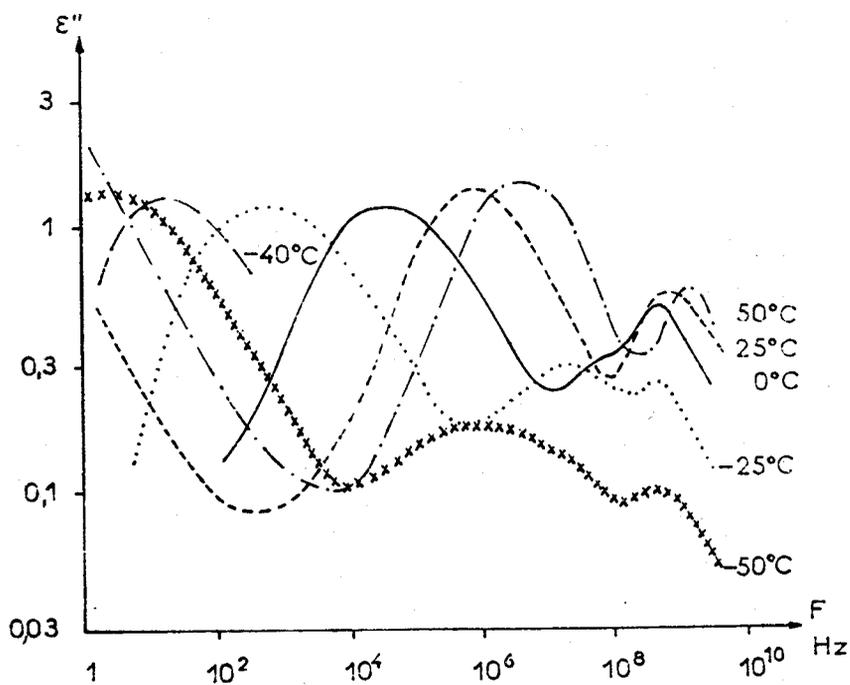


Fig. 63.3- Spectres $\epsilon''=f(F)$ de la zéolithe K-A ($n=15$ m/c) relevés à différentes températures.

Echant ⁿ 15 m/c	Temp ^{re}	Domaine IIa			Domaine IIb			Domaine IIc			Domaine II d		
		F _c	δ	Origine	F _c	δ	Origine	F _c	δ	Origine	F _c	δ	Origine
Na-A	25°C	4,5 MHz	0,4	Cavités	16 MHz	3,4	8 Na ₁	0,10 GHz	1,6	4 Na ₂			
3A K-A	25°C	22 kHz	0,3	superfi-	0,15 MHz	1,2	5 K ₁	0,93 MHz	2,2	4 K ₂	6,2 MHz	1,1	3 Na ₁
SA Ca-A	25°C	0,32 kHz	0,7	cielles	2,2 kHz	3	4,5 Ca ₁	9,8 kHz	2,3	3 Na ₁	76 kHz	0,7	H
K-A	- 40°C			cavités	5 Hz	1,7	5 K ₁	28 Hz	1,5	4 K ₂	0,18 kHz	1,1	3 Na ₁
	- 25°C				57 Hz	1,2	-	0,41 kHz	1,7	-	2,8 kHz	1,2	-
	0°C	0,92 kHz	0,3	superfi-	6,6 kHz	1,4	-	38 kHz	1,6	-	0,22 MHz	0,9	-
	25°C	22 kHz	0,3		0,15 MHz	1,2	-	0,93 MHz	2,2	-	6,2 MHz	1,1	-
	50°C	0,22 MHz	0,4	cielles	1,9 MHz	2	-	9,8 MHz	1,9	-	0,11 GHz	0,6	-

Tableau 83.1- Caractéristiques des domaines élémentaires II des échantillons étudiés.

Dans le tableau 83.2, pour les échantillons K-A et C-A, nous donnons les points expérimentaux (15 à 20 par diagramme) et ceux calculés par ordinateur (synthèse du domaine II). Leur bon accord, compte tenu de la précision des mesures, ne permet pas de les distinguer sur les diagrammes de Cole et Cole.

Zéolithe	Fréquence	ϵ'		ϵ''	
		Expérim.	Calculée	Expérim.	Calculée
K-A n=15 m/c T = 25°C	2 kHz	9,88	9,93	0,106	0,121
	5 kHz	9,87	9,88	0,147	0,146
	10 kHz	9,82	9,84	0,225	0,224
	20 kHz	9,75	9,75	0,381	0,348
	50 kHz	9,55	9,54	0,592	0,578
	100 kHz	9,23	9,25	0,860	0,845
	135 kHz	9,05	9,06	0,970	0,958
	318 kHz	8,48	8,44	1,25	1,20
	684 kHz	7,75	7,73	1,39	1,42
	1,8 MHz	6,68	6,65	1,29	1,30
	2,94 MHz	6,23	6,26	1,14	1,14
	5,31 MHz	5,92	5,85	0,955	0,986
	9,88 MHz	5,41	5,47	0,685	0,764
	18,7 MHz	5,28	5,24	0,493	0,506
	27,8 MHz	5,20	5,17	0,387	0,388
84 MHz	4,90	5,08	0,254	0,290	
Ca-A n=15 m/c T = 25°C	40 Hz	11,0	11,0	0,452	0,443
	70 Hz	10,9	10,9	0,477	0,452
	120 Hz	10,8	10,8	0,558	0,546
	200 Hz	10,6	10,6	0,675	0,715
	500 Hz	10,2	10,2	1,13	1,12
	1 kHz	9,65	9,67	1,59	1,58
	2 kHz	8,72	8,72	2,04	2,06
	5 kHz	7,22	7,18	2,15	2,12
	10 kHz	6,16	6,13	1,83	1,89
	20 kHz	5,34	5,32	1,40	1,43
	50 kHz	4,70	4,75	0,905	0,926
	100 kHz	4,45	4,43	0,652	0,680
	157 kHz	4,23	4,28	0,523	0,523
	367 kHz	4,14	4,14	0,358	0,325
	778 kHz	4,06	4,04	0,242	0,263
1,99 MHz	3,88	3,89	0,160	0,183	

Tableau 83.2- Comparaison des points expérimentaux et des valeurs calculées à la même fréquence pour les échantillons K-A et Ca-A (n = 15 m/c).

De plus, le paramétrage en fréquence, dont l'importance a été soulignée dans ces décompositions⁽⁴⁾, est très satisfaisant. Il existe toutefois une dispersion des

points aux extrémités des diagrammes où l'influence des domaines Ibis et III, voisins du II, n'est plus négligeable. Leur contribution est difficile à chiffrer. Le fait d'en tenir compte amène de légères variations dans la détermination des paramètres des domaines élémentaires. C'est l'une des raisons pour lesquelles il existe quelques différences entre les résultats présentés dans ce travail (tableau 83.1) et ceux donnés dans une note précédente⁽⁵⁾.

8.4. Qualité des décompositions proposées

Deux critères sont choisis pour discuter de la qualité des décompositions proposées :

- le premier concerne leur validité
- le second leur unicité.

a) validité des décompositions

Une décomposition donnée est caractérisée par plusieurs grandeurs : le nombre de domaines élémentaires, les fréquences critiques et les amplitudes correspondantes. Ces paramètres s'obtiennent à partir des diagrammes linéaires $\epsilon' = f(\epsilon''F)$ et $\epsilon' = f(\epsilon''/F)$ ou des courbes dérivées (cf. § 3.7 et 3.9). La décomposition est considérée comme valable si, lors du passage du programme d'affinement (cf. § 3.9), le calcul converge vers des valeurs voisines de celles trouvées pour les paramètres. Il en est ainsi, par exemple, pour les deux cas proposées dans le tableau 84.1

Echant ⁿ	Domaine	IIa		IIb		IIc		IIId	
		F _c	δ						
K-A 15 m/c T = 25°C	Diagramme $\epsilon''F$			0,18 MHz	1,1	0,75 MHz	2,4	5,8 MHz	1
	Diagramme ϵ''/F			0,11 MHz	1,3	1,3 MHz	2,2	4,8 MHz	1
	Affinement ordinateur	22 kHz	0,3	0,15 MHz	1,2	0,93 MHz	2,2	6,2 MHz	1,1
Na-A 15 m/c T = 25°C	Diagramme $\epsilon''F$	0,37 kHz	1	2,5 kHz	2,8	10 kHz	2,1	81 kHz	0,8
	Diagramme ϵ''/F	0,47 kHz	0,8	1,8 kHz	2,6	10 kHz	2,5	81 kHz	0,8
	Affinement ordinateur	0,32 kHz	0,7	2,2 kHz	3	9,8 kHz	2,3	76 kHz	0,7

Tableau 84.1- Comparaison entre les paramètres déterminés à partir des deux diagrammes linéaires et de ceux obtenus à partir de la méthode d'affinement par ordinateur.

Sinon, le calcul risque de converger avec des résultats aberrants (domaines d'amplitude ou de fréquence négative). Dans les cas extrêmes, il peut diverger.

b) unicité des décompositions

Toutes les décompositions mentionnées dans le tableau 83.1 sont telles que, pour l'ensemble des points déterminés par ordinateur, la moyenne des écarts relatifs pris en valeur absolue entre la théorie et l'expérience (tableau 84.2) est inférieure à :

- 1 % pour la partie réelle de la permittivité
- 6 % pour sa partie imaginaire.

Echantillon	Na-A	Ca-A	K-A				
Hydratation m/c	15	15	25				
Température d'étude en °C	25	25	- 40	- 25	0	25	50
Moyenne des écarts relatifs en valeur absolue sur ϵ' en %	0,5	0,4	0,3	0,4	0,5	0,6	0,5
Moyenne des écarts relatifs en valeur absolue sur ϵ'' en %	6	5	2	4	6	5	5

Tableau 84.2- Moyenne des écarts relatifs, pris en valeur absolue, entre les points théoriques et les mesures expérimentales pour les différentes décompositions proposées.

De telles valeurs sont de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure, commises sur l'une et l'autre des composantes de la permittivité. Toutefois, dans la zone centrale du spectre où intervient peu la contribution mal connue des domaines Ibis et III (cf § 8.3), les écarts sont moins importants (tableau 83.2).

Dans ces conditions, quel que soit le spectre envisagé, l'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant et répond au critère d'unicité des décompositions (cf remarques § 3.8).

c) remarque

Les décompositions proposées sont d'autant meilleures que le nombre de points de mesure est grand (cf § 3.9) : 15 à 20 points par diagramme de Cole et Cole peuvent être considérés comme suffisants.

8.5. Mécanisme à l'origine de la polarisation

Le modèle, bâti à partir de la structure des cavités des zéolithes (cf. § 5.2), laisse prévoir deux mécanismes possibles à l'origine de la polarisation : passage des cations d'un site à un autre ou saut d'un cation d'une position à une autre dans un même site. Ainsi, suivant l'hypothèse envisagée, le nombre de domaines élémentaires sera différent pour un échantillon donné.

a) première hypothèse : passage des cations d'un site à un autre

Nous supposons que les cations peuvent passer d'un site à un autre de même type ou de type différent et qu'il n'existe, pour eux, qu'une position dans les sites. La polarisation du matériau est alors liée aux durées de vie des liaisons "cation-site", mécanisme analogue à celui rencontré avec des liaisons "dipôle-surface". Ainsi, chaque type de site donnera autant de domaines de relaxation que de cations de natures différentes.

b) deuxième hypothèse : saut des cations d'une position à une autre dans les sites

Nous supposons que les cations sont piégés dans les sites des cavités suivant une répartition donnée et qu'ils peuvent occuper, dans chacun des sites, plusieurs positions, toutes équivalentes. Il existera alors un domaine d'absorption électrique par type de système "cation-site".

c) troisième hypothèse : existence simultanée des deux mécanismes précédents

Le nombre de domaines observés sera la somme des nombres de domaines déterminés dans chacun des deux cas précédents.

d) application aux zéolithes étudiées

Pour les différentes zéolithes étudiées, la comparaison du nombre de domaines trouvé expérimentalement (à l'exclusion de ceux d'amplitude trop faible) et de celui obtenu théoriquement avec les hypothèses décrites ci-dessus (tableau 85.1) permet de lever le doute quant à l'origine du mécanisme. La répartition des cations dans les cavités de la zéolithe K-A n'étant pas connue, il subsiste une indétermination sur le nombre de domaines possible pour cet échantillon.

Seule, la deuxième hypothèse rend compte des résultats expérimentaux. Dans la bande de fréquence envisagée (celle du domaine II), la polarisation résulte, alors, uniquement du saut des cations d'une position à une autre dans un site donné.

Echantillon		Na-A	K-A	Ca-A
Nb de domaines expérimentaux		2	3	2
Nombre de domaines théoriques	1e hypothèse	2	4	4
	2e hypothèse	2	3 ou 4	2
	3e hypothèse	4	7 ou 8	6

Tableau 85.1- Comparaison du nombre de domaines expérimentaux et du nombre de domaines théoriques.

e) remarques

Ceci n'exclut pas la possibilité, pour les cations, de passer d'un site à un autre. Toutefois, compte tenu des forces importantes qui les lient à la surface, le temps de séjour τ'' des cations dans les sites est grand vis-à-vis du temps d'occupation τ des différentes positions. Ainsi, la migration des cations doit être à l'origine de mécanismes de relaxation situés aux basses fréquences. Ces domaines, d'amplitudes faibles (nombre de dipôles peu élevé, moments dipolaires petits), sont noyés dans les mécanismes de polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Barriol, d'amplitudes toujours importantes (cf. § 5.3.c).

Signalons que la décomposition du domaine II en domaines élémentaires n'est pas toujours possible. C'est le cas avec les échantillons saturés d'eau, la zéolithe K-A ($n = 25$ m/c) par exemple. Pour une telle concentration, les sous-puits et éventuellement les puits de potentiel ne doivent plus exister du fait du rôle d'écran joué par la phase adsorbée entre les cations et la surface des cavités. Des travaux, en cours actuellement, ont pour but de préciser, dans ces conditions, les mouvements des cations en fonction de la nature de l'adsorbé et plus particulièrement de sa permittivité⁽⁶⁾.

8.6. Attribution des domaines élémentaires

Le modèle proposé montre que chaque "ensemble" de cations (cations de même nature dans des sites de type déterminé) est à l'origine d'un des domaines élémentaires obtenus par décomposition du domaine II. Pour les zéolithes Na-A et Ca-A, la répartition des cations dans les cavités est connue⁽⁷⁾, ce qui facilite l'attribution de chacun des domaines observés à une population donnée de cations.

a) domaine IIa et milieu enrobant les granules de l'échantillon

Le domaine IIa, commun à tous les échantillons (tableau 83.1), est caractérisé par une valeur δ très faible ($< 0,4$ sauf pour Ca-A) et par une fréquence critique plus basse que celle des autres domaines élémentaires. Il est probablement dû aux cations des cavités périphériques des cristaux dans lesquelles peut pénétrer l'huile de paraffine enrobant les granules de zéolithe⁽⁶⁾. Ceci a pour effet de perturber le mouvement des cations en abaissant la fréquence critique des mécanismes auxquels ils participent⁽⁸⁾. Avec l'échantillon Ca-A, la valeur de δ est environ deux fois celle des autres zéolithes. Ce résultat peut s'expliquer par :

- le diamètre des canaux de la structure Ca-A qui est voisin de 5 \AA au lieu de 4 \AA pour Na-A et 3 \AA pour K-A. La diffusion de l'huile de paraffine à travers les canaux de cette zéolithe en est facilitée⁽⁹⁾ et le nombre des cavités perturbées augmenté,
- la polarisation plus importante des échantillons contenant des cations divalents. En effet, pour le domaine II pris dans son ensemble, δ est de l'ordre de $5,4$ pour Na-A, et $6,7$ pour Ca-A.

b) domaines de la zéolithe Na-A

Outre le domaine IIa, le diagramme de Cole et Cole de la zéolithe Na-A montre deux domaines IIb et IIc (fig. 83.1). Compte tenu des valeurs de δ ($3,4$ pour IIb et $1,6$ pour IIc), le premier est attribué aux 8 cations Na_1 situés sur les sites S_{1A} et le second aux 4 cations Na_2 sur les sites S_{2A} (tableau 83.1). Les interactions avec la surface des Na_2 étant plus faibles que celles des Na_1 (cf. § 5.1), la fréquence critique du domaine IIc est plus élevée que celle du IIb.

c) domaines de la zéolithe Ca-A

Pour cette zéolithe, les études par diffraction de rayons X⁽⁷⁾ indiquent que les cations Ca (en moyenne $4,5$ par cavité) et les 3 Na n'occupent que des sites S_{1A} , ce qui explique les domaines IIb et IIc, observés sur le diagramme de Cole et Cole (fig. 83.3). Vu les valeurs de δ (3 et $2,3$) et des fréquences critiques ($2,2 \text{ kHz}$ et $9,8 \text{ kHz}$), le premier résulte des cations Ca_1 et le second des Na_1 , plus mobiles (tableau 83.1).

Cette zéolithe montre (fig. 83.3) un domaine supplémentaire "IIId", de fréquence critique nettement plus élevée (76 kHz) et de δ faible ($0,7$). Des expériences récentes⁽⁶⁾ permettent de l'interpréter par une décationisation

partielle de l'échantillon lors de sa fabrication, c'est-à-dire par le remplacement de quelques cations Na par des protons H.

d) domaines de la zéolithe K-A

D'après le taux d'échange obtenu (75 %), chaque cavité de la zéolithe K-A comporte 9 cations K et 3 cations Na dont la répartition sur les sites n'est pas connue.

L'observation de 3 domaines expérimentaux IIb, IIc, IID (fig. 83.2) ne permet d'envisager que deux modes de répartition possibles de ces cations (tableau 86.1). Le premier mode est à rejeter. Il conduirait, en effet, à des amplitudes très différentes pour les 3 domaines (en particulier pour ceux relatifs aux 8 cations K_1 et à l'unique cation K_2), ce qui n'est pas le cas ici.

Site	S_{1A}	S_{2A}
1er mode	8 K_1	3 Na_2 1 K_2
2e mode	5 K_1 3 Na_1	4 K_2

Tableau 86.1- Les deux répartitions possibles des cations dans les sites de la zéolithe K-A.

Par analogie avec la zéolithe Na-A, on peut supposer que les cations dans les sites S_{2A} de la zéolithe K-A sont plus mobiles que ceux des sites S_{1A} . Les domaines IIb, IIc, IID sont, alors, respectivement attribués aux 5 cations K_1 , aux 4 K_2 et aux 3 Na_1 (tableau 83.1).

8.7. Mécanisme d'échange des cations dans les structures A

L'attribution des domaines élémentaires de ces différents échantillons permet de préciser le mécanisme d'échange des cations dans les structures A.

Nous distinguons deux cas :

a) échange des cations monovalents par d'autres monovalents

Lors de l'échange, les cations les plus mobiles des cavités, c'est-à-dire ceux situés sur les sites S_{2A} , sont remplacés les premiers. Puis, vient le tour de ceux situés sur les sites S_{1A} . Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, les interactions "cations non échangés - surface" se modifient et la

substitution des derniers cations n'est plus possible. Le taux limite d'échange est alors atteint.

L'échantillon K-A, obtenu à partir de la zéolithe Na-A (cf. § 2.2.c), illustre ce processus. Tous les cations Na_2 sont remplacés par des K_2 et 5 seulement des 8 Na_1 par des K_1 . La différence des propriétés électriques entre les cations Na_1 de la zéolithe initiale (Na-A) et ceux de la zéolithe transformée (K-A) rend compte de cette limite. La fréquence critique passe de 16 MHz pour le domaine IIB de Na-A à 6,2 MHz pour le domaine IID de K-A (tableau 83.1). Cette diminution de fréquence traduit une mobilité un peu moins grande des cations Na_1 dans l'échantillon K-A.

b) échange des cations monovalents par des divalents

Lors de l'échange des cations monovalents par des divalents, le mécanisme est analogue au précédent. Les cations des sites S_{2A} sont tout d'abord remplacés et ensuite ceux des sites S_{1A} . Toutefois, au cours de l'échange au niveau des sites S_{1A} , le remplacement de deux cations monovalents par un divalent laisse un site S_{1A} vacant. Il est alors aussitôt occupé par l'un des cations des sites S_{2A} précédemment échangés. C'est la raison pour laquelle, dans la zéolithe Ca-A (cf. § 2.2.b), seuls les 8 sites S_{1A} sont occupés avec 3 Na_1 et 4,5 Ca_1 en moyenne par cavité.

c) conclusion

De façon générale, les cations des sites S_{2A} sont échangés les premiers et les sites S_{1A} sont occupés en priorité, comme il a été possible de le vérifier sur bien d'autres exemples ⁽⁶⁾.

8.8. Localisation des cations dans les cavités élémentaires

Pour les trois échantillons Na-A, K-A et Ca-A ($n = 15$ m/c), étudiés à 25°C, la distance "r" des cations au point "O" (fig. 53.3) est calculée à partir de la relation (56.4) utilisée sous la forme :

$$r_i = \left[\frac{2 \epsilon'_s + \epsilon'_\infty}{\epsilon'_s} \frac{kT \epsilon_0}{N_i q_i^2} \delta_i \right]^{1/2}$$

On prend pour permittivité statique ϵ'_s de chacun des domaines élémentaires celle correspondant à la permittivité ϵ'_∞ du domaine précédent et pour permittivité réelle ϵ'_∞ celle correspondant à la permittivité statique du domaine suivant. Ces grandeurs sont obtenues à l'aide du modèle macroscopique (cf. § 5.7) de ma-

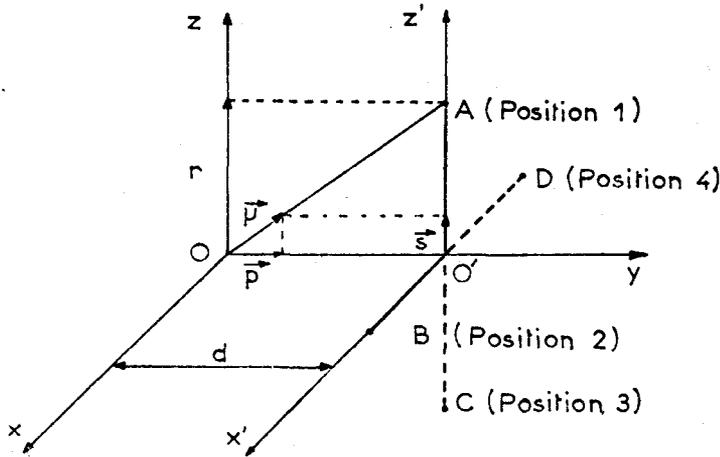


Fig. 53.3- Schéma théorique d'un site S_{2A} d'une zéolithe A.

nière à tenir compte de l'influence du milieu enrobant les cristaux. Les paramètres N_i , Q et ϵ'_1 intervenant dans l'expression (57.1) ont été déterminés préalablement.

Les valeurs trouvées pour "r" (tableau 88.1) sont tout à fait acceptables malgré les erreurs commises sur les différents paramètres introduits dans les calculs et la simplicité du modèle macroscopique. Il est intéressant de comparer ces résultats avec le diam-

tre des anneaux limitant les sites ($\phi = 2,6 \text{ \AA}$ pour un site S_{1A} et $\phi < 5 \text{ \AA}$ pour un site S_{2A}) et celui des cations ($1,9 < \phi < 2,7 \text{ \AA}$). Ainsi, pour les deux types de sites, les valeurs de "r" impliquent que les positions des cations, compte tenu de leur encombrement stérique, se situent en dehors des plans des anneaux. Ce résultat est en accord avec les conclusions théoriques de Howell⁽¹⁰⁾ et expérimentales (rayons X) de Lewis⁽¹¹⁾.

$Na^+ 1,01 \text{ \AA}$ $Ca^+ 1,05 \text{ \AA}$
 $K^+ 1,33 \text{ \AA}$

Echantillon	Température d'étude	Site	Répartition des cations	r(en \AA)
Na-A	25°C	S_{1A}	8 Na_1	1,6
	-	S_{2A}	4 Na_2	1,4
K-A	25°C	S_{1A}	3 Na_1	1,3
	-	S_{2A}	5 K_1 4 K_2	1,3 1,6
Ca-A	25°C	S_{1A}	3 Na_1	1,8
	-		4,5 Ca_1	1,0

0,73
 1,17
 0,98
 0,81
 1,33
 1,41
 1,33

Tableau 88.1- Valeurs de "r" pour les échantillons Na-A, K-A et Ca-A hydratés à 15 m/c.

Il semble qu'il n'y ait pas de relation simple entre la distance calculée "r", le type de cation (masse, charge, diamètre), les caractéristiques du site (dimensions, nombre d'atomes "Al") et la nature de la phase adsorbée.

Pour la zéolithe Na-A, il est possible de préciser la position des cations

par rapport au centre "O" des sites (fig. 52.3). La valeur de " ρ " s'obtient à partir de " r ", déterminé par spectrométrie hertzienne et de " d " calculé théoriquement⁽¹⁰⁾ :

$$\rho = (r^2 + d^2)^{1/2} \quad (88.1)$$

En supposant les variations de " d " négligeables pour des concentrations en eau inférieures à la saturation (cf. § 2.6), nous trouvons :

$$\begin{aligned} \rho_1 &= 1,7 \text{ \AA} && \text{pour les sites } S_{1A} \\ \rho_2 &= 1,5 \text{ \AA} && \text{pour les sites } S_{2A} \end{aligned}$$

8.9. Sur les potentiels à l'intérieur des cavités des zéolithes

Howell⁽¹⁰⁾ a déterminé la carte des champs à l'intérieur des cavités de la zéolithe anhydre Na-A et a pu montrer l'existence de plusieurs positions pour les cations. Mais, vu la complexité du problème, il n'a donné aucune indication sur l'évolution des potentiels en fonction des paramètres tels que la nature des cations, l'hydratation de l'échantillon, la température d'étude, etc.

Quelques précisions peuvent être obtenues à partir de l'interprétation des spectres hertziens.

a) potentiels dans les cavités de différents types de zéolithes

L'analyse des fréquences critiques des domaines élémentaires caractérisant les systèmes "cation-site" met en évidence des variations dans les potentiels au sein des cavités des zéolithes. Ainsi, les potentiels sont peu modifiés lorsque, dans la zéolithe Na-A, les cations Na sont remplacés par d'autres cations monovalents : K, par exemple. C'est pourquoi, avec les échantillons Na-A et K-A, les fréquences critiques relatives aux cations Na_1 des sites S_{1A} restent du même ordre de grandeur : respectivement 16 et 6,2 MHz (tableau 83.1). Par contre, l'échange de 75 % des cations monovalents Na de l'échantillon Na-A par des cations divalents Ca, transforme profondément la carte des potentiels à l'intérieur des cavités et modifie le "comportement" des systèmes "cation-site". Pour les cations Na_1 , nous observons des variations de fréquence critique importantes avant et après échange : de 16 MHz (domaine IIb de Na-A) à 9,8 kHz (domaine IIc de Ca-A) (tableau 83.1).

De telles perturbations, au niveau des potentiels, se manifestent également sur la valeur de la composante réelle ϵ' de la permittivité complexe, au-delà des domaines II. Celle-ci passe de 4 pour Ca-A à 5 pour Na-A ou K-A (fig. 83.3,

83.1 et 83.2). La polarisation, aux hautes fréquences (domaines III et suivants), liée aux dipôles existants dans les cavités (hydroxyles et molécules d'eau), est par conséquent moins importante avec les cations divalents. Avec ceux-ci, les interactions "dipôles-surface" sont plus fortes et la polarisabilité de la phase adsorbée s'en trouve diminuée.

b) barrières de potentiel des sous-puits de la zéolithe K-A (n = 15 m/c)

Les hauteurs des barrières de potentiel des sous-puits, associés aux différents systèmes "cation-site" des cavités, sont égales aux énergies d'activation des domaines élémentaires correspondants (cf. § 5.6). Elles sont calculées à partir des graphes $\log F_c = f(1/T)$ (fig. 89.1).

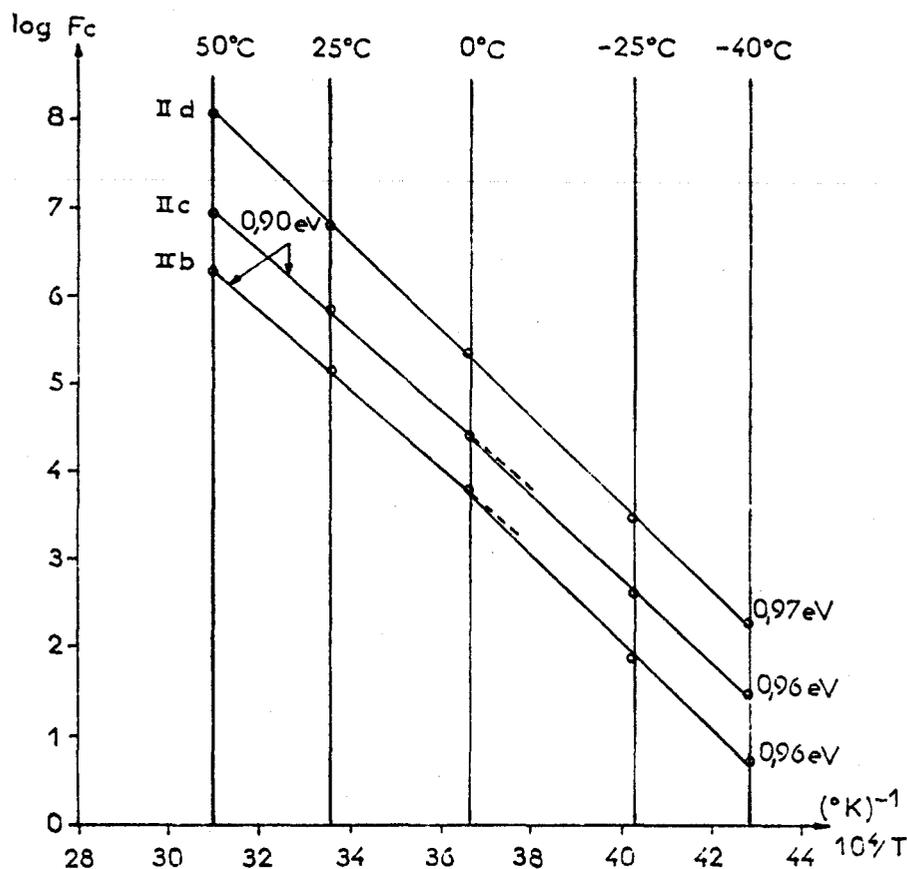


Fig. 89.1- $\log F_c = f(1/T)$ pour les domaines élémentaires de la zéolithe K-A (n = 15 m/c).

A des températures supérieures à 0°C, les hauteurs des barrières de potentiel des sous-puits de la zéolithe K-A (n = 15 m/c) sont les mêmes pour les cations K_1 et K_2 des sites S_{1A} et S_{2A} (tableau 89.1). Le mouvement des cations dépend alors d'un paramètre commun aux deux types de sites : les atomes "Al".

Ceci confirme l'hypothèse qui consiste à relier chaque position dans les sites à la présence d'un atome "Al" de la structure (cf. § 5.1).

Site	Répartition des cations	Domaine élémentaire correspondant	Hauteur U_0 des barrières de potentiel des sous-puits	
			Temp. < 0°C	Temp. > 0°C
S _{1A}	3 Na ₁	IIId	0,97 eV	0,97 eV
	5 K ₁	IIb	0,96 eV	0,90 eV
S _{2A}	4 K ₂	IIc	0,96 eV	0,90 eV

Tableau 89.1- Hauteur des barrières de potentiel des sous-puits des sites de l'échantillon K-A (n = 15 m/c).

Au voisinage de 0°C, les énergies d'activation des domaines IIb et IIc montrent des discontinuités (fig. 89.1 et tableau 89.1). Des résultats analogues se retrouvent avec la plupart des corps poreux hydratés : zéolithes⁽²⁾⁽¹²⁾, gels de silice^(13 à 15), aluminés⁽¹⁶⁾. Ce phénomène est attribué à un changement de phase de tout ou partie de l'eau adsorbée, comme l'ont confirmé des travaux en R.M.N.⁽¹⁷⁾. Il entraîne une perturbation du mouvement des cations K₁ et K₂ dont les interactions avec la surface sont plus faibles. Par contre, les cations Na₁, fortement liés aux sites S_{1A}, raison pour laquelle ils n'ont pu être échangés (cf. § 8.7) ne sont pas affectés.

L'observation de ce phénomène à une température voisine de 0°C, indique l'existence de molécules d'eau relativement libres, ce qui a été vérifié par différentes méthodes : résonance magnétique nucléaire⁽¹⁸⁾, étude de l'adsorption⁽¹⁹⁾ et spectrométrie hertzienne (cf. § 9.5).

8.10. Variations des amplitudes des domaines élémentaires en fonction de la température de relevé du spectre

Les amplitudes ($\epsilon''_{\max} = \delta/2$) des domaines élémentaires (tableau 83.1) ne varient pas systématiquement en fonction de l'inverse de la température comme le laisse prévoir la théorie : relation (56.4).

Ce résultat peut s'expliquer par différentes causes :

- les erreurs de mesure commises sur le relevé de la permittivité. Elles entraînent des imprécisions sur la détermination des amplitudes des domaines élémentaires lors des décompositions des spectres⁽²⁰⁾,

- les variations de la viscosité de l'huile de paraffine (milieu enrobant les granules de zéolithe) en fonction de la température. Le tassement des échantillons est bien meilleur aux hautes températures, ce qui masque les variations attendues pour les amplitudes,
- les changements de phase observés au voisinage de 0°C. Ils modifient le moment électrique des dipôles "cation-site anionique" et par conséquent les amplitudes des mécanismes correspondants.

En outre, les premiers développements d'un modèle théorique tenant compte des interactions entre les cations des cavités⁽²¹⁾⁽²²⁾ indiqueraient que les amplitudes ne sont plus directement liées à l'inverse de la température. Leurs variations seraient beaucoup moins importantes avec celle-ci.

Dans ces conditions, il n'est pas surprenant de trouver une certaine dispersion dans les valeurs obtenues pour les amplitudes en fonction de la température d'étude.

8.11. Rappels bibliographiques

Le domaine II des spectres hertziens des zéolithes se situe dans une gamme de fréquence où les mesures peuvent être effectuées à l'aide des dispositifs classiques. C'est pourquoi, ce mécanisme a fait l'objet de quelques travaux. Il nous paraît indispensable d'en rappeler les conclusions essentielles (cf. § 14.5) afin de souligner l'intérêt de l'étude présentée.

Glazun et ses collaborateurs⁽²³⁾⁽²⁴⁾ puis Morris⁽¹²⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ ont travaillé essentiellement sur les structures A et ont retrouvé la plupart de nos résultats expérimentaux avec des échantillons hydratés⁽²⁾. Ils les expliquent en adoptant notre hypothèse selon laquelle les cations des cavités élémentaires sont responsables du domaine II. Cependant, ils attribuent la polarisation au passage des cations d'un site à un autre. Selon Morris, pour la zéolithe Na-A par exemple, seuls les 8 cations Na_1 , liés aux sites S_{1A} y participeraient. Les 4 Na_2 , beaucoup plus libres, seraient à l'origine d'un domaine de type Maxwell-Wagner que l'on ne peut observer sur les spectres hertziens en raison de sa faible amplitude.

Cette interprétation est, à notre avis, loin d'être satisfaisante :

- elle ne rend pas compte de la distribution du domaine II, en particulier lorsque la zéolithe ne renferme que des cations de même nature,
- elle oblige, pour expliquer la polarisation, à supposer l'existence de sites S_{1A} vacants et la présence de cations Na_1 sur les sites S_{2A} ce qui est étonnant vu les interactions importantes "cation-site S_{1A} " admises par tous,

- elle reste peu explicite sur les déplacements des cations Na_2 ,
- elle suppose l'existence d'un mécanisme Maxwell-Wagner au niveau des cavités (échelle microscopique), ce qui paraît peu vraisemblable.

Dès lors, il était intéressant de palier à ces insuffisances en proposant un modèle théorique simple et original.

8.12. Conclusion

Cette étude est la première, à notre connaissance, qui rend compte de l'allure distribuée du domaine II des spectres hertziens des zéolithes synthétiques A. Elle a permis :

- de montrer que tous les cations participent à la polarisation du matériau suivant un même processus : saut des cations d'une position à une autre dans un même site,
- de donner la répartition des cations sur les différents sites des cavités,
- d'expliquer le mécanisme d'échange des cations : les cations des sites S_{2A} sont remplacés les premiers et les sites S_{1A} sont occupés en priorité,
- de préciser la mobilité des cations en fonction de leur nature,
- de localiser pour la zéolithe Na-A ($n = 15$ m/c), la position des cations vis-à-vis du centre des sites : 1,7 Å pour les S_{1A} et 1,5 Å pour les S_{2A} ,
- de déterminer la hauteur des barrières de potentiel des sous-puits de la zéolithe K-A ($n = 15$ m/c) pour des températures supérieures à 0°C, 0,97 et 0,90 eV respectivement pour les cations Na_1 et K_1 des sites S_{1A} et 0,90 eV pour les cations K_2 des sites S_{2A} ,
- de montrer les faibles interactions entre la surface et une partie de l'eau adsorbée sur la zéolithe K-A ($n = 15$ m/c), d'où l'observation d'un changement de phase, au voisinage de 0°C, qui affecte le mouvement des cations K_1 et K_2 .

L'application du modèle proposé, à peine abordée avec ces quelques exemples, se poursuit actuellement avec différents échantillons de structure A en fonction de la nature du cation, de l'hydratation et du traitement thermique subi préalablement par la surface⁽⁶⁾. Son extension aux structures X est en cours d'étude⁽²⁰⁾.

C H A P I T R E 9

CONTRIBUTION DES HYDROXYLES SUPERFICIELS ET DES MOLECULES D'EAU A LA POLARISATION ELECTRIQUE DES ZEOLITHES AUX HAUTES FREQUENCES

(domaines III et IV)

L'étude de la polarisation hautes fréquences (domaines III et IV) des zéolithes n'a fait l'objet que de travaux ⁽¹⁾ à ⁽⁴⁾ trop fragmentaires pour permettre des conclusions intéressantes. En effet, à 25°C, ces domaines sont observés au-delà de 100 MHz, bande de fréquence où les techniques de mesure n'existent qu'en nombre limité et où le relevé de la permittivité diélectrique reste difficile. De plus, le domaine III, d'amplitude faible en raison d'une distribution importante, est souvent noyé dans les mécanismes adjacents tandis que le domaine IV n'est observé que partiellement. A 25°C, sa fréquence critique, supérieure à 10 GHz, se trouve en dehors de la gamme de mesure des dispositifs dont nous disposons.

Cependant, à partir du relevé de nombreux spectres, les mécanismes responsables de la polarisation hautes fréquences des zéolithes ont pu être précisés. Les interprétations proposées rendent compte qualitativement et quantitativement des résultats expérimentaux.

9.1. Généralités sur les spectres hautes fréquences des zéolithes

Les spectres hautes fréquences des zéolithes sont complexes (cf. fig. 63.1, 63.2, 63.3 et 63.4 du chapitre 6), indiquant l'existence de nombreux domaines. Les diagrammes de Cole et Cole, donnés sur la fig. 91.1, sont relatifs à deux zéolithes K-A (courbe a) et Ca-A (courbe b), hydratées à 15 m/c. Relevés à - 25°C, ils montrent, déduction faite de la contribution du domaine II, que le domaine III résulte de la superposition de deux mécanismes : l'un peu distribué IIIa, l'autre beaucoup plus distribué, IIIb. La composante réelle ϵ' de la permittivité, extrapolée au-delà des domaines III, est de l'ordre de 3,2, alors que la permittivité ϵ'_{∞} des mêmes échantillons desséchés est voisine de 2,8. Cette différence met en évidence l'existence d'un domaine IV, situé en plus hautes fréquences.

Les caractéristiques de ces domaines ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ sont résumées dans le tableau 91.1.

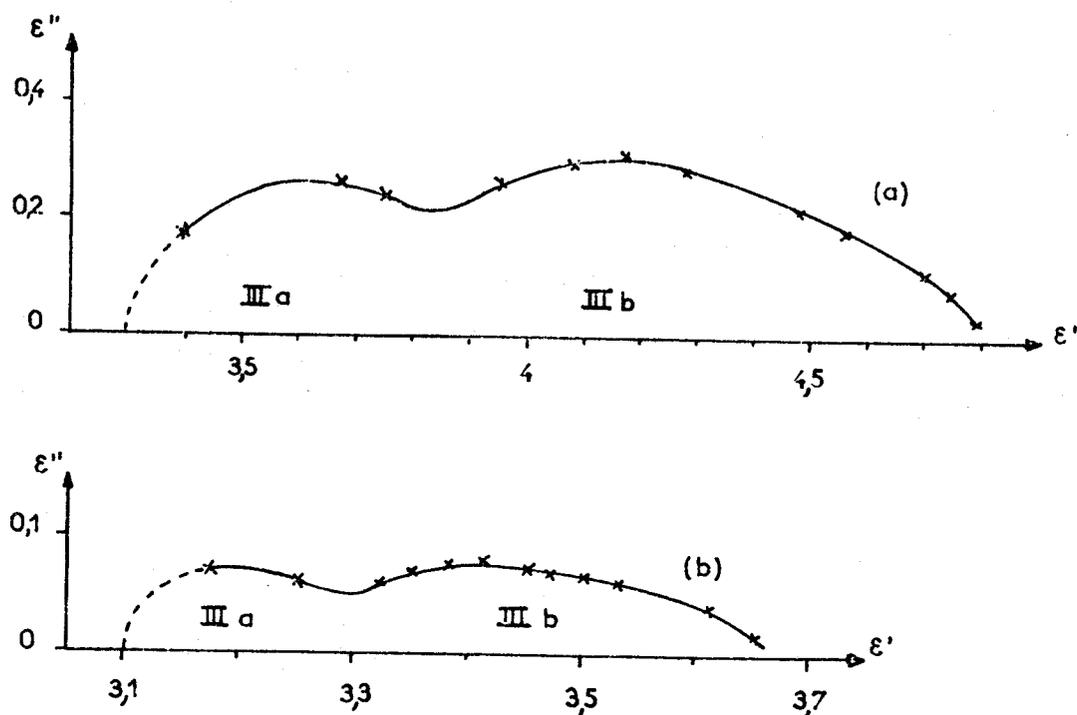


Fig. 91.1- Diagrammes de Cole et Cole à -25°C de deux zéolithes K-A (courbe a) et Ca-A (courbe b) hydratées à 15 m/c.

Domaine	Fréquence critique	Valeur de δ	Distribution	Energie d'activation
IIIa	$100 \text{ MHz} < F_c < 1 \text{ GHz}$	0,25 à 0,4 (*)	faible	$\approx 0,1 \text{ eV}$
IIIb	$100 \text{ MHz} < F_c < 1 \text{ GHz}$	0,4 à 1 (*)	importante	$\approx 0,4 \text{ eV}$
IV	$F_c > 10 \text{ GHz}$	$\approx 0,5$	moyenne	$\approx 0,2 \text{ eV}$

Tableau 91.1- Caractéristiques, à 25°C , des domaines hautes fréquences des zéolithes A, hydratées à 15 m/c.

(*) suivant la nature des cations de la zéolithe.

9.2. Méthode d'analyse des spectres hautes fréquences des zéolithes

Il paraissait logique d'envisager l'analyse des spectres hautes fréquences des zéolithes à partir de leur décomposition en domaines élémentaires : IIIa, IIIb et IV. En fait, cette méthode, valable pour la partie moyennes fréquences des spectres (domaine II), n'était pas applicable ici pour trois raisons principales :

- le petit nombre de points de mesure, 8 au maximum dans la bande 100 MHz - 26 GHz,
- les erreurs parfois importantes commises sur la composante ϵ'' de la permittivité, du fait de la faible polarisation de nombreux échantillons, en particulier de ceux peu hydratés et de ceux renfermant des cations divalents,
- la distribution de chacun des domaines élémentaires, ce qui augmentait le nombre de paramètres à déterminer.

C'est pourquoi, nous avons préféré nous intéresser à la différence $\Delta\epsilon'$ des permittivités réelles en amont (ϵ'_{SIII}) et en aval ($\epsilon'_{\infty \text{IV}}$) de l'ensemble des domaines III et IV. Sa valeur, connue avec suffisamment de précision, caractérise la polarisation hautes fréquences des zéolithes.

Remarque

L'étude de cette polarisation aurait pu se faire également à partir du relevé des spectres à très basses températures, de façon à translater les domaines III et IV dans une gamme de fréquence plus favorable. Cette solution n'a pas été retenue à cause des changements de phase possibles de l'adsorbé dans ces conditions.

9.3. Influence des paramètres physico-chimiques sur la polarisation des zéolithes aux hautes fréquences

Nous étudions successivement l'influence sur $\Delta\epsilon'$, des paramètres suivants : nature de l'adsorbé, valence des cations, hydratation des échantillons et température de mesure.

a) influence de la nature de l'adsorbé

La fig. 93.1 montre les diagrammes de Cole et Cole, relevés à 25°C, de deux échantillons d'une zéolithe Ca-A. L'un (courbe a) est desséché à 200°C, l'autre (courbe b) hydraté à 21 m/c (*). Le fait de remplacer, dans les cavités, une partie de l'air (phase non polaire) par de l'eau (phase polaire) entraîne un accroissement de la polarisation de l'échantillon. $\Delta\epsilon'$ passe de 0,50 (courbe a) à 2,4 (courbe b). La polarisation résiduelle ($\Delta\epsilon' = 0,50$) de l'échantillon

(*) Une extrapolation de la courbe b aux hautes fréquences est proposée sur la fig. 93.1 sachant que $\epsilon'_{\infty \text{IV}}$ doit avoir une valeur voisine de 2,8.

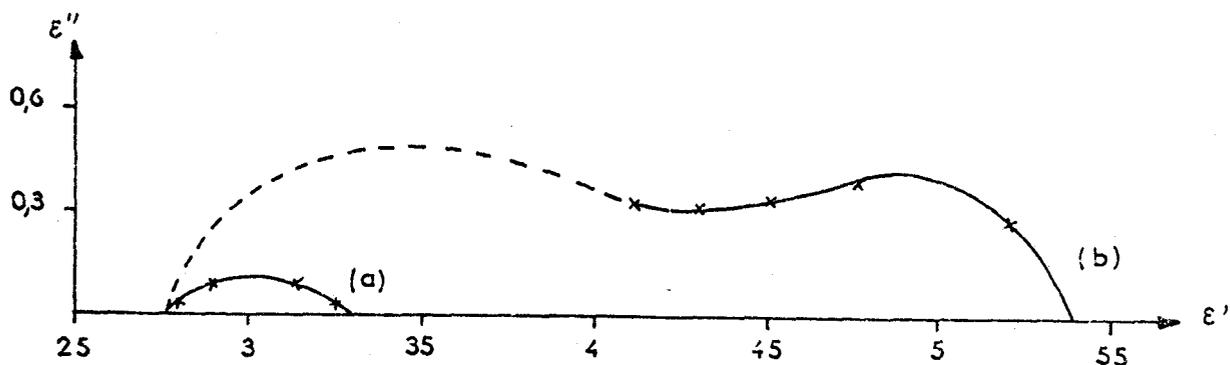


Fig. 93.1- Diagramme de Cole et Cole à 25°C de deux échantillons d'une zéolithe Ca-A. L'un est desséché à 200°C (courbe a), l'autre hydraté à 21 m/c (courbe b).

desséché à 200°C indique, soit que toute l'eau n'est pas éliminée à cette température, soit qu'il existe une autre cause de polarisation, indépendante de la phase adsorbée.

Des résultats analogues sont obtenus avec une zéolithe Na-X. Après en avoir desséché préalablement deux échantillons, on a fait adsorber à l'un une phase non polaire (l'huile de paraffine) qui pénètre facilement dans la structure X, à l'autre une phase polaire (l'eau). Les $\Delta\epsilon'$, relevés à 25°C, sont résumés dans le tableau 93.1.

Permittivité réelle Nature de l'adsorbé	ϵ'_s III	ϵ'_∞ IV	$\Delta\epsilon'$
huile de paraffine (saturation)	3,2	2,8	0,4
eau (saturation)	4,8	2,8	2

Tableau 93.1- Variations, à 25°C, de la permittivité réelle d'une zéolithe Na-X en fonction de la nature de l'adsorbé.

Comme pour les gels de silice (7) à (11), une polarisation hautes fréquences importante ($\Delta\epsilon' \approx 2$) est observée sur les spectres des zéolithes lorsque les molécules de l'adsorbé (l'eau par exemple), sont polaires et capables de se

lier par ponts "hydrogène". Elle vient s'ajouter à une polarisation résiduelle ($\Delta\epsilon' \approx 0,4$) qui existe avec des échantillons desséchés ou ayant adsorbés une phase non polaire inerte.

b) influence de la valence des cations

L'influence de la valence des cations sur la polarisation est très caractéristique⁽⁶⁾.

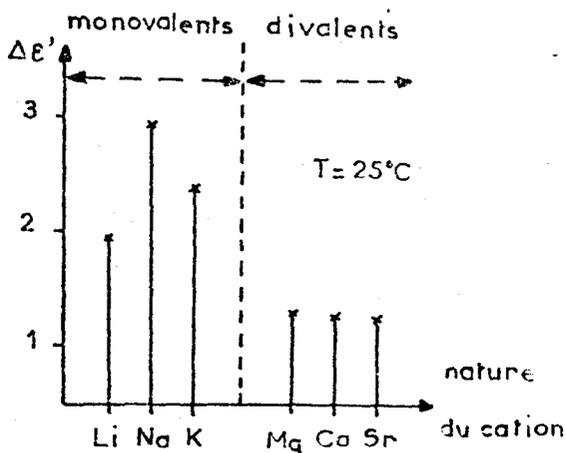


Fig. 93.2- $\Delta\epsilon'$ pour des zéolithes A renfermant différents types de cations, hydratées à 15 m/c après dessiccation à 400°C.

Avec des échantillons hydratés à 15 m/c, $\Delta\epsilon'$ est voisin de 2,5 pour des zéolithes renfermant des cations monovalents (Li-A, Na-A et K-A) et de 1,25 pour celles contenant des divalents (Mg-A, Ca-A et Sr-A) (fig. 93.2). Avec celles-ci, les champs superficiels étant plus intenses (cf. § 8.9), les interactions "molécules d'eau - surface" sont plus importantes. La polarisation, liée à la phase adsorbée, est par conséquent moins grande.

c) influence de l'hydratation

Pour la zéolithe Na-A, $\Delta\epsilon'$ croît linéairement avec la concentration en eau (fig. 93.3).

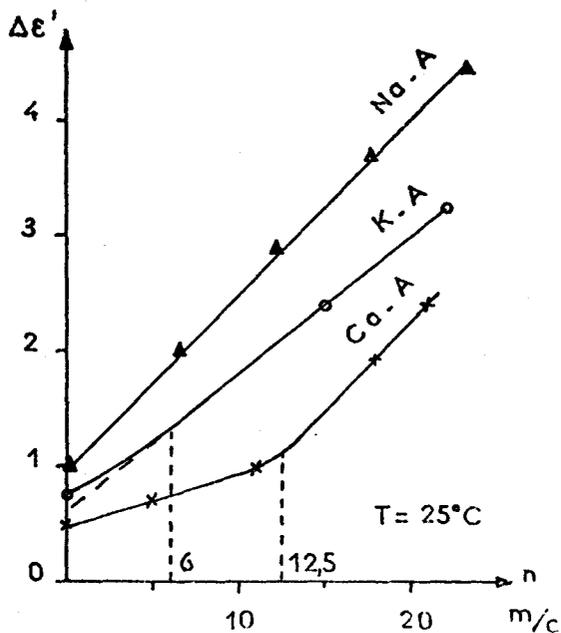


Fig. 93.3- $\Delta\epsilon' = f(n)$ pour les zéolithes Na-A et Ca-A desséchées initialement à 200°C et K-A desséchée à 400°C.

En effet, les champs superficiels étant faibles (cf. § 8.9), les molécules d'eau participent toutes, de la même façon, à la polarisation quelle que soit l'hydratation. Par contre, pour la zéolithe Ca-A, en raison des interactions avec la surface, les premières molécules d'eau adsorbées, contribuent peu à la polarisation : $0,5 < \Delta\epsilon' < 1$. Elles jouent le rôle "d'écran" pour les molécules suivantes et la croissance linéaire de $\Delta\epsilon'$ n'intervient qu'au-delà de 12,5 m/c

d) influence de la température d'étude

Les variations de $\Delta\epsilon'$ en fonction de la température d'étude sont données sur la fig. 93.4 pour des échantillons K-A et Ca-A hydratés à 15 m/c et Na-A à 6,5 et 25 m/c.

Sur la fig. 93.5, nous montrons, à titre indicatif, les variations de la permittivité ϵ' de l'eau pure en fonction de la température d'étude. Au voisinage de 0°C, le passage de l'état liquide à l'état solide provoque une discontinuité dans le relevé de la permittivité qui passe de 81 à 5 ou 6.

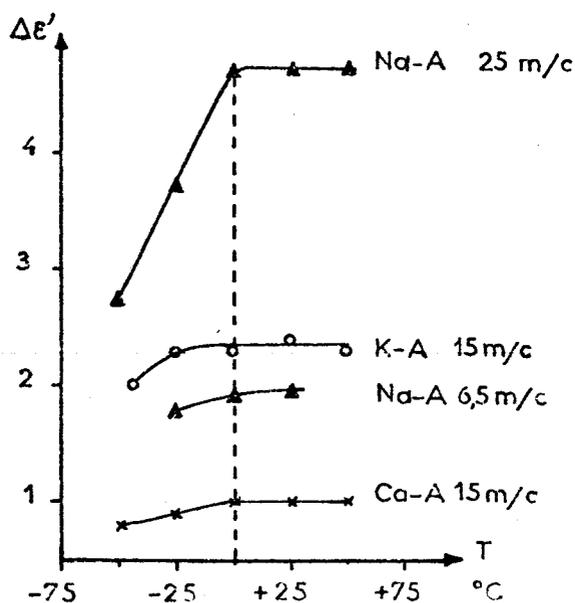


Fig. 93.4- $\Delta\epsilon' = f(T)$ pour quelques échantillons hydratés à différentes concentrations après dessiccation à 400°C.

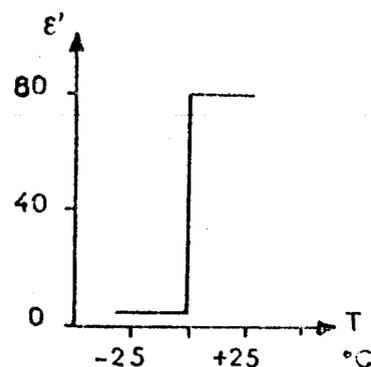


Fig. 93.5- $\epsilon' = f(T)$ pour l'eau liquide.

Sur les courbes expérimentales des zéolithes, de telles discontinuités ne sont pas observées. Avec les échantillons faiblement hydratés, ceci peut s'expliquer par un comportement différent des molécules d'eau, du fait des interactions avec la surface des cavités. Par contre, ce résultat semble plus anormal avec des échantillons fortement hydratés, voire même saturés d'eau, comme Na-A ($n = 25$ m/c). $\Delta\epsilon'$ diminue au fur et à mesure que la température s'abaisse, sans que l'on puisse déceler de nette discontinuité au voisinage de 0°C. Les propriétés de cette eau semblent rappeler celles de "l'eau anormale" ou "poly-eau"⁽¹²⁾.

e) remarque

L'influence des paramètres physico-chimiques sur les variations de la fré-

quence critique des domaines III et IV reste faible. C'est la raison pour laquelle, à 25°C, ces mécanismes se situent toujours dans la même bande de fréquence que celle que soit l'hydratation des échantillons et possèdent des énergies d'activation inférieures à 0,4 eV.

9.4. Les mécanismes à l'origine de la polarisation des zéolithes aux hautes fréquences

L'ensemble des résultats présentés montre que la polarisation hautes fréquences des zéolithes hydratées est liée :

- au nombre de molécules polaires adsorbées,
- aux interactions "adsorbé - adsorbant" qui dépendent essentiellement de la valence des cations présents dans les cavités,
- aux états de surface des cavités en raison de la polarisation résiduelle observée avec des échantillons déshydratés.

En tenant compte de ces conclusions et en rapprochant les caractéristiques des domaines hautes fréquences (cf. § 9.1) de celles des mécanismes susceptibles d'exister avec les structures poreuses (cf. § 3.2), il est possible de préciser l'origine de la polarisation des zéolithes, résumée dans le tableau 94.1.

Domaine	Mécanisme responsable
IIIa	orientation partielle des hydroxyles superficiels
IIIb	durée de vie de liaisons "molécules d'eau-surface"
IV	durée de vie de liaisons "hydrogène" entre molécules d'eau

Tableau 94.1- Les différents mécanismes responsables de la polarisation hautes fréquences des zéolithes.

Le domaine IIIa est dû à l'orientation partielle d'hydroxyles superficiels qui apparaissent comme des défauts de structure, créés au cours de la préparation des cristaux de zéolithe⁽¹³⁾. C'est pourquoi, ce domaine existe même avec des échantillons desséchés. Son amplitude reste faible vu le petit nombre d'hydroxyles et leur orientation partielle avec le champ électrique appliqué. Une étude complète en est faite au chapitre 10.

Le domaine IV correspond au mécanisme, bien connu, de la durée de vie des liaisons "hydrogène" entre molécules d'eau en phase liquide. Il est situé aux

environs de 24 GHz à 25°C et n'apparaît que lorsque les molécules sont relativement libres dans les cavités.

Le domaine IIIb est attribué à la durée de vie des liaisons "molécules d'eau-surface". A cause des interactions "adsorbé - adsorbant", les énergies de liaison sont plus fortes que celles de la liaison "hydrogène" mentionnée ci-dessus. Elles peuvent atteindre 0,4 eV au lieu de 0,2 eV. Au cours d'un intervalle de temps donné, les liaisons vont se rompre statistiquement moins souvent. Leur durée de vie est par conséquent plus grande et la fréquence critique du domaine de relaxation correspondant, plus faible : à 25°C, elle est comprise entre 100 MHz et 1 GHz au lieu de 24 GHz.

En fait, l'hétérogénéité de la structure (sites de natures différentes, défauts, etc.) modifie localement les champs superficiels et, par conséquent, les interactions de la phase adsorbée avec la surface. Il en résulte une distribution de tous les mécanismes qui rend complexe les spectres hautes fréquences des zéolithes.

Remarque

Ces interprétations sont en accord avec celles proposées pour d'autres corps poreux tels que les gels de silices⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾.

9.5. L'eau adsorbée sur les zéolithes hydratées

Les molécules d'eau adsorbées sur les zéolithes peuvent être classées en deux grandes catégories :

- les unes fixées au voisinage des sites superficiels et des cations,
- les autres en interactions plus ou moins grandes avec la surface des cavités.

Pour une plus grande simplicité d'exposé, nous désignons les premières "eau A" et les secondes "eau B"(*).

Dans ce paragraphe, nous proposons une méthode pour déterminer les quantités de ces deux types d'eau à partir du relevé des permittivités ϵ' en amont et en aval des domaines IIIb et IV.

a) polarisation hautes fréquences des zéolithes hydratées

A 25°C, dans la gamme de fréquence 100 MHz - 30 GHz, la polarisation (\vec{P}_{HF}) des zéolithes hydratées résulte de trois termes :

$$\vec{P}_{HF} = \vec{P}_{OH} + \vec{P}_{MF} + \vec{P}_{MI} \quad (95.1)$$

(*) Dans la bibliographie, avec un certain abus de langage, "l'eau A" est aussi désignée "eau liée" ou "eau localisée" et "l'eau B", "eau libre" ou "eau non localisée".

- où \vec{P}_{OH} correspond à l'orientation partielle des hydroxyles superficiels
 \vec{P}_{MF} à la durée de vie de liaisons des molécules fixées au voisinage des sites et des cations
 \vec{P}_{MI} à la durée de vie de liaisons des molécules en interactions plus ou moins grandes avec la surface.

La polarisation (\vec{P}), liée uniquement aux durées de vie des liaisons s'écrit :

$$\vec{P} = \vec{P}_{HF} - \vec{P}_{OH} = \vec{P}_{MF} + \vec{P}_{MI} \quad (95.2)$$

où \vec{P}_{MF} et \vec{P}_{MI} dépendent tous les deux du moment dipolaire de la molécule d'eau.

Pour mener à bien le calcul prévu, il est nécessaire d'introduire quelques hypothèses sur la contribution des molécules d'eau à la polarisation électrique du milieu.

b) hypothèses sur la contribution des molécules d'eau à la polarisation hautes fréquences.

La contribution des molécules d'eau à la polarisation hautes fréquences est très différente suivant leur nature :

- les molécules "d'eau A" sont supposées fixées au voisinage des sites des cavités de telle manière que leur polarisation moyenne, à l'échelle des cristaux, soit négligeable, en raison du caractère labile des liaisons et de la symétrie de la maille élémentaire ($\vec{P}_{MF} \approx 0$)
- les molécules "d'eau B", en interactions plus ou moins grandes avec la surface, sont seules responsables des domaines IIIb et IV ($\vec{P}_{MI} \neq 0$). On assimile leurs propriétés électriques à celles des molécules d'eau dans la phase liquide.

Ces hypothèses, bien que très approchées, conduisent à des résultats cohérents, ce qui les justifie en première approximation.

c) détermination des quantités "d'eau A" et "d'eau B" dans les zéolithes hydratées.

Avec les conditions précédentes, l'expression de la polarisation se réduit à :

$$\vec{P} \approx \vec{P}_{MI} \quad (95.3)$$

La polarisation en amont du domaine IIIb s'écrit :

$$\vec{P}_{sIIIb} = \epsilon_0 (\epsilon'_{sIIIb} - 1) \vec{E}$$

avec ϵ'_{sIIIb} permittivité en amont du domaine IIIb

\vec{E} champ appliqué

La polarisation en aval du domaine IV a pour expression :

$$\vec{P}_{\infty IV} = \epsilon_0 (\epsilon'_{\infty IV} - 1) \vec{E}$$

avec $\epsilon'_{\infty IV}$ permittivité en aval du domaine IV

D'où :

$$\vec{P}_{MI} = \vec{P}_{sIIIb} - \vec{P}_{\infty IV} = \epsilon_0 (\epsilon'_{sIIIb} - \epsilon'_{\infty IV}) \vec{E}$$

En introduisant la relation (44.11) de la théorie de Cole-Onsager, il vient :

$$\epsilon'_{sIIIb} - \epsilon'_{\infty IV} = \frac{\epsilon'_{sIIIb} (\epsilon'_{\infty IV} + 2)^2}{2 \epsilon'_{sIIIb} + \epsilon'_{\infty IV}} \frac{N \mu^2}{9 \epsilon_0 kT} \quad (95.4)$$

où N représente le nombre de molécules d'eau par unité de volume
 μ le moment dipolaire d'une molécule d'eau.

La valeur de ϵ'_{sIIIb} au niveau de la phase adsorbée est obtenue à partir de la relation (57.1) du modèle macroscopique (cf. § 5.7). Celle de $\epsilon'_{\infty IV}$ est calculée en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans le volume poreux.

L'expression (95.4) permet alors de déterminer le nombre N de molécules "d'eau B" par unité de volume. Connaissant l'hydratation des échantillons, nous pouvons en déduire les nombres n_1 et n_2 de molécules "d'eau B" et "d'eau A" par cavité. Les résultats, relatifs aux différentes zéolithes étudiées à 25°C, sont rassemblés dans le tableau 95.1.

Echantillon n = 15 m/c	Phase liquide		N nb de molécules "d'eau B"/m ³	n_1 nb de molécules "d'eau B"/cavité	n_2 nb de molécules "d'eau A"/cavité
	ϵ'_{sIIIb}	$\epsilon'_{\infty IV}$			
Na-A	36,2	3,6	$1,96 \cdot 10^{28}$	13,5	1,5
Ca-A	8,9	3,6	$0,37 \cdot 10^{28}$	2,5	12,5
K-A	25,2	3,6	$1,34 \cdot 10^{28}$	9	6

Tableau 95.1- Nombre de molécules "d'eau B" et "d'eau A" par cavité, dans quelques zéolithes hydratées à 15 m/c, préalablement desséchées à 400°C.

d) discussion des résultats

Si l'on admet pour les différentes structures A la saturation aux environs de 24 m/c, la quantité "d'eau A" est faible pour les zéolithes Na-A et K-A qui ne renferment que des cations monovalents : respectivement $n_2 = 1,5$ et 6 m/c. Par contre, elle est considérable pour Ca-A qui possède des cations divalents : $n_2 = 12,5$ m/c.

L'accord entre les valeurs calculées pour n_2 (tableau 95.1) et la position des ruptures de pente (limite entre "l'eau B" et "l'eau A") des graphes $\Delta\varepsilon'$ en fonction de l'hydratation (fig. 93.3) est très satisfaisant.

Seule, la courbe correspondant à la zéolithe Na-A, ne montre pas la rupture attendue à 1,5 m/c. Ceci s'explique par le décalage d'environ 2 m/c entre les hydratations des échantillons Na-A desséchés à 200 et 400°C.

Des études en résonance magnétique nucléaire⁽¹⁵⁾ effectuées sur une zéolithe Na-A hydratée à 24,4 %, donne les proportions suivantes :

- 2 % d'eau à l'intérieur des blocs élémentaires
- 1,4 % d'eau fixée à la surface des cavités (eau A)
- 21 % d'eau relativement libre (eau B)

résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans ce travail.

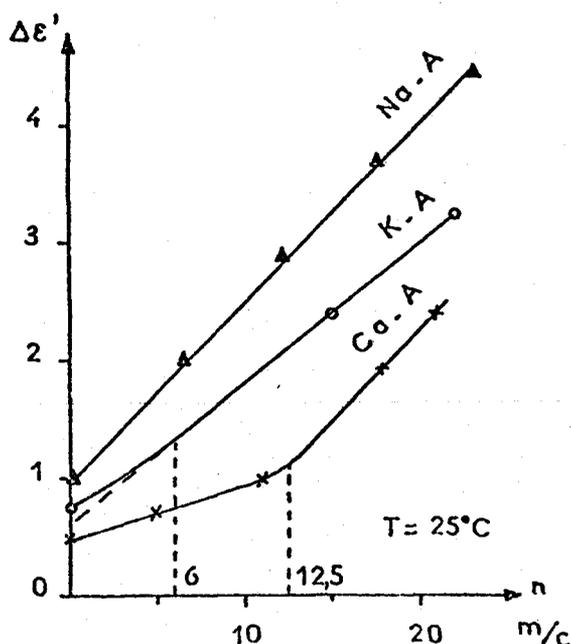


Fig. 93.3- $\Delta\varepsilon' = f(n)$ pour les zéolithes Na-A et Ca-A desséchées initialement à 200°C et K-A desséchée à 400°C.

Pour cette même zéolithe, la courbe de chaleur d'adsorption (fig. 95.1) en fonc-

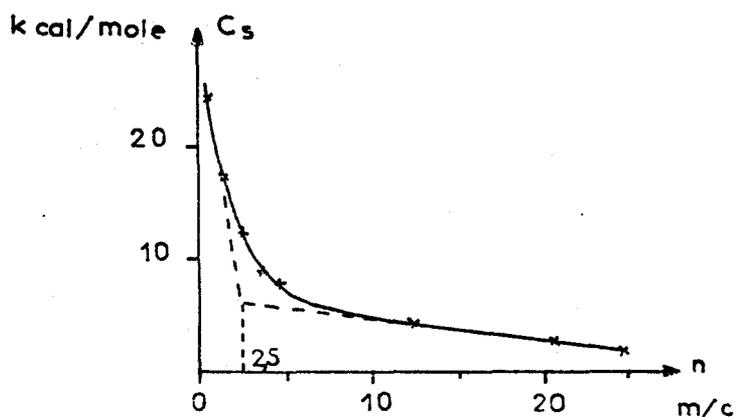


Fig. 95.1- Courbe de chaleur d'adsorption de la zéolithe Na-A en fonction de l'hydratation.

tion de l'hydratation indique 2,5 m/c "d'eau A" (15).

Toutes ces méthodes montrent que, seule, une très faible quantité d'eau adsorbée sur la zéolithe Na-A est liée à la surface. La dispersion des résultats (0 à 2,5 m/c) est due à l'utilisation de critères différents pour le calcul des taux d'hydratation : température, pression, etc.

9.6. Corrélations possibles dans l'interprétation des domaines II, IIIb et IV des spectres des zéolithes

L'interprétation des spectres hautes fréquences des zéolithes, en supposant l'existence de deux catégories de molécules d'eau adsorbées, rend compte également des variations de la fréquence critique du domaine II en fonction de l'hydratation. En effet, si les mécanismes IIIb et IV sont directement liés aux molécules adsorbées, le mécanisme II l'est de façon indirecte, par l'intermédiaire des interactions "phase adsorbée - surface + cations".

Dans cette optique, il est intéressant de comparer les graphes $\Delta\epsilon'$ (fig. 96.1) et $\log F_c$ (fig. 96.2) en fonction de l'hydratation n. Lorsque les interactions "molécules d'eau - surface + cations" sont faibles ("eau B"), $\Delta\epsilon'$ croît linéairement avec n, tandis que $\log F_c$ en est indépendant. C'est le cas avec Na-A quel que soit n et avec Ca-A pour n supérieur à 12,5 m/c. Par contre, lors-

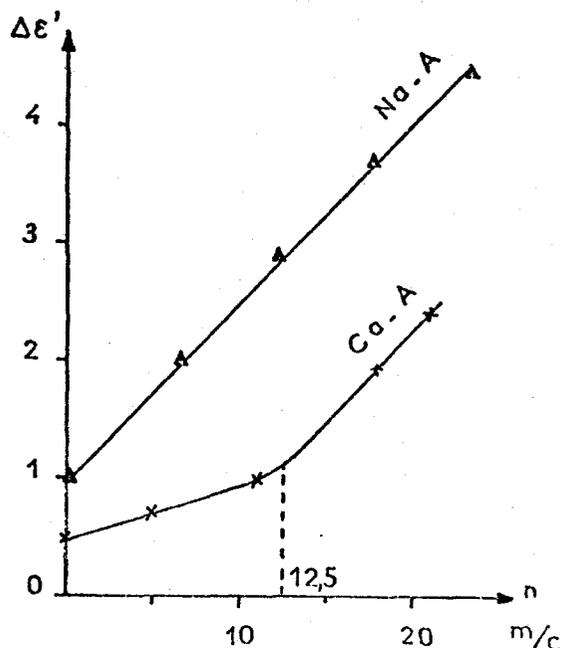


Fig. 96.1- $\Delta\epsilon' = f(n)$ à 25°C pour les zéolithes Na-A et Ca-A.

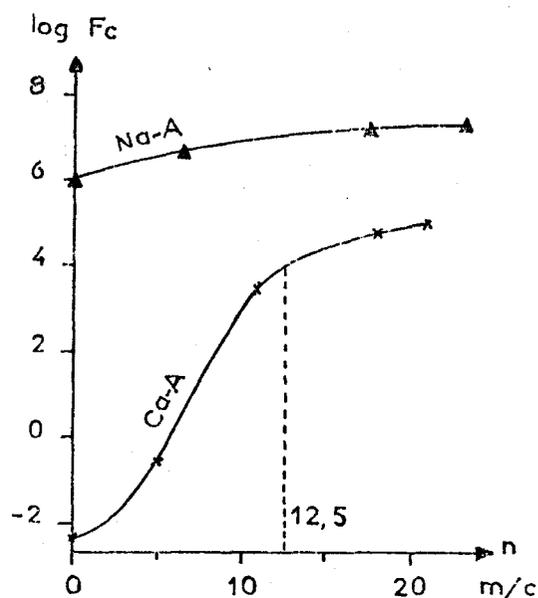


Fig. 96.2- $\log F_c = f(n)$ à 25°C pour les zéolithes Na-A et Ca-A.

que les interactions sont plus fortes ("eau A"), $\Delta\epsilon'$ reste faible et $\log F_c$ varie

largement avec l'hydratation, comme le montrent les courbes de la zéolithe Ca-A, pour n inférieur à 12,5 m/c.

Le tableau 96.1 résume de façon très schématique l'ensemble de ces résultats.

Nature de l'eau dans les cavités	Action sur le domaine II	Contribution à la polarisation hautes fréquences (domaines IIIb et IV)
"eau A"	translation de la fréquence critique	négligeable
"eau B"	négligeable	oui

Tableau 96.1- Polarisation des zéolithes suivant la nature de l'eau adsorbée.

9.7. Conclusion

L'étude des spectres hautes fréquences des zéolithes a précisé les mécanismes à l'origine de la polarisation : orientation des hydroxyles superficiels (domaine IIIa), durée de vie de liaisons entre les molécules polaires adsorbées (domaine IV) ou entre celles-ci et la surface des cavités (domaine IIIb).

Elle a mis en évidence deux catégories de molécules d'eau adsorbées :

- les unes, fixées au voisinage des sites, ne participent pas, en première approximation, à la polarisation hautes fréquences,
- les autres, en interactions plus ou moins grandes avec la surface, sont à l'origine des domaines IIIb et IV.

Leurs pourcentages respectifs, calculés à partir des mesures diélectriques, sont en accord avec ceux déterminés par ailleurs⁽¹⁵⁾. Ainsi, les zéolithes Na-A et K-A comptent respectivement 1,5 et 6 m/c d'eau fixée au voisinage des sites, tandis que la zéolithe Ca-A en renferme 12,5 m/c.

L'existence de ces deux sortes de molécules d'eau a permis des corrélations intéressantes lors de l'interprétation des variations de $\Delta\epsilon'$ des domaines IIIb et IV d'une part et de la fréquence critique du domaine II d'autre part, en fonction de l'hydratation.

Ce travail ne constitue qu'une première approche dans l'exploitation des

spectres hautes fréquences des zéolithes. Il sera nécessaire de le compléter lorsque le développement des techniques de mesure dans la bande 100 MHz - 30 GHz autorisera le relevé d'un plus grand nombre de points expérimentaux et une meilleure précision.

4ème PARTIE

ETUDE, A PARTIR DE L'INTERPRETATION DES SPECTRES DIELECTRIQUES,
DE L'EVOLUTION DES ETATS DE SURFACE DES ZEOLITHES AU COURS DE
LA DESSICCATION ET DES MODIFICATIONS DE LEUR STRUCTURE LORS D'UN
ECHANGE PARTIEL DES CATIONS DES CAVITES.

Cette partie concerne l'étude de l'évolution des états de surface de quelques zéolithes au cours de leur dessiccation (chap. 10). L'interprétation des spectres diélectriques dont chacun des mécanismes a été précisé dans la troisième partie, met en évidence un phénomène de "réhydratation" dont le processus est décrit. Par ailleurs, le problème de l'échange partiel des cations est ensuite abordé (chap. 11). L'allure des spectres des échantillons indique l'existence de cavités de différents types qui sont précisés et dénombrés.

C H A P I T R E 10

ETUDE DE L'EVOLUTION DES ETATS DE SURFACE DE QUELQUES ZEOLITHES
AU COURS DE LEUR DESSICCATION

L'étude de différents échantillons de zéolithe en fonction de la température de dessiccation met en évidence des variations importantes et anormales de la polarisation électrique. A partir des résultats obtenus tant par absorption diélectrique que par thermogravimétrie et analyses thermique et enthalpique différentielles ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, une interprétation est proposée ⁽⁴⁾, en accord avec les conclusions apportées par les spectres infrarouge ⁽⁵⁾.

10.1. Préparation des échantillons

Pour chaque zéolithe étudiée, deux lots sont constitués. Le premier, destiné à la spectrométrie hertzienne, est saturé d'eau puis fractionné en différents échantillons. Ceux-ci subissent un traitement thermique à température constante pendant 8 heures sous courant d'azote sec. Une dizaine de températures sont choisies pour explorer la gamme :

75 - 800°C avec la zéolithe Na-A
75 - 320°C avec Ca-A.

Le second lot est utilisé pour les relevés des diagrammes thermiques. Avec la zéolithe Na-A qui renferme beaucoup d'eau en faibles interactions avec la surface (cf. § 9.5), les échantillons sont hydratés à 5 m/c de façon à mieux mettre en évidence les effets observés. Pour la Ca-A, les échantillons sont saturés d'eau.

10.2. Etude expérimentale de la zéolithe Na-A en fonction de la température de dessiccation

a) étude diélectrique

Quelques spectres parmi les plus caractéristiques sont présentés sur les figures 102.1 (partie basses fréquences) et 102.2 (partie hautes fréquences) en fonction de la température de dessiccation θ . Leur analyse suscite les remarques suivantes :

Domaine II- Pour des températures de dessiccation croissantes, nous observons :
- une translation importante de la fréquence critique vers les basses fréquences (fig. 102.1),

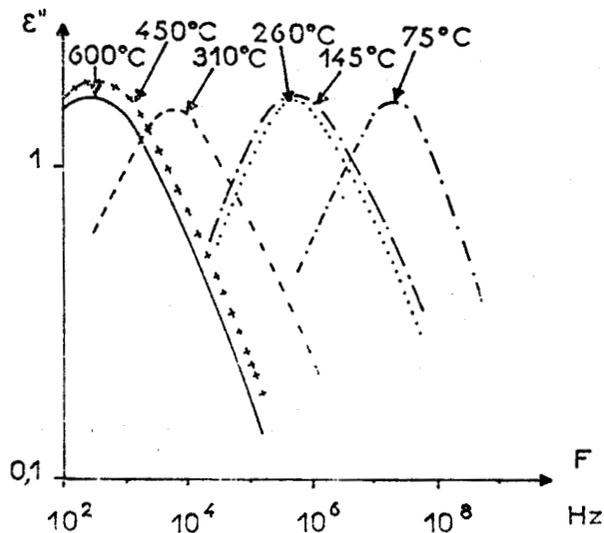


Fig. 102.1- Zéolithe Na-A - Evolution du domaine II en fonction de θ .

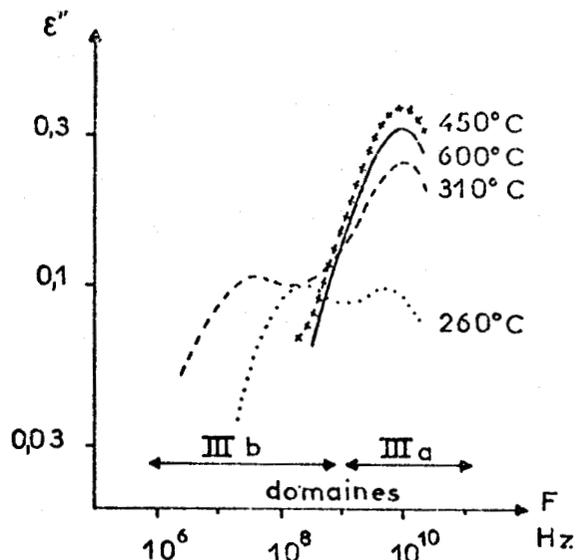


Fig. 102.2- Zéolithe Na-A - Evolution des domaines IIIa et IIIb en fonction de θ .

- une augmentation de l'énergie d'activation qui passe de 0,42 à 0,55 eV pour les échantillons desséchés respectivement à 260 et 450°C.

Domaine III- Le domaine III résulte de la superposition des domaines IIIa et IIIb (fig. 102.2). En fonction de la température de dessiccation :

- l'amplitude du domaine IIIb diminue et devient nulle au-delà de 310°C,
- celle du domaine IIIa passe par un maximum aux environs de 450°C.

En fonction de la température d'étude, le domaine IIIa se décompose en deux domaines élémentaires IIIa₁ et IIIa₂ (fig. 102.3) respectivement d'énergie d'activation 0,1 et 0,2 eV^(*).

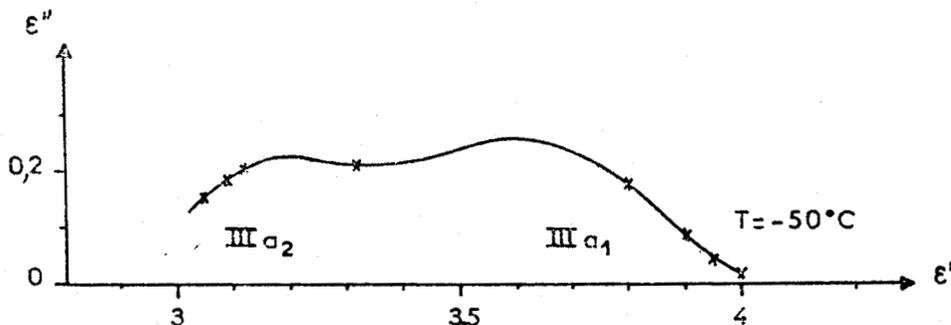


Fig. 102.3- Diagramme de Cole et Cole de la zéolithe Na-A desséchée à 630°C.

(*) Nous remercions M. VINDEVOGHEL de sa collaboration pour le relevé de la permittivité aux fréquences supérieures à 8 GHz.

b) étude thermique

Le diagramme de décomposition thermogravimétrique (fig. 102.4, courbe a) indique un départ d'eau en trois étapes :

- entre 80 et 220°C (partie AB),
- entre 220 et 380°C (partie BC),
- entre 460 et 540°C (partie DE).

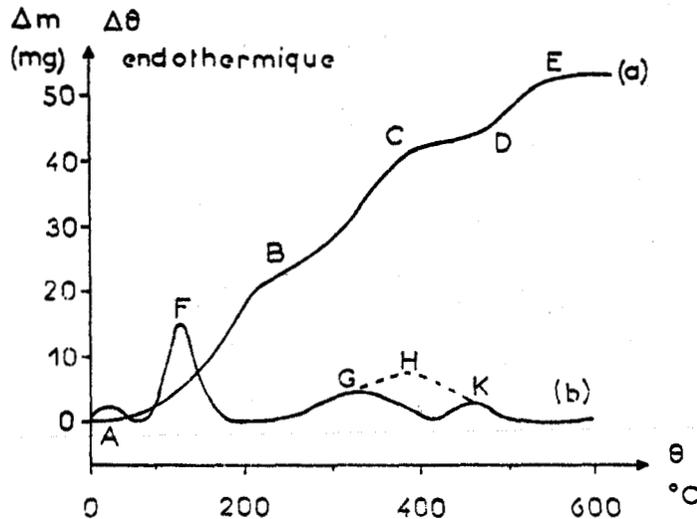


Fig. 102.4- Zéolithe Na-A (échantillons de 1 g initialement hydratés à 5 m/c). Graphes de thermogravimétrie (courbe a) et d'analyse thermique différentielle (courbe b).

L'analyse thermique différentielle^(*) (fig. 102.4, courbe b) situe les maximums des effets thermiques à 131°C (point F), 332°C (point G) et 475°C (point K).

10.3. Interprétation des résultats obtenus avec la zéolithe Na-A.

L'interprétation de l'allure de ces différents graphes est possible à partir de l'analyse des spectres diélectriques. Pour cela, nous utilisons les conclusions obtenues dans les chapitres précédents, plus particulièrement le chapitre 9 où nous avons introduit les notions "d'eau A" et "d'eau B".

En fonction de la température de dessiccation des échantillons, plusieurs étapes sont distinguées.

(*) Nous remercions M. le Professeur PROUVOST et M. PONCHEL qui nous ont apporté leur concours.

a) températures inférieures à 220°C

Jusqu'à 220°C, il y a élimination de "l'eau B" des cavités. Sur les spectres hertziens, elle se traduit par (cf. § 9.6) :

- un palier pour la fréquence critique du domaine II, indépendant de "l'eau B" (fig. 103.1, courbe a),

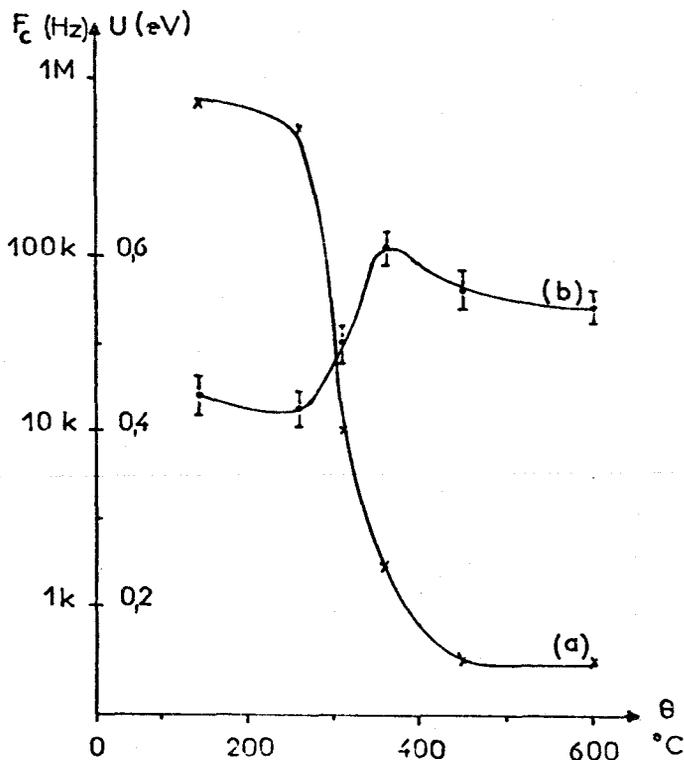


Fig. 103.1 - Zeolithe Na-A - Courbe (a) : $F_c = f(\theta)$
 Courbe (b) : $U = f(\theta)$.

- une diminution de l'amplitude du domaine IIIb, lié aux molécules "d'eau B" en interactions avec la surface des cavités (fig. 103.2, courbe b),
- la décroissance puis la disparition du domaine IV dû à "l'eau B". La courbe $\Delta\epsilon'$ en fonction de l'hydratation en rend compte (fig. 93.3 du chapitre 9).

Sur les diagrammes thermiques (fig. 102.4), ce départ d'eau est responsable :

- de la diminution de la masse de l'échantillon : partie AB de la courbe a,
- du pic endothermique F, observé sur la courbe b.

b) températures comprises entre 220 et 460°C

Dans cette gamme de température, il y a simultanément élimination de "l'eau A" et formation d'hydroxyles.

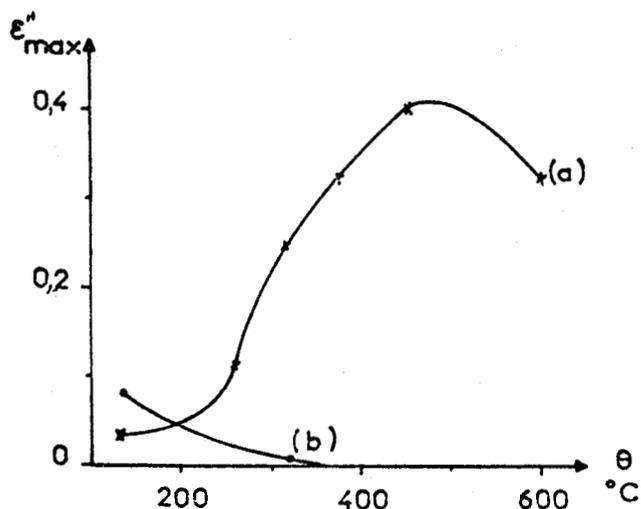


Fig. 103.2- Zéolithe Na-A : $\epsilon''_{max} = f(\theta)$
 Courbe (a) : domaine IIIa
 Courbe (b) : domaine IIIb

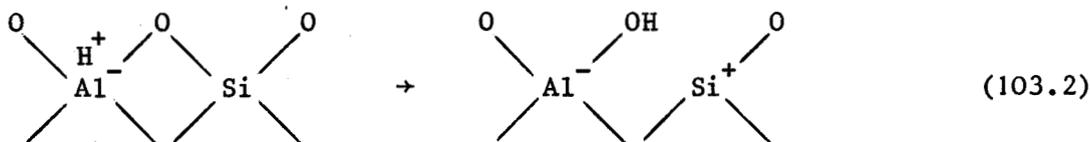
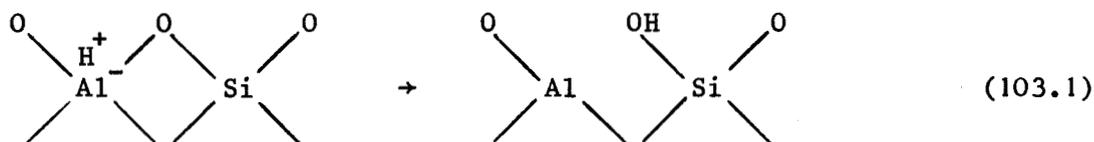
L'élimination de "l'eau A" entraîne (cf. § 9.6) :

- une diminution de la fréquence critique du domaine II (fig. 103.1, courbe a),
- une augmentation de son énergie d'activation (fig. 103.1, courbe b).

La formation d'hydroxyles superficiels rend compte de l'augmentation de l'amplitude du domaine IIIa, lié aux groupements polaires OH (fig. 103.2, courbe a).

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer l'existence de ces hydroxyles mis en évidence également en infrarouge⁽⁵⁾. Elles supposent toutes les deux la rupture d'une des liaisons des ponts Si - O - Al.

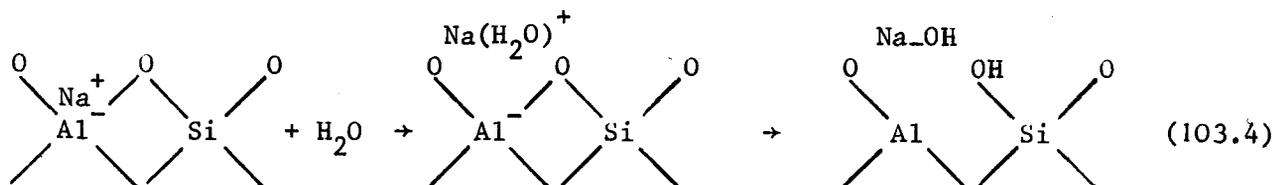
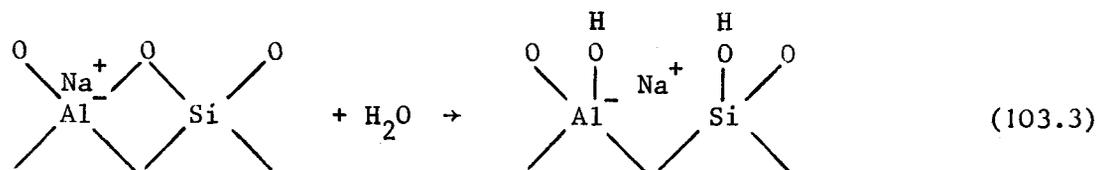
Dans l'un des cas, un proton H^+ résultant de la décationisation partielle des zéolithes lors de leur fabrication se fixe sur la liaison libre de l'atome "O" selon l'un des schémas⁽⁵⁾⁽⁶⁾ décrits ci-dessous :



Ces réactions interviennent peu vu le faible taux de décationisation de la zéolithe Na-A commerciale (inférieur à 3 %).

Dans l'autre cas, l'eau, très probablement à l'intérieur des blocs élémentaires ("eau interne"), migre à la surface des cavités et s'y fixe sous forme dissociée^{(7) à (10)}.

Pour la structure A, on peut concevoir les processus suivants :



Le schéma (103.3) est plus justifié que le (103.4). En effet, il laisse inchangé le nombre de cations participant au domaine II. C'est la raison pour laquelle, l'amplitude de ce domaine ne montre pas de variations notables en fonction de la température de dessiccation.

La "réhydratation" de la surface sous forme d'hydroxyles entraîne une diminution de la quantité d'eau éliminée et explique le palier CD observé sur le diagramme thermogravimétrique (fig. 102.4, courbe a). En analyse thermique différentielle (fig. 102.4, courbe b), l'effet exothermique attendu pour cette "réhydratation" provoque le dédoublement (points G et K de l'effet endothermique unique, dû au départ d'eau (point H).

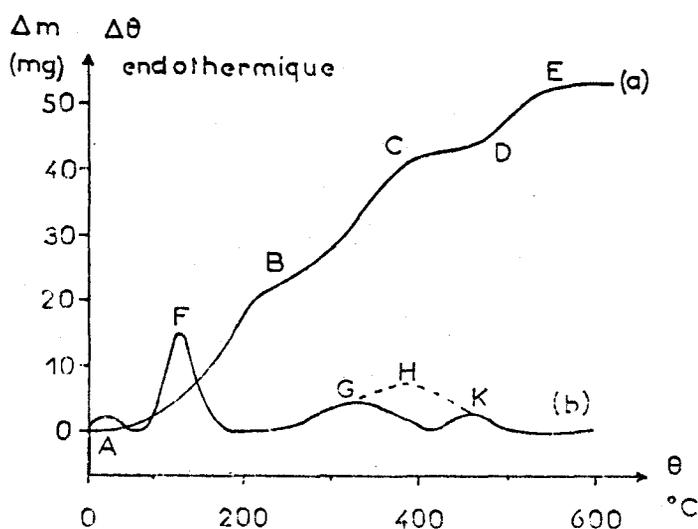


Fig. 102.4

c) températures supérieures à 460°C

Au delà de 460°C, les hydroxyles superficiels sont éliminés, selon le processus inverse de celui décrit par la réaction (103.3).

Il en résulte :

- un palier pour la fréquence critique du domaine II, indépendante des hydroxyles (fig. 103.1, courbe a),
- une diminution de l'amplitude du domaine IIIa (fig. 103.2, courbe a),
- un départ d'eau (partie DE) sur le diagramme de décomposition thermogravimétrique (fig. 102.4, courbe a).

d) résumé

Le tableau 103.1 résume, de façon schématique, les différentes étapes de la dessiccation de la zéolithe Na-A. Il indique, en particulier, les variations correspondantes de la polarisation électrique.

Gamme de Température en °C	Eau dans les cavités		Action sur le domaine II	Contribution aux domaines		
	Nature	Variations		IIIa	IIIb	IV
< 220	Hydroxyles	→	0	δ →	0	0
	Eau A	→	F _c →	0	0	0
	Eau B	↘ 0	0	0	δ ↘ 0	δ ↘ 0
220 - 460	Hydroxyles	↗	0	δ ↗	0	0
	Eau A	↘ 0	F _c ↘	0	0	0
> 460	Hydroxyles	↘	0	δ ↘	0	0

Tableau 103.1 - Les différentes étapes de la dessiccation de la zéolithe Na-A.

10.4. Discussion des résultats

L'interprétation des résultats par un phénomène de "réhydratation" superficielle est confirmée par plusieurs arguments que nous rappelons ci-après.

a) étude de la dessiccation d'autres corps poreux

L'étude de la dessiccation d'autres corps poreux, silices⁽¹¹⁾ et silices aluminés⁽¹²⁾⁽¹³⁾ en thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et infrarouge a conduit à une explication analogue à celle proposée dans ce travail. Ainsi, à une température voisine de 450°C, la migration "d'eau interne" vers la surface entraîne une augmentation des hydroxyles superficiels par "réhydratation" des sites antérieurement déshydratés.

b) mise en évidence de la bande infrarouge des OH à partir des mesures diélectriques.

Sur des échantillons de zéolithes A, identiques à ceux utilisés dans cette étude (même structure et même gamme de température), deux bandes d'absorption infrarouge des groupements OH sont observées⁽⁵⁾ : $\nu \approx 3\ 400$ et $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$.

Ces bandes correspondent à celle que l'on peut déduire de la fréquence critique du domaine IIIa du spectre hertzien attribué aux hydroxyles superficiels. La méthode de calcul, déjà décrite à propos d'autres diélectriques solides⁽¹⁴⁾ à (16) est développée ci-dessous.

Le temps de relaxation τ du domaine IIIa est donné par la relation :

$$\tau = C_1 e^{U/RT} \quad (104.1)$$

avec C_1 : paramètre homogène à un temps
 U : énergie d'activation du mécanisme
 R : constante des gaz parfaits
 T : température absolue

Le phénomène de relaxation diélectrique résulte de l'orientation des hydroxyles (passage d'un état à un autre) qui s'effectue à une vitesse finie. Par analogie avec les réactions chimiques, on peut appliquer la théorie des vitesses de réaction d'Eyring⁽¹⁷⁾. L'expression du temps de relaxation s'écrit alors :

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{\Delta S/R} e^{\Delta H/RT} = C_2 e^{\Delta H/RT} \quad (104.2)$$

avec C_2 : paramètre ayant la dimension d'un temps
 h : constante de Planck
 k : constante de Boltzmann
 ΔS et ΔH : respectivement entropie et enthalpie de la réaction.

La relation (104.2) peut encore se mettre sous la forme :

$$\tau = C_2 e^{(U-RT)/RT} \quad (104.3)$$

La fréquence moyenne de la bande infrarouge correspondante est donnée par :

$$\nu_{\text{cal}} = \frac{C_2^{-1}}{c} \quad (104.4)$$

avec c : vitesse de la lumière.

Les différentes étapes du calcul sont résumées dans le tableau 104.1.

τ	ΔH	C_2^{-1}	ν_{cal}	ν_{exp}
$1,05 \cdot 10^{-11}$ s	0,18 eV	$9,5 \cdot 10^{13}$ s ⁻¹	3.200 cm ⁻¹	3 400 - 3 500 cm ⁻¹

Tableau 104.1

A partir des résultats diélectriques, l'ordre de grandeur des bandes de fréquence relevées en infrarouge est retrouvé. Cet accord confirme le rôle joué par les hydroxyles, dans le mécanisme de réhydratation.

La décomposition du domaine IIIa en deux domaines élémentaires IIIa₁ et IIIa₂ (fig. 102.3) semblerait indiquer l'existence de deux types d'hydroxyles : les uns fixés sur les atomes "Al", les autres sur les "Si" comme le laissait prévoir le schéma (103.3).

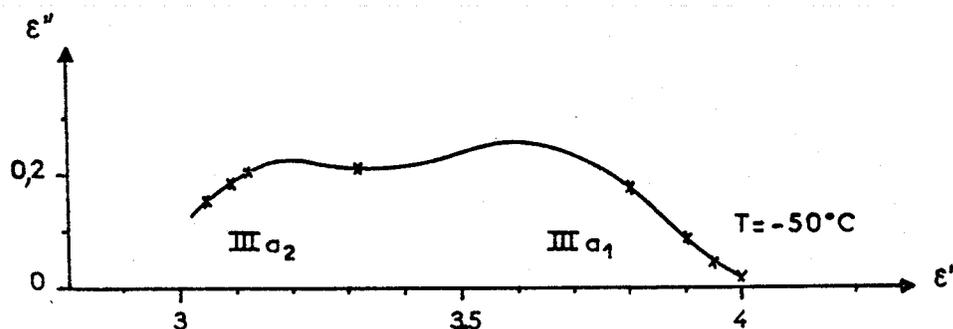


Fig. 102.3- Diagramme de Cole et Cole de la zéolithe Na-A desséchée à 630°C.

c) présence "d'eau interne" dans les zéolithes

Dans le cas des zéolithes, "l'eau interne" est très probablement celle située à l'intérieur des blocs élémentaires, dont l'existence est généralement admise par plusieurs auteurs⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. Avec la zéolithe Na-A, cette eau est emprisonnée dans chacun des blocs élémentaires dont les 8 ouvertures, délimitées par des anneaux à 6 atomes "O" (cf. § 2.1), sont obstruées par 8 cations Na₁. Elle migre à la surface des cavités lorsque l'une des liaisons Al-O-Si des anneaux est rompue. Ceci se produit à température élevée, d'où l'observation du phénomène de réhydratation vers 460°C.

Pour vérifier cette hypothèse, une étude analogue a été effectuée avec

d'autres zéolithes, en particulier avec la zéolithe Ca-A. Dans cette structure, en effet, les 8 ouvertures des blocs élémentaires ne sont pas toutes obstruées par un cation (cf. § 2.2), ce qui facilite la migration de l'eau à la surface des cavités. C'est pourquoi, la réhydratation est obtenue à plus basse température : 155°C (cf. § 10.6 et 10.7).

10.5. Remarque : influence de l'hydratation sur la polarisation liée aux hydroxy-les superficiels.

La polarisation, liée aux hydroxyles superficiels, est très différente suivant l'hydratation des échantillons, comme le montre le tableau 105.1. Lorsque les hydroxyles existent seuls à la surface des cavités (échantillon A desséché au-dessus de 350°C), leur fréquence de relaxation se situe entre 9 et 15 GHz. Avec des échantillons hydratés où interviennent des interactions "hydroxyles - molécules adsorbées", la fréquence est beaucoup plus faible. Elle est comprise entre 100 MHz et 1 GHz (échantillon B).

Echantillon de Zéolithe Na-A	Caractéristiques du domaine IIIa (à 25°C)	
	Fréquence critique	Amplitude (ϵ'' max)
A(desséché à 400°C).	\approx 12 GHz	0,36
B(hydraté à 15 m/c, après dessiccation à 400°C).	\approx 500 MHz	< 0,2

Tableau 105.1- Caractéristiques du domaine IIIa à 25°C pour deux échantillons Na-A, l'un desséché, l'autre hydraté.

L'action de la phase adsorbée se manifeste également sur l'amplitude du domaine IIIa qui passe de 0,36 à moins de 0,2. Cette variation résulte soit de la polarisabilité moins grande des hydroxyles en raison des interactions avec les molécules d'eau adsorbées, soit de la diminution de leur nombre, lié à la réversibilité possible du processus de "réhydratation". Des mesures complémentaires devraient permettre de préciser ce point.

Signalons que la translation de fréquence des hydroxyles en fonction de l'hydratation est également observée avec les gels de silice⁽²⁰⁾. Dès lors, cet effet apparaît comme une propriété générale des corps poreux possédant des "OH" superficiels.

10.6. Etude expérimentale de la zéolithe Ca-A en fonction de la température de dessiccation

a) étude par analyse enthalpique différentielle

L'étude par analyse enthalpique différentielle a permis de déterminer rapidement la gamme de température à laquelle se produit le phénomène de "réhydratation"⁽²⁾. La courbe obtenue (fig. 106.1) présente deux pics, A et B, situés respectivement à 160 et 210°C.

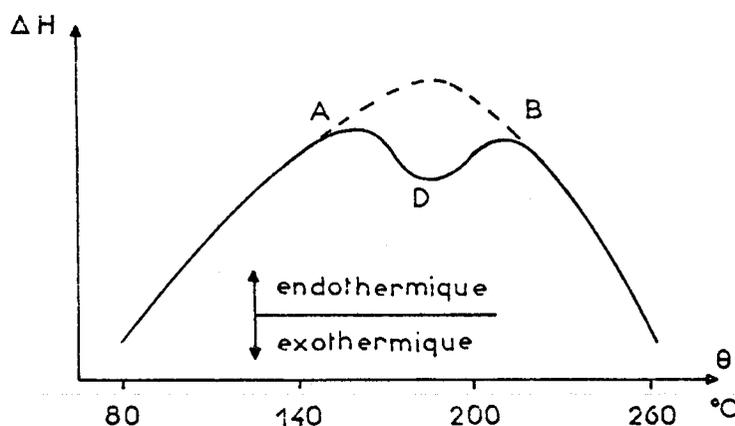


Fig. 106.1- Courbe d'analyse enthalpique différentielle de la zéolithe Ca-A saturée d'eau.

b) étude diélectrique

Quelques spectres parmi les plus caractéristiques sont présentés sur les fig. 106.2 (partie basses fréquences) et 106.3 (partie hautes fréquences) en fonction de la température de dessiccation θ .

Aux basses fréquences, la fréquence critique du domaine II passe par un minimum aux environs de 100°C, puis par un maximum vers 155°C (fig. 106.4, courbe a).

Aux hautes fréquences, l'amplitude du domaine III passe également par un minimum vers 100°C et un maximum aux environs de 155°C (fig. 106.4, courbe b).

En fonction de la température d'étude, le domaine III se décompose en deux domaines IIIa et IIIb respectivement d'énergie d'activation 0,1 et 0,4 eV (fig. 106.5). Le domaine IIIa ayant une amplitude constante en fonction de la température de dessiccation, les variations du domaine IIIb avec ce paramètre suivent celles du domaine III (fig. 106.6).

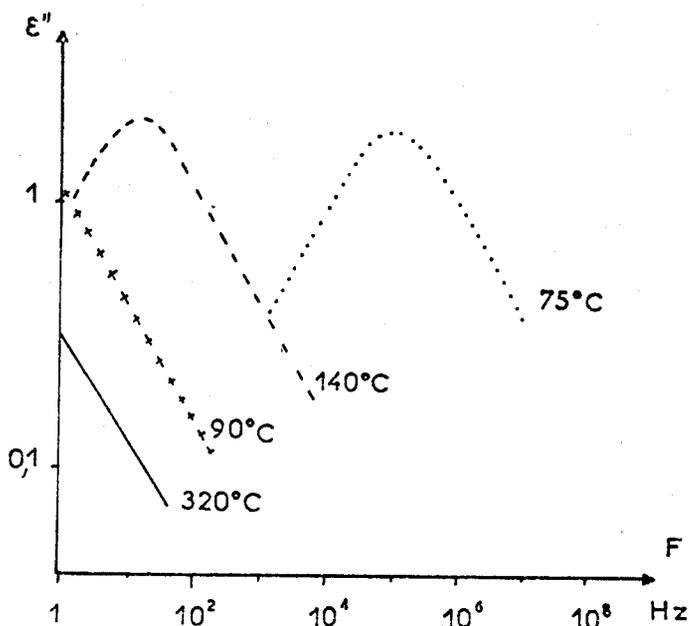


Fig. 106.2- Zéolithe Ca-A. Evolution du domaine II en fonction de θ .

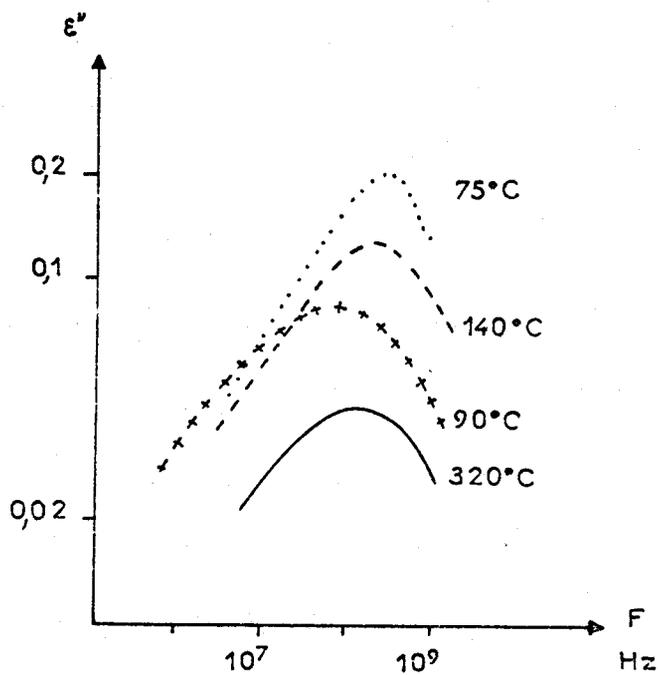


Fig. 106.3- Zéolithe Ca-A. Evolution du domaine III en fonction de θ .

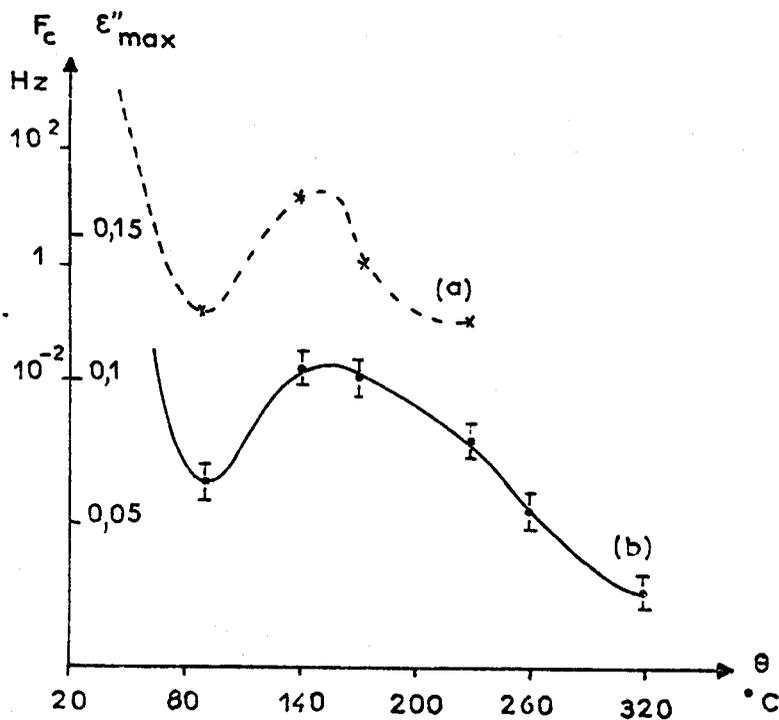


Fig. 106.4- Zéolithe Ca-A. $F_c = f(\theta)$ pour le domaine II (courbe a). $\epsilon''_{max} = f(\theta)$ pour le domaine III (courbe b).

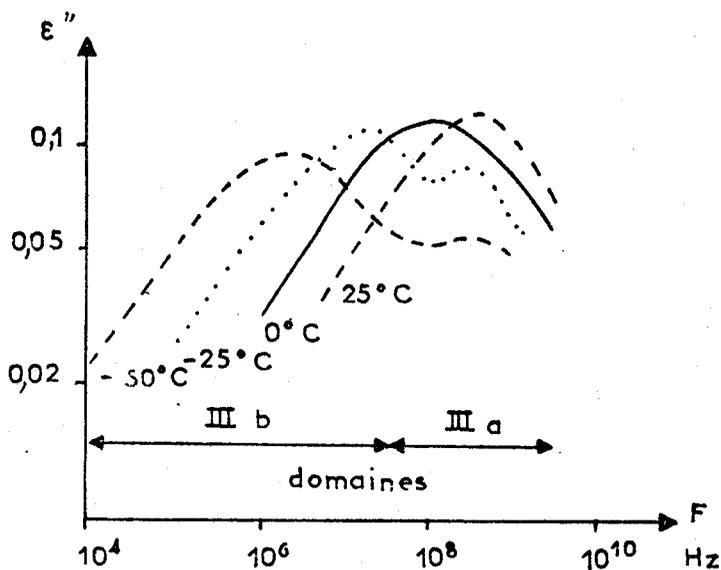


Fig. 106.5- Zéolithe Ca-A. Décomposition du domaine III en fonction de la température d'étude.

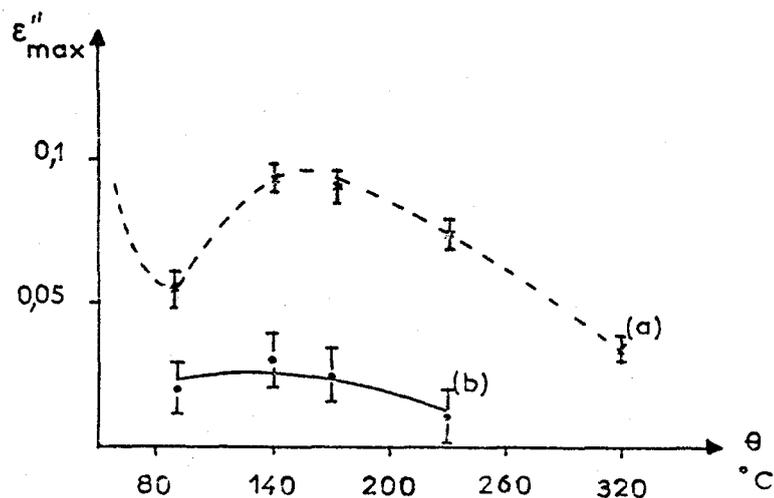


Fig. 106.6- Zéolithe Ca-A. $\epsilon''_{\max} = f(\theta)$ pour les domaines IIIa (courbe a) et IIIb (courbe b).

10.7. Interprétation des résultats obtenus avec la zéolithe Ca-A

a) interprétation des résultats de l'analyse enthalpique différentielle

L'allure de la courbe d'analyse enthalpique différentielle (fig. 106.1)

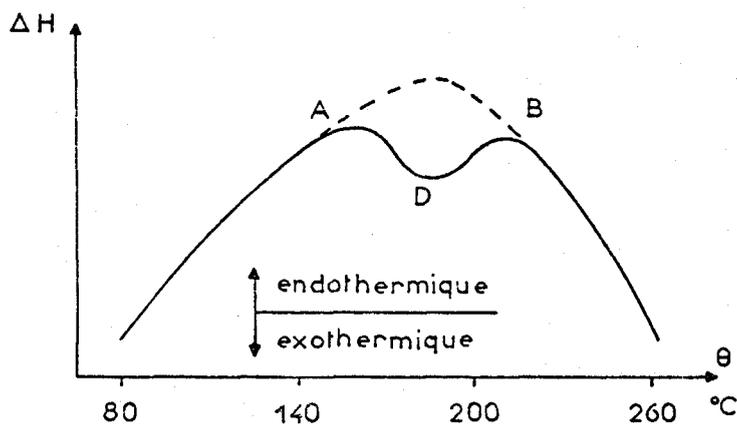


Fig. 106.1

peut s'interpréter comme la superposition d'un effet endothermique, dû à la désorption de l'eau entre 75 et 320°C, et d'un effet exothermique, centré vers 180°C (point D du graphe). Comme dans le cas de la zéolithe Na-A⁽¹⁾, une réhydratation partielle de la surface explique le phénomène exothermique observé⁽²⁾.

b) interprétation des résultats de l'étude diélectrique (*)

températures inférieures à 100°C

Jusqu'à 100°C, il y a déshydratation partielle ("eau B" et "eau A") des échantillons initialement saturés d'eau. Elle se traduit par :

- une diminution de la fréquence critique du domaine II due au départ d'une partie de "l'eau A" (fig. 106.4, courbe a),
- la décroissance de l'amplitude du domaine IIIb, lié à "l'eau B" en interactions avec la surface des cavités (fig. 106.6, courbe b),
- la décroissance de l'amplitude et la disparition du domaine IV attribué à "l'eau B". La courbe $\Delta\epsilon'$ en fonction de l'hydratation en rend compte (fig. 93.3 du chapitre 9).

températures comprises entre 100 et 155°C

Dans cette gamme de température, la fréquence critique du domaine II (fig. 106.4, courbe a) et l'amplitude du domaine IIIb (fig. 106.6, courbe b) augmentent. Elles passent par un maximum vers 155°C et indiquent ainsi l'existence du processus de "réhydratation".

Le décalage de température, observé entre la spectrométrie hertzienne (155°C) et l'analyse enthalpique différentielle (180°C) résulte des conditions expérimentales différentes pour les deux méthodes : régime statique pour la première, régime dynamique pour la seconde.

A ces températures relativement basses, il ne peut y avoir ni ruptures de liaisons des ponts Si-O-Al, ni molécules d'eau dissociées. Ainsi, l'eau des blocs élémentaires migre dans les cavités par les anneaux des sites, non obstrués par des cations. Elle s'y fixe sous forme moléculaire. C'est la raison pour laquelle, on observe simultanément une augmentation de :

- la fréquence critique du domaine II (fig. 106.4, courbe a),
- l'amplitude du domaine IIIb (fig. 106.6, courbe b).

Par contre, l'amplitude du domaine IIIa, lié aux hydroxyles superficiels reste inchangée (fig. 106.6, courbe a).

températures supérieures à 155°C

Au delà de 155°C, l'élimination de l'eau résiduelle d'hydratation et de l'eau de réhydratation entraîne la diminution de la fréquence critique du domaine II (fig. 104, courbe a) et celle de l'amplitude du domaine IIIb (fig. 106.6, courbe b).

(*) Les figures correspondantes 106.4 et 106.6 sont rappelées à la page suivante.

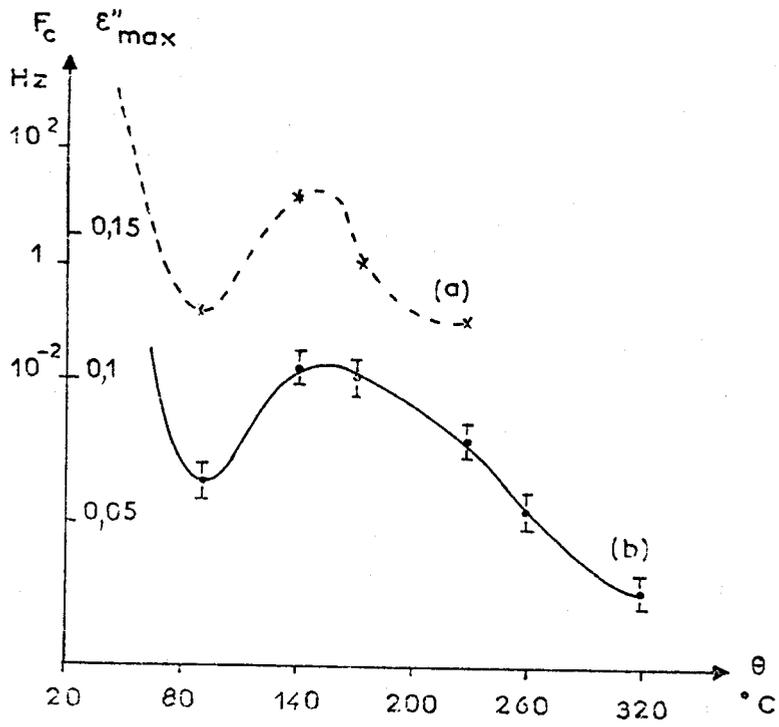


Fig. 106.4

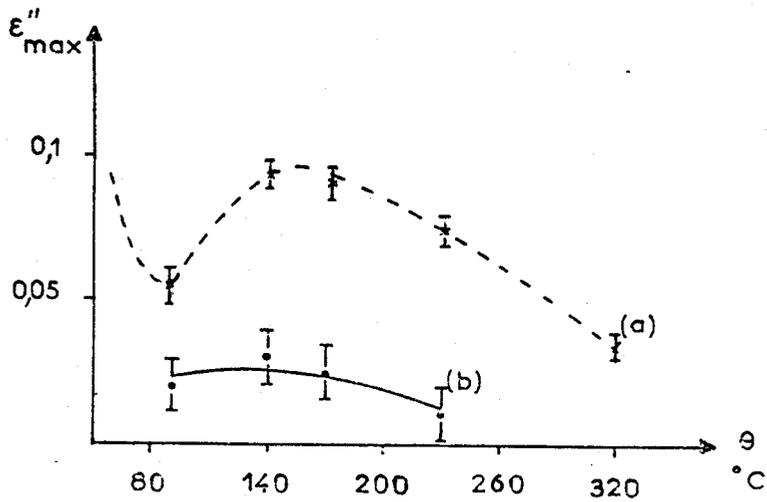


Fig. 106.6

c) conclusion

Comme pour la zéolithe Na-A, nous pouvons donner un résumé des différentes étapes de la dessiccation de la zéolithe Ca-A (tableau 107.1). Nous indiquons, en particulier, les variations correspondantes de la polarisation électrique.

Gamme de température en °C	Eau dans les cavités		Action sur le domaine II	Contribution aux domaines		
	Nature	Variations		IIIa	IIIb	IV
< 100	Hydroxyles	→	0	δ →	0	0
	Eau A	↘	F _c ↘	0	0	0
	Eau B	↘ 0	0	0	δ ↘ 0	δ ↘ 0
100 - 155	Hydroxyles	→	0	δ →	0	0
	Eau A (hydratation et réhydratation)	↗	F _c ↗	0	0	0
	Eau B (réhydratation)	↗	0	0	δ ↗	0
> 155	Hydroxyles	→	0	δ →	0	0
	Eau A	↘	F _c ↘	0	0	0
	Eau B	↘	0	0	δ ↘ 0	0

Tableau 107.1- Les différentes étapes de la dessiccation de la zéolithe Ca-A.

10.8. Etude comparative du phénomène de "réhydratation" pour quelques zéolithes

Avec les zéolithes, la "réhydratation" est caractérisée par la localisation de "l'eau interne", la température du processus et le mode de fixation de l'eau à la surface des cavités.

a) localisation de "l'eau interne"

Quel que soit le type de zéolithe, "l'eau interne" doit provenir des blocs élémentaires de la structure où elle est initialement emprisonnée, lors de la formation des cristaux en phase aqueuse.

b) température du mécanisme

La température du phénomène de "réhydratation" dépend de la facilité avec laquelle "l'eau interne" peut migrer à la surface des cavités. Elle est liée à l'occupation des sites S_{1A} par les cations. Avec la zéolithe Na-A, tous les sites

sont occupés. "L'eau interne" migre à haute température (460°C) lorsque l'une des liaisons Si-O-Al des anneaux est rompue. Avec la zéolithe Ca-A, le phénomène se produit à basse température (155°C). Dans cette structure, en effet, il n'existe pas suffisamment de cations pour obstruer tous les sites S_{1A} , ce qui facilite la migration de "l'eau interne" vers la surface.

c) mode de fixation de l'eau de "réhydratation"

Avec la zéolithe Na-A, l'eau de "réhydratation" se fixe à la surface des cavités sous forme d'hydroxyles. Ceux-ci sont responsables de l'important domaine IIIa, observé à 12 GHz à 25°C. Avec la zéolithe Ca-A "l'eau interne" migre dans les cavités sous forme moléculaire. Elle est à l'origine de la translation de fréquence du domaine II et de l'existence du domaine IIIb, situé aux environs de 200 MHz à 25°C.

Pour les deux zéolithes, dans la gamme de température du processus de réhydratation, la composante réelle ϵ' de la permittivité est voisine de 2,8 au-delà des domaines III. Cette faible valeur indique qu'il n'existe pas d'autre mécanisme d'absorption à fréquences plus élevées.

d) remarque : étude d'autres types de zéolithes

Quelques essais, effectués par analyse enthalpique différentielle avec la zéolithe K-A dans la gamme de température 20 - 500°C, ne semblent pas montrer de "réhydratation". Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- le processus n'existe pas, ce qui est fort peu probable. L'échantillon K-A, obtenu par échange des cations de la zéolithe Na-A, doit posséder, comme celle-ci, des molécules d'eau dans les blocs élémentaires.
- le phénomène n'est pas décelable en raison de son étalement en température. En effet, dans cette structure, les 8 sites S_{1A} d'un bloc élémentaire sont occupés par 3 cations Na_1 et 5 K_1 . Lors de la rupture des liaisons Si-O-Al, "l'eau interne" migrerait à la surface uniquement par les sites occupés par les cations Na_1 et non par ceux occupés par les K_1 dont l'encombrement stérique est plus important.
- le processus se situe à des températures voisines de 500°C, comme pourrait le laisser prévoir le remplacement des cations Na par des K.

Des mesures complémentaires sont nécessaires pour préciser ces différentes interprétations.

Avec la zéolithe Na-X, une étude⁽²¹⁾ a été menée parallèlement en absorption diélectrique et résonance paramagnétique électronique pour des températures

comprises entre 100 et 800°C. L'absorption diélectrique ne permet pas, semble-t-il, de déceler le phénomène de "réhydratation" avec les échantillons utilisés. En résonance paramagnétique électronique, toutefois, une variation assez nette du nombre de sites paramagnétiques est observée entre 400 et 500°C⁽²¹⁾⁽²²⁾, température présumée du processus, compte tenu des analogies possibles avec la structure Na-A. Des travaux en cours doivent compléter ces premiers résultats.

10.9. Conclusion

Un phénomène de "réhydratation" superficielle a été mis en évidence au cours de la dessiccation de deux zéolithes : Na-A et Ca-A. Alors que les études calorimétriques laissaient prévoir plusieurs interprétations possibles, les mesures diélectriques indiquent que, seule, l'hypothèse de la "réhydratation" doit être retenue. Elle est caractérisée sur les spectres hertziens, par des variations importantes de l'amplitude du domaine IIIa (rapport 10 pour Na-A) ou de la fréquence critique du domaine II (rapport supérieur à 200 pour Ca-A). Sur les diagrammes thermiques, elle se traduit par des anomalies très faibles.

Le maximum de la réhydratation se situe à 460°C pour la zéolithe Na-A, à 155°C pour Ca-A. A partir d'une étude diélectrique systématique, il a été possible de montrer que l'eau de "réhydratation" se fixait à la surface des cavités sous forme moléculaire avec Ca-A, sous forme d'hydroxyles avec Na-A. Ce résultat met en lumière les multiples aspects que peut prendre le mécanisme de "réhydratation", suivant le type de zéolithe envisagé. Il est d'un très grand intérêt lorsque les états de surface sont déterminants, en catalyse par exemple.

C H A P I T R E I I

ETUDE DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES APRES ECHANGE PARTIEL DE CATIONS

Au chapitre 8, nous avons présenté les résultats d'une étude sur l'échange "limite" des cations des cavités de la zéolithe Na-A. Pour chacun des échantillons ainsi préparés, la répartition des cations sur les sites des cavités a été déterminée à partir de l'analyse du domaine II des spectres hertziens. Ainsi, il a été possible de préciser le mécanisme du processus d'échange des cations⁽¹⁾. Ce travail sert de base en vue d'aborder ici le problème beaucoup plus complexe des échanges partiels⁽²⁾. Au niveau de la structure microscopique des échantillons, nous montrons l'existence de cavités de types différents dont nous décrivons la nature et nous donnons les pourcentages.

11.1. Préparation chimique des échantillons Ca-Na-A

L'échange partiel des cations Na par des Ca sur la zéolithe Na-A est obtenu en plongeant cette dernière dans une solution de Ca Cl_2 . Il est suivi par dosage, en absorption atomique, des cations dans la solution mère. La cinétique de l'échange est fonction de la concentration initiale de la solution, de sa température et du temps de contact avec la zéolithe⁽³⁾.

Avec une solution mère 0,02 N, les variations de Na et Ca, dans une cavité élémentaire en fonction du temps de contact, sont données sur la fig. 111.1. La limite correspond à un échange de 75 % des Na. Le produit final obtenu est la zéolithe Ca-A, identique à celle fournie par le constructeur, comme le montrent les spectres hertziens correspondants (fig. 111.2)⁽³⁾⁽⁴⁾. En limitant le temps de contact "zéolithe Na-A - solution", nous avons préparé plusieurs échantillons à différents taux d'échange. Ils sont ensuite lavés, desséchés et hydratés à 15 m/c pour l'étude en spectrométrie hertzienne.

11.2. Etude diélectrique d'un échantillon Ca-Na-A - Interprétation

a) étude d'un échantillon Ca-Na-A

La fig. 112.1 (courbe E) montre le spectre d'un échantillon Ca-Na-A, obtenu à partir de la zéolithe Na-A qui a subi un échange d'environ 22 % de Na. On observe deux domaines qui possèdent les caractéristiques des domaines II des corps poreux⁽⁴⁾ : fréquence inférieure à 50 MHz à 25°C, amplitude constante en fonction de la température et indépendante de la concentration en eau. L'un,

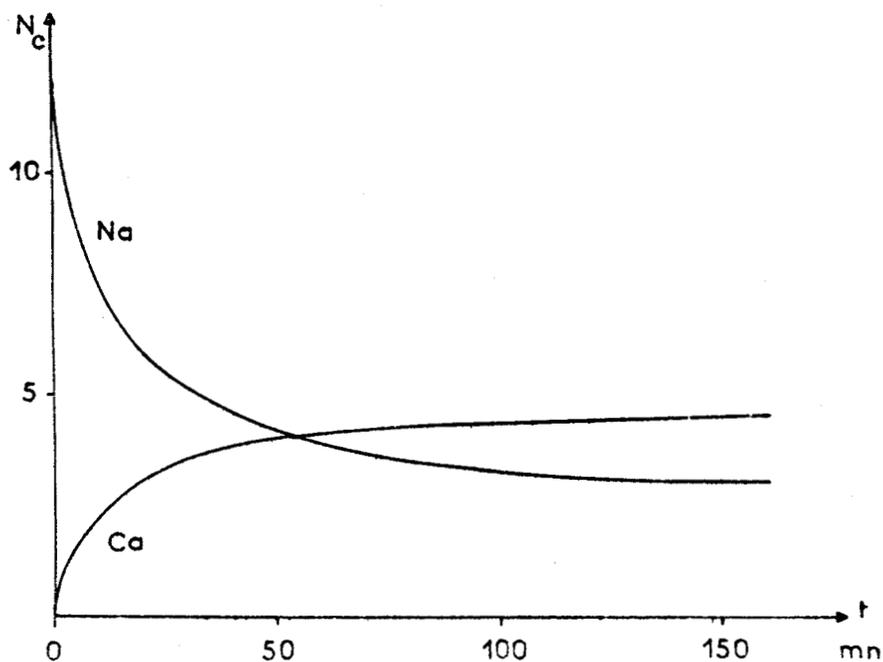


Fig. 111.1- Variations des nombres de Na et Ca dans une cavité en fonction du temps de contact de CaCl_2 avec la zéolithe Na-A.

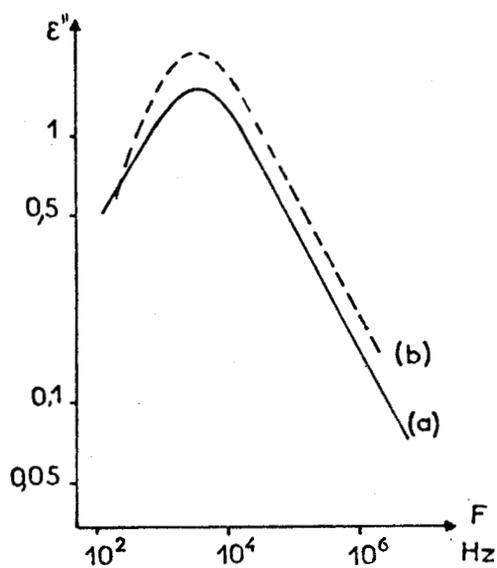


Fig. 111.2- Spectres $\epsilon'' = f(F)$ à 25°C de deux zéolithes Ca-A ($n = 15$ m/c). Echantillon "Linde" (courbe a). Echantillon laboratoire (courbe b).

désigné II_1 , a une fréquence critique voisine de 20 kHz, l'autre, II_2 , est situé à 10 MHz.

Du fait de l'existence de ces deux domaines, l'hypothèse d'un échange Ca-Na uniforme, au niveau de chacune des cavités, doit être rejetée. Il en résulterait, en effet, un domaine II unique à une fréquence intermédiaire entre celles obtenues avec les produits Ca-A et Na-A pris séparément à un même taux d'hydratation : 15 kHz pour le premier et 10 MHz pour le second. Seule, l'existence de plusieurs types de cavités dans l'échantillon permet d'expliquer l'allure du spectre.

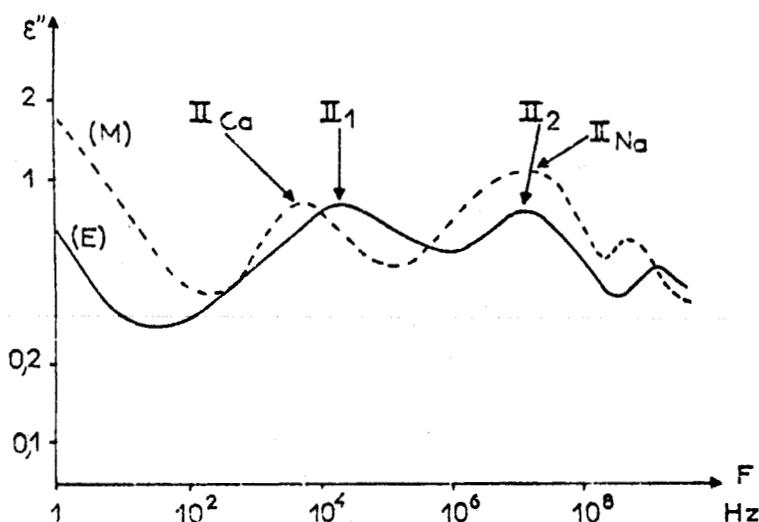


Fig. 112.1- Spectres $\epsilon'' = f(F)$ à 25°C. Courbe (E) : zéolithe Na-Ca-A (22 % d'échange, $n = 15$ m/c). Courbe (M) : mélange de zéolithes Na-A et Ca-A ($n = 15$ m/c).

b) étude d'un mélange synthétique Na-A et Ca-A

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons relevé le spectre (fig. 112.1, courbe M) d'un mélange synthétique "M" des deux zéolithes Na-A et Ca-A dans les proportions de l'échange subi par l'échantillon "E" (71 % de Na-A et 29 % de Ca-A). Pour une hydratation égale à 15 m/c, son spectre montre deux domaines II. L'un, désigné II_{Ca} , voisin de 15 kHz, est relatif à la zéolithe Ca-A, l'autre II_{Na} à 10 MHz, correspond à Na-A.

c) interprétation

L'étude comparée des spectres "E" et "M" apporte des renseignements sur la nature des cavités de l'échantillon "E". Ainsi, l'égalité des fréquences critiques des domaines II_2 et II_{Na} indique que le mécanisme II_2 est lié à des cavi-

tés du type zéolithe Na-A. De façon analogue, on pourrait attribuer le domaine II_1 à des cavités de type Ca-A. Le décalage des fréquences critiques des domaines II_1 et II_{Ca} s'expliquerait, alors, par une hydratation plus importante des cavités Ca-A de l'échantillon "E" par rapport à celles de Na-A. Cependant, cette interprétation ne peut être retenue pour les raisons suivantes :

- l'hydratation supplémentaire des cavités Ca-A se serait produite au détriment de celle des Na-A et la fréquence critique du domaine II_2 devrait être inférieure à celle du domaine II_{Na} ,
- les cinétiques d'adsorption de l'eau sur les deux types de cavités⁽⁵⁾ laisseraient plutôt prévoir, contrairement à ce qui est observé, une fréquence critique du domaine II_1 inférieure à celle du domaine II_{Ca} ,
- la différence de distribution des domaines II_1 et II_{Ca} d'amplitudes (ϵ''_{max}) égales, conduirait à un échantillon "E" plus riche en cavités Ca-A que ne le permet le bilan d'échange des cations.

Pour déterminer l'origine du domaine II_1 , nous avons effectué différents relevés diélectriques de l'échantillon "E" en fonction de la température d'étude. Alors que le domaine II_2 reste unique, le domaine II_1 se décompose en deux domaines élémentaires, comme le montre le diagramme de Cole et Cole à 0°C (fig. 112.2). L'un de ceux-ci, appelé II_{11} , de fréquence critique égale à celle du domaine II_{Ca} , correspond aux cavités du type Ca-A formées lors de l'échange partiel. L'absorption diélectrique excédentaire (partie hachurée sur la fig. 112.2) serait due à des cavités liées aux différentes étapes intermédiaires possibles dans la substitution Ca-Na.

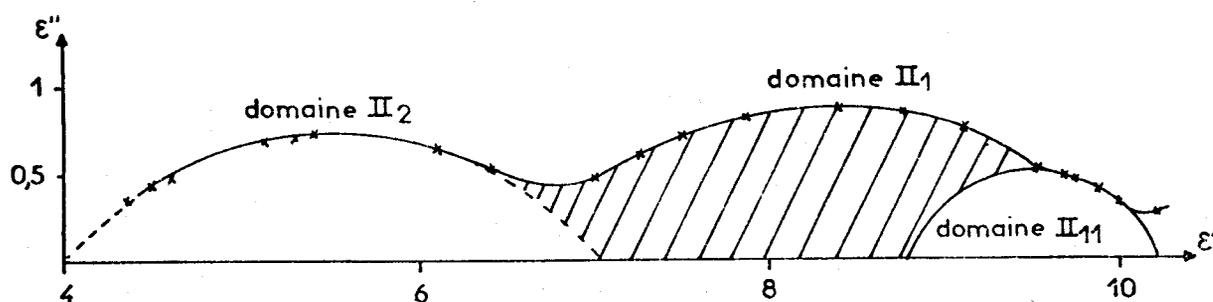


Fig. 112.2- Diagramme de Cole et Cole, à 0°C, de la zéolithe Na-Ca-A ($n = 15m/c$).

11.3. Calcul des pourcentages des cavités de différents types

Les pourcentages des cavités de différents types sont calculés à partir de la comparaison des amplitudes des domaines II_{11} et II_2 avec celles des domaines II_{Ca} et II_{Na} (fig. 113.1). Les résultats sont donnés dans le tableau 113.1.

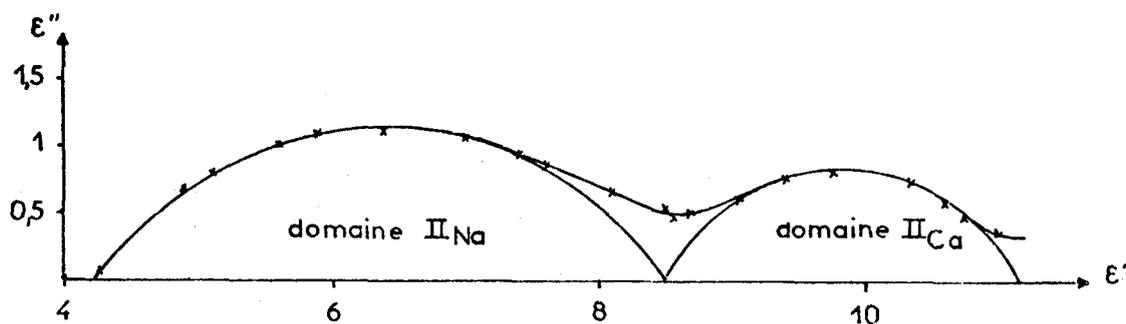


Fig. 113.1- Diagramme de Cole et Cole, à 25°C, du mélange de zéolithes Na-A et Ca-A ($n = 15$ m/c).

Type de cavités	Echantillon M		Echantillon E	
	δ_M	%	δ_E	%
Na-A	4,2	71	3	51
Ca-A	2,7	29	1,4	15
inter-médiaire	0	0	1,8	34

Tableau 113.1- Pourcentages des différents types de cavités dans les échantillons "E" et "M".

11.4. Discussion des résultats

Au cours de l'échange, la moitié de la zéolithe initiale Na-A reste inchangée (51 %) et le septième environ (15 %), subit l'échange "limite" conduisant à des cavités du type Ca-A. Le tiers restant (34 %) correspond à l'un des trois types possibles de cavités intermédiaires. Ces cavités, désignées Λ_1 , Λ_2 et Λ_3 , sont composées respectivement de :

- 1 Ca et 10 Na (Λ_1)
- 2 Ca et 8 Na (Λ_2)
- 3 Ca et 6 Na (Λ_3)

Si l'on admet l'existence d'un seul type de cavités intermédiaires, sa nature peut être précisée à l'aide des pourcentages calculés au paragraphe précédent (tableau 113.1) et du bilan d'échange déterminé par absorption atomique. On trouve une cavité fictive composée de :

- 2 Ca et 8 Na

Elle correspond exactement à une cavité du type Λ_2 .

Ce résultat indique que ni les cavités Λ_1 par rapport aux Λ_2 et Λ_3 , ni les cavités Λ_3 par rapport aux Λ_1 et Λ_2 ne sont prépondérantes. Dans la zéolithe initiale Na-A, les 4 cations Na_2 situés sur les sites S_{2A} sont échangés facilement, vu leurs faibles interactions avec la surface (cf. § 8.7). Aussi, dans l'échange partiel envisagé, il doit exister peu de cavités Λ_1 et par conséquent de Λ_3 . Par contre, les cavités du type Λ_2 doivent constituer la majeure partie des cavités de type intermédiaire.

11.5. Conclusion

L'étude diélectrique de zéolithes Na-A, ayant subi un échange partiel de cations, apporte des renseignements nouveaux quant à la nature des cavités élémentaires qui en résultent. Pour un échantillon Na-A dont le temps de contact avec la solution mère Ca Cl_2 a été relativement court (5 à 10 minutes) vis-à-vis de celui nécessaire pour l'échange limite (150 minutes), la répartition des cations n'est pas uniforme au niveau de chacune des cavités. L'analyse du spectre hertzien correspondant montre l'existence de 3 types principaux de cavités qui caractérisent :

- l'étape initiale de la transformation (zéolithe Na-A) : 12 cations Na par cavité,
- l'étape finale : (zéolithe Ca-A) : 3 Na et 4,5 Ca,
- une étape intermédiaire prépondérante : 8 Na et 2 Ca.

Leurs pourcentages respectifs sont : 51 %, 15 % et 34 %.

Cette hétérogénéité, observée au niveau de chacun des cristaux, a une origine double :

- le temps de diffusion des cations Ca et Na au sein de la solution mère lors de l'échange, ce qui entraîne un gradient de concentration en fonction de la distance par rapport au centre des cristaux,
- la difficulté de migration des cations d'une cavité à l'autre, une fois l'échange partiel arrêté, comme il a été signalé au chapitre 8 et comme des travaux récents l'ont confirmé⁽⁶⁾.

Le processus d'échange partiel des cations des zéolithes est, par conséquent, très différent de celui de leur hydratation partielle. Pour celle-ci, en effet, la diffusion des molécules d'eau à travers les canaux⁽⁷⁾, entraîne leur répartition homogène dans toutes les cavités, après arrêt de l'hydratation⁽⁴⁾.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail, nous avons montré l'intérêt de la spectrométrie hertzienne pour l'étude de la structure des solides et des états de surface des corps poreux. Ceci a été possible grâce à la mise au point de plusieurs dispositifs de mesure : ponts, résonateurs, lignes coaxiales et guides d'ondes. Ils permettent le relevé de la permittivité diélectrique à large bande de fréquence (1 Hz - 26 GHz) avec deux échantillons seulement, dans une gamme de température comprise entre - 75 et + 75°C.

Cette technique a été utilisée pour étudier les propriétés électriques des zéolithes qui dépendent de la structure de la maille, de la nature des cations des cavités, de la température de dessiccation et de l'hydratation des échantillons. Les mécanismes, à l'origine de la polarisation électrique observée, sont précisés et décrits à l'aide de modèles théoriques. Des propriétés nouvelles des zéolithes sont mis en évidence en corrélation avec les conclusions apportées par d'autres méthodes telles que la spectroscopie de rayons X, l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire, la résonance paramagnétique électronique, les analyses thermiques.

Les caractéristiques des domaines I et Ibis des spectres hertziens ont montré l'existence de conductivités superficielles importantes, soit au niveau des granules, soit au niveau des cristaux des échantillons. Elles sont prépondérantes vis à vis des conductivités volumiques correspondantes et sont très différentes suivant l'hydratation (de $2,85 \cdot 10^{-17}$ S à $2,3 \cdot 10^{-11}$ S pour les cristaux de zéolithe Na-A) et suivant la nature des cations des cavités (respectivement $2,3 \cdot 10^{-11}$ S et $3,6 \cdot 10^{-13}$ S pour les cristaux des zéolithes Na-A et Ca-A, saturées d'eau). Ces résultats sont en accord avec ceux déduits des mesures de Freeman et Stamires⁽¹⁾⁽²⁾ sur des poudres de zéolithe comprimées.

L'analyse du domaine II des spectres hertziens a permis de préciser le mouvement des cations, situés sur les sites des cavités, ce qui a nécessité la mise au point d'une méthode de décomposition du domaine par ordinateur et le développement d'un modèle théorique approprié. Le saut des cations d'une position à une autre dans un site donné est à l'origine du domaine II, tandis que leur passage d'un site à un autre, s'il est possible, entraînerait une polarisation basses fréquences de faible amplitude, masquée par les mécanismes I et Ibis. Pour différentes zéolithes A (Na-A, K-A et Ca-A), la répartition des cations sur les sites des cavités est donnée et leur processus d'échange est dé-

crit. Les cations des sites S_{2A} sont remplacés les premiers et les sites S_{1A} sont occupés en priorité. Pour la zéolithe Na-A ($n = 15$ m/c), les cations ont été localisés à 1,7 Å du centre des sites S_{1A} et à 1,5 Å de celui des sites S_{2A} . D'après la configuration atomique des sites et l'encombrement stérique des cations, ces résultats indiquent que les cations se trouvent en dehors du plan des sites. Ils confirment les conclusions de Lewis⁽³⁾, obtenues à partir de spectres de rayons X. Le temps de résidence des cations dans les positions d'un même site est fonction de plusieurs paramètres : la structure de la zéolithe, la nature du cation, le type de site occupé et l'hydratation de la cavité. Il est compris entre 50 secondes environ pour les cations Ca de la zéolithe Ca-A desséchée et 10^{-5} secondes pour les Na de la zéolithe Na-A saturée d'eau. L'étude comparée de ces temps a apporté des renseignements intéressants sur les champs superficiels et par conséquent sur les interactions "adsorbé-adsorbant". L'intensité des champs dépend essentiellement de la nature des cations. Elle est beaucoup plus importante avec les divalents qu'avec les monovalents. Avec ceux-ci, les interactions "molécules d'eau-surface" sont plus faibles, d'où l'observation de changements de phase au voisinage de 0°C. Ils se traduisent par des variations des barrières de potentiel que doivent franchir les cations pour passer d'une position à une autre : de 0,90 à 0,96 eV, par exemple, pour les cations K de la zéolithe K-A ($n = 15$ m/c).

L'étude de la phase adsorbée sur les zéolithes nous a amené à classer les molécules d'eau des cavités en deux catégories. Les unes sont fixées au voisinage des sites. Elles ne participent pas à la polarisation hautes fréquences en raison de la répartition symétrique des sites dans la maille. Par contre, elles perturbent fortement le mouvement des cations ce qui entraîne une variation importante de la fréquence critique du domaine II en fonction de l'hydratation : de 10^{-2} à 10^5 Hz dans le cas de la zéolithe Ca-A. Les autres sont en interactions plus ou moins grandes avec la surface des cavités. Elles sont responsables des domaines IIIb et IV des spectres hertziens, attribués à des durées de vie de liaisons. Les pourcentages d'eau fixée sur les sites sont déterminés au moyen d'un modèle théorique élémentaire. Ils sont voisins de 8 % pour la zéolithe Na-A, 24 % pour K-A et 50 % pour Ca-A. La valeur obtenue avec Na-A est confirmée par d'autres méthodes : calorimétrie et résonance magnétique nucléaire⁽⁴⁾. L'existence de ces deux sortes d'eau, dans les proportions indiquées, a permis l'interprétation des variations des amplitudes de l'ensemble des domaines IIIb et IV en fonction de l'hydratation. Des corrélations ont été établies avec les translations de fréquence critique du domaine II. La présence d'hydro-

xyles à la surface des cavités est à l'origine du petit domaine IIIa dont la fréquence critique est comprise entre 100 MHz et 1 GHz.

Le relevé des spectres hertziens de quelques zéolithes, desséchées à différentes températures, a mis en évidence une polarisation électrique anormale, interprétée par l'hypothèse d'une "réhydratation superficielle". En effet, lors de la cristallisation des zéolithes en milieu aqueux, des molécules d'eau sont emprisonnées dans les blocs élémentaires. Au cours de la dessiccation des échantillons, cette eau migre à la surface des cavités aux environs de 155°C avec la zéolithe Ca-A et de 460°C avec Na-A. Elle s'y fixe sous forme moléculaire avec la première et sous forme d'hydroxyles avec la seconde comme l'ont montré, sans ambiguïté, les variations importantes (rapport compris entre 10 et 200) des amplitudes ou des fréquences critiques des domaines II et III. De ce fait, l'absorption diélectrique apparaît comme une méthode particulièrement intéressante et sensible pour l'étude des états de surface. Il aurait été difficile de proposer une interprétation au vu des seuls résultats des analyses thermiques.

L'allure des spectres des zéolithes Na-A qui ont subi un échange partiel de cations, a montré l'existence de cavités de différentes natures au sein des échantillons. Lorsque 22 % des cations Na sont remplacés par des Ca, trois types principaux de cavités sont observés. Les unes en grand nombre (50 %) correspondent à la zéolithe initiale Na-A (12 cations Na par cavité). D'autres, peu nombreuses (15 %) sont liées à l'étape finale de la réaction d'échange, c'est-à-dire à la formation de zéolithe Ca-A (3 Na et 4,5 Ca par cavité). Les dernières (35 %) sont attribuées à une étape intermédiaire prépondérante (8 Na et 2 Ca par cavité).

L'ensemble de ce travail ne constitue qu'une première approche en vue de préciser la structure et les propriétés des zéolithes à partir de l'analyse de leur polarisation électrique. Les expériences décrites et les interprétations proposées sont loin d'avoir été exploitées au maximum. Aussi, elles doivent constituer des éléments de base pour les recherches en cours et futures, tant sur le plan théorique qu'expérimental. Citons pour exemples : l'élaboration d'un modèle théorique tenant compte des interactions entre les cations des cavités⁽⁵⁾, l'étude comparée des propriétés des cations de différentes natures sur chaque type de site⁽⁶⁾, l'influence de la température et de la durée de dessiccation sur les états de surface, les interactions "adsorbé-adsorbant" en fonction de la nature de l'adsorbé et du traitement thermique de l'adsorbant etc.

En outre, ce travail laisse prévoir de nouvelles applications de la spectrométrie hertzienne dans différents domaines : l'étude de la structure des solides et des propriétés superficielles des corps poreux utilisables en catalyse, la classification des argiles suivant la nature des cations qu'elles renferment, l'analyse du comportement de l'eau dans les matériaux hydratés etc.

A N N E X E S

Les annexes concernent les techniques d'étude utilisées dans ce travail, plus spécialement l'absorption diélectrique (chapitre 12), les méthodes de préparation des échantillons (chapitre 13) et un bref récapitulatif d'une bibliographie limitée aux zéolithes synthétiques (chapitre 14).

C H A P I T R E 1 2

LES METHODES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE DES DIELECTRIQUES, LES AUTRES TECHNIQUES D'ETUDE UTILISEES.

Au cours de ce travail, nous avons fait appel à différentes techniques de mesure :

- les unes sont utilisées pour l'étude de la structure et des états de surface des zéolithes : spectrométrie hertzienne, analyses thermiques ;
- les autres servent au contrôle des échantillons après traitement thermique ou chimique : diffraction de rayons X et absorption atomique.

Toutes ces techniques sont complémentaires, mais l'une d'entre elles, l'absorption diélectrique, est restée notre moyen d'investigation privilégié.

Aussi, dans ce chapitre, nous insistons plus particulièrement sur les méthodes donnant la permittivité complexe d'un matériau à très large bande de fréquence ^{(1) (2) (3)}. Celles retenues au Laboratoire ^{(4) (5)} ne sont peut-être pas les plus précises, mais elles ont l'avantage :

- de permettre un tracé rapide des spectres ;
- de n'exiger que deux échantillons pour couvrir la gamme de fréquence 1 Hz - 26 GHz.

Nous indiquons les différentes cellules utilisées compte-tenu de la nature de l'échantillon et de la bande de fréquence considérée. Nous montrons comment relier les composantes parallèles de l'admittance d'une cellule aux composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe.

Enfin les dispositifs de mesure correspondant aux méthodes choisies sont décrits brièvement.

12.1. Les cellules de mesure

Pour couvrir la bande de fréquence 1 Hz - 26 GHz, deux cellules de mesure suffisent :

- l'une coaxiale pour la gamme 1 Hz - 5 GHz. Elle est constituée d'un tronçon de ligne coaxiale d'impédance caractéristique 50Ω ouvert à une extrémité et délimité à l'autre par un mica qui en détermine le plan d'entrée.
- l'autre guide d'ondes (standard de la bande X) pour la gamme 8 - 26 GHz. Elle est constituée d'un guide d'ondes court-circuité à une extrémité et délimité à l'autre par un mica qui en détermine le plan d'entrée. Aux fréquences supérieures à 12 GHz, la cellule travaille en surdimensionné .

L'utilisation de deux cellules seulement réduit au maximum le problème si difficile de la reproductibilité du tassement des échantillons qui se présentent sous forme de granules tels que les zéolithes.

Les fig. 121.1 et 121.2 montrent le schéma de ces cellules réalisées au Laboratoire. Toutes deux sont solidaires d'une transition thermique en acier inoxydable destinée à isoler thermiquement la cellule du dispositif de mesure et à éviter, par conséquent, les pertes soit de calories, soit de frigories.

Remarque

Pour les cellules coaxiales, toutes les dimensions sont possibles à condition de respecter le rapport des diamètres des conducteurs interne et externe pour conserver l'impédance caractéristique de 50Ω . Deux types de cellules sont utilisés : celui décrit précédemment ($\emptyset = 10,86$ et 25 mm) (fig. 121.1) et un autre beaucoup plus petit⁽⁶⁾, aligné sur le standard Général Radio ($\emptyset = 6,2$ et $14,3$ mm) qui a l'avantage :

- de monter plus haut en fréquence, théoriquement à 10 GHz
- de n'exiger qu'un faible volume de produit, ce qui est intéressant lorsque celui-ci nécessite une préparation chimique.

Toutefois, avec cette cellule, les échantillons doivent être comprimés pour éviter les anomalies de remplissage au voisinage du conducteur central de faible section.

Sur le tableau 121.1, nous donnons les principales caractéristiques des différentes cellules disponibles au Laboratoire.

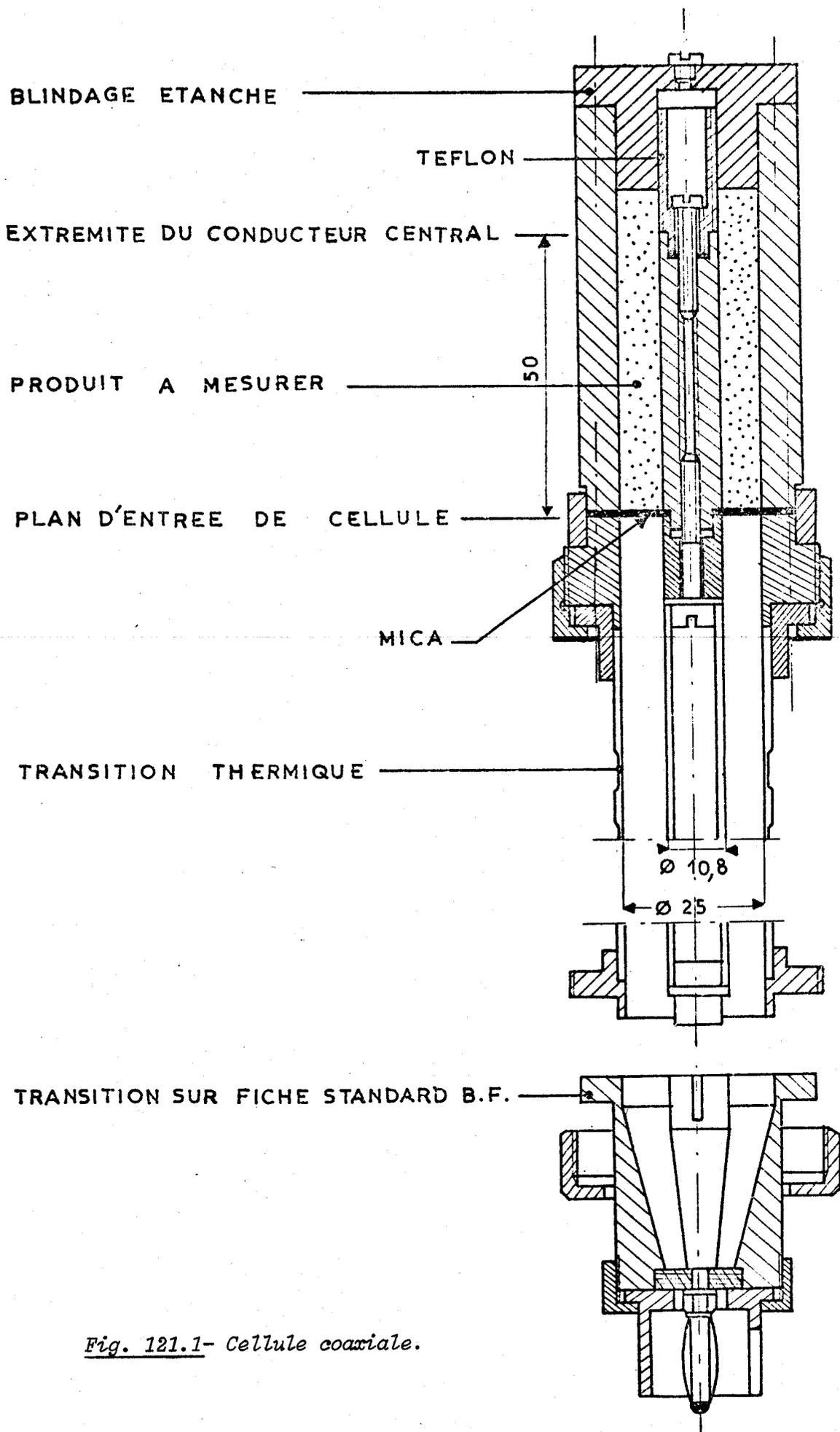


Fig. 121.1- Cellule coaxiale.

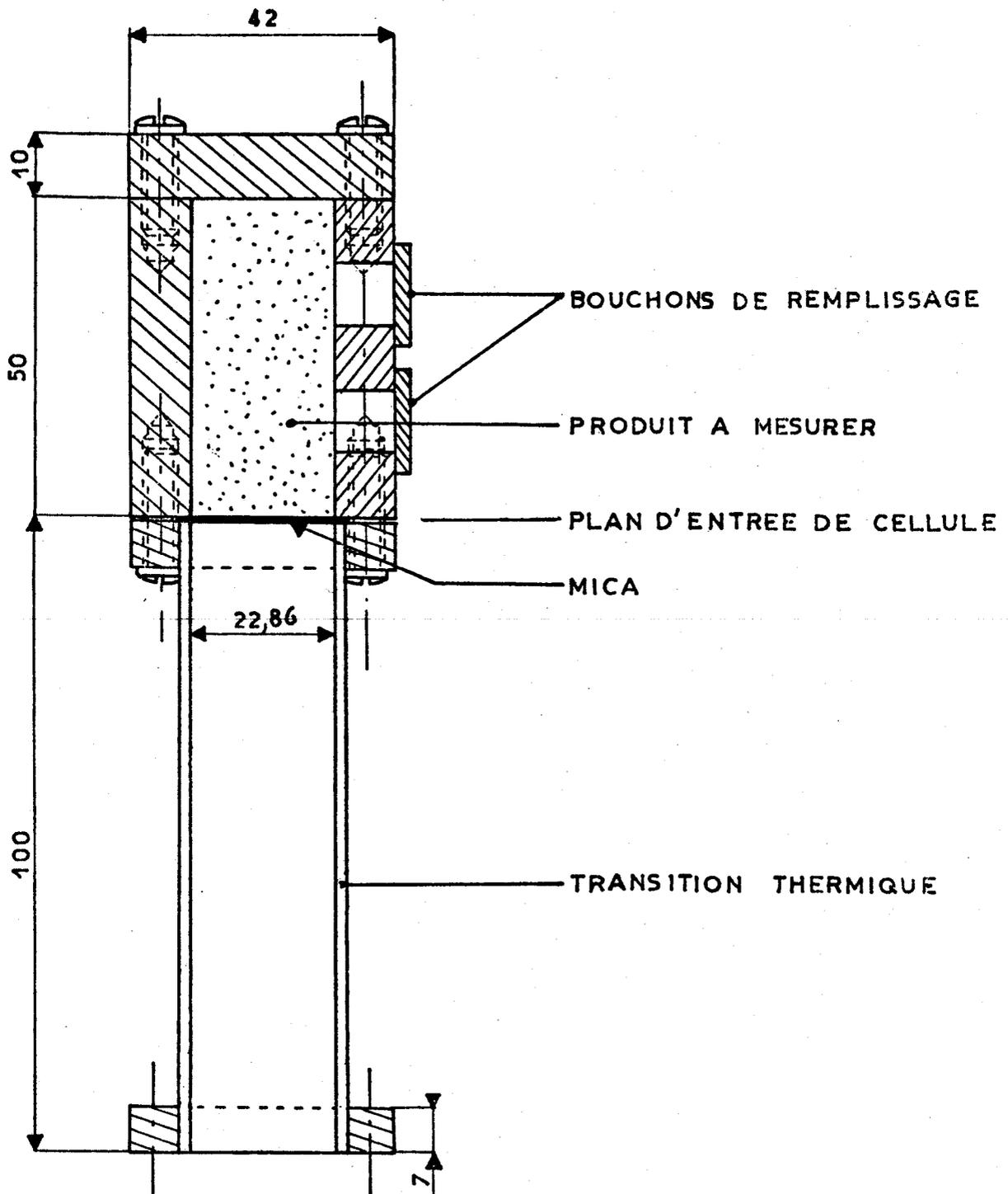


Fig. 121.2- Cellule guide d'ondes.

Type de cellule	Principales dimensions en mm	Volume de l'échantillon en cm ³	Capacité active en pF
Cellules coaxiales I	$\phi_{\text{cond.int.}} = 10,86$ $\phi_{\text{cond.ext.}} = 25$ hauteur cond. int. $30 < h < 80$	$13 < V < 33$ suivant hauteur	$2,25 < C_a < 5,6$ suivant hauteur
Cellules coaxiales II	$\phi_{\text{cond.int.}} = 6,2$ $\phi_{\text{cond.ext.}} = 14,3$ hauteur cond. int. $h_1 = 30, h_2 = 50$	$V_1 = 5,9$ $V_2 = 8,5$	$C_{a1} = 2,25$ $C_{a2} = 3,58$
Cellules guides d'ondes	largeur : 22,86 hauteur : 10,16 longueur : de 15 à 50	$3,5 < V < 11,6$	

Tableau 121.1.- Caractéristiques des différentes cellules de mesure disponibles au Laboratoire.

12.2. Détermination de la permittivité complexe d'un diélectrique placé dans une cellule coaxiale⁽⁴⁾

a) circuit équivalent à une cellule coaxiale à influence totale aux basses fréquences.

Considérons une cellule coaxiale à influence totale.

Avec la cellule vide (fig. 122.1), nous définissons :

- la capacité mesurée C_v qui se compose des capacités active C_a

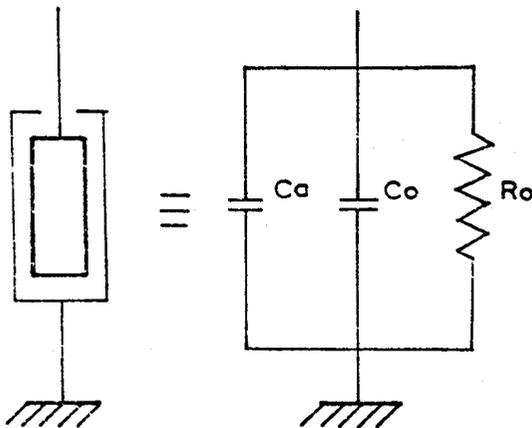


Fig. 122.1- Schéma électrique équivalent d'une cellule vide.

et résiduelle C_o :

$$C_v = C_a + C_o \quad (122.1)$$

- la conductance résiduelle G_o :

$$G_o = 1/R_o \quad (122.2)$$

L'admittance de la cellule vide s'écrit :

$$Y_v = G_o + j \omega (C_a + C_o) \\ \approx j \omega (C_a + C_o) \quad (122.3)$$

G_o étant souvent inférieure à 10^{-12} siemens.

L'admittance de la cellule remplie d'un diélectrique (fig. 122.2) de permittivité complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (122.4)$$

se met sous la forme :

$$Y_m = G_m + jB_m \\ = \omega \epsilon'' C_a + j\omega(\epsilon' C_a + C_o) \quad (122.5)$$

Les composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe sont obtenues à partir de la mesure des éléments G_m et B_m du dipôle parallèle équivalent à la cellule :

$$\epsilon'' \approx \frac{G_m}{\omega C_a} \quad (122.6)$$

$$\epsilon' = \left(\frac{B_m}{\omega} - C_o \right) \frac{1}{C_a} \quad (122.7)$$

Fig. 122.2- Schéma électrique équivalent d'une cellule remplie d'un diélectrique.

Ces relations sont valables pour une cellule coaxiale idéale, utilisée aux basses fréquences. Dans le cas contraire, il faut tenir compte de l'effet d'extrémité et de l'influence de la fréquence.

b) effet d'extrémité

Au niveau du circuit ouvert de la cellule, il y a déformation des lignes de champ électrique (fig. 122.3). L'effet d'extrémité qui s'y produit est fonction de la permittivité réelle ϵ' du diélectrique remplissant la cellule.

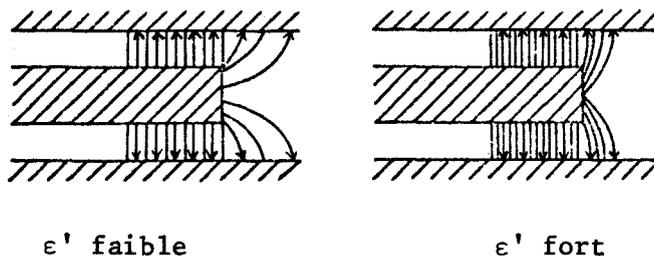


Fig. 122.3- Effet d'extrémité en fonction de la valeur de la permittivité réelle.

Si h est la longueur géométrique du conducteur central de la cellule, sa longueur électrique h' est donnée par la relation :

$$h' = h + \Delta h \tag{122.8}$$

avec

$$\Delta h = f(\epsilon') \tag{122.9}$$

Un étalonnage expérimental au moyen de liquides connus donne les variations de Δh en fonction de ϵ' .

Signalons qu'un effet du même type existe au niveau du plan d'entrée de la cellule, mais il est beaucoup moins important. C'est pourquoi, on le néglige en première approximation.

c) influence de la fréquence

Soit une cellule coaxiale de longueur électrique h' , remplie d'un diélectrique. Son admittance d'entrée réduite y se met sous la forme :

$$y = g + jb = (B - jA) \operatorname{th} (A \beta h' + jB \beta h') \tag{122.10}$$

avec g et b respectivement conductance et susceptance réduites

$$B - jA = \sqrt{\epsilon^*} \tag{122.11}$$

$$\beta = \frac{2\pi F}{c} \tag{122.12}$$

où F représente la fréquence
c la vitesse de la lumière.

Pour les fréquences inférieures à 100 MHz, la relation (122.10) se réduit à :

$$y = g + jb = 2 AB \beta h' + j (B^2 - A^2) \beta h' \quad (122.13)$$

avec

$$g = G_x / Y_c \quad \text{et} \quad b = B_x / Y_c \quad (122.14)$$

où G_x et B_x sont les conductance et susceptance d'entrée de la cellule.
 Y_c son admittance caractéristique.

En introduisant la capacité active C_a de la cellule qui s'écrit :

$$C_a = Y_c h' / c \quad (122.15)$$

les composantes de la permittivité complexe sont données par les relations :

$$\epsilon'' = \frac{G_x}{\omega C_a} \quad (122.16)$$

$$\epsilon' = \frac{B_x}{\omega C_a} \quad (122.17)$$

Ces expressions sont analogues à celles obtenues ci-dessus (cf. § 12.2.a).

Pour les fréquences comprises entre 100 et 500 MHz, à mieux de 1 % près, on peut confondre :

$$\text{sh} (2 A \beta h') \approx 2 A \beta h'$$

$$\text{ch} (2 A \beta h') \approx 1$$

et la relation (122.10) se met alors sous la forme :

$$y = g + jb \approx 2 AB \beta h' (1 + \eta) - jB \text{tg} (B \beta h') \quad (122.18)$$

où g et b sont les grandeurs mesurées.

Un premier abaque donne $b = B \text{tg} (B \beta h')$ en fonction de $\beta h'$ avec B comme paramètre. Connaissant b et $\beta h'$, on en tire B et ϵ' puisque :

$$\epsilon' \approx B^2 \quad (122.19)$$

Un deuxième abaque donne $1 + \eta$ en fonction de $B \beta h'$. Connaissant g , on obtient ϵ'' à l'aide de la relation :

$$\epsilon'' = 2 AB \approx \frac{g}{\beta h' (1 + \eta)} \quad (122.20)$$

S'il y a lieu, ϵ' et ϵ'' peuvent être calculés avec une meilleure précision en tenant compte des termes correctifs exacts.

Pour les fréquences supérieures à 500 MHz, l'admittance d'entrée de la cellule reste sous la forme générale :

$$y = g + jb = (B - jA) \operatorname{th} (\alpha' h' + j \beta' h') = -j \frac{z}{\beta' h'} \operatorname{th} z \quad (122.21)$$

où $\gamma' = \alpha' + j \beta'$ est la constante de propagation dans le diélectrique.

A partir d'un abaque $-j z \operatorname{th} z$ avec $z = \gamma' h'$, on détermine $\alpha' h'$ et $\beta' h'$.

On en déduit A et B et ensuite ϵ' et ϵ'' .

Remarquons toutefois que si :

$$h' = n \lambda' / 2$$

où n représente un nombre entier positif

λ' la longueur d'onde dans le diélectrique

L'admittance d'entrée de la cellule se réduit à :

$$y \approx g \approx B \operatorname{th} \left(\frac{A}{B} n \pi \right) \quad (122.22)$$

où g est la grandeur mesurée.

En choisissant, par conséquent, les fréquences F_{12} , F_{14} , etc, pour lesquelles $b = 0$, on a directement :

$$\text{- pour } F_{12} \quad B = \frac{F_{02}}{F_{12}} \quad \text{avec } F_{02} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2 h' \text{ (en cm)}} \quad (122.23)$$

$$\frac{g}{B} = \operatorname{th} \left(\frac{A}{B} \pi \right) \quad (122.24)$$

$$\text{- pour } F_{14} \quad B = \frac{F_{04}}{F_{14}} \quad \text{avec } F_{04} = 2 F_{02} \quad (122.25)$$

$$\frac{g}{B} = \operatorname{th} \left(\frac{A}{B} 2 \pi \right) \quad (122.26)$$

- etc.

B est déterminé à partir de tables établies en fonction de la fréquence de mesure

pour une cellule de longueur h' donnée.

A/B s'obtient à partir de g/B à l'aide de tables également.

Les composantes ϵ' et ϵ'' de la permittivité complexe sont alors déduites des relations classiques :

$$\epsilon' \approx B^2 \quad \text{et} \quad \epsilon'' = \frac{A}{B} \cdot 2 B^2 \quad (122.27)$$

En résumé, la même cellule peut être utilisée aussi bien aux basses qu'aux hautes fréquences. Il suffit pour cela de dépouiller correctement les résultats de mesure obtenus.

d) influence des connexions

La cellule est connectée aux différents dispositifs de mesure par l'intermédiaire d'une transition thermique et éventuellement d'un câble coaxial. Ainsi, l'admittance mesurée est Y'_m et non Y_m (fig. 122.4).

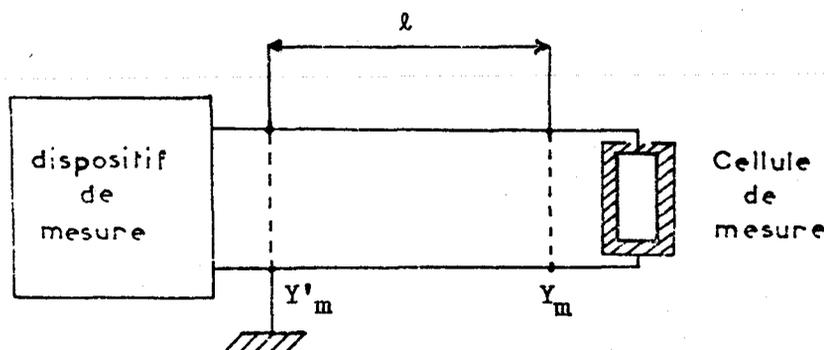


Fig. 122.4- Schéma montrant la connexion reliant la cellule au dispositif de mesure.

Si :

- l est la longueur du tronçon de ligne
- Z_c son impédance caractéristique
- γ sa constante de propagation telle que $\gamma \approx j \beta$ (122.28)

la théorie des lignes permet de relier Y_m à $Y'_m = G'_m + j B'_m$:

$$Y_m = G_m + j B_m = \frac{G'_m + j (B'_m - N)}{(1 + B'_m P) - j G'_m P} \quad (122.29)$$

avec

$$N = Y_c \operatorname{tg} \beta l \quad (122.30)$$

$$P = Z_c \operatorname{tg} \beta l \quad (122.31)$$

Pour des fréquences inférieures à 10 MHz, la transition thermique se comporte

comme une capacité supplémentaire C_s en parallèle sur l'admittance Y_m :

$$C_s = Y_c \frac{l}{c} \quad (122.32)$$

où c représente la vitesse de la lumière.

Pour des fréquences comprises entre 10 et 100 MHz, des abaques ont été tracés pour passer rapidement de Y'_m à Y_m .

Au-delà de 100 MHz, l'admittance est mesurée directement dans le plan d'entrée de la cellule, ce qui évite les corrections dues aux connections.

12.3. Détermination de la permittivité complexe d'un diélectrique placé dans une cellule guide d'ondes ⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

Soit un tronçon de guide d'ondes court-circuité de longueur fixe h dans lequel se propage une onde TE_{01} . S'il est rempli d'un diélectrique, on montre que son admittance d'entrée réduite s'écrit :

$$y = g + jb = (B - jA) \coth \gamma'_g h \quad (123.1)$$

sachant que :

- la permittivité fictive du diélectrique ϵ_f^* est donnée par :

$$\sqrt{-\epsilon_f^*} = A + jB \quad (123.2)$$

- la constante de propagation dans ce milieu par :

$$\gamma'_g = \alpha'_g + j \beta'_g \quad (123.3)$$

De la même façon que pour les cellules coaxiales, on peut choisir les fréquences F_{12} , F_{14} , etc, pour lesquelles $b = 0$. Ceci a lieu pour :

$$h = (2n + 1) \lambda'_g / 4 \quad (123.4)$$

avec λ'_g : longueur d'onde dans le diélectrique.

Si λ_g est la longueur d'onde dans le guide, on a :

$$B = \lambda_g / \lambda'_g \quad (123.5)$$

$$\frac{g}{B} = \text{th} \left[\frac{A}{B} (2n + 1) \frac{\pi}{2} \right] \quad (123.6)$$

Connaissant les fréquences F_{12} , F_{14} , etc, et les g correspondants, les valeurs de B et A/B s'obtiennent à partir d'abaques établis au Laboratoire.

Les composantes de la permittivité fictive ϵ_f^* du diélectrique sont données par

les relations :

$$\varepsilon'_f = B^2 [1 - (A/B)^2] \quad (123.7)$$

$$\varepsilon''_f = 2 AB \quad (123.8)$$

et celles de la permittivité réelle par :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_f (1 - d) + d \quad (123.9)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_f (1 - d) \quad (123.10)$$

où

$$d = (\lambda/\lambda_c)^2 \quad (123.11)$$

avec λ : longueur d'onde dans le vide

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

12.4. Les dispositifs de mesure associés aux cellules

Les dispositifs de mesure associés aux cellules sont d'origine commerciale ou ont été réalisés entièrement au Laboratoire. Tous ont été adaptés pour donner l'admittance d'entrée de la cellule de mesure que l'on relie à la permittivité complexe par les relations développées ci-dessus.

Comme ces dispositifs ont été décrits par ailleurs, nous n'en donnons ici que les caractéristiques essentielles (tableau 124.1) et les schémas de principe. Le lecteur pourra trouver une description détaillée de chaque appareil dans la bibliographie citée en référence.

a) cellules coaxiales

Avec les cellules coaxiales, suivant la fréquence envisagée, nous avons utilisé :

- des comparateurs d'admittances
- un résonateur
- des lignes fendues de mesure de T.O.S.

Sur la fig. 124.1, nous montrons un exemple de comparateur d'admittances, désigné "IR 1". Il couvre la bande de fréquence 1 Hz - 200 Hz. C'est un pont de Wheastone généralisé qui donne directement les composantes de l'admittance de la cellule de mesure. Une adaptation d'impédance, par étage suiveur, permet de vérifier l'égalité des tensions V_1 et V_2 à partir de systèmes différentiels.

Bande de fréquence de mesure	Dispositifs de mesure	Principe	Schéma	Gamme de fréquence d'utilisation	Précision (**)		Cellule associée	Références bibliographiques
					Conductance %	Capacité %		
1 Hz à 100 kHz	Pont IR 1 (*)	Comparateur	Fig.124.1	1 Hz-200 Hz	1 à 5	0,5 à 5	1 seule	4-5-7-8
	Pont IR 2 (*)	Comparateur		100 Hz-100 kHz	1 à 5	1 à 3		4-5-7-8
	Pont General Radio 716	Comparateur		70 Hz-200 kHz	1 à 3	0,2 à 2		4-5-7-8
100 kHz à 100 MHz	Pont IR 6 (*)	Comparateur		100 kHz-10 MHz	1 à 5	1 à 3	cellule coaxiale	4-5-7-8
	Résonateur (*)	Résonateur	Fig.124.2	100 kHz-100 MHz	1 à 5	0,5 à 5		4-5-9
100 MHz à 5 GHz	Ligne coaxiale Ferisol ou Rohde et Schwarz	T.O.S.	Fig.124.3	100 MHz-5 GHz	2 à 6	2 à 5	1 seule cellule guide d'ondes	4-5-10
	Banc 1	Réfecto-		8 - 12 GHz	2 à 6	2 à 4		4-5-11
	Banc 2	mètre	Fig.124.4	12 - 18 GHz	-	-		
	Banc 3			18 - 26 GHz	-	-		

Tableau 124.1- Caractéristiques des différents dispositifs de mesure utilisés.

(*) Dispositifs entièrement réalisés au Laboratoire
 (**) La précision est fonction des valeurs des conductances et capacités mesurées.

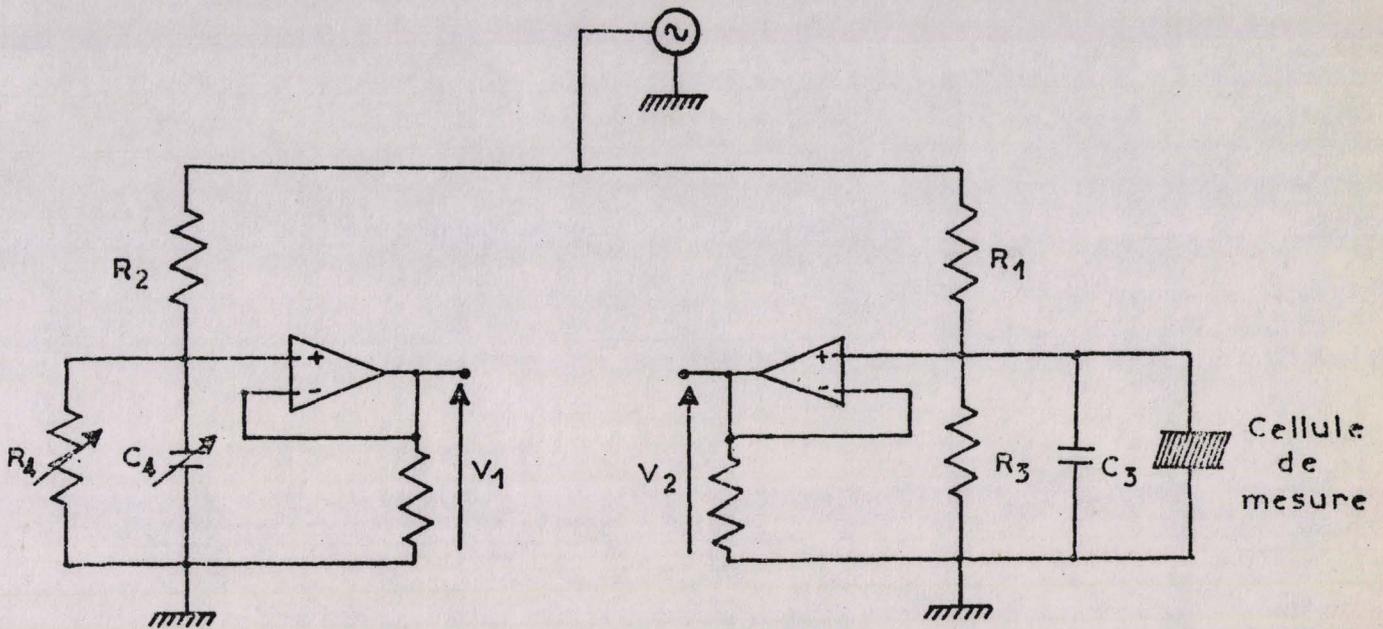


Fig. 124.1- Comparateur d'admittances "IR 1".

De 100 Hz à 10 MHz, des transformateurs différentiels sont utilisés. Les comparaisons sont alors plus précises mais les dispositifs sont plus encombrants.

Sur la fig. 124.2, nous donnons le schéma du résonateur fonctionnant dans la gamme de 100 kHz - 100 MHz. Le circuit résonnant est excité par une capacité C_1 de faible valeur, de l'ordre de 1 pF. La seule variable est la fréquence du générateur qui permet d'établir la résonance. On mesure les tensions V_e et V_s au voltmètre électronique à large bande de fréquence. Les deux informations G_x et B_x

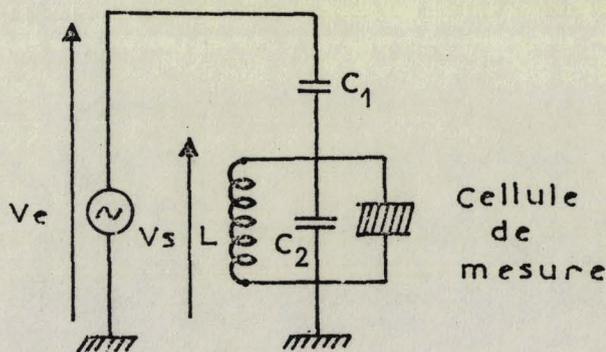


Fig. 124.2- Résonateur.

de la cellule de mesure sont liées aux valeurs des tensions et à la fréquence de résonance à partir d'un étalonnage préalable.

Sur la fig. 124.3, nous indiquons les différents éléments d'une ligne de mesure de T.O.S. Pour les fréquences inférieures à 500 MHz, les composantes g et b de l'admittance d'entrée réduite de la cellule sont obtenues par la méthode classique du taux d'ondes stationnaires. Elle relie g et b au déplacement des minimums et à la variation du T.O.S. (ou à celle de la largeur de courbe), cellule à vide puis remplie du diélectrique. Pour des fréquences comprises entre

elle à vide puis remplie du diélectrique. Pour des fréquences comprises entre

500 MHz et 5 GHz, avec la cellule remplie du diélectrique, on recherche les fréquences telles que $b = 0$, grâce à un étalonnage préalable. Puis à partir de la mesure du T.O.S. (ou de la largeur de courbe) on détermine g .

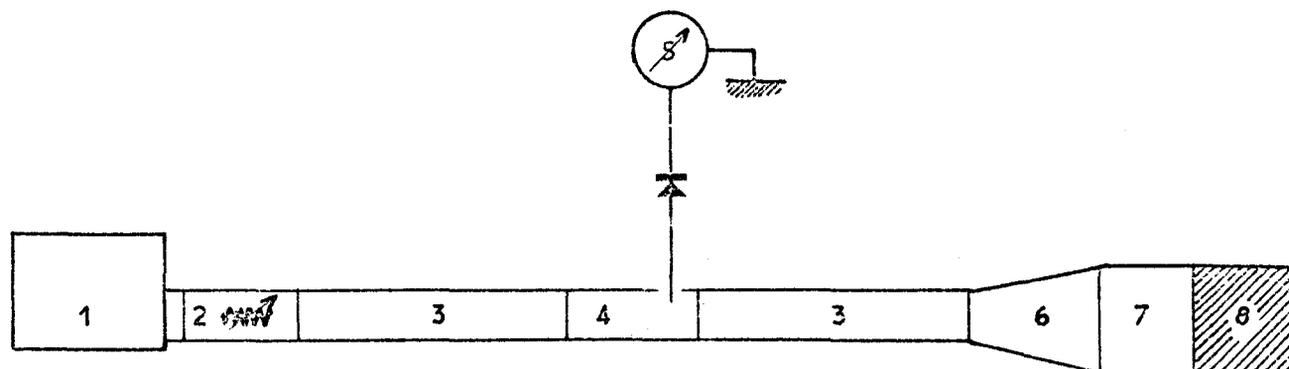


Fig. 124.3- Ligne de mesure de T.O.S.

- | | |
|-------------------------|-------------------------------|
| 1. Générateur | 5. Détecteur |
| 2. Atténuateur variable | 6. Transition électrique |
| 3. Ligne coaxiale | 7. Transition thermique |
| 4. Mesureur de T.O.S. | 8. Cellule de mesure coaxiale |

b) cellules guides d'ondes

Avec ces cellules, nous avons utilisé trois bancs de mesure mis au point au Laboratoire⁽¹¹⁾. Ils couvrent respectivement les gammes de fréquence suivantes :

8 - 12 GHz

12 - 18 GHz

18 - 26 GHz

Les cellules guides d'ondes (standard X), connectées à ces bancs travaillent en surdimensionné dans la gamme 12 - 26 GHz, par l'intermédiaire de transitions convenables.

La figure 124.4 montre les différents éléments d'un banc de mesure. En dynamique pour toute la gamme de fréquence, on peut visualiser le T.O.S. et le coefficient de réflexion sur le plan d'entrée de la cellule, ce qui permet de repérer toute anomalie de propagation. Pour les fréquences particulières pour lesquelles le coefficient de réflexion est minimum, on mesure ce dernier à partir de l'énergie réfléchiée par la cellule et de celle par un court-circuit. On en déduit le T.O.S.

et la valeur de la conductance réduite g .

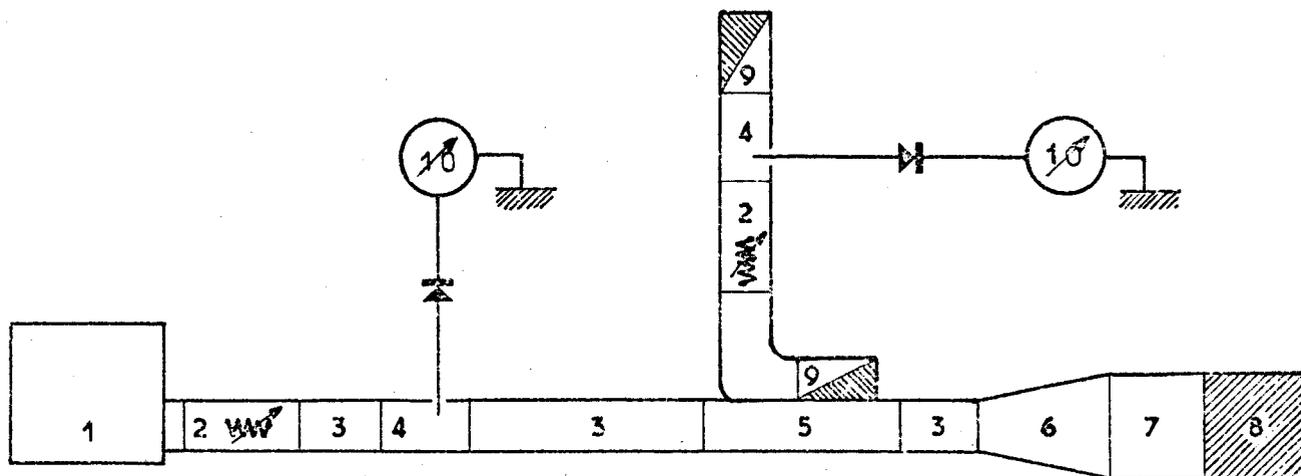


Fig.124.4- Banc de mesure 12-18 GHz

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| 1. Modulateur | 6. Transition électrique |
| 2. Atténuateur variable | 7. Transition thermique |
| 3. Guide d'ondes | 8. Cellule guide d'ondes |
| 4. Mesureur de T.O.S. | 9. Charge adaptée |
| 5. Coupleur | 10. Détecteur |

c) remarque

Alors que les principes de mesure restent toujours valables, les dispositifs qui leur sont associés font constamment l'objet de nouvelles améliorations. Ainsi, depuis peu de temps, nous disposons, dans la bande 10 kHz - 10 MHz, d'un appareil automatique de mesure des composantes parallèles d'une cellule remplie d'un diélectrique⁽¹²⁾. C'est un auto-oscillateur dont les conditions d'oscillation sont modifiées par le dipôle mesuré. Les résultats sont affichés numériquement avec une précision de 1 %. Sa gamme d'utilisation est comprise entre 0 et 400 μ S en conductance et entre 0 et 200 pF en capacité.

12.5. Mise en température des échantillons

L'étude diélectrique se fait à des températures comprises entre - 100 et + 75°C. Deux dispositifs ont été mis au point pour couvrir cette gamme :

- l'un pour les températures supérieures ou égales à 25°C⁽¹³⁾. C'est un système qui compare la température d'affichage à celle indiquée par un capteur (thermistance) en contact avec la cellule. Il agit en conséquence sur la tension et le temps d'alimentation des résistances chauffantes du manchon porte-cellule,
- l'autre pour les températures inférieures ou égales à 0°C⁽⁸⁾. Dans ce cas, le capteur est une résistance au platine (100 Ω à 0°C). Il agit soit sur des ré-

sistances de chauffage (source de calories) soit sur des résistances contrôlant l'évaporation d'un bain d'azote (source de frigories).

12.6. Utilisation d'une calculatrice pour la détermination de la permittivité complexe d'un diélectrique

Dans la bande de fréquence 1 Hz - 5 GHz, les calculs conduisant à la détermination de ϵ' et ϵ'' à partir des résultats donnés par les différents dispositifs de mesure ont été programmés en vue de l'utilisation d'une calculatrice du type Hewlett-Packard⁽⁶⁾.

Ceci doit amener un gain de temps appréciable dans le dépouillement des résultats lorsque le Laboratoire disposera de sa propre machine.

12.7. Analyse thermogravimétrique⁽¹⁴⁾

La thermogravimétrie permet l'étude du phénomène d'adsorption ou de désorption d'un échantillon poreux en suivant sa variation de masse en fonction de la température. Les diagrammes présentés dans ce travail ont été obtenus à l'aide de la thermobalance "Adame1" couplée à un enregistreur "Sefram" avec un programme de chauffe de 150°C par heure.

12.8. Analyse thermique différentielle⁽¹⁴⁾

Dans cette méthode, on compare la température de l'échantillon et celle d'un matériau de référence thermiquement inerte, placé dans la même enceinte dont la température varie selon un programme établi. L'absorption ou le dégagement d'énergie par l'échantillon amène sa température à être momentanément supérieure ou inférieure à celle du matériau de référence. Cette différence, mesurée à l'aide de thermocouples, est enregistrée en fonction de la température de l'enceinte. Elle se traduit sur le diagramme par des pics positifs ou négatifs qui indiquent des transformations endo ou exothermiques. L'appareil dont nous disposons est le "Linseis".

12.9. Analyse enthalpique différentielle⁽¹⁴⁾

En analyse enthalpique différentielle, les températures de l'échantillon et du matériau de référence sont maintenues constamment égales, grâce à un asservissement de la puissance fournie à leur support. Lors d'un dégagement ou d'une absorption d'énergie de l'échantillon, son support exige une puissance plus faible ou plus élevée pour être maintenu à la même température que celle du support de référence. Cette différence de puissance, variant automatiquement et d'une

manière continue, est enregistrée en fonction de la température de l'échantillon.

Ainsi, l'analyse enthalpique différentielle (modèle "Perkin Elmer 1B") permet des mesures quantitatives sur les variations d'enthalpie ou de capacité calorifique, liées aux transformations physiques et chimiques de la matière.

12.10. Diffraction de rayons X⁽¹⁵⁾

Les spectres de diffraction X sont obtenus à partir de diagrammes de poudre Debye-Scherrer sur une chambre de 360 mm de diamètre (appareillage Philips).

12.11. Absorption atomique⁽¹⁶⁾

L'appareil utilisé est le "Perkin Elmer 303". Il permet le dosage des différents éléments d'un composé dissout dans un solvant. Il est nécessaire d'amener la concentration de l'élément dans la gamme de sensibilité maximale de l'appareil. La précision est inférieure à 1 %.

C H A P I T R E 13

SYNTHESE DE NOUVELLES ZEOLITHES EN LABORATOIRE. PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'étude des zéolithes A en fonction de la nature des cations des cavités élémentaires a nécessité la synthèse de nouvelles structures. Dans ce but, nous avons mis au point une technique d'échange des cations à partir de la zéolithe commerciale 4A (ou Na-A)⁽¹⁾⁽²⁾. Parmi les différents échanges possibles⁽³⁾, nous nous sommes limité aux cations Li, K, Ca, Mg, Sr et Ba.

Les zéolithes obtenues sont ensuite traitées thermiquement et éventuellement réhydratées avant de servir d'échantillons pour la spectrométrie hertzienne.

13.1. Technique d'échange des cations

La zéolithe initiale Na-A est placée en contact avec la solution de chlorure du cation désiré. Des prélèvements, effectués à intervalles réguliers, permettent de suivre l'avancement de la réaction par dosages.

Lorsque le taux d'échange fixé est atteint, échange partiel ou échange "limite", la zéolithe est lavée de nombreuses fois à l'eau distillée. On mesure la résistivité des eaux de lavage pour s'assurer de l'élimination des eaux mères et éviter la décationisation de l'échantillon, c'est-à-dire le remplacement des cations par des protons. En infrarouge, Kermarec⁽⁴⁾ a montré l'influence d'un lavage prolongé sur la décationisation des zéolithe Na-X et Na-Y. Il a constaté qu'au cours de ce traitement, 17 % des ions contenus dans l'échantillon Na-Y sont remplacés par des protons alors que ce taux n'atteint que 12 % pour le type Na-X. Pour une zéolithe Na-A, après trois semaines de lavage continu par renouvellement de l'eau goutte à goutte, nous avons atteint 19 % d'échange.

L'état cristallin de la zéolithe est contrôlé par rayons X tandis que sa formule chimique est obtenue par la méthode de dosage décrite ci-dessous.

13.2. Méthode de dosage

L'échantillon prélevé est dissout dans une solution d'acide chlorhydrique ce qui rend possible le dosage de ses éléments par absorption atomique. Il est toutefois nécessaire de ramener la concentration de la solution dans une gamme de mesure de l'appareil. La précision est inférieure à 1 %.

La validité de cette méthode a été vérifiée à partir de quelques zéolites commerciales connues⁽²⁾. Les résultats obtenus avec la poudre de cristaux recourent les données du constructeur à mieux de 5 %. Ceux déterminés avec les granules sont aussi satisfaisants à condition de procéder au dosage peu de temps après l'attaque par l'acide chlorhydrique. Sinon, un précipité se forme et vient perturber les mesures.

13.3. Paramètres modifiant la limite d'échange

En vue d'atteindre des taux d'échange les plus élevés possibles, il était indispensable de maîtriser parfaitement la technique utilisée. C'est pourquoi, nous avons effectué une étude systématique de l'influence de différents paramètres sur la réaction d'échange : temps de contact zéolithe-solution, concentration, renouvellement de la solution et température.

Nous ne donnons ici que les résultats relatifs à l'échange des cations Na de la zéolithe Na-A par des Li⁽²⁾.

a) influence du temps de contact

Le taux d'échange augmente régulièrement avec le temps de contact (fig. 133.1). Au bout de 75 mn environ, la limite est pratiquement atteinte.

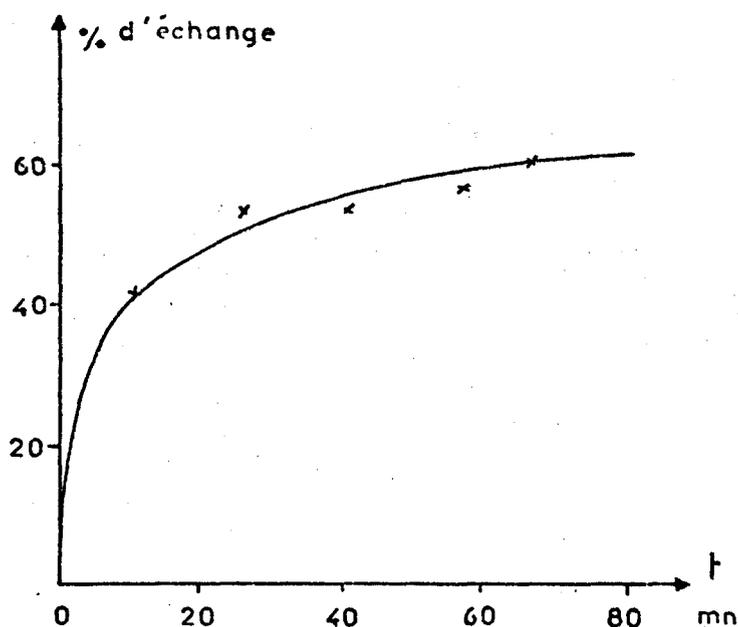


Fig. 133.1- Pourcentage d'échange des Na d'une zéolithe Na-A par des Li en fonction du temps de contact de la solution LiCl (240 g/l).

b) influence de la concentration

Sur la fig. 133.2, nous donnons le taux limite d'échange en fonction de la concentration de la solution mère. Jusqu'à une concentration de 17 g/50 cm³ de LiCl, ce taux croît régulièrement et atteint une valeur de 79 %. Au-delà, une brusque rupture de pente est observée. Le pourcentage d'échange diminue avec l'augmentation de la concentration lorsque la viscosité de la solution devient importante.

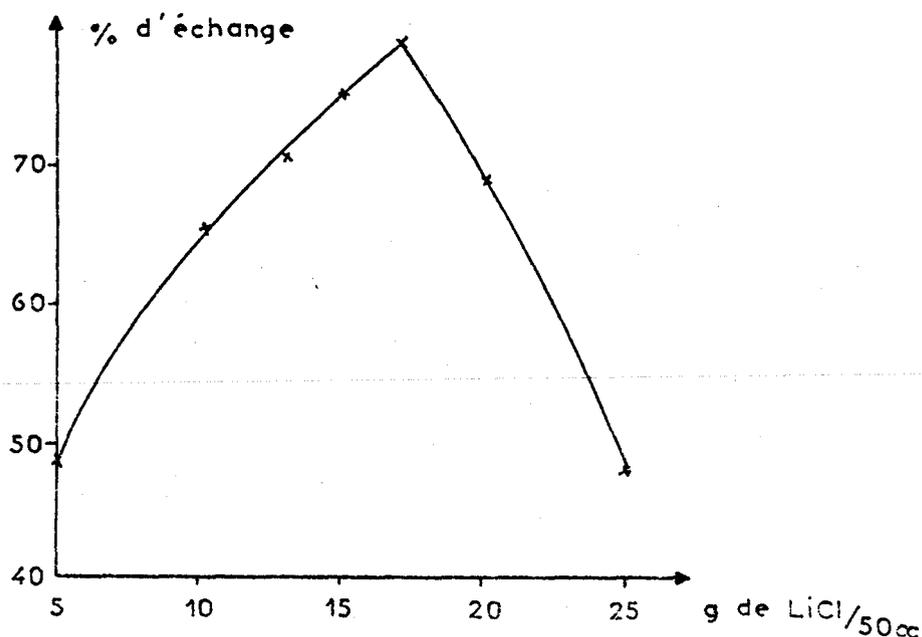


Fig. 133.2- Pourcentage d'échange des Na d'une zéolithe Na-A par des Li en fonction de la concentration de la solution LiCl.

c) influence du renouvellement de la solution

La figure 133.3 montre l'influence du renouvellement de la solution sur la limite du taux d'échange. La solution est remplacée chaque jour. Au bout de 6 jours on atteint un palier.

Il faut noter que cette technique a déjà été utilisée par Bandiera⁽⁵⁾, En renouvelant une vingtaine de fois une solution de nitrate d'ammonium, il a pu échanger 90 % des Na d'une zéolithe Na-Y par des NH₄.

d) influence de la température

Une élévation de température facilite le dégazage des canaux et des cavités, d'où un meilleur contact "solution-surface". Elle agit sur la cinétique de la réaction d'échange sans en modifier l'état final. Un dégazage préalable de la

zéolithe sous vide produit le même effet.

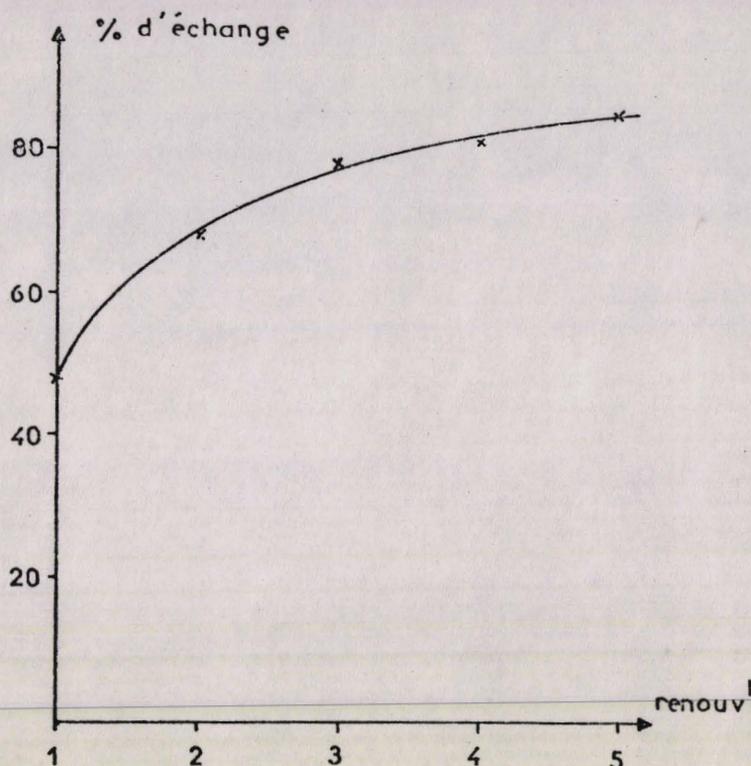


Fig. 133.3- Pourcentage d'échange des Na de la zéolithe Na-A par des Li en fonction du renouvellement de la solution de LiCl.

e) choix des paramètres

A partir de l'ensemble de ces résultats, il est possible de choisir les divers paramètres de la réaction conduisant au taux d'échange "maximum maximorum".

13.4. Récapitulatif des différentes zéolithes A préparées

Les différentes zéolithes A préparées sont récapitulées dans le tableau 134.1. Pour chacune d'elles, nous donnons le taux d'échange limite atteint.

Cation	Na	Li	K	Mg	Ca	Sr	Ba (*)
Taux d'échange en %	-	90	75	47,5	75	88	61

Tableau 134.1- Récapitulatif des différentes zéolithes A préparées avec le taux d'échange limite atteint.

(*) Avec ce cation, il y a destruction de la structure.

13.5. Dessiccation des zéolithes

Les zéolithes, sous forme de poudre cristalline (0,1 à 10 μm) ou sous forme de granules calibrés (0,5 à 1 mm), sont desséchées à la température désirée pendant 8 heures sous courant d'azote sec. Des spectres de diffraction de rayon X permettent de vérifier que la structure n'a pas été modifiée au cours du traitement thermique. Elle l'est en effet notablement au-delà de 750°C sous la pression atmosphérique. Aussi, nous avons choisi 200 et 400°C comme températures de dessiccation standard. Le degré d'hydratation résiduelle est déterminé par thermogravimétrie.

L'installation de dessiccation est prévue pour fonctionner sous un vide de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ mm de mercure, dans une gamme de température comprise entre 75 et 1000°C.

13.6. Techniques d'adsorption sur les zéolithes

Pour assurer une adsorption uniforme de l'adsorbat sur la zéolithe, deux méthodes sont utilisées :

- ou bien faire circuler l'adsorbat sous forme gazeux sur la zéolithe contenue dans un tube,
- ou bien placer la zéolithe dans un récipient en rotation (1 tour en 15 mn) plongé dans une enceinte saturée du gaz à adsorber.

Dans les deux cas, la quantité adsorbée est suivie par gravimétrie.

13.7. Les différents enrobants possibles pour les échantillons

Les propriétés adsorbantes des zéolithes rendent difficile leur étude et leur conservation éventuelle. Pour obtenir des échantillons stables en cours de mesure, il est nécessaire de les isoler du milieu ambiant par un enrobant qui, comme son nom l'indique, ne doit pas pénétrer dans les cavités internes par les canaux. Cet enrobant doit être inerte du point de vue chimique (pas d'interactions avec la surface) et du point de vue électrique (pas de pertes diélectriques). Il doit aussi permettre une mise en place facile et reproductible des échantillons dans les cellules de mesure et conserver ses propriétés dans la gamme de température des mesures diélectriques : - 100 à + 75°C.

Compte tenu de ces impératifs, quatre enrobants ont été sélectionnés parmi tous ceux envisagés⁽⁶⁾⁽⁷⁾ :

- 1'un gazeux : l'azote extra pur et sec (Azote N 48 de l'Air Liquide)
- deux autres liquides : l'huile de paraffine et l'huile au silicone SI 200 (Société Industrielle des Silicones),

- le quatrième solide : la résine au silicone SI 184 (Société Industrielle des Silicones).

Ces enrobants ne sont pas utilisés indifféremment. A partir de leurs caractéristiques, nous indiquons (tableau 137.1) celui à choisir en fonction du type de zéolithe étudié (structure A ou X), de sa présentation (granules ou cristaux) et de ses propriétés électriques (pertes diélectriques, conductivité aux basses fréquences).

En résumé, l'huile de paraffine est utilisée avec les granules de structure A, l'huile au silicone avec ceux de structure X et la résine au silicone lorsque ces échantillons A ou X présentent une importante conductivité aux basses fréquences. La résine au silicone est conseillée chaque fois que la zéolithe se présente sous forme de cristaux. L'azote est moins employé. Il nécessite des cellules de mesure étanches et une boîte à gants à atmosphère contrôlée pour la conservation des échantillons.

Enrobant Propriétés	Azote	Huile de paraffine	Huile au silicone	Résine au silicone
Etat à 25°C	gazeux	liquide	liquide	solide
Tenue en température de - 100 à + 75°C	très bonne	moyenne à cause des variations de viscosité	bonne de - 40 à + 200°C	bonne de - 65 à + 200°C
Intéactions avec l'enrobé au niveau de la surface extérieure des granules ou des cristaux	négligeables	faibles	moyennes	importantes
Intéactions avec l'enrobé au niveau de la surface des cavités	négligeables	inexistantes avec les structures A (pas d'adsorption) importantes avec les structures X (adsorption)	inexistantes (pas d'adsorption)	inexistantes (pas d'adsorption)
Permittivité complexe entre 1 Hz et 10 GHz à 25°C	$\epsilon' = 1$ $\epsilon \approx 0$ sur toute la gamme de fréquence	$\epsilon' = 2,20$ de 1 Hz à 10 GHz $\epsilon'' \leq 0,01$ sur toute la gamme de fréquence	$\epsilon' = 2,73$ à 100 Hz $\epsilon' = 2,65$ à 10 GHz $\epsilon'' \leq 0,01$ jusqu'à 500 MHz $\epsilon'' \approx 0,1$ à 10 GHz	$\epsilon' = 2,80$ à 10 Hz $\epsilon' = 2,75$ à 10 GHz $\epsilon'' \leq 0,02$ jusqu'à 500 MHz $\epsilon'' \approx 0,1$ à 10 GHz
Enrobage des zéolithes (granules ou cristaux)	simple à condition de disposer de cellules étanches	simple avec les granules -émulsions avec les cristaux	-simple avec les granules -émulsions avec les cristaux	bon dans tous les cas
Reproductibilité des échantillons (granules et poudre tassés par gravitation)	-moyenne avec les granules -mauvaise avec les cristaux	-bonne avec les granules -mauvaise avec les cristaux	-bonne avec les granules -mauvaise avec les cristaux	bonne dans tous les cas
Association "zéolithe-enrobant" conseillée	granules de structures A et X	granules de structure A	granules de structure X	-cristaux A et X -granules A et X présentant de la conductivité basses fréquences

Tableau 137.1- Caractéristiques des différents enrobants utilisés.

C H A P I T R E 14

RAPPELS SUR LA BIBLIOGRAPHIE CONCERNANT LES PROPRIETES
DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

Dans ce chapitre, nous faisons le point sur la bibliographie concernant les zéolithes synthétiques. Pour cela, nous passons en revue successivement les principales méthodes utilisées pour l'étude de leurs propriétés^(*), en particulier de celles relatives à l'adsorption d'eau. Dans chaque cas, nous indiquons les travaux les plus caractéristiques et nous donnons les conclusions essentielles auxquelles ils ont abouti. Parfois, nous avons remarqué certaines divergences dans les résultats présentés ou les interprétations proposées.

Ces études ont souvent nécessité la préparation d'échantillons par traitements thermiques ou chimiques, échange de cations, irradiations (U.V et γ) etc. Pour éviter d'alourdir l'exposé, il n'en est pas fait mention ici. Le lecteur, s'il le désire, pourra trouver les renseignements correspondants dans les articles cités en références.

14.1. Méthodes gravimétrique, volumétrique et calorimétrique

Ces méthodes ont permis de déterminer les caractéristiques physiques des zéolithes, de montrer leur gamme de stabilité thermique et de préciser leurs propriétés d'adsorption.

a) masse volumique

La masse volumique du cristal de zéolithe est de :

1,33 g/cm³ pour la structure Na-A⁽¹⁾

1,29 g/cm³ pour Na-X⁽²⁾

1,30 g/cm³ pour Na-Y⁽²⁾⁽³⁾

Signalons que la Société Linde⁽⁴⁾ indique 1,55 g/cm³ pour la zéolithe Na-A. Breck et coll.⁽⁵⁾ ont montré que les masses volumiques sont susceptibles de variations importantes suivant la nature des cations présents dans les cavités.

b) volume poreux

Le tableau 141.1 donne les volumes poreux obtenus par différents auteurs pour les structures A, X et Y.

(*) L'étude des structures par diffraction de rayons X a déjà fait l'objet du chapitre 2 de ce mémoire.

Auteurs		Breck ⁽²⁾	Bonnetain ^{(6) (7)}	Dubin ⁽⁸⁾	Ste Linde ⁽⁴⁾
Structures					
A	Na-A	0,30 cm ³ /g	0,20 cm ³ /g	0,22 cm ³ /g	0,27 cm ³ /g
	Ca-A				
X	Na-X	0,36 cm ³ /g	0,22 cm ³ /g	0,26 cm ³ /g	0,38 cm ³ /g
	Ca-X				
Y		0,35 cm ³ /g			

Tableau 141.1. Volume poreux de quelques zéolithes synthétiques.

c) surface spécifique

La surface spécifique est déterminée soit par la méthode B.E.T. soit à partir de la relation de Langevin. Breck et coll.⁽⁵⁾ l'ont trouvée voisine de 750 m²/g pour la structure A. La Société Linde⁽⁴⁾ donne 650 à 800 m²/g pour la surface interne des zéolithes commerciales A ou X et 3 à 4 m²/g pour leur surface externe.

d) stabilité thermique

Pour les zéolithes A, Breck et coll.⁽⁵⁾ n'ont signalé aucune altération de la structure après chauffage à 700°C pendant 6 heures sous pression atmosphérique. Par contre, en moins de deux heures à 800°C, une recristallisation est observée. Sur des échantillons contenant différents types de cations, Mange et coll.⁽⁹⁾ ont montré l'influence de la nature du cation sur la stabilité thermique en corrélation avec les propriétés d'adsorption.

Pour la structure X, Breck⁽²⁾ a indiqué une destruction du réseau à partir de 700°C.

e) taux d'adsorption maximum

Ce taux est lié aux cavités d'adsorption. Or, dans la structure des zéolithes, on peut concevoir deux types de cavités :

- les grandes cavités ou alvéoles : $\phi = 11,4$ Å pour la structure A,
 $\phi = 24$ Å pour les structures X et Y,
- les petites cavités ou blocs élémentaires : $\phi = 6,6$ Å identiques pour toutes les structures.

A partir d'isothermes d'adsorption d'eau, Dubinin⁽¹⁰⁾ pense que, seules les grandes cavités de la structure A peuvent contenir des molécules d'eau, 24 à la saturation. Par contre, Breck et coll.⁽⁵⁾ ont indiqué 27 molécules dont 3 localisées probablement dans les blocs élémentaires. Vergnaud et coll.⁽¹¹⁾ ont confirmé cette deuxième hypothèse. Pour Barrer⁽¹²⁾, la zéolithe 13 X est saturée avec 32 molécules d'eau par maille.

f) chaleur d'adsorption

Vergnaud et coll.⁽¹¹⁾ ont mesuré la chaleur d'adsorption différentielle de la zéolithe Na-A à l'aide d'un calorimètre classique. Leurs résultats sont rassemblés dans le tableau 141.2.

Pourcentage d'eau adsorbée		0	1	2	3	4	5	12	13	20	21	24	25	26
Chaleur difflle	cal/g de zéolithe	13,5	9,5	7	5	4,5		2,5		1,5		0,9		0,7
	kcal/mole d'eau	24,3	17,1	12,6	9	8,1		4,5		2,7		1,6		1,3

Tableau 141.2- Chaleur d'adsorption de la zéolithe Na-A en fonction de l'hydratation.

Remarquons que la chaleur d'adsorption est très élevée pour les premières molécules d'eau (13,5 cal/g de zéolithe). Elle décroît ensuite au fur et à mesure de l'hydratation de l'échantillon. Pour les dernières molécules, elle n'est plus que de 0,7 cal/g.

La Société Linde⁽⁴⁾ indique une valeur moyenne de l'ordre de 1 cal/g de zéolithe pour la structure A et 1,2 cal/g de zéolithe pour la structure X.

g) existence de sites superficiels

Sur les zéolithes Na-A et Ca-A, S. Tilenschi et M. Tilenschi⁽¹³⁾ ont mis en évidence l'existence de certaines discontinuités dans le relevé d'isothermes d'adsorption basses pressions de N₂ et H₂O. Ces deux auteurs les ont interprétées à l'aide de la théorie de l'adsorption de Langmuir, généralisée à deux types de sites superficiels.

h) mobilité des molécules d'eau à l'intérieur des zéolithes

Mme Simonot-Grange et coll.⁽¹⁴⁾ ont étudié la mobilité des molécules d'eau à l'intérieur des zéolithes de type K-A et Na-A à partir des réseaux d'isothermes

d'adsorption dans des domaines de température et de pression s'étendant de 25 à 160°C et de 1 à 150 torrs. Pour des taux de remplissage inférieurs à 0,80, les courbes obtenues obéissent à l'équation de Volmer⁽¹⁵⁾ entre 0,80 et 0,90 à celle de Fowler⁽¹⁶⁾, et au-delà de 0,90 à celle de Langmuir⁽¹⁷⁾. Les valeurs obtenues pour les entropies laissent penser que les molécules à l'intérieur des cavités sont très localisées pour des taux de remplissage importants. Lorsque ce dernier diminue, les molécules acquièrent des degrés de liberté supplémentaires en particulier de translation. De plus, il semble que les différents domaines d'adsorption soient indépendants de la structure de la zéolithe.

14.2. Infrarouge

Les travaux en proche infrarouge sur les zéolithes synthétiques sont très nombreux. Ils ont confirmé l'existence de groupements hydroxyles à la surface d'échantillons hydratés alors que la maille cristalline de la zéolithe anhydre n'en comporte pas.

Szymanski et coll.⁽¹⁸⁾ ont expliqué ce fait par le processus suivant. Au cours de leur préparation en phase aqueuse, les zéolithes A et X sont partiellement décationisées : des protons remplacent les cations assurant la neutralité électrique de la maille. Ils sont sous la forme H_3O^+ dans les produits hydratés. Le traitement thermique libère le proton qui attaque le réseau pour donner un groupement OH. Un tel mécanisme est repris par Bertsch et Habgood⁽¹⁹⁾.

Dans le cas de zéolithes Y alcalino-terreuses, Rabo⁽²⁰⁾, Ward⁽²¹⁾(22), Ben Taarit et coll.⁽²³⁾(24) ont envisagé la formation de groupements hydroxyles à partir de l'ionisation des molécules d'eau sous l'effet du champ important créé par le cation.

La localisation des hydroxyles et des molécules d'eau à la surface des zéolithes a été précisée mais les hypothèses avancées ne font pas l'unanimité. Une étude critique sur le sujet a été effectuée par Kermarec⁽²⁵⁾. Dans le tableau 142.1, nous en donnons un résumé très succinct.

La bande observée aux environs de 3580 cm^{-1} , commune aux structures A, X et Y, a été attribuée à des hydroxyles fixés sur les sites S_{1A} et S_{2X} communs aux trois types de zéolithes⁽¹⁾(30)(31)(35). La bande située près de 3660 cm^{-1} , observée uniquement avec les structures X et Y est attribuée à des hydroxyles fixés sur des sites S_{1X} pour les uns⁽³⁰⁾(31), sur des sites S_{3X} pour les autres⁽²⁾. Des études complémentaires semblent encore nécessaires pour lever cette indétermination.

Structure	Domaine expérimental de la bande d'absorption	Caractéristiques de la bande	Origine de la bande
A	1600 - 1700 cm^{-1}	-déplacement avec l'hydratation (26) -2 bandes dont les intensités décroissent avec la température de traitement des échantillons (18)	eau moléculaire liée aux cations (18) (26)
	3400 - 3600 cm^{-1}	-déplacement de la bande avec l'hydratation (26) -2 bandes dont les intensités décroissent avec la température de traitement des échantillons (18)	-eau moléculaire liée aux cations (27) à (29) ou à d'autre eau moléculaire (18) (26) -OH pour les échantillons traités à hautes températures (18)
X	1600 - 1700 cm^{-1}	faible intensité pour de faibles concentrations en eau (18)	eau moléculaire (18)
	3400 - 3500 cm^{-1}	bande large (30) (31)	eau moléculaire associée par liaisons "hydrogène" (30) (31)
et	3500 - 3600 cm^{-1}	-déplacement avec l'hydratation (30) (31) -intensité croissante avec la décatation (18)	OH associés à des sites décatationnés S_{2X} (1) (30) (31)
	3640 - 3690 cm^{-1}	-léger déplacement de la bande suivant la nature du cation (31)	-OH voisins des cations (31) ou associés à des sites décatationnés (30) -sites acides de Brönsted (32) OH situés en S_{3X} (2) ou S_{1X} (33)
Y	3695 - 3750 cm^{-1}	-2 bandes fines avec les structures X (30) (31) -1 bande avec les structures Y (34)	-Si OH et Al OH (30) (39) -Si OH (34)

Tableau 142.1- Résumé sur les bandes d'absorption observées en I.R. avec les réolithes. Interprétations proposées.

Rappelons que le spectre infrarouge de l'eau pure admet 3 types de bandes d'absorption⁽³⁶⁾ :

- 3756 cm^{-1} (vapeur) et 3652 cm^{-1} (vapeur)
bandes attribuées à des hydroxyles isolés
- 3428 cm^{-1} (liquide) 3256 cm^{-1} (liquide, glace)
bandes attribuées à des hydroxyles liés
- 1644 cm^{-1} (glace) 1637 cm^{-1} (liquide) 1595 cm^{-1} (vapeur)
bandes attribuées à des molécules liées.

A notre connaissance, les zéolithes n'ont fait l'objet d'aucun travail en infrarouge lointain.

14.3. Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire a permis de préciser quelques propriétés des molécules d'eau adsorbées sur les zéolithes.

Les premières études ont été effectuées par Cohen Addad. Il a montré⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ que la contribution des mouvements de rotation au mécanisme de relaxation est plus importante dans les zéolithes Na-A et Ca-A que dans la Na-X. Avec cette dernière, il intervient surtout un mouvement de translation. La valeur des énergies d'activation mesurées confirme l'hypothèse selon laquelle les interactions entre molécules d'eau diminuent lorsque l'on passe de Na-A à Ca-A puis à Na-X. Par la méthode des "échos de spin" Cohen Addad et coll.⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾ ont trouvé des temps de relaxation variant peu en fonction de la température, ce qui indique une diffusion très faible des molécules de cavité en cavité.

A partir de l'analyse des spectres d'échantillons hydratés à différentes concentrations, Vergnaud et coll.⁽¹¹⁾ ont classé l'eau adsorbée sur la zéolithe Na-A de la façon suivante :

- 2 % à l'intérieur des blocs élémentaires
- 1,4 % liée à la surface des cavités
- 21 % relativement libre.

Des travaux analogues ont été réalisés par Bakaev et Dubinin⁽⁴⁰⁾ avec la zéolithe Na-A et récemment par Mank et coll.⁽⁴¹⁾ avec les structures A et X.

14.4. Résonance paramagnétique électronique

Les zéolithes n'étant pas paramagnétiques, leur étude en résonance paramagnétique électronique, ne peut se faire qu'après création de centres actifs à

leur surface soit par adsorption de molécules appropriées⁽⁴²⁾ soit par irradiation⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾. L'analyse de la nature et du nombre de centres formés apporte des renseignements sur les états de surface.

Stamires et coll.⁽⁴⁴⁾, Dollish et coll.⁽⁴⁵⁾ et Ben Taarit et coll.⁽²³⁾⁽²⁴⁾ ont montré l'influence et le rôle de l'oxygène dans la formation des radicaux positifs sur les zéolithes X et Y.

Gardner et Weinberger⁽⁴⁶⁾ ont mis en évidence l'action des champs de surface des zéolithes A et X sur le moment orbital de NO adsorbé. Ils ont confirmé les résultats obtenus par Lunsford avec le même adsorbé sur MgO et ZnO⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾

Stamires et coll.⁽⁴²⁾ se sont intéressés à une zéolithe Na-Y décationisée. Sur la même structure, Lunsford⁽⁴⁹⁾ a montré que la décationisation de la surface entraînait une augmentation de la levée de dégénérescence des niveaux de NO. De plus, il a indiqué que le nombre de centres actifs était fonction du taux de décationisation et de la température de déshydratation. Il passe par un maximum entre 600 et 700°C. L'hypothèse de l'existence de deux types de sites superficiels⁽⁵⁰⁾ permet d'interpréter ces résultats qui sont en accord avec ceux obtenus en infrarouge par Ward⁽²¹⁾⁽²²⁾ et Hall⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾ sur des échantillons analogues.

14.5. Absorption diélectrique

Cette méthode a surtout été utilisée pour les zéolithes naturelles et toujours dans une gamme de fréquence relativement étroite. A notre connaissance, en dehors du Laboratoire, quelques équipes seulement ont étudié les propriétés diélectriques des zéolithes synthétiques : Freeman et Stamires aux Etats Unis, Glazun et Dubinin en Russie, Barrer et coll. en Angleterre, Morris au Canada.

Freeman et Stamires⁽⁵³⁾ ont mesuré la conductivité apparente d'échantillons anhydres (cristaux comprimés) des zéolithes A, X et Y contenant différents types de cations. Selon eux, la conductivité dépend de la nature des cations, de la configuration des sites dans lesquels ils se trouvent et de la dimension des canaux. Stamires⁽⁵⁴⁾ a montré ensuite l'influence de divers adsorbés sur cette conductivité et l'énergie d'activation correspondante. Il met en évidence des interactions importantes entre les cations et les molécules d'eau ou d'ammoniac adsorbées.

Barrer a fait de nombreuses études sur les zéolithes naturelles⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾. Puis, il a essayé de comparer leurs propriétés électriques "basses fréquences" à celles des zéolithes synthétiques de structure voisine. De cette manière, pour

un échantillon Ag-NO₃-A par exemple, il a pu attribuer⁽⁵⁷⁾ la conductivité à la migration des ions Ag et le domaine de relaxation observé à la rotation des ensembles "Ag⁺ NO₃⁻" considérés comme des dipôles.

Les travaux de Glazun, Dubinin et coll.⁽⁵⁸⁾ à⁽⁶⁶⁾ sur les zéolithes ont été menés parallèlement à ceux effectués dans ce Laboratoire. Sur des structures Na-A hydratées⁽⁵⁸⁾ ⁽⁵⁹⁾, ils ont retrouvé les deux domaines de relaxation que nous avons signalés dans cette bande de fréquence (100 Hz - 10 MHz). En accord avec notre interprétation, ils ont attribué le domaine moyennes fréquences aux cations des cavités. Par contre, pour eux le domaine basses fréquences serait dû à l'eau adsorbée dont la nature serait voisine de celle de la glace. Ils ont essayé de justifier cette interprétation⁽⁶⁰⁾ à partir de mesures sur des échantillons où l'eau a été remplacée par de l'eau lourde. Une étude dynamique de l'adsorption leur a permis de préciser que les propriétés électriques des zéolithes ne devenaient stables que 2 à 3 jours après arrêt de l'hydratation partielle des échantillons. Ceci correspondrait au temps nécessaire pour obtenir une distribution uniforme des molécules au niveau des cavités élémentaires. Ces mêmes auteurs⁽⁶¹⁾ ont montré l'influence sur l'allure des spectres hertziens du remplacement des Na par MgO ou NH₄ dans une zéolithe A. Ils ont abordé aussi l'étude des structures X faiblement hydratés⁽⁶⁶⁾.

Morris, travaillant sur les structures A, a publié des résultats et interprétations⁽⁶⁷⁾ à ⁽⁶⁹⁾ qui corroborent nos études antérieures. En particulier, avec une zéolithe Ca-A hydratée, il retrouve⁽⁶⁷⁾ les deux domaines de relaxation mentionnés ci-dessus. Comme Glazun, il rend l'eau adsorbée responsable du domaine basses fréquences. En accord avec nos conclusions, il attribue le domaine moyennes fréquences aux cations des cavités dont il précise les déplacements. A des températures inférieures à 0°C, il retrouve⁽⁶⁸⁾ les changements de phase que nous avons déjà mentionnés à plusieurs reprises pour différents corps poreux et zéolithes. Sur un même échantillon Na-A, il compare⁽⁶⁹⁾ les spectres obtenus avec plusieurs adsorbés tels que NH₃, SO₂, CO₂ et C₅H₁₂.

Remarque

Tout récemment, Jansen⁽⁷⁰⁾ vient également de proposer une interprétation de la polarisation des structures X à partir du déplacement des cations dans les cavités élémentaires.

14.6. Conclusion

Ce bref récapitulatif bibliographique sur les zéolithes synthétiques est loin d'être exhaustif. Cependant, il nous a permis, au cours de ce travail, de faire ressortir différents recoupements entre les résultats obtenus par spectrométrie hertzienne et d'autres méthodes d'investigation.

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION..... 9
Bibliographie..... I

PREMIERE PARTIE : LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

CHAPITRE 1 - LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

1.1. *Des zéolithes naturelles aux zéolithes synthétiques*..... 13
 1.2. *Les zéolithes synthétiques A et X*..... 13
 1.3. *Originalité des zéolithes synthétiques*..... 14
 1.4. *Les méthodes d'étude des zéolithes synthétiques*..... 15
Bibliographie..... II

CHAPITRE 2 - STRUCTURE DES ZEOLITHES A et X X

2.1. *Les zéolithes A*..... 16
 2.2. *Les zéolithes 3A, 4A et 5A*..... 17
 2.3. *Les zéolithes X*..... 18
 2.4. *Les zéolithes 13X et 10X*..... 19
 2.5. *Récapitulatif des caractéristiques des zéolithes étudiées*..... 20
 2.6. *Effet de l'hydratation sur la structure des zéolithes A et X*..... 20
 2.7. *Remarque sur la structure Y*..... 20
Bibliographie..... III

DEUXIEME PARTIE : ABSORPTION DIELECTRIQUE DES CORPS POREUX - CAS PARTICULIER DES ZEOLITHES

CHAPITRE 3 - SUR L'ETUDE DES STRUCTURES A PARTIR DE LEUR ABSORPTION DIELECTRIQUE

3.1. *Polarisation des matériaux*..... 23
 3.2. *Les différents mécanismes de la polarisation*..... 23
 3.3. *Polarisation statique - Polarisation dynamique*..... 25
 3.4. *Etude de la polarisation dynamique d'un diélectrique*..... 26
 3.5. *Permittivité complexe dans le cas d'un domaine non distribué*..... 27
 3.6. *Permittivité complexe dans le cas d'un domaine distribué*..... 28
 3.7. *Principe de décomposition d'un domaine distribué*..... 30

3.8. Unicité des décompositions.....	33
3.9. Application de la méthode de décomposition.....	33
Bibliographie.....	IV

CHAPITRE 4 - SUR QUELQUES MODELES CLASSIQUES PERMETTANT L'INTERPRETATION DES
MECANISMES OBSERVES AVEC LES CORPS POREUX

4.1. Modèle de Maxwell-Wagner.....	36
4.2. Modèle de Barriol.....	38
4.3. Remarque sur l'existence d'autres modèles.....	39
4.4. Théorie de Cole-Onsager.....	39
4.5. Théorie de Nee et Zwanzig.....	42
4.6. Etude comparée des théories de Cole-Onsager et de Nee-Zwanzig.....	44
4.7. Conclusion.....	44
Bibliographie.....	VI

CHAPITRE 5 - ETUDE D'UN MODELE THEORIQUE APPROPRIE AU CAS DES ZEOLITHES A

5.1. Critères servant à l'élaboration du modèle microscopique.....	45
5.2. Modèle microscopique.....	46
5.3. Première méthode : calcul de la polarisation.....	48
5.4. Deuxième méthode : calcul de la fonction de corrélation.....	54
5.5. Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes d'étude.....	59
5.6. Polarisation au niveau des cristaux.....	59
5.7. Modèle macroscopique : polarisation au niveau de l'échantillon.....	60
5.8. Conclusion.....	61
Bibliographie.....	VII

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET INTERPRETATION

CHAPITRE 6 - GENERALITES SUR LE RELEVÉ DES SPECTRES DES ZEOLITHES ET SUR LES
MECANISMES OBSERVES

6.1. Méthodes d'étude diélectrique des zéolithes.....	63
6.2. Les différents domaines observés sur les spectres.....	64
6.3. Caractéristiques générales des domaines.....	65
6.4. Mécanismes à l'origine des domaines.....	67
Bibliographie.....	VIII

CHAPITRE 7 - CONTRIBUTION DES CONDUCTIVITES SUPERFICIELLES A LA POLARISATION ELECTRIQUE DES ZEOLITHES AUX BASSES FREQUENCES (domaines I et Ibis)

7.1. Caractéristiques des domaines I et Ibis.....	69
7.2. Structure des échantillons et mécanisme de polarisation interfaciale..	71
7.3. Origine des mécanismes I et Ibis.....	72
7.4. Application du modèle de Barriol.....	77
7.5. Discussion des résultats numériques.....	78
7.6. Sur une autre interprétation du domaine Ibis.....	80
7.7. Conclusion.....	81
Bibliographie.....	X

CHAPITRE 8 - CONTRIBUTION DES CATIONS DES CAVITES A LA POLARISATION ELECTRIQUE DES ZEOLITHES AUX MOYENNES FREQUENCES (domaine II)

8.1. Généralités sur les propriétés du domaine II.....	82
8.2. Etude expérimentale.....	85
8.3. Décomposition du domaine II.....	85
8.4. Qualité des décompositions proposées.....	90
8.5. Mécanisme à l'origine de la polarisation.....	92
8.6. Attribution des domaines élémentaires.....	93
8.7. Mécanisme d'échange des cations dans les structures A.....	95
8.8. Localisation des cations dans les cavités élémentaires.....	96
8.9. Sur les potentiels à l'intérieur des cavités des zéolithes.....	98
8.10. Variations des amplitudes des domaines élémentaires en fonction de la température de relevé du spectre.....	100
8.11. Rappels bibliographiques.....	101
8.12. Conclusion.....	102
Bibliographie.....	XI

CHAPITRE 9 - CONTRIBUTION DES HYDROXYLES SUPERFICIELS ET DES MOLECULES D'EAU A LA POLARISATION ELECTRIQUE DES ZEOLITHES AUX HAUTES FREQUENCES (domaines III et IV)

9.1. Généralités sur les spectres hautes fréquences des zéolithes.....	103
9.2. Méthode d'analyse des spectres hautes fréquences des zéolithes.....	105
9.3. Influence des paramètres physico-chimiques sur la polarisation des zéolithes aux hautes fréquences.....	105
9.4. Les mécanismes à l'origine de la polarisation des zéolithes aux hautes fréquences.....	109

9.5. L'eau adsorbée sur les zéolithes hydratées.....	110
9.6. Corrélations possibles dans l'interprétation des domaines II, IIIb et IV des spectres des zéolithes.....	114
9.7. Conclusion.....	115
Bibliographie.....	XII

QUATRIEME PARTIE : ETUDE, A PARTIR DE L'INTERPRETATION DES SPECTRES DIELECTRIQUES DE L'EVOLUTION DES ETATS DE SURFACE DES ZEOLITHES AU COURS DE LA DESSICCATION ET DES MODIFICATIONS DE LEUR STRUCTURE LORS D'UN ECHANGE PARTIEL DES CATIONS DES CAVITES

CHAPITRE 10 - ETUDE DE L'EVOLUTION DES ETATS DE SURFACE DE QUELQUES ZEOLITHES AU COURS DE LEUR DESSICCATION

10.1. Préparation des échantillons.....	118
10.2. Etude expérimentale de la zéolithe Na-A en fonction de la température de dessiccation.....	118
10.3. Interprétation des résultats obtenus avec la zéolithe Na-A.....	120
10.4. Discussion des résultats.....	124
10.5. Remarque : influence de l'hydratation sur la polarisation liée aux hydroxyles superficiels.....	127
10.6. Etude expérimentale de la zéolithe Ca-A en fonction de la température de dessiccation.....	128
10.7. Interprétation des résultats obtenus avec la zéolithe Ca-A.....	131
10.8. Etude comparative du phénomène de "réhydratation" pour quelques zéolithes.....	134
10.9. Conclusion.....	136
Bibliographie.....	XIII

CHAPITRE 11 - ETUDE DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES APRES ECHANGE PARTIEL DE CATIONS.

11.1. Préparation chimique des échantillons Ca-Na-A.....	137
11.2. Etude diélectrique d'un échantillon Ca-Na-A. Interprétation.....	137
11.3. Calcul des pourcentages des cavités de différents types.....	140
11.4. Discussion des résultats.....	141
11.5. Conclusion.....	142
Bibliographie.....	XIV

CONCLUSION..... 143
Bibliographie..... XV

ANNEXES

CHAPITRE 12 - LES METHODES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE DES DIELEC-
TRIQES, LES AUTRES TECHNIQUES D'ETUDE UTILISEES

12.1. *Les cellules de mesure*..... 148
12.2. *Détermination de la permittivité complexe d'un diélectrique placé dans une cellule coaxiale*..... 152
12.3. *Détermination de la permittivité complexe d'un diélectrique placé dans une cellule guide d'ondes*..... 158
12.4. *Les dispositifs de mesure associés aux cellules*..... 159
12.5. *Mise en température des échantillons*..... 163
12.6. *Utilisation d'une calculatrice pour la détermination de la permittivité complexe d'un diélectrique*..... 164
12.7. *Analyse thermogravimétrique*..... 164
12.8. *Analyse thermique différentielle*..... 164
12.9. *Analyse enthalpique différentielle*..... 164
12.10. *Diffraction de rayons X*..... 165
12.11. *Absorption atomique*..... 165
Bibliographie..... XVI

CHAPITRE 13 - SYNTHÈSE DE NOUVELLES ZEOLITHES EN LABORATOIRE. PRÉPARATION
DES ÉCHANTILLONS

13.1. *Technique d'échange des cations*..... 166
13.2. *Méthode de dosage*..... 166
13.3. *Paramètres modifiant la limite d'échange*..... 167
13.4. *Récapitulatif des différentes zéolithes A préparées*..... 169
13.5. *Dessiccation des zéolithes*..... 170
13.6. *Techniques d'adsorption sur les zéolithes*..... 170
13.7. *Les différents enrobants possibles pour les échantillons*..... 170
Bibliographie..... XVII

CHAPITRE 14 - RAPPELS SUR LA BIBLIOGRAPHIE CONCERNANT LES PROPRIÉTÉS DES
ZEOLITHES SYNTHÉTIQUES

14.1. *Méthodes gravimétrique, volumétrique et calorimétrique*..... 173

14.2. Infrarouge..... 176
14.3. Résonance magnétique nucléaire..... 178
14.4. Résonance paramagnétique électronique..... 178
14.5. Absorption diélectrique..... 179
14.6. Conclusion..... 181
 Bibliographie..... XVIII

TABLE DES MATIERES..... 182

NOTATIONS UTILISEES DANS LES PARTIES 1 à 4..... XXI

NOTATIONS UTILISEES DANS LES ANNEXES..... XXV