

50376
1973
N° d'ordre 405
98

50376
1973
98

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
(mention chimie structurale)

par

Michel CHOQUET

*

SUR L'ETUDE ET L'INTERPRETATION DE LA POLARISATION
ELECTRIQUE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES DE
STRUCTURE A, OBTENUES PAR ECHANGES DE CATIONS



Soutenu le 13 Juillet 1973, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.	LEBRUN	Président
	HEUBEL	Examineur
	VANDORPE	Examineur
	CHAPOTON	Examineur

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. BKUCHE 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. JOURNAL 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
Mlle 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

A M A F E M M E

A M O N F I L S

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

Je prie Monsieur le Professeur LEBRUN d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir mis à ma disposition toutes les possibilités de son Laboratoire, pour sa grande expérience dont il a su me faire profiter et pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes travaux.

Je remercie Monsieur le Professeur HEUBEL de la confiance qu'il m'a toujours témoignée et lui sais gré d'avoir accepté de participer à mon jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur VANDORPE de m'avoir intégré à son équipe. Il a su éveiller en moi l'intérêt de la recherche et les conseils qu'il m'a toujours prodigués m'ont permis de mener cette étude à bien.

Que Monsieur CHAPOTON soit assuré de toute ma gratitude. Au cours de ces années de recherche, il n'a cessé de m'encourager et a sacrifié beaucoup de son temps pour m'aider tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire et particulièrement Monsieur RAVALITERA pour l'aide amicale qu'il m'a constamment apportée.

Je remercie également Madame COPIN qui a dactylographié ce manuscrit et le personnel de l'imprimerie qui a assuré le tirage en offset.

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

=====

L'étude des zéolithes synthétiques est depuis quelques années le thème de recherche de nombreux laboratoires. Différentes techniques sont employées⁽¹⁾ notamment la diffraction de Rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire, la Résonance Paramagnétique Electronique, la Spectroscopie Infra-Rouge, etc...

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude générale sur les zéolithes de structure A, effectuée au laboratoire du Professeur LEBRUN à l'aide d'une technique peu utilisée jusqu'à présent pour l'étude de ces matériaux : l'Absorption Diélectrique. Cette méthode consiste à mesurer la polarisation électrique (permittivité complexe ϵ^*) des échantillons en fonction de la fréquence. Grâce aux dispositifs mis au point au laboratoire, cette technique est possible de 1 Hz à 26 GHz.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes limités principalement à la bande 1 Hz - 4 GHz couverte avec une seule cellule de mesure.

De nombreuses études diélectriques antérieures, effectuées au laboratoire sur les zéolithes de structures A et X, ont montré l'existence de quatre domaines d'absorption anormale d'énergie désignés I, Ibis, II et III. L'analyse de leurs caractéristiques indique qu'ils sont dûs, soit à des déplacements de charges dans la structure, soit à des durées de vie de liaisons labiles ou à des orientations dipolaires. Tous ces domaines présentent une distribution importante qui a été interprétée facilement pour les domaines I, Ibis et III.

Notre contribution personnelle a porté principalement sur l'étude

du domaine II, caractéristique des mouvements de cations dans les alvéoles. Elle a nécessité une mise au point initiale de la technique de synthèse de nouveaux échantillons par échange des cations Sodium de la zéolithe de base 4A par d'autres cations. La décomposition en domaines élémentaires, suivant la méthode élaborée au Laboratoire par M. RAVALITERA, montre que la distribution résulte de la superposition d'un nombre fini de domaines liés aux comportements différents de cations dans les sites. Une analyse systématique de cette distribution a été envisagée.

Par la suite, nous avons montré la validité de l'hypothèse proposée sur le mécanisme d'échange et sur les critères d'attribution des domaines élémentaires, ce qui n'avait pu être possible jusqu'à maintenant en raison du nombre insuffisant des échantillons commerciaux disponibles.

Cet exposé est divisé en 4 parties essentielles :

- Au chapitre I, nous rappelons la structure des zéolithes et nous précisons les différents sites existants dans les cavités. Nous décrivons rapidement ensuite la méthode d'étude par absorption diélectrique.

- Le chapitre II est relatif à la mise au point d'une technique de synthèse de nouvelles zéolithes. Nous y décrivons également la préparation des échantillons que nécessite l'étude diélectrique.

- L'ensemble des résultats expérimentaux de l'étude diélectrique sont rassemblés dans le chapitre III. Nous mettons en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur l'allure des spectres hertziens : température de dessiccation, température d'étude, taux d'hydratation et nature du cation. Une interprétation des domaines observés montre le rôle prépondérant des cations.

- Au chapitre IV, après rappel des différentes hypothèses sur le mécanisme de la polarisation aux moyennes fréquences (domaine II), nous décrivons la méthode permettant la décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires. Nous donnons les résultats de la décomposition du domaine II relatif aux nouvelles zéolithes synthétisées et nous interprétons chacun des domaines élémentaires obtenus.

CHAPITRE I

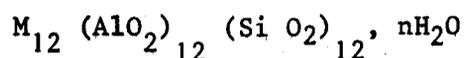
GENERALITES SUR LES ZEOLITHES ET
L'ABSORPTION DIELECTRIQUE

I-1 STRUCTURE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES ETUDIEES

Pour sa structure relativement simple, nous avons retenu, parmi les trois types de zéolithes (A, X, Y) actuellement commercialisées, la zéolithe de type A dont l'étude constitue l'essentiel de nos travaux. Cependant, au cours de ce mémoire, il nous arrivera de mentionner les autres structures et c'est pourquoi une rapide description en sera donnée après celle des zéolithes A.

I-11 La structure A (Rapport $\frac{Si}{Al} = 1$)

La formule chimique générale des zéolithes de type A est la suivante :



M représente un cation apportant une charge électrique positive nécessaire à la neutralité électrique de l'ensemble.

'n' est le nombre de molécules d'eau par unité élémentaire. Il peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 26 à la saturation.

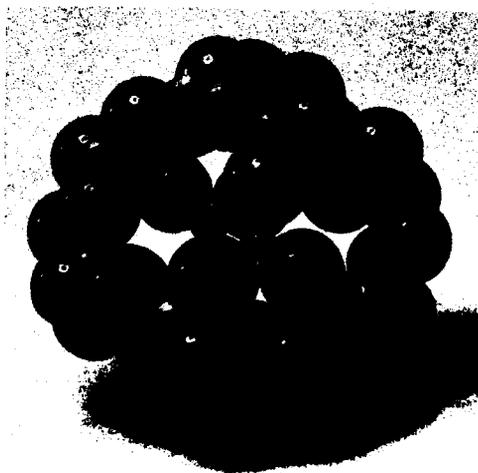
Ce composé est cristallisé et la position des différents atomes a pu être déterminée par spectroscopie de diffraction X notamment (1). Toutes les zéolithes A sont bâties suivant un réseau cubique dont les sommets sont occupés par des blocs élémentaires ayant eux-mêmes une structure tétraédrique (2).

I-111 Tétraédre fondamental

Il s'agit d'un tétraédre SiO_4 ou AlO_4 . Cependant dans le cas de AlO_4 (Al: coordination 4) la neutralité électrique du système impose la présence d'une charge positive⁽³⁾ apportée par un cation (M).

I-112 Bloc élémentaire

C'est l'assemblage des tétraédres SiO_4 ou AlO_4 qui détermine "le bloc élémentaire".



Il présente approximativement la forme d'une sphère de diamètre $6,6\text{\AA}$.

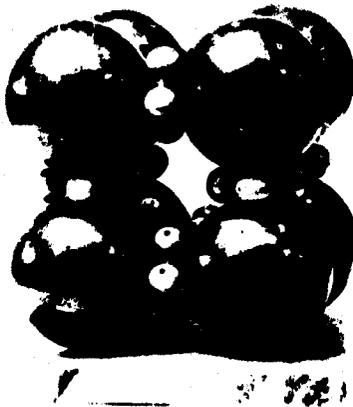
On peut distinguer à sa surface :

- 6 anneaux octaédriques constitués de 4 atomes d'oxygène
2 atomes d'aluminium
2 atomes de silicium

- 8 anneaux à 6 atomes d'oxygène qui permettent au bloc élémentaire de communiquer avec les cavités voisines par 8 ouvertures. Pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble, 12 charges positives sont nécessaires. Elles sont assurées par la présence de cations. Leurs positions seront précisées dans le paragraphe I-114.

I-113 Maille élémentaire

Elle se présente sous la forme d'un cube (voir ci-dessous) dont chacun des 8 sommets est occupé par un bloc élémentaire. Les blocs sont reliés entre eux par des anneaux à 4 atomes d'oxygène. L'ensemble délimite une cage, appelée "cavité" ou "alvéole" de 11,4 Å de diamètre. Elle communique avec ses voisines par 6 ouvertures appelées "canaux" composés d'anneaux à 8 atomes d'oxygène.



Le diamètre des canaux est variable suivant la nature du cation existant dans la composition de la zéolithe.

I-114 Position des cations pour les zéolithes 4A, 5A et 3A

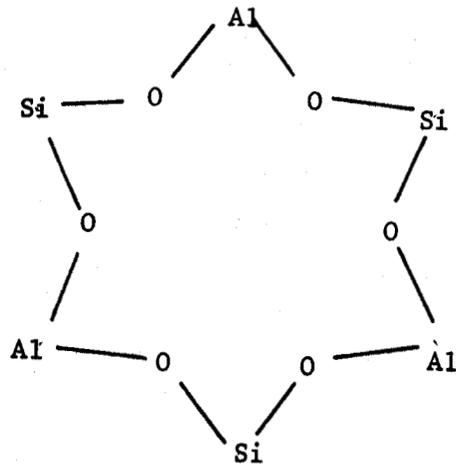
A) Zéolithe 4A

Elle est caractérisée par un canal de diamètre 4,1 Å d'où l'origine de sa dénomination.

Les 12 cations indispensables à la neutralité électrique du bloc élémentaire sont des cations sodium. Leur position a pu être déterminée par Reed et Breck à l'aide des spectres de diffraction X. (1). Howell (4) a apporté des précisions sur leur degré de liberté en établissant la carte des champs à l'intérieur d'une cavité à l'aide d'un calcul théorique. Il détermine deux types de sites :

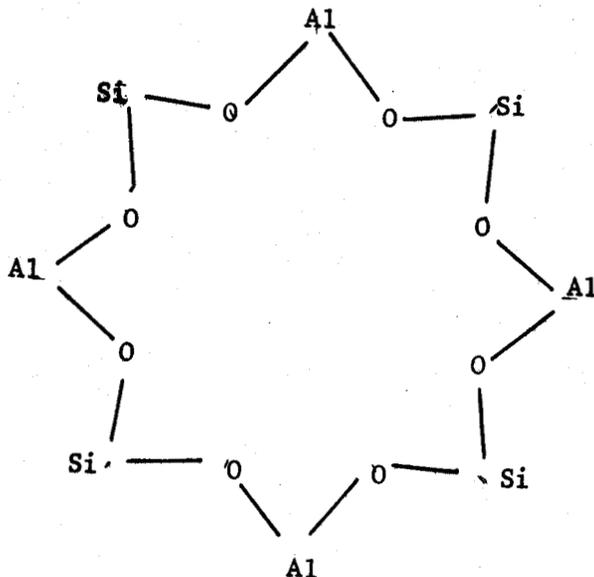
- Sites S₁A

Ils sont représentés par les 8 anneaux à 6 atomes d'oxygène du bloc élémentaire décrit précédemment. Au voisinage de leur centre (mais dans un autre plan) nous trouvons un cation sodium qui est alors appelé cation Na₁. Toutefois, à l'intérieur du site, le cation peut occuper 3 positions différentes. (cf §IV-II)



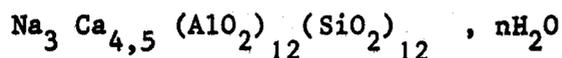
- Sites S₂A

Les 4 cations restants (Na₂) se situent près des canaux (sites S₂A) et peuvent occuper 4 positions différentes dans le site (cf §IV-II)



B) Zéolithe 5A

Elle est obtenue en remplaçant 75% des cations monovalents sodium existants dans la cavité 4A par des cations bivalents calcium. Sa formule chimique ⁽⁵⁾ prend alors la forme suivante :



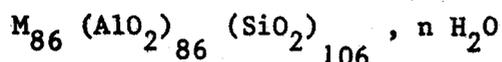
Les résultats de Reed et Breck ⁽¹⁾ ainsi que ceux de Self et Shoemaker ⁽⁶⁾ montrent qu'il n'existe plus aucun cation dans les sites S₂A. Les cations sodium et calcium n'occupent par conséquent que les sites S₁A. Le diamètre des canaux est voisin de 5 Å d'où l'origine de la dénomination de cette zéolithe.

C) Zéolithe 3 A

On échange 75% des cations sodium par des cations potassium ⁽⁵⁾, le rayon ionique plus important de ces derniers entraîne une légère diminution du diamètre des canaux. Celui-ci devient proche de 3 Å. La répartition des cations n'est pas connue. Cependant notre étude a permis de la préciser. (voir § IV)

1-12 La structure X (Rapport $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 1,25$)

La formule chimique générale est :



avec M qui représente toujours le cation monovalent nécessaire à la neutralité électrique et n un paramètre lié à l'hydratation.

Deux zéolithes de type X (13X et 10X) sont synthétisées. Dans la première, les cations M sont exclusivement des cations sodium tandis que dans la seconde, 75% des cations sodium ont été remplacés par des cations calcium. ⁽⁵⁾

La maille élémentaire des composés de structure X est constituée de blocs identiques à ceux décrits dans la structure A (cf § I-112) mais disposés suivant la structure "type diamant" où ils occupent les positions des carbones. Des anneaux à 6 oxygène les relient entre eux. (7) Cet édifice délimite une cavité de 24 Å de diamètre communiquant avec ses voisines par 4 canaux, eux-mêmes formés par des anneaux à 12 atomes d'oxygène. Le diamètre de ces canaux dépend lui aussi de la nature des cations présents. Ils sont respectivement de 10 Å et 8 Å pour les deux variétés 13X et 10X.

I-13 La structure Y (Rapport $\frac{Si}{Al} = 2,5$)

Elle est identique à la structure X. Seul le rapport $\frac{Si}{Al}$ est différent, ce qui modifie le nombre des cations par maille.

I-2 ABSORPTION DIELECTRIQUE

L'absorption diélectrique rend compte des interactions entre une onde électromagnétique et le milieu étudié. Dans le cas des zéolithes, elle permet d'apporter des informations sur les conductivités, les états de surface et les interactions "adsorbé-adsorbant".

I-21 Généralités

I-211 La polarisation des matériaux

Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} , la plupart des corps sont polarisables. On caractérise cette polarisation par un vecteur \vec{P} qui représente le moment électrique moyen par unité de volume. En continu, le vecteur polarisation \vec{P} est lié à \vec{E} par la relation :

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

avec :

ϵ'_s = permittivité statique relative au matériau

ϵ_0 = permittivité du vide

La polarisation résulte de différents mécanismes microscopiques. (8)

a) Polarisation interfaciale.

Cette polarisation existe dans les diélectriques présentant en particulier des régions de conductivités σ très différentes. Dès l'application du champ électrique, les charges libres migrent vers les surfaces de séparation où elles s'accumulent en créant ainsi des petits condensateurs. Il s'agit de l'effet Maxwell-Wagner. (9)(10)

b) Polarisation par orientation de complexes dipolaires.

Elle se rencontre dans le cas de défauts au sein des cristaux : (11) vacances d'ions positifs ou négatifs, impuretés qui forment ainsi des petits dipôles tendant à s'orienter dans le sens du champ.

c) Polarisation par durée de vie de liaisons.

Elle est observée dans le cas de molécules polaires susceptibles de présenter des liaisons labiles entre elles ou avec le support. (12) Une molécule, libre un instant donné, s'oriente sous l'action du champ électrique \vec{E} et se fixe à nouveau avec une direction privilégiée. Il en résulte une polarisation du milieu.

d) Polarisation par orientation de molécules polaires.

Les molécules ont un moment électrique permanent et s'orientent dans la direction du champ.

e) Polarisation induite

Elle est liée à la déformation du nuage électronique des molécules non polaires. Elle est faible et s'observe aux très hautes fréquences.

I-212 Polarisation statique et dynamique

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

A) Polarisation statique

A un instant t , appliquons un champ continu à un matériau diélectrique. Il se polarise et à l'instant $t + dt$ la polarisation est la somme de toutes les polarisations énumérées précédemment.

B) Polarisation dynamique

On supprime maintenant le champ. Si $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_i, \tau_p$ représentent les temps de relaxation de chacun des mécanismes et si :

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

le retour à l'état initial se fait généralement avec une loi en $\sum_{i=1}^p e^{-t/\tau_i}$ et finalement, puisque τ_1 est le temps de relaxation le plus long, en e^{-t/τ_1} .

Maintenant, appliquons au même diélectrique un champ alternatif de fréquence F variable. Aux très basses fréquences ($F \ll \frac{1}{2\pi\tau_1} = F_{c_1}$ qui représente la fréquence critique du mécanisme m_1), la polarisation s'effectue encore pour tous les mécanismes et le vecteur \vec{P} reste en phase avec le champ \vec{E} . Cependant si F croît (F légèrement supérieur à F_{c_1}), m_1 ne suit plus le champ.

\vec{P} et \vec{E} sont alors déphasés et il y a absorption d'énergie.

La polarisation s'écrit alors sous la forme complexe :

$$P^x = P' - jP'' \tag{2}$$

avec P' = partie réelle du vecteur polarisation

P'' = partie imaginaire du même vecteur

Pour conserver une relation du même type, on donne à la permittivité l'expression complexe suivante:

$$\epsilon^x = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3)$$

où ϵ' et ϵ'' représentent les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe.

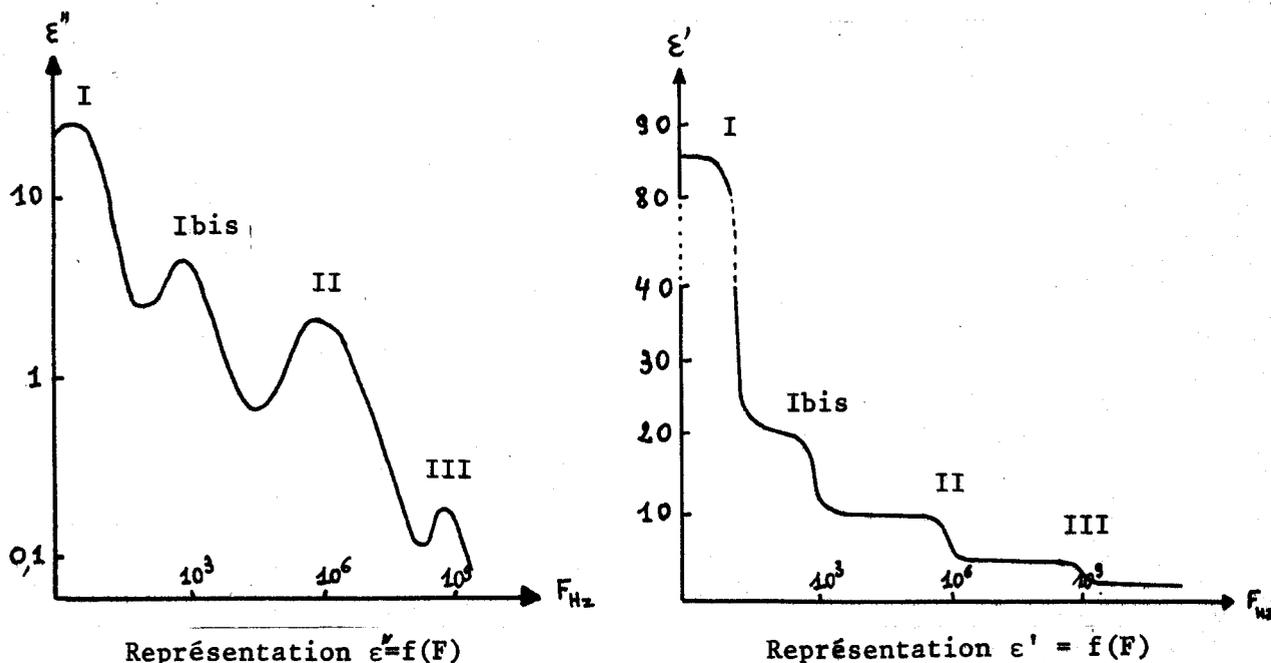
Lorsque $F \gg F_{c1}$, le mécanisme (m_1) n'intervient plus si ce n'est par absorption d'énergie.

Ainsi, au fur et à mesure de l'accroissement de la fréquence du champ, le nombre de processus de polarisation diminue d'où l'intérêt de l'étude des diélectriques à large bande de fréquence 1Hz - 4GHz telle que nous l'effectuons au laboratoire.

I-213 Polarisation des corps poreux

Deux représentations sont utilisées pour montrer les variations de ϵ' et de ϵ'' . Nous relevons en effet ϵ' ou ϵ'' en fonction de la fréquence mais pour tenir compte des variations importantes de ϵ'' et de F , nous utilisons une échelle logarithmique.

Expérimentalement, nous observons 4 domaines tels que ceux représentés figures suivantes :



Pour des fréquences inférieures à 100MHz (domaines I, I bis et II), la polarisation résulte d'un déplacement de charges tandis que, pour les fréquences supérieures à 100MHz (domaine III), elle est liée aux durées de vie de liaisons et à l'orientation de molécules polaires.

Chaque domaine est distribué car il doit son origine à des mécanismes présentant une distribution des temps de relaxation τ .

Nous donnons pour mémoire l'allure d'un domaine dans le cas d'une distribution et celui d'une non distribution (dipôles possédant le même temps de relaxation τ).

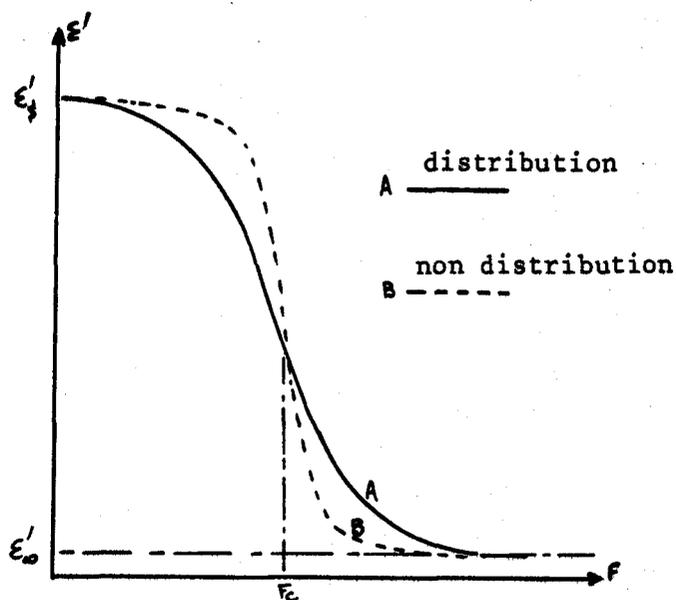
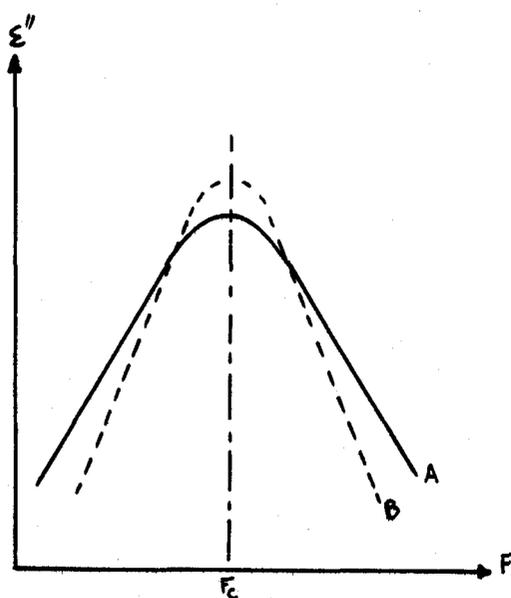


Fig. (1.01) Représentation $\epsilon'' = f(F)$ Fig. (1.02) Représentation $\epsilon' = f(F)$

Fig.(1.01): les pentes sont égales à ± 1 pour un domaine non distribué (courbe B) mais $< \pm 1$ et $> \pm 1$ pour un domaine distribué (courbe A)

Fig.(1.02) : Au point d'inflexion, la tangente vaut $\frac{-(\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)}{2}$ pour la courbe B et inférieure à cette valeur pour la courbe A.

Remarque :

Pour chaque mécanisme non distribué, les variations de ϵ^x en fonction de la fréquence sont décrites par des équations de type Debye.

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

(4)

$$\epsilon'' = \delta \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

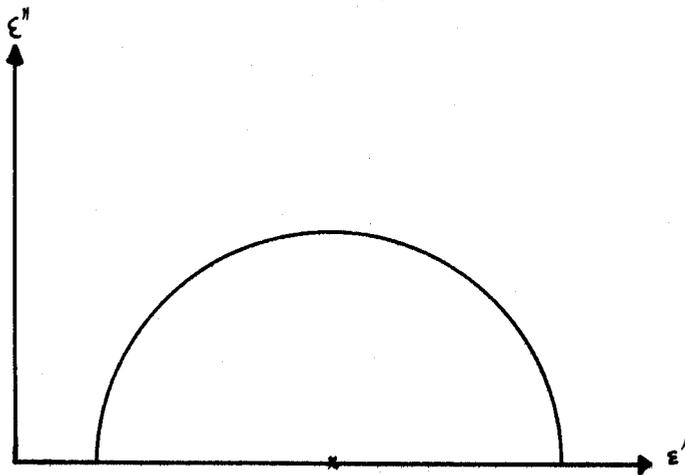
avec $\omega = 2\pi F$

$$\delta = \epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}$$

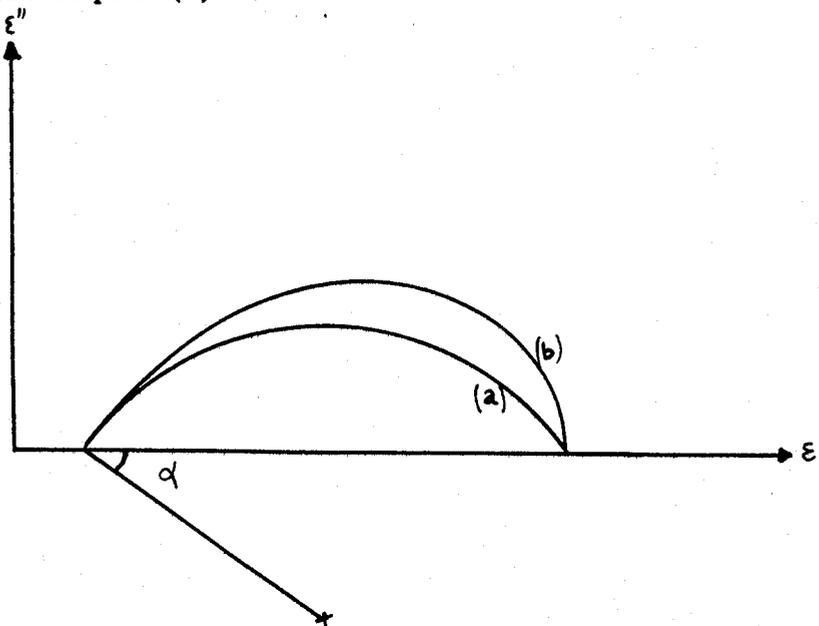
Il est alors facile d'éliminer $\omega\tau$ entre ces deux expressions. On obtient

alors $(\epsilon' - \frac{\epsilon'_s + \epsilon'_{\infty}}{2})^2 + \epsilon''^2 = (\frac{\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}}{2})^2$ qui est dans la représentation

$\epsilon'' = f(\epsilon')$ (diagramme de Cole et Cole), l'équation d'un demi cercle centré sur l'axe des ϵ' : (13)



Pour un domaine distribué, on obtient des arcs de cercle (a) ou des courbes asymétriques (b):



Dans les deux cas, on a dû faire intervenir dans l'expression de la permittivité complexe ϵ^x un facteur α empirique caractérisant la distribution :

Exemple : pour la courbe (a) (13)

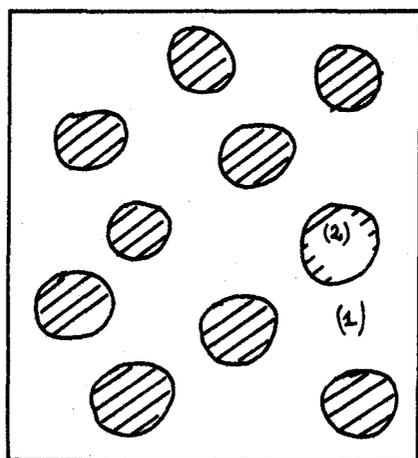
$$\epsilon^x = \epsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

I-22 Modèles théoriques servant à l'interprétation des mécanismes

Trois modèles sont utilisés pour interpréter les mécanismes rencontrés dans la bande de fréquence de 1Hz - 4GHz.

I-221 Modèle de Maxwell-Wagner (9) (10)

Soit un diélectrique hétérogène : granules sphériques (2) de conductivité volumique σ_2 noyées dans un milieu (1) non conducteur de permittivité réelle ϵ'_1 .



La permittivité complexe du milieu (2) s'écrit alors :

$$\epsilon^x_2 = \epsilon'_2 - j \frac{\sigma_2}{\omega \epsilon_0} \quad (5)$$

où ϵ'_2 est la permittivité réelle.

Lorsqu'on soumet ce diélectrique à un champ électrique variable, il apparaît un mécanisme de relaxation de fréquence critique proportionnelle à la conductivité σ_2 :

$$F_c = \frac{\sigma_2}{2\pi \epsilon_0 \left(\epsilon'_2 + \frac{\epsilon'_1 (2+Q)}{1-Q} \right)} \quad (6)$$

avec Q = rapport du volume des inclusions au volume total du diélectrique.

La valeur $\delta (= \epsilon'_s - \epsilon'_\infty)$ du domaine correspondant est fonction du rapport Q.

$$\delta = \frac{9 Q \epsilon'_1{}^2}{(1 - Q) [(2 + Q) \epsilon'_1 + (1 - Q) \epsilon'_2]} \quad (7)$$

I-222 Modèle de Barriol (14)

Ce modèle est analogue à celui de Wagner. Les granules présentent ici une conductivité superficielle (χ) et non plus volumique (σ). La fréquence critique du domaine est alors proportionnelle au rapport $\frac{2\chi}{a}$ (où "a" représente le rayon d'un granule) et la valeur δ reste liée à ϵ'_1 , ϵ'_2 et Q.

I-223 Modèle de Cole Onsager (15)

Cette théorie permet de relier la permittivité complexe ϵ^x d'un diélectrique formé de N dipôles, de moment permanent μ (t), plongé dans un milieu de permittivité ϵ'_1 à la fonction de corrélation dipolaire $\gamma(t)$ correspondante :

$$\frac{\epsilon^x - \epsilon'_\infty}{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty} = \left(1 + \frac{3\epsilon'_s}{2\epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \left(\frac{1}{L\left(-\frac{d\gamma}{dt}\right)} - 1 \right) \right)^{-1} \quad (8)$$

où la transformée de Laplace $L\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)$ est égale à $\int_0^\infty e^{-j\omega t} \left(\frac{d\gamma}{dt}\right) dt$.

Dans le cas où la fonction de corrélation dipolaire peut se mettre sous la forme d'une somme de termes exponentiels (diélectrique présentant p mécanismes de temps de relaxation τ_i) la relation précédente s'écrit :

$$\frac{\epsilon^x - \epsilon'_\infty}{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty} = \left(1 + \frac{3\epsilon'_s}{2\epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \left(\frac{1}{\sum_{i=1}^p \frac{b_i}{1 + j\omega \tau_i}} - 1 \right) \right)^{-1} \quad (9)$$

avec $\sum_{i=1}^p b_i = 1$ où b_i représente un facteur de proportionnalité.

En supposant $\frac{3\epsilon'_s}{2\epsilon'_s + \epsilon'_\infty} \approx 1$, la relation (9) devient :

$$\epsilon^x = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \sum_{i=1}^p \frac{b_i}{1 + j\omega \tau_i} \quad (10)$$

I-224 Conclusion

Le modèle de Maxwell-Wagner qui considérait une conductivité volumique n'a pu être retenu car il n'arrive pas à rendre compte des résultats expérimentaux. Seule une conductivité superficielle le permet et nous n'avons conservé que le modèle de Barriol pour interpréter les domaines basses fréquences.

Le modèle de Cole-Onsager a été utilisé pour expliquer les domaines moyennes et hautes fréquences.

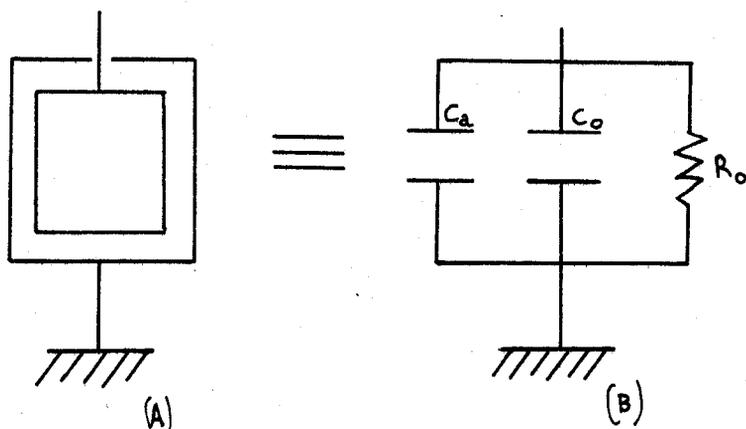
I-23 Mesures

La mesure de la permittivité complexe des matériaux est possible au laboratoire de 0,01Hz à 26GHz (16)(17). Toutefois, dans ce travail, l'étude diélectrique dans la bande 1Hz - 4GHz est suffisante. Une seule cellule est utilisée assurant ainsi un tracé facile du spectre. Elle est du type coaxial et contient le produit à mesurer (cf fig. en annexe). En raison de la mauvaise reproductibilité du tassement de la poudre, nous avons choisi d'étudier toutes les zéolithes sous leur présentation en granules.

La longueur de la cellule (3, 5 ou même 8 cm) est fixée par l'ordre de grandeur des pertes à mesurer. Une transition thermique en acier inoxydable l'isole du dispositif de mesure. En effet, notre étude a été effectuée dans une gamme de température assez large : - 75°C à + 75°C s'échelonnant de 25°C en 25°C. Un débit contrôlé d'azote froid est nécessaire pour maintenir les températures négatives constantes tandis qu'un dispositif à résistances chauffantes permet d'obtenir les températures supérieures allant de + 25°C à + 75°C.

I-231 Principe

Soit une cellule coaxiale vide (A). Son schéma équivalent (B) est représenté ci-dessous :

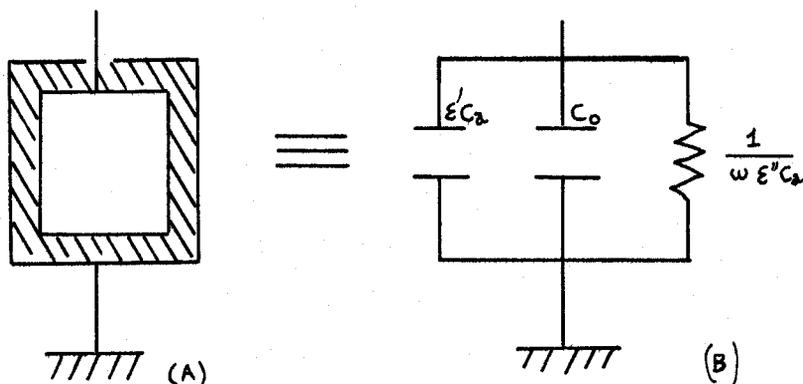


avec C_a = Capacité active

C_o = Capacité résiduelle

L'admittance de cette cellule vide s'écrit $Y = G_o + j\omega (C_a + C_o)$.

Si l'on remplit maintenant la cellule de mesure par un diélectrique présentant des pertes, on obtient :



et $y = \omega \epsilon'' C_a + j \omega (\epsilon' C_a + C_o)$

Ces relations sont valables pour une cellule coaxiale idéale utilisée aux basses fréquences.

Dans le cas contraire, il faut tenir compte de deux facteurs :

- Influence de l'effet d'extrémité

La largeur électrique de la cellule est supérieure à sa longueur géométrique h' en raison de la déformation des lignes de champ électrique à l'extrémité du conducteur central.

- Influence de la fréquence

L'admittance y se met sous la forme :

$$y = g + jb = (B - jA) \operatorname{th} (AB h' + jB\beta h') \quad (11)$$

avec $B - jA = \sqrt{\epsilon^x}$

$$\beta = \frac{2\pi F}{c} \quad (c = \text{vitesse de la lumière})$$

On montre qu'il est possible de déterminer les composantes ϵ' et ϵ'' de la permittivité complexe dans les trois gammes de fréquence suivantes :

A) Cas des basses fréquences (inférieures à 100MHz)

La relation (11) devient :

$$y = g + jb = 2 AB\beta h' + j (B^2 - A^2) \beta h' \quad (12)$$

avec $g = \frac{G_x}{Y_c}$ et $b = \frac{B_x}{Y_c}$ où G_x et B_x sont les conductance et susceptance d'entrée de la cellule et Y_c son admittance caractéristique.

On peut en déduire :

$$\epsilon'' = \frac{G_x}{\omega C a} \quad \text{et} \quad \epsilon' = \frac{B_x}{\omega C a}$$

B) Cas des moyennes fréquences (entre 100 et 500MHz)

L'admittance d'entrée s'écrit alors :

$$y = g + jb \approx 2 AB\beta h' (1 + \eta) - jBtg (B\beta h') \quad (13)$$

A l'aide d'abaques, l'un donne B et l'autre $(1 + \eta)$, on tire

$$\epsilon' \approx B^2$$

$$\epsilon'' = 2 AB \approx \frac{g}{\beta h' (1 + \eta)}$$

C) Cas des hautes fréquences (supérieures à 500MHz)

Y est alors égal à $(B - jA) \text{ th } (A\beta h' + jB\beta h')$ (14) \equiv (11)

En opérant à des fréquences particulières à l'aide d'étalonnages préalables, les composantes ϵ' et ϵ'' peuvent être connues.

1-232 Appareils de mesure

Quatre appareils sont utilisés au Laboratoire pour couvrir la gamme de mesure 1Hz - 4GHz. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Désignation	Principe	gamme d'utilisation	Précision en %	
			conductance	capacité
Pont IR 1	Comparateur d'admittances	1Hz-200 Hz	1 à 5	0,5 à 5
Pont Général Radio 716	Comparateur d'admittances	70Hz-200kHz	1 à 3	0,2 à 2
Résonateur	Résonance	100kHz-100MHz	1 à 5	0,5 à 5
Ligne coaxiale Férisol ou Rhode et Schwarz	Mesure de T.O.S	100MHz-4GHz	2 à 6	2 à 4

Remarque : Des recoupements dans les mesures sont possibles entre les appareils puisque les gammes de fréquence se recouvrent.

CHAPITRE II

SYNTHESE DES ZEOLITHES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS UTILISES POUR L'ETUDE DIELECTRIQUE

Les propriétés physiques des zéolithes naturelles, en particulier celles d'adsorption, ont suscité depuis longtemps l'intérêt des chercheurs (notamment Barrer)⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ et des industriels (principalement la Société Linde du Groupe Union Carbide).

Cependant, devant la difficulté d'obtenir des zéolithes en quantité suffisante (malgré l'existence d'une quarantaine de variétés naturelles) on a dû effectuer des synthèses artificielles. Elles ont été réalisées pour la première fois vers 1950.

Sur les trois variétés de structure A (3A, 4A et 5A), les travaux du Laboratoire⁽²⁶⁾ ont montré l'influence des cations Na et Ca sur la réponse hertzienne. Pour étudier les propriétés d'autres cations dans cette structure, nous avons synthétisé de nouvelles zéolithes suivant un procédé dérivé de la technique industrielle.

II-1 SYNTHESE DES ZEOLITHES

II-11 Méthode industrielle

Elle se fait en plusieurs étapes successives.⁽⁵⁾ Tout d'abord on mélange à pH contrôlé et jusqu'à homogénéité silicate de sodium, aluminate de sodium et soude, les proportions étant fonction du produit désiré.

On aboutit ainsi à la formation d'un gel qui est alors dirigé vers un bac de cristallisation maintenu à 100°C sous pression atmosphérique. La cristallisation dure 45 minutes pour la zéolithe 4A et 6 heures pour le type 13X. Elle est suivie par diffraction de rayons X. Les cristaux obtenus (0,1 à 10 μ) sont alors lavés, filtrés. Ils sont ensuite agglomérés au moyen d'un matériau poreux et inerte qui représente 20% du poids total. Ils passent ensuite à l'extrusion d'où la présentation en granules bien connue.

Le processus décrit donne des zéolithes ne contenant que des ions sodium (4A). Un procédé industriel couvert par des brevets permet d'obtenir les zéolithes 3A ou 5A à partir de la zéolithe 4A, en échangeant les cations sodium par des cations potassium ou calcium au niveau des cristaux avant leur agglomération en granules.

II-12 Préparation au Laboratoire de nouvelles variétés de zéolithes

Au laboratoire, toutes les préparations de nouvelles zéolithes se sont effectuées à partir de la zéolithe 4A en granules. En effet, la présentation en granules est préférable à celle en poudre car elle permet une bonne reproductibilité du tassement de l'échantillon, paramètre important pour les mesures diélectriques. C'est pourquoi le procédé de préparation de nouvelles zéolithes à partir de l'échantillon en poudre n'a pas été retenu malgré les facilités de réalisation.

Nous avons échangé les cations sodium de la zéolithe 4A en granules par d'autres cations notamment : Li^+ , Ag^+ , H^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} .

II-121 Dispositif expérimental

Le principe d'échange consiste à mettre en contact la zéolithe avec une solution de chlorure du cation à échanger. Le premier procédé utilisé (20) nécessitait de fréquents renouvellements de solution. L'emploi du dispositif représenté (fig2.01) a permis d'automatiser la préparation des zéolithes.

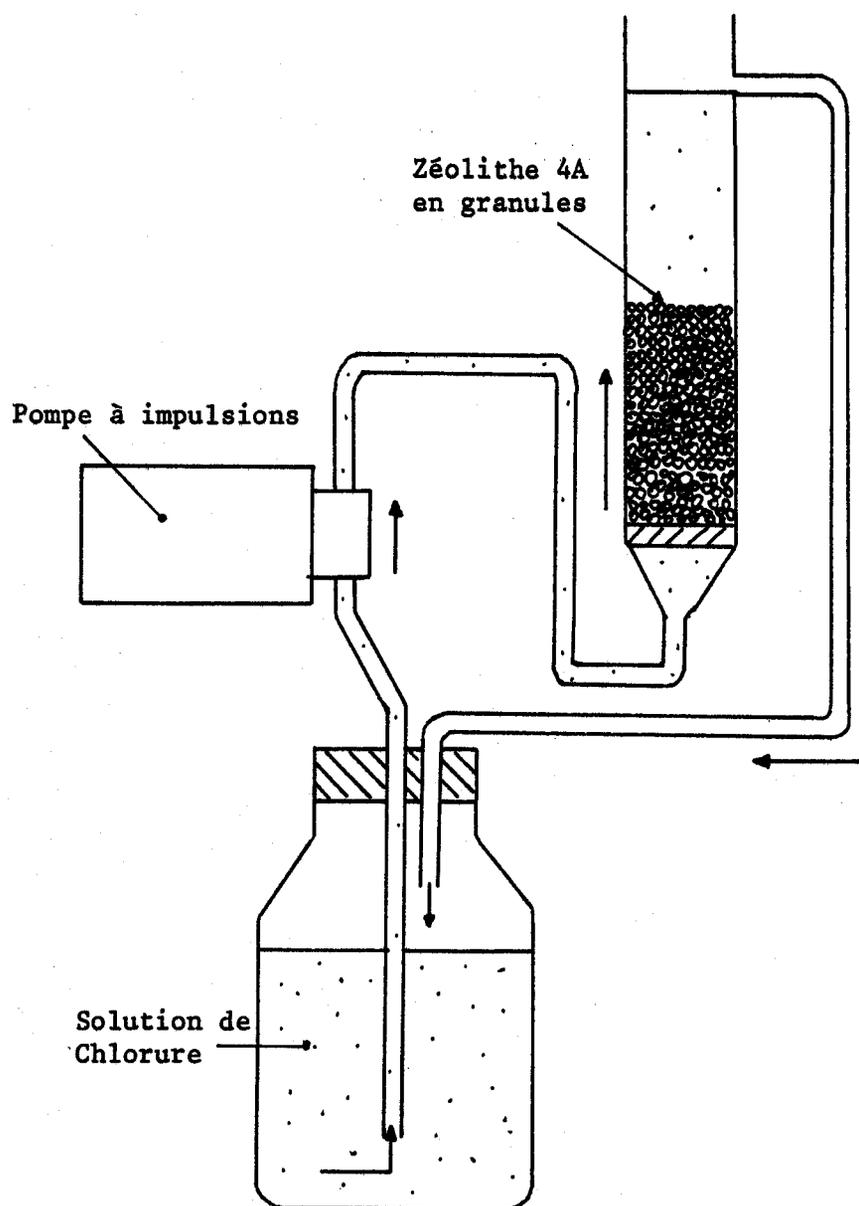


Fig. 2.01 Dispositif expérimental pour l'échange de cations

Une pompe à impulsions injecte sous forte pression toutes les 3 secondes 2 cm^3 de la solution de chlorure à la base d'un tube de verre contenant de la zéolithe 4A. L'impulsion provoque le décollement des granules les uns des autres et facilite le départ des bulles d'air qu'un pompage sous vide préalable (cf § II-123) n'a pas éliminé totalement. Ce mouvement assure surtout un contact zéolithe- solution satisfaisant. La rapidité de passage de la solution (1,5 l/h) laisse supposer qu'il n'existera pas de gradient macroscopique de concentration dans la solution au niveau de l'échantillon.

II-122 Contrôle du taux d'échange

Le contrôle du taux d'échange de cations se fait en dosant par absorption atomique les composants de la zéolithe après dissolution de l'acide chlorhydrique pur. Nous avons remarqué que la dissolution était immédiate et totale pour les échantillons en poudre mais qu'il fallait commencer par broyer finement les produits en granules pour obtenir leur mise en solution complète. Pour ces composés, nous avons trouvé 19,8% de ciment. Ce chiffre est en accord avec celui indiqué par le constructeur qui annonce environ 20%. Nous avons alors constaté que le temps de contact zéolithe-acide est un paramètre important pour les résultats de dosage comme le montre le tableau page suivante .

Pour un temps de contact zéolithe-acide de 2h, l'accord entre formule théorique et celle retrouvée est très satisfaisant. Cependant, si on prolonge le temps de dissolution à 6h, les quantités d'Aluminium ont toujours plus fortes que celles prévues. En effet, un gel colloïdal est apparu et nous pensons qu'il vient perturber l'équilibre de la solution.

temps de contact	Variétés (granules)	Poids sec en g sans ciment	Na ^x		Ca ^x		Al ^x		Remarque
			Théo	Exp	Théo	Exp	Théo	Exp	
2h	5A	3,520	6,29	6,25	9,44	9,40	25,19	25,15	/
2h	5A	1,858	3,32	3,26	4,98	4,95	13,3	13	/
6h	5A	4,655	8,35	7,81	12,6	13,25	33,3	38	Gel
6h	4A	4,187	29,3	29,1	/	/	29,3	35	Gel

x en millimoles

En pratique, la dissolution ne durera qu'une heure, temps suffisant pour que la dissolution soit totale mais insuffisant pour qu'il y ait formation du gel. Chaque dosage de nouvelles zéolithes est alors accompagné d'un dosage témoin de la variété 5A (dosage des Na, Ca et Al au lieu des Na et Al uniquement pour la zéolithe 4A) et dans tous les cas, nous avons pu remarquer l'excellent accord entre la formule chimique théorique et celle mesurée.

Cette technique de dosage convient donc bien pour nos essais.

II-123 Préparation de la zéolithe 4A avant l'échange de cations

Le contact direct zéolithe-solution provoque une grande élévation de température que l'on peut éviter en hydratant préalablement en phase gaz la zéolithe jusqu'à saturation avant de commencer l'échange de cation. Cette saturation est réalisée avec le même appareil que celui décrit au (§II-22, p.). Bien que le problème de l'homogénéité de l'hydratation ne se pose pas ici, nous l'avons quand même utilisé pour obtenir une plus grande automatisation.

La zéolithe saturée d'eau est ensuite plongée peu à peu dans un bain d'eau en constante agitation qui assure, par lavage, l'élimination des poussières résultant du broyage. Au fur et à mesure de la pénétration de l'eau au sein de la zéolithe un dégazage intense se produit et pour accélérer le départ de l'air nous mettons l'ensemble dans une enceinte sous vide pendant deux heures environ jusqu'à ce que la pression atteigne 1 Torr. Alors seulement l'échange de cations peut avoir lieu en mettant en contact la zéolithe avec la solution de chlorure dans l'appareil décrit au paragraphe II-121.

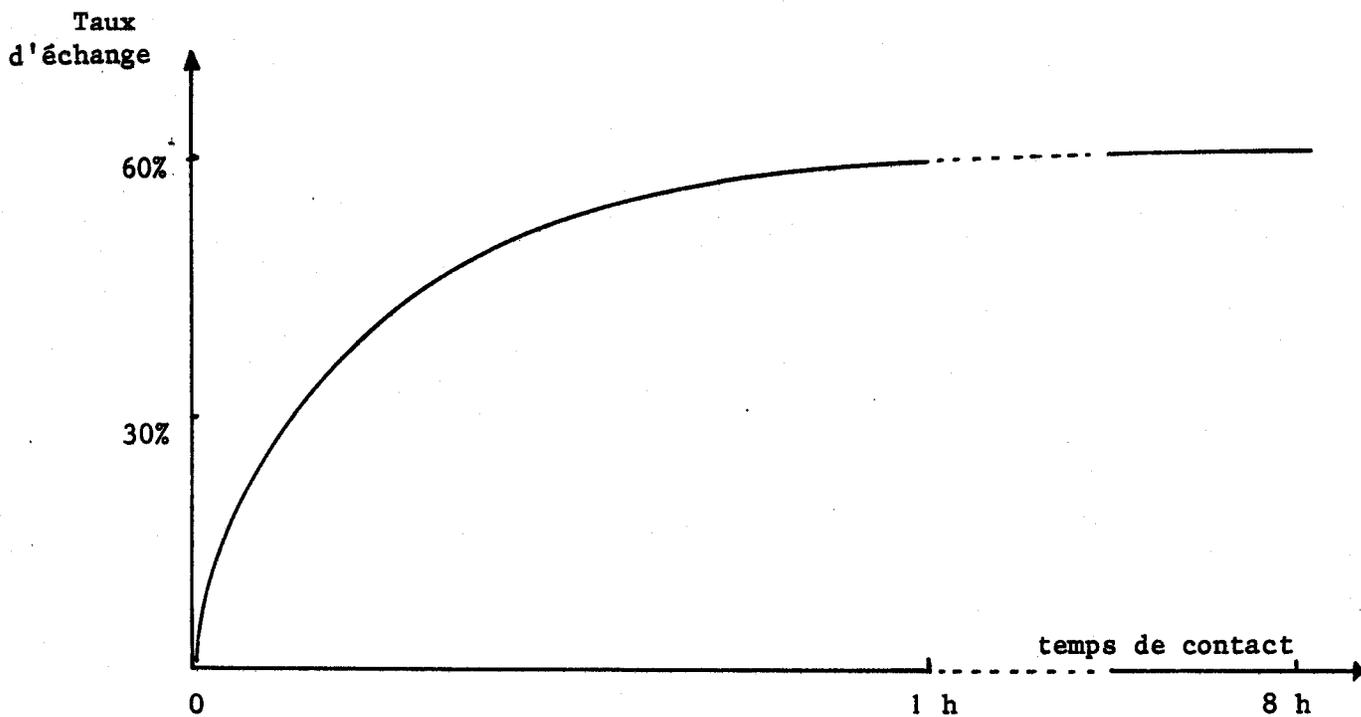
II-124 Facteurs influençant le taux d'échange

Pour tous les échantillons réalisés avec les cations Li^+ , Ag^+ , H^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , nous avons cherché à obtenir un taux d'échange maximum. Cependant, pour l'exposé, nous ne présentons que les résultats des échanges $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$.

A) Influence du temps de contact

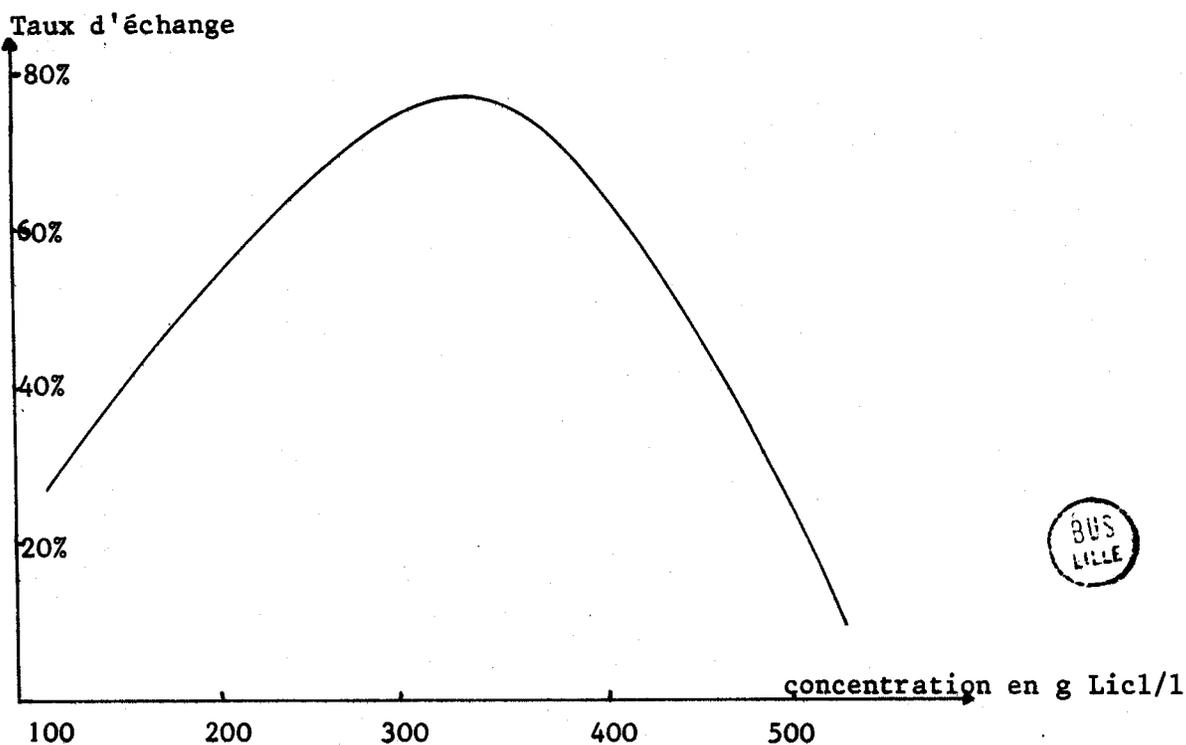
La courbe page suivante, représente l'échange obtenu à partir de 10g de zéolithe 4A plongée dans une solution de chlorure de Lithium de concentration 240g/l.

Le taux d'échange augmente rapidement avec le temps. Au bout d'une heure, il atteint la valeur 60% et n'arrive à 62% que 8h après.



B) Influence de la concentration

Des lots de 10g de zéolithe 4A sont mis chacun au contact de différentes solutions de concentration croissante en LiCl. Le dispositif expérimental reste monté en recyclage des eaux mères et fonctionne une heure par essai.

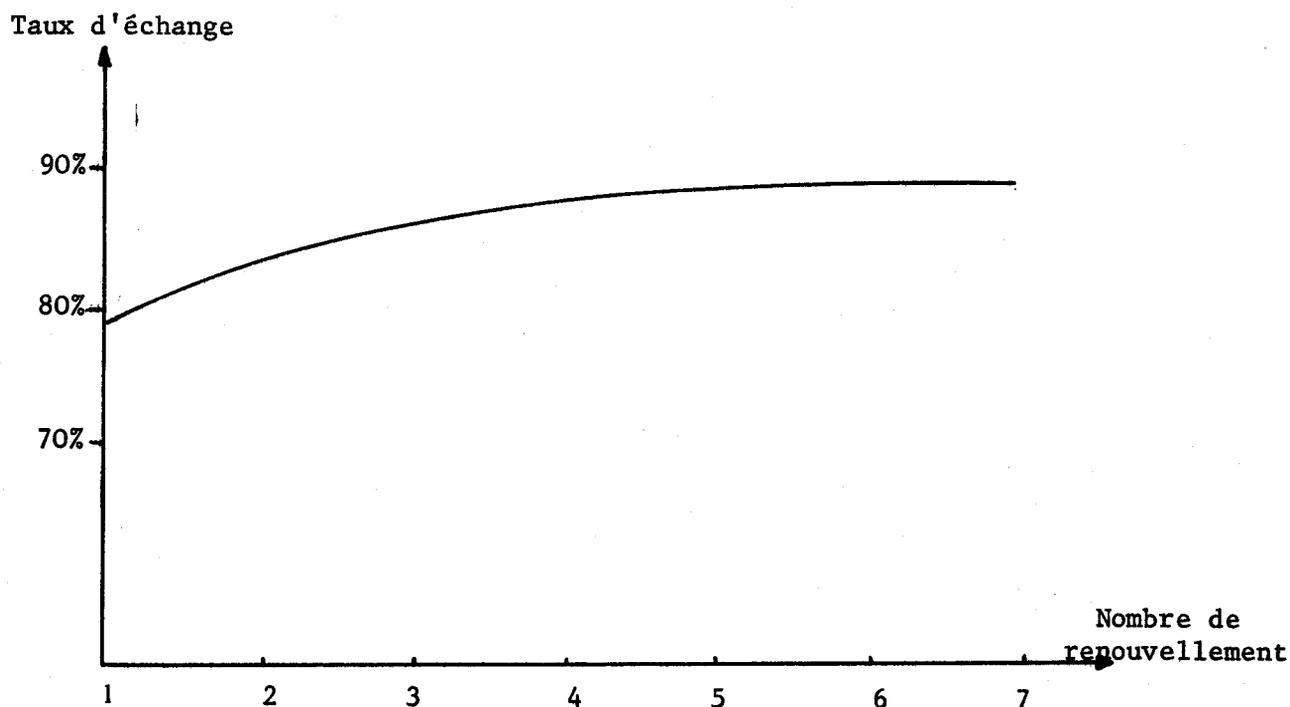


Jusqu'à une concentration de 340g de LiCl/l, le taux d'échange croît régulièrement et atteint 79%. Au delà, la viscosité de la solution intervient en freinant sa pénétration au sein de la zéolithe, d'où une diminution du taux d'échange.

C) Influence du renouvellement de la solution

Pour améliorer le taux d'échange, nous laissons fonctionner l'appareil en recyclage par intervalle de 24h avec une solution de 340g de LiCl/l, que nous renouvelons à chaque arrêt.

On peut constater (cf fig.) que la limite d'échange (87%) est atteinte au bout de 6 jours.



Une expérience similaire avait déjà été effectuée sur une zéolithe NaY de formule $\text{Na}_{56}(\text{Al O}_2)_{56}(\text{Si O}_2)_{136}$. J.Bandiera a échangé Na^+ par NH_4^+ avec un taux de 90%, en renouvelant une vingtaine de fois sa solution de nitrate d'ammonium. (21)

Remarque :

Il semble que nous arrivons à une limite difficile à reculer puisque le taux d'échange reste constant en poursuivant la réaction avec une solution toujours fraîche.

II-125 Lavage des zéolithes

La zéolithe doit être lavée à l'eau distillée pour supprimer les impuretés (principalement des cations Na et Li non retenus).

On peut déterminer le temps utile de lavage en contrôlant la résistivité des eaux. Pour cette étude, nous avons mis en contact le nouvel échantillon dans une eau très pure (résistivité 650kΩ cm) qui n'est pas recyclée. Le débit a été réglé à 0,25l/h. Le tableau suivant montre que la résistivité est tombée à 0,030kΩ cm au bout de 12 h et qu'elle se stabilise à 9,50kΩ cm à la dernière mesure :

Temps de contact	12h	24h	36h	48h	60h	72h	90h	102h
Résistivité en kΩcm	0,03	0,065	1,20	4,20	6,4	8,0	8,8	9,5

Cette limite apparaît comme une caractéristique des zéolithes. En effet, la même expérience réalisée avec une zéolithe commerciale 4A montre que la résistivité de l'eau passe de 650kΩ cm à 22kΩ cm dans les 15 minutes suivantes et à 12kΩ deux heures après. Nous avons vérifié que l'eau ne contenait alors que des cations sodium. A ce niveau il est difficile de préciser leur origine. Ils peuvent en effet provenir des eaux mères

de la production industrielle ou bien de la décationisation. Si on prolonge le lavage pendant trois semaines, la résistivité reste aux environs de 10kΩ cm ; les résultats du dosage de la zéolithe sont alors les suivants :

Na ^x		Al ^x	
Théo	Exp	Théo	Exp
0,99	0,73	0,99	0,98

x en millimoles

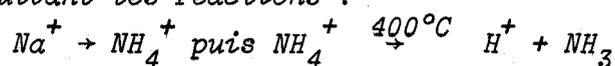
ce qui correspond à une décationisation de 25%^(*) (échantillon utilisé dans notre étude au § III).

Remarque :

La décationisation des zéolithes par lavage prolongé est possible avec d'autres structures puisque, pour les zéolithes 13X et Y, Kermarec⁽²²⁾ signale des taux respectivement de 12% et 17%.

Conclusion Il est inutile de poursuivre un lavage de zéolithe dès que la valeur de la résistivité atteint 10kΩ cm. Toute action plus prolongée n'aboutirait qu'à la décationisation, ce que l'on cherche précisément à éviter.

(*) La décationisation sur les zéolithes de type X⁽²³⁾ et Y⁽²⁴⁾ est possible avec un taux voisin de 100%, en passant par un échange intermédiaire à l'ion ammonium suivant les réactions :



Dans le cas des zéolithes A, malgré un échange de 99%, cette préparation ne peut être utilisée car le traitement thermique standard détruit la structure (cf § III-111p38). Avec les nouvelles conditions de traitement indiquées, la décationisation n'atteint que 26,5%.

II-13 Résultats expérimentaux

Pour tous les échanges, la technique de préparation a été identique à celle décrite précédemment. Après avoir déterminé les conditions optimales d'échange pour chaque cation, nous avons obtenu les résultats suivants :

Cation	Taux d'échange	Formule Chimique
Li ⁺	87,5%	Na _{1,5} Li _{10,5} (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂
Ag ⁺	100%	Ag ₁₂ (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂
NH ₄ ⁺ H ⁺	99%	Na _{0,1} NH ₄ 8,7 H _{3,2} (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂
H ⁺ (x)	25%	Na ₉ H ₃ (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂
Ca ⁺⁺	75%	Na ₃ Ca _{4,5} (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂
Mg ⁺⁺	47%	Na _{6,4} Mg _{2,8} (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂
Sr ⁺⁺	88%	Na _{1,4} Sr _{5,3} (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂
Ba ⁺⁺	61%	Na _{4,7} Ba _{3,65} (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂

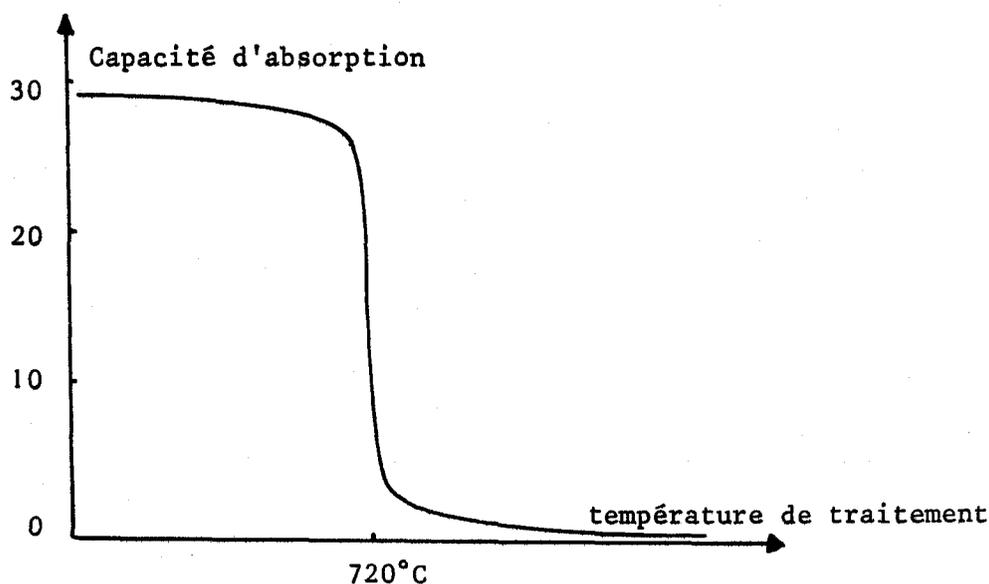
II-2 PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR L'ETUDE DIELECTRIQUE

II-21 Dessiccation des zéolithes

L'étude diélectrique est liée à l'hydratation des échantillons (cf § III-1^a), il est donc nécessaire d'en connaître parfaitement le taux. Dans une première étape, nous desséchons la zéolithe par un traitement thermique et nous la réhydratons ensuite à un taux donné.

(x) obtenu par lavage prolongé (cf § II-125)

Dans ce domaine, les travaux de Breck ⁽²⁵⁾ sont très intéressants. En étudiant la capacité d'adsorption d'eau (mesurée à 25°C et 15 Torr) d'une zéolithe 4A poudre en fonction de la température de traitement thermique $\theta^\circ\text{C}$ (durée 2h), il a constaté une brusque variation vers 720°C.



Aucune interprétation n'est proposée. La zéolithe n'est pourtant pas détruite puisqu'elle peut réabsorber 20 à 30% d'eau si on échange le quart de ses cations Na^+ par d'autres cations bivalents (Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++}).

Par spectres de diffraction X, nous avons vérifié la non-destruction à 720°C sur des échantillons de zéolithe 4A granules et pour des traitements d'une durée de 15h. Seule une légère modification de raie ⁽²⁰⁾ peut être constatée pour une température de 750°C, la destruction de la structure étant beaucoup plus rapide vers 900°C.

Nous avons également vérifié que la capacité d'adsorption d'eau restait sensiblement constante pour des températures de traitement $\theta^\circ\text{C}$ inférieures à 720°C. Pour les zéolithes 4A et 5A, nous observons les résultats suivants :

Température de traitement (x)	4A	5A
200°C	limite ^(xx) 19,5%	limite ^(xx) 17,5%
400°C	23%	21,5%
600°C	24%	23%

La limite d'hydratation est fonction de la température de traitement °C comme nous l'attendions. Cependant, les analyses thermiques gravimétriques et différentielles indiquent que les produits de fin de réaction retiennent la même quantité d'eau à 1% près.

Les différents traitements thermiques jusqu'à 600°C ne semblent donc pas modifier la structure des zéolithes A.

Il n'en est pas de même pour l'état de surface⁽²⁶⁾. En effet, un phénomène de réhydratation superficielle se produit pour des températures de traitement très différentes suivant la nature du cation (maxima respectivement de 450° et de 155° pour les zéolithes 4A et 5A).

Le but des travaux n'étant pas d'étudier ce phénomène superficiel nous avons choisi de dessécher toutes les zéolithes à 400°C pendant 8 heures sous courant d'azote sec.

Remarque : Dans le cas particulier de l'échantillon $\text{NH}_4^+ \text{H}^+$, un traitement thermique à 75°C pendant 8 heures sous pression réduite à 1 Torr a été retenu. En effet, le traitement thermique standard de 400°C détruit la structure de la zéolithe. Nous l'avons vérifié par diffraction de rayons X et par une étude en spectrométrie hertzienne (cf § III-III p 38).

(x) La durée du traitement thermique est de 8h, temps au bout duquel aucun départ de vapeur d'eau ne se produit pour un échantillon primitivement noyé dans son eau de lavage.

(xx) Par rapport au poids après traitement thermique.

II-22 Hydratation

Les propriétés diélectriques des échantillons varient avec leur hydratation (cf courbe p.40) particulièrement le mécanisme responsable de la polarisation des cations qui peut, comme dans le cas de la zéolithe 5A, être observé à des fréquences très différentes (rapport 10^7). C'est pourquoi nous avons choisi d'hydrater toutes les zéolithes à 15m/c pour que, dans tous les cas, le domaine d'absorption correspondant soit observé dans la zone de fréquence 1Hz-4GHz.

Le taux d'hydratation est suivi par gravimétrie. La formule suivante donne la relation existant entre taux (n) et poids d'eau pour la zéolithe 4A:

$$n = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{Y_0 \cdot A_a} \rho_c \cdot 1,25 C$$

avec : A_a = masse atomique de l'eau = 18g

Y_0 = nombre de cavités par cm^3 = $5,4 \cdot 10^{20} \text{ c/cm}^3$

ρ_c = densité = $1,55 \text{ g/cm}^3$

$$C = \frac{\text{masse d'eau adsorbée}}{\text{masse des granules anhydres}} = \frac{\text{ma}}{\text{mg}}$$

soit:

$$n = 120,5 \times \frac{\text{ma}}{\text{mg}}$$

Puisque la densité varie avec le cation présent, il faut à chaque échange calculer le taux d'hydratation correspondant.

L'hydratation est réalisée dans une enceinte étanche, contenant de la vapeur d'eau, dans laquelle tourne à raison d'un tour par minute un récipient travaillant suivant le principe de la "bétonnière". La surface de la zéolithe qu'il contient est alors en continuel renouvellement, ce qui assure une hydratation homogène.

Remarque :

Le problème de l'homogénéité de l'hydratation a été mis en évidence lors de la préparation de la zéolithe à l'argent. En effet, cet échantillon, après dessiccation à 400°C pendant 8 heures, prend un aspect orangé qui disparaît dès adsorption des premières molécules d'eau. Si on le laisse alors dans un récipient sans le remuer, on constate que la surface seulement reprend la teinte sable bien connue des zéolithes. L'hydratation en profondeur ne se fait pas.

II-23 Enrobant

En raison de leurs propriétés adsorbantes, les zéolithes doivent être isolées du milieu extérieur pendant les mesures diélectriques. Deux procédés permettent d'y arriver. On peut soit introduire simplement les granules dans une cellule étanche (atmosphère d'azote ou vide), soit les noyer directement dans un enrobant.

Nous avons rejeté la première solution qui ne permet plus de réutiliser l'échantillon dès qu'il est sorti de sa cellule. Ce n'est pas le cas dans l'autre solution.

L'enrobant doit alors répondre à plusieurs critères :

- . ne pas pénétrer dans les cavités internes.
- . ne pas présenter de pertes diélectriques appréciables.
- . être absolument inerte au point de vue chimique (pas d'interactions avec la surface).
- . être assez fluide pour permettre un tassement homogène et reproductible.
- . conserver toutes ses propriétés dans la gamme de température des mesures au laboratoire : -100°C à + 75°C.

Compte tenu de tous ces impératifs, notre choix s'est porté sur l'huile de paraffine pour l'étude des zéolithes de structure A.

Remarque : Deux autres enrobants sont utilisés dans des cas précis :

A) Cas des grands diamètres de canaux

C'est celui des zéolithes X dont le diamètre des canaux (10\AA pour 13X et 8\AA pour 10X) permet à l'huile de paraffine de pénétrer facilement à l'intérieur des cavités élémentaires et d'y perturber le mouvement des cations.

Nous utilisons alors une huile dont les molécules sont plus grosses : l'huile au silicone SI 200.

B) Cas des grandes conductivités superficielles

Les grandes conductivités superficielles rendent plus difficile l'observation des domaines. Nous employons un enrobant solide (résine au silicone SI 184 polymérisable) qui freine les déplacements de charges électriques superficielles responsables de la conductivité.

CHAPITRE III

ETUDE DIELECTRIQUE DES NOUVELLES ZEOLITHES

Nous présentons, dans ce chapitre, l'étude diélectrique des zéolithes préparées au laboratoire et montrons l'influence des paramètres température, de dessiccation, hydratation, nature du cation, et température d'étude.

Une interprétation de la polarisation électrique de ces échantillons dans la bande 1Hz-4GHz est proposée.

III-1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons choisi de les présenter en montrant l'influence de 4 paramètres à savoir :

III-11 Influence de la température de dessiccation $\theta^{\circ}\text{C}$

L'étude a été réalisée sur la zéolithe 4A desséchée à trois températures : 200°, 400° et 575°C pendant 8 heures, puis réhydratée à 12% du poids initial. Les spectres hertziens correspondants sont donnés. Sur une autre zéolithe "ion ammonium", nous avons également fait subir un traitement thermique de 400°C et de 75°C sous vide.

L'influence de la température de dessiccation est constatée sur les 3 domaines suivants :

III-111 Domaine I Bis

L'augmentation de la température de dessiccation provoque une diminution du taux d'hydratation des échantillons. Pour la zéolithe 4A le domaine I Bis se translate vers les basses fréquences (cf fig 3.01). Mais pour $\theta^{\circ}\text{C} = 575^{\circ}\text{C}$, ce domaine est noyé dans de la conductivité.

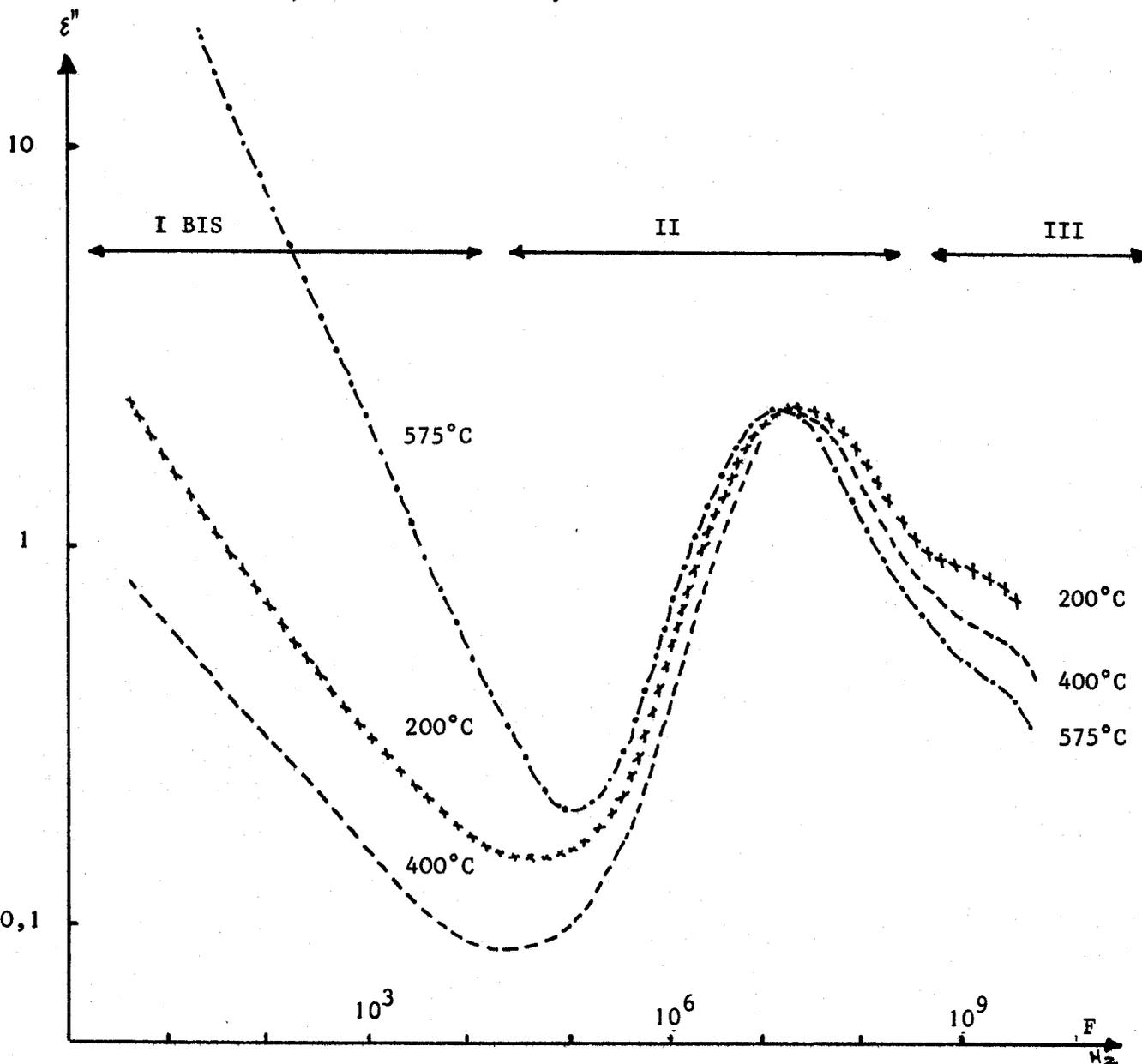


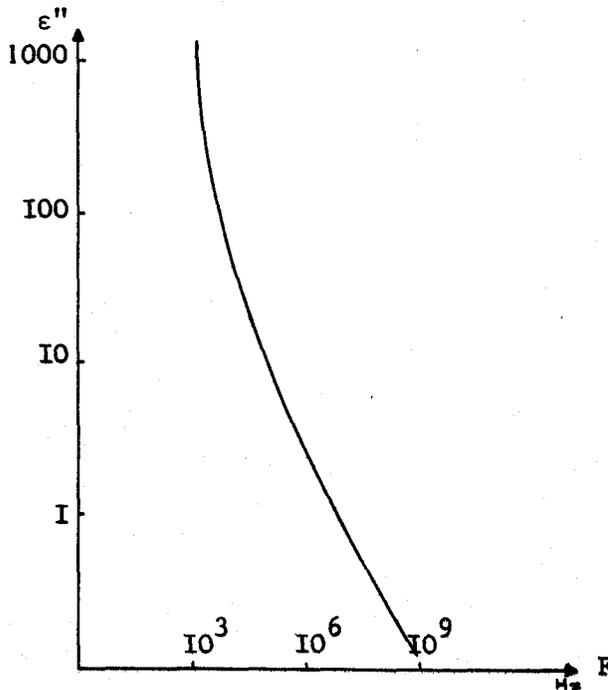
Fig. (3.01) Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe 4A desséchée à différentes températures et réhydratée à 12% du poids initial.



Dans le cas de la zéolithe "ion ammonium" le traitement thermique détruit complètement la structure à 400°C. Nous l'avons vérifié par diffraction de rayons X et nous constatons sur la fig. suivante, une très importante conductivité basses fréquences.

A 20kHz, ϵ'' atteint la valeur 1000 alors qu'à cette fréquence nous observons habituellement des valeurs voisines de 2.

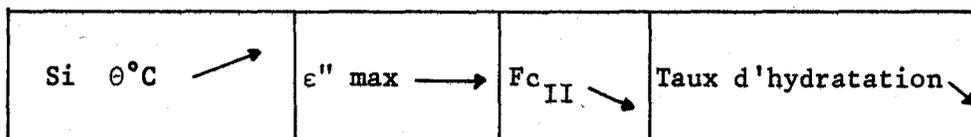
A 100MHz, pour $\epsilon''=1$, nous avons $\epsilon'=5,8$. Remarquons que ,pour la zéolithe au Barium dont la structure est également détruite (cf § III-21), lorsque $\epsilon'' = 1$, correspond une valeur de ϵ' voisine de 5,8.



Spectre $\epsilon'' = f(F)$ à $T = 25^\circ\text{C}$ de la zéolithe "ion ammonium" après traitement thermique à 400°C pendant 8 heures.

III-112 Domaine II

Pour le domaine II, nous constatons fig.(3.01) les variations que nous avons schématisées dans le tableau suivant :



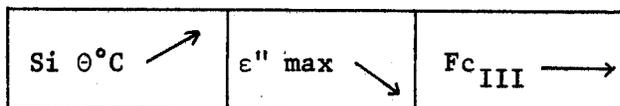
Elles correspondent aux valeurs :

$\theta^{\circ}\text{C}$	200°C	400°C	575°C
ϵ'' max	2,2	2,2	2,2
$F_{c\text{II}}$	24,5MHz	20 MHz	17 MHz
Taux d'hydratation	15,5m/c	15m/c	14,5m/c

L'évolution du domaine II se fait dans le sens attendu.

III-113 Domaine III

Le domaine III est caractérisé par les variations :

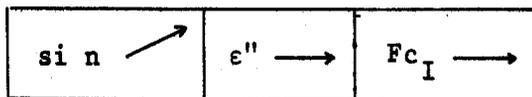


III-12 Influence de l'hydratation

L'étude de l'influence de l'hydratation sur l'allure des spectres hertziens a été réalisée sur la zéolithe 4A. Les spectres obtenus pour les 4 taux d'hydratation (n) (0m/c, 7m/c, 15m/c, 24m/c) sont caractéristiques (cf fig 3.02). Ils montrent l'influence de l'hydratation sur les domaines suivants :

III-121 Domaine I et I Bis

Le domaine I n'est observé que dans le cas d'un produit saturé. Mais pour la zéolithe 4A hydratée à 24m/c, il apparaît partiellement noyé dans une grande conductivité à très basses fréquences (cf fig. 3.02) Son étude est difficile. Cependant, lors de travaux antérieurs ⁽²⁷⁾, on a pu constater les variations :



Mais au voisinage de la saturation, la fréquence critique croît brusquement.

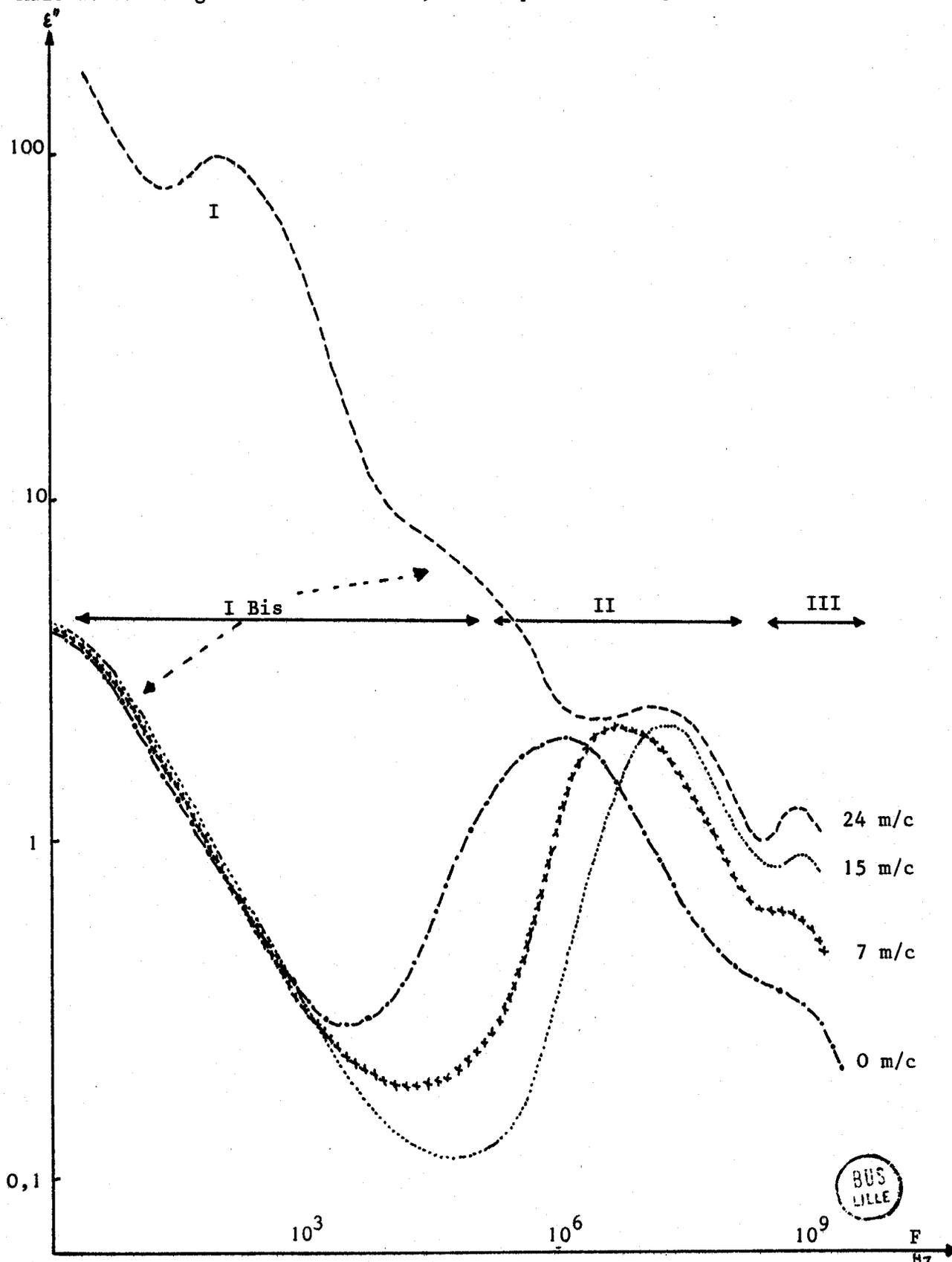
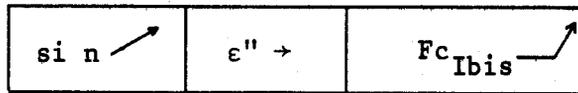
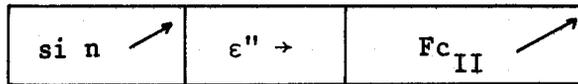


Fig. (3.02) Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe 4A en fonction du taux d'hydratation.

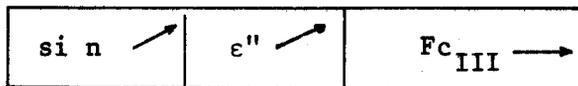
Les paramètres du domaine I Bis suivent les mêmes variations que ceux du domaine I.



III-122 Domaine II



III-123 Domaine III



III-13 Influence de la nature du cation

Nous avons tracé les spectres hertziens de toutes les zéolithes préparées pour $T = 25^\circ\text{C}$ et un taux d'hydratation de 15m/c (sauf pour Ag : 20,5m/c). Deux groupes de spectres sont alors distingués :

groupe des cations monovalents : (K^+ , Li^+ , Ag^+ , Na^+ , NH_4^+ , H^+ , H^+)

Ils sont caractérisés par :

- . une fréquence critique du domaine II (fig 3.03) supérieure à 100 kHz
- . une amplitude du domaine III supérieure à 0,3.

groupe des cations bivalents : (Ca^{++} , Sr^{++} , Mg^{++})^(*)

Nous notons :

- . une fréquence critique du domaine II (fig 3.04) inférieure à 100 kHz
- . une amplitude du domaine III inférieure à 0,3.

Remarque :

Le domaine I Bis n'existe que pour trois échantillons seulement :

(*) Pour Ba^{++} , voir p. 44 C).

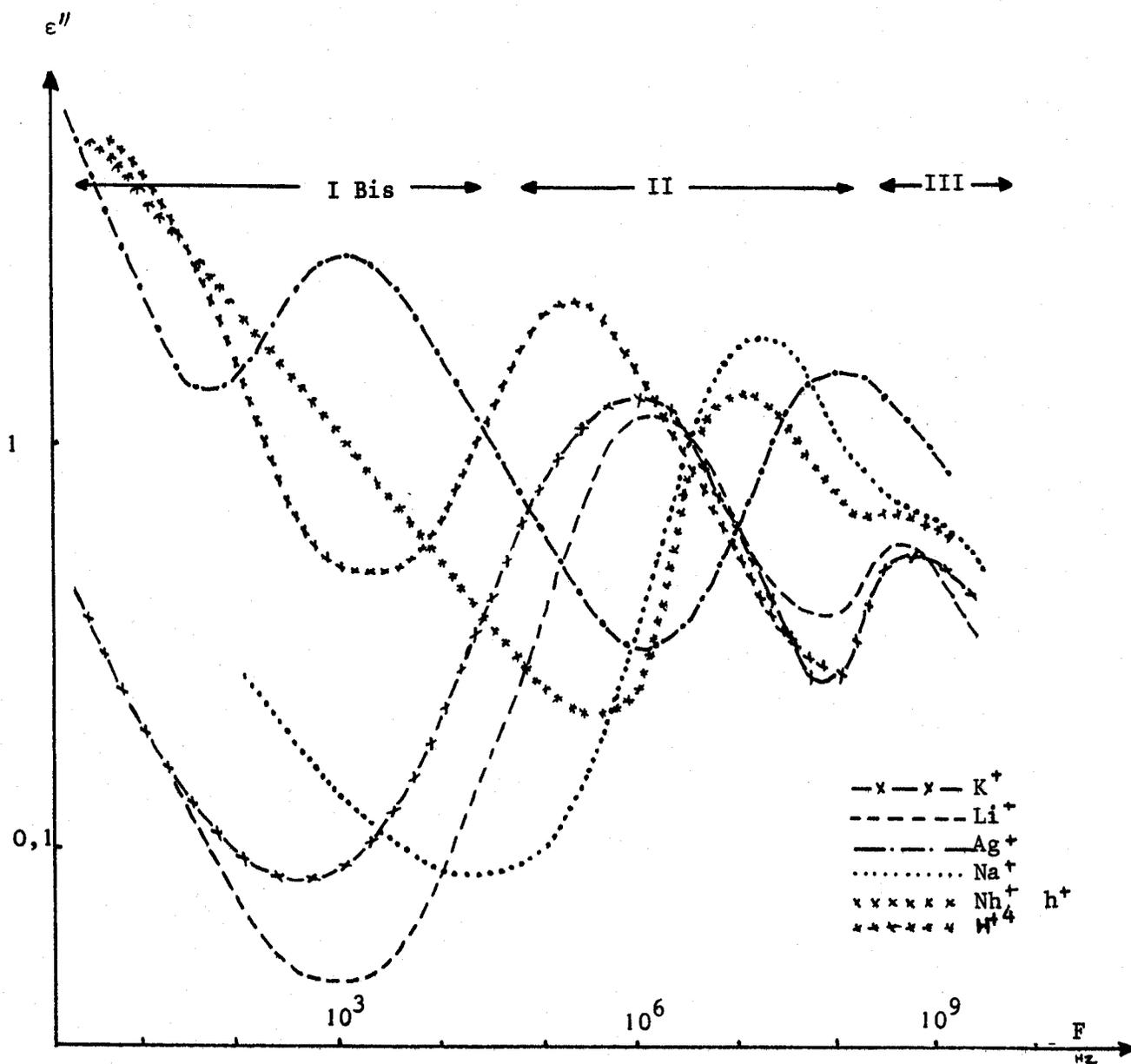


Fig. (3.03) Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour les zéolithes préparées avec des cations monovalents.



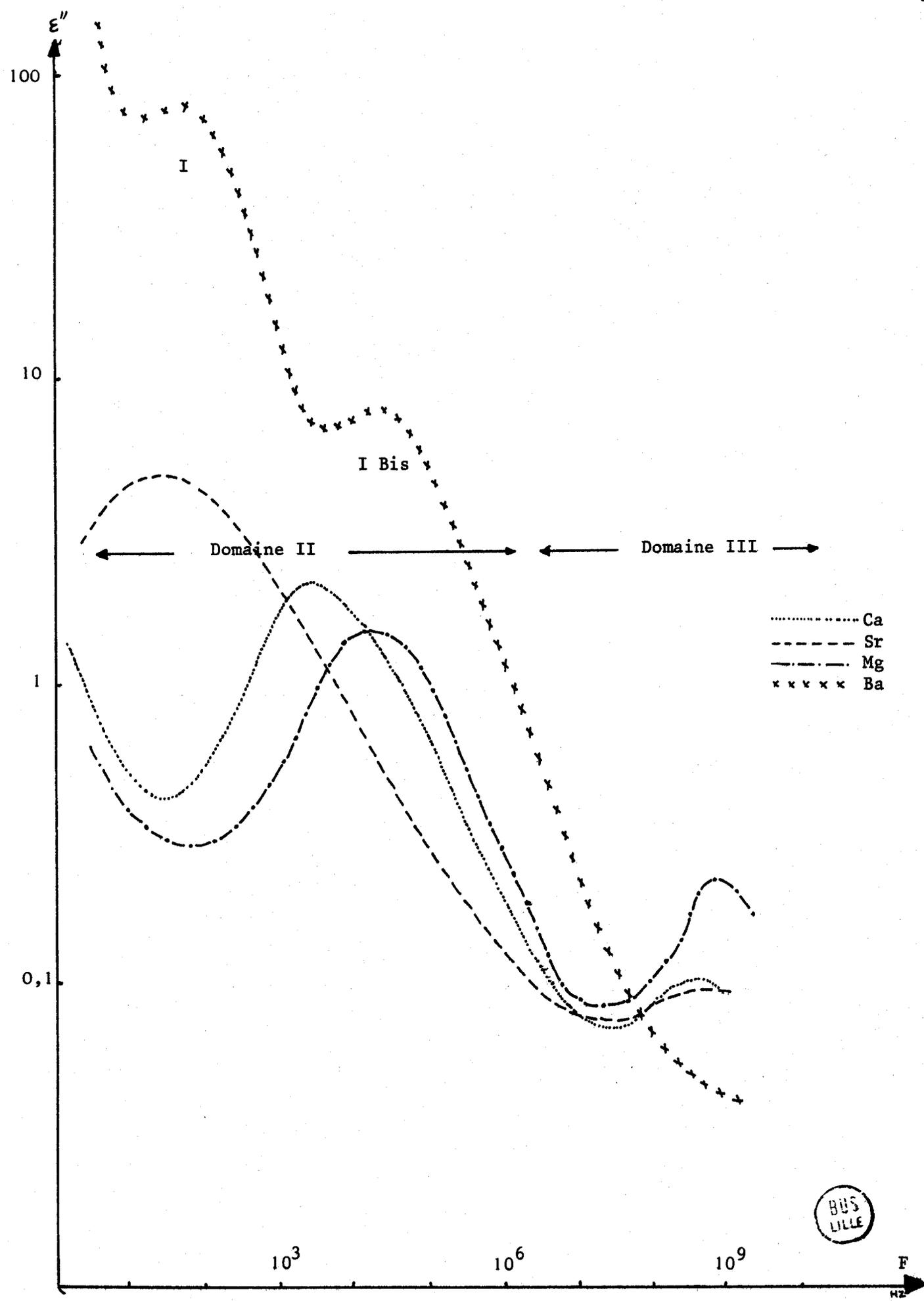


Fig. (3.04) Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour les zéolithes préparées avec des cations bivalents.

A) Zéolithe à l'argent

Alors que le domaine IBis n'apparaît pas pour une hydratation standard de 15m/c, nous l'observons à 1kHz avec une hydratation plus forte (20m/c).

B) Zéolithe au strontium

Le seul domaine basse fréquence observé a une forte distribution.

L'interprétation en sera donnée au § III-14

C) Zéolithe au Barium

Pour cet échantillon nous n'observons que les domaines I et I bis, les domaines II et III ayant complètement disparu. Nous avons vérifié que la structure était complètement détruite par diffraction de rayons X, en accord avec la bibliographie. La zéolithe perd alors toute capacité d'adsorption d'eau (sauf 1% à la surface des cristaux et des granules). Une étude plus complète de cette zéolithe permettra d'interpréter les domaines I et IBis au paragraphe III-21.

III-14 Influence de la température d'étude

L'influence de la température d'étude $T_{(e)}$ a été montrée à + 50°C, + 25°C, 0°C, - 25°C, - 50°C sur toutes les zéolithes préparées au laboratoire et les spectres correspondants ont été tracés. L'étude effectuée sur l'échantillon au Potassium est la plus caractéristique et nous la présentons en exemple. Celle relative à la zéolithe au Strontium est mentionnée dans ce paragraphe ; nous la présentons également. Tous les autres spectres sont reportés à la fin du mémoire.

Sur tous les spectres nous constatons les variations :

T° ↗	ϵ''	Fc
Domaine II	→	↗
Domaine III	↗	→

(*) Par opposition à la température de dessiccation $\theta^{\circ}\text{C}$.

Le tracé des spectres d'absorption à différentes températures permet d'obtenir des informations sur l'énergie d'activation des domaines, de séparer des domaines et d'extrapoler des résultats.

A) L'énergie d'activation

L'énergie d'activation U de tout phénomène est liée à la fréquence critique correspondante par la relation:

$$F_c = A e^{-\frac{U}{kT}}$$

k = constante de Boltzmann
 T = température absolue
 A = facteur de proportionnalité

A partir des relevés des spectres, la pente de la droite $\log F_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donne U . Nous avons calculé les énergies d'activation du domaine II de chaque zéolithe étudiée et nous présentons les résultats sur la fig (3.05) et sur le tableau récapitulatif (p.50). Nous observons une rupture de pente correspondant à une variation de l'énergie d'activation sauf pour les zéolithes au Lithium, au Magnésium, et au Calcium.

B) Séparation des domaines

Lorsque des domaines possèdent des énergies d'activation différentes, l'étude à plusieurs températures permet de les séparer.

Cette propriété a été appliquée au cas de la zéolithe au Strontium.

Une explication est alors donnée sur la distribution importante du domaine basses fréquences. L'étude révèle en effet que ce domaine est la superposition des domaines IBis et II (voir fig 3.06).

Cette propriété se manifeste aussi sur le domaine III. C'est ainsi que nous avons constaté, pour tous les échantillons étudiés, la décomposition du domaine III en deux autres domaines appelés IIIa et IIIb. L'exemple le plus caractéristique est celui de la zéolithe au Potassium (fig 3.07).

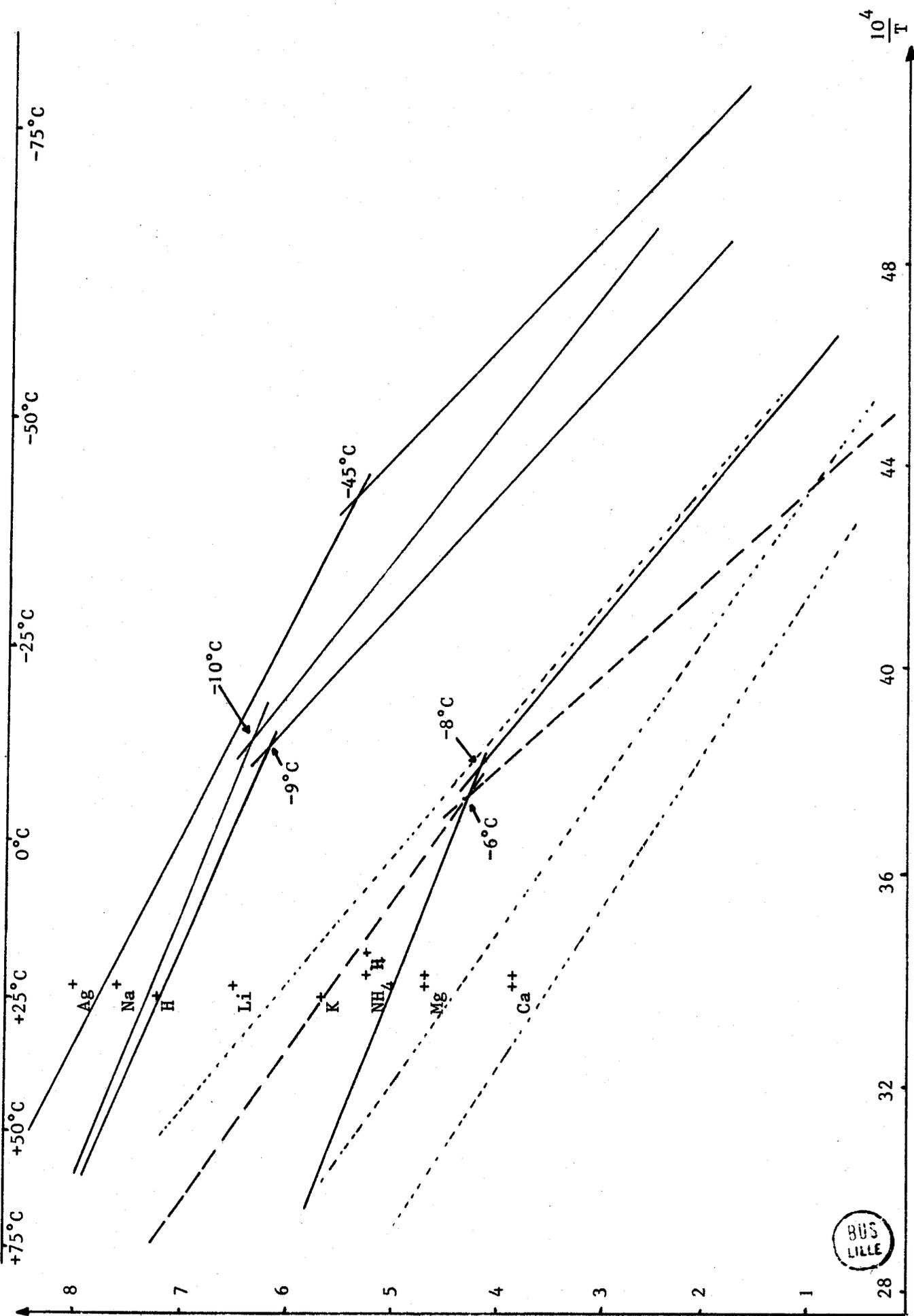


Fig (3.05) Représentation $\log F_c = f(1/T)$ pour toutes les zéolithes étudiées

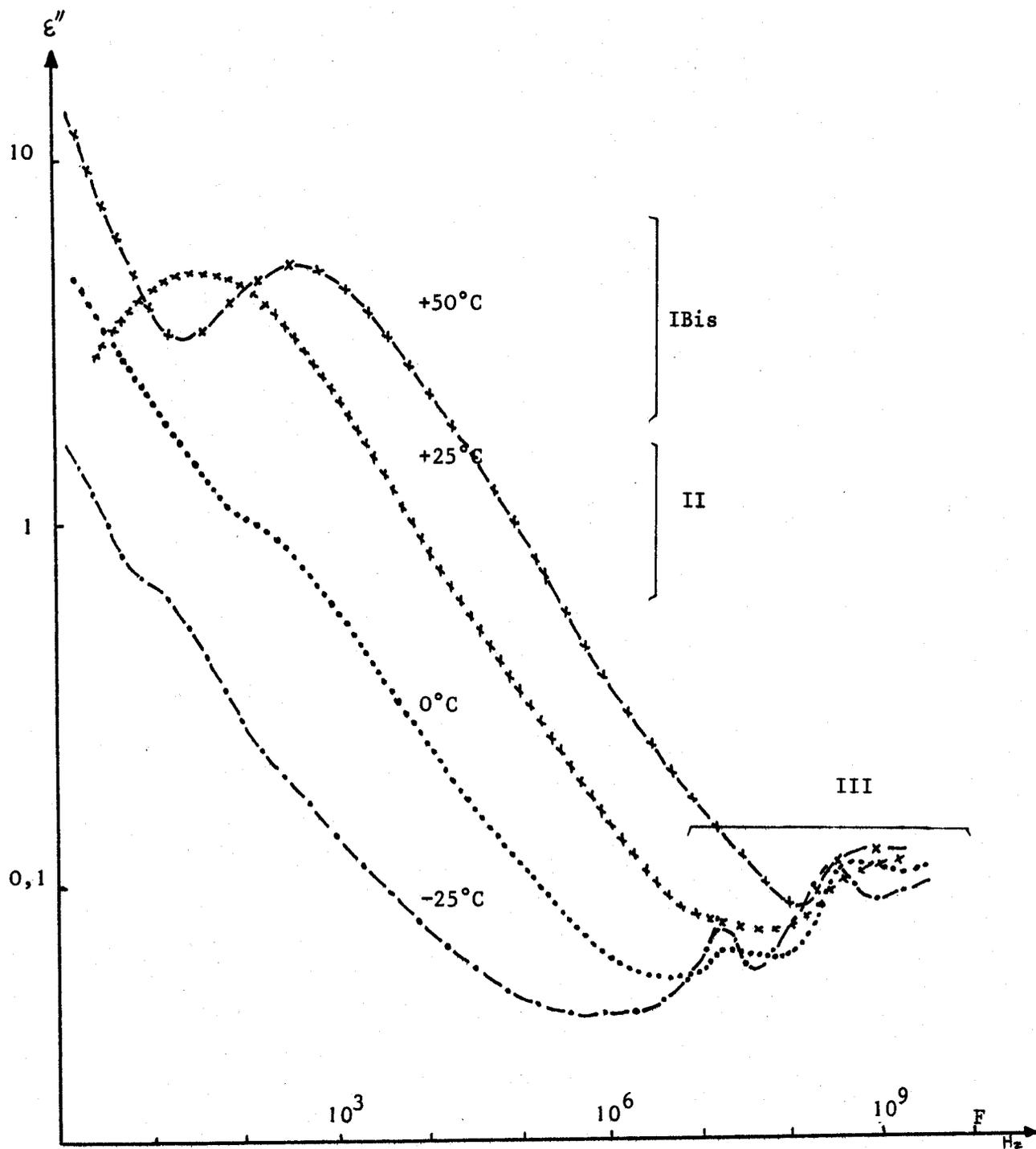


Fig. (3.06) Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe au Strontium à différentes températures.



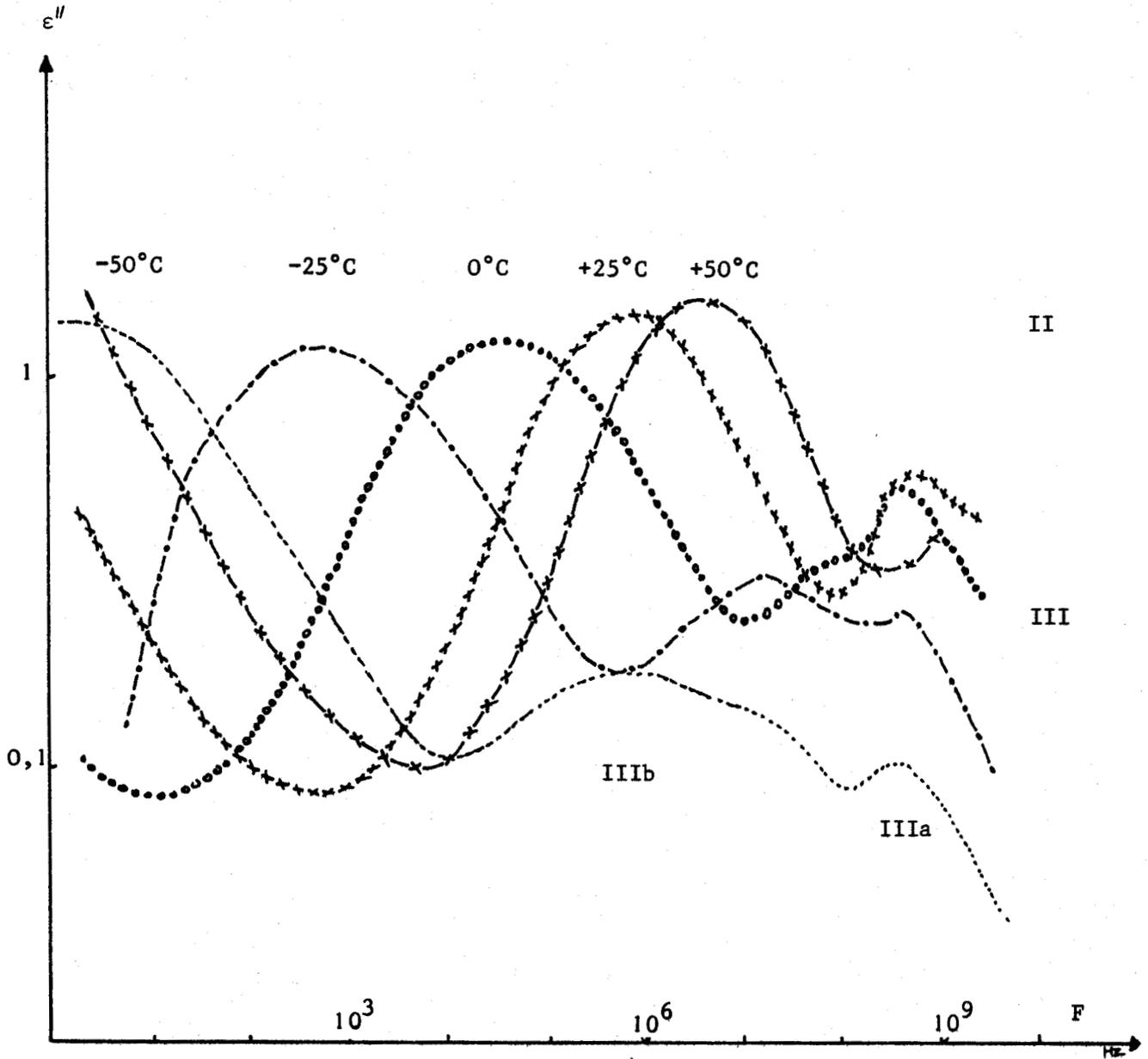
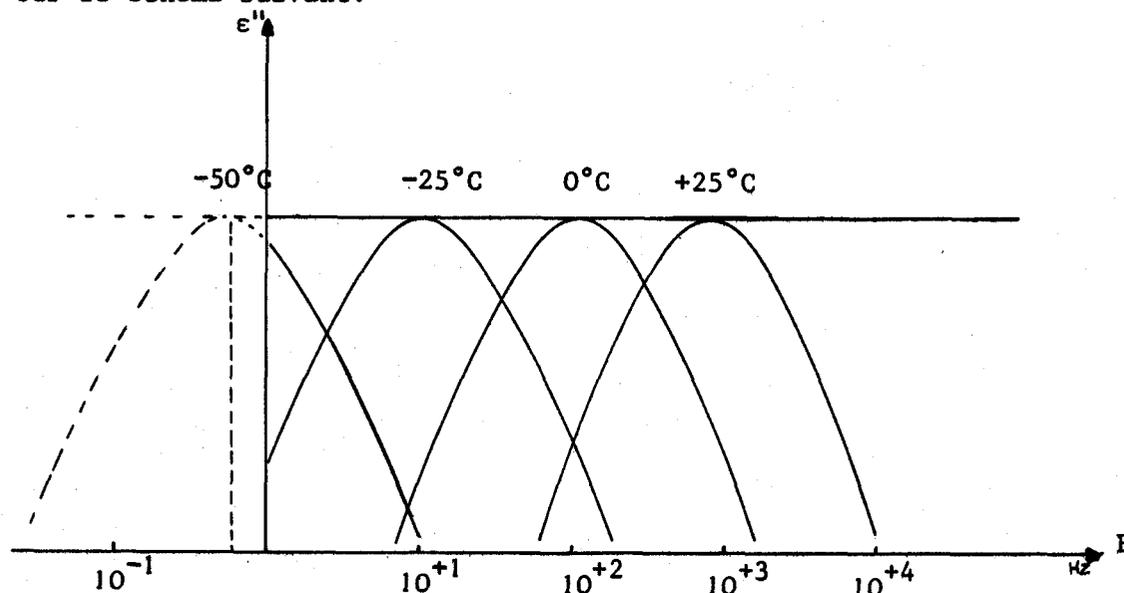


Fig. (3.07) Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe au Potassium à différentes températures.



C) Extrapolation des résultats

Les amplitudes des domaines I, I Bis et II sont constantes en fonction de la température. Dans le cas où pour une température donnée, la fréquence critique F_c d'un domaine se trouve en dehors de la gamme de mesure des appareils, l'expérience acquise au laboratoire montre qu'il est possible de déterminer F_c par extrapolation. Nous présentons le procédé utilisé sur le schéma suivant:



III-15 Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons

Sur le tableau de la page suivante, nous avons reproduit les caractéristiques essentielles des échantillons étudiés au Laboratoire, à savoir :

- . Nature du cation
- . Rayon du cation
- . Taux d'échange
- . Taux d'hydratation
- . Fréquence critique du domaine II
- . Energie d'activation du domaine II

Nature du Cation	Na ⁺	Li ⁺	K ⁺	Ag ⁺	H ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ⁺⁺	Ba ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Sr ⁺⁺
Rayon du cation	0,95Å	0,68Å	1,33Å	1,26Å		1,42Å	0,99Å	1,35Å	0,66Å	1,13Å
Taux d'Echange	Zéolithe de Base	87,5%	75%	≈ 100%	25%	≈ 100%	75%	100%	47%	88%
Taux d'hydratation en moles d'eau/maille	15	15	15	20,5	15	15	15	Adsorption Superficielle	15	18
Fréquence critique du domaine II à 25°C	2.10 ⁷ Hz	1,2.10 ⁶ Hz	0,810 ⁶ Hz	1.10 ⁸ Hz	2.10 ⁷ Hz	1,210 ⁵ Hz	4.10 ³ Hz	Le domaine II n'existe plus	3.10 ⁴ Hz	10 ³ Hz
Energie d'activité du domaine II en eV	0,40 0,82	0,835	0,74 1,1	0,51 0,95	0,42 0,90	0,38 0,80	0,70		0,72	non calculée
Température de rupture	- 10°C		- 6°C	- 45°C	- 9°C	- 8°C				

805
LILLE

III-2 INTERPRETATION DE LA POLARISATION ELECTRIQUE MESUREE

III-21 Domaines I et I Bis

Pour ces domaines, l'importante amplitude (respectivement voisine de 25 et 4) reste constante en fonction de la température de mesure et de l'hydratation (n).

Par contre, les fréquences critiques varient largement avec la température et augmentent rapidement au voisinage de la saturation comme le montre la figure suivante (déduite de celle de la page 40).

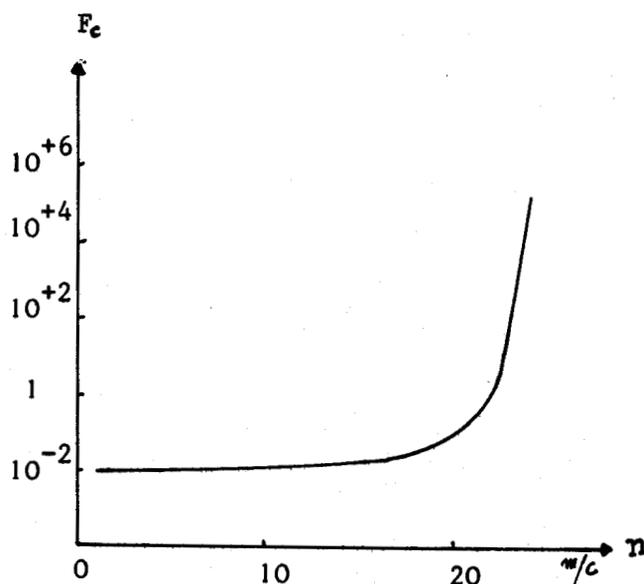
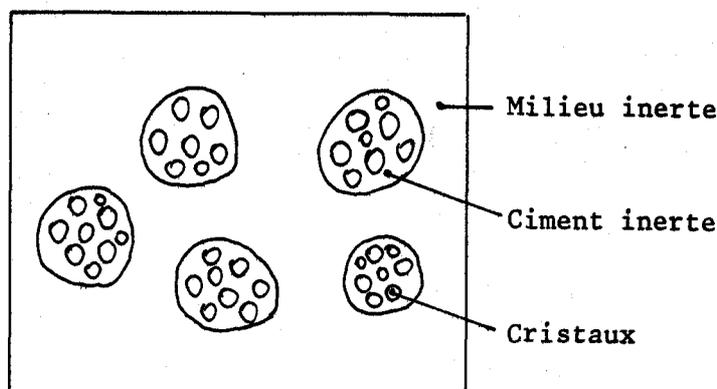


Fig (3.08) Variation de F_c I Bis en fonction de l'hydratation pour la zéolithe 4A.

Ces propriétés permettent d'attribuer les domaines I et I Bis à des mécanismes de type Maxwell-Wagner-Barriol (cf § I). La structure de la zéolithe laissait prévoir un tel processus lorsqu'elle est noyée dans son enrobant (huile de paraffine ou ciment) (fig. suivante)



Deux mécanismes de polarisation interfaciale sont possibles :

- . l'un au niveau des cristaux
- . l'autre au niveau des granules

Ils sont responsables chacun d'un des deux domaines d'adsorption observés :

A) Domaine I Bis

Nous pensons qu'il est lié aux interfaces cristaux-enrobant (ciment) car ce domaine subsiste pour un échantillon formé de cristaux seuls, noyés dans une résine ; le rôle de cet enrobant se substitue alors à celui du ciment.

B) Domaine I

Il est lié aux interfaces granules-enrobant. En effet, le domaine I lorsqu'il est observé, est toujours accompagné du domaine I Bis, car les granules sont constitués de cristaux.

Pour de tels mécanismes, l'influence de la conductivité superficielle est très importante. La courbe de la fig.(3.08 p 51) peut alors être interprétée de la façon suivante : au fur et à mesure de l'hydratation, les molécules d'eau sont adsorbées préférentiellement à la surface des cavités élémentaires des cristaux. La surface externe des

cristaux reste donc inchangée et la fréquence critique du domaine I Bis demeure constante. A la saturation les dernières molécules d'eau se fixent à la surface externe des cristaux ; il en résulte une augmentation très importante de la conductivité superficielle que traduit la grande variation de fréquence critique du domaine I Bis.

Nous pensons que l'augmentation de conductivité superficielle est également responsable de la variation anormale du domaine I Bis constatée au paragraphe III-111. La structure des cristaux est parfaitement définie mais ce n'est plus vrai pour leur surface qui présente de légers défauts accentués par le traitement thermique. Il en résulte après hydratation une plus grande conductivité superficielle.

Les résultats de l'étude sur la zéolithe au Barium corroborent également cette hypothèse . Après échange des cations Na^+ par des Ba^{++} , la structure de l'échantillon est détruite, (cf § III-13), et le domaine II lié à l'existence des alvéoles, a disparu (fig. 3.04 p 43). Le produit perd alors toute capacité d'adsorption sauf 1% d'eau qui se fixe à sa surface externe. Sur la fig.(3.09)p 54 sont rassemblés les spectres de cet échantillon relevés dans 3 conditions expérimentales différentes.

La courbe (a) montre les domaines I et I Bis pour l'étude réalisée à $T = 25^\circ\text{C}$ et 1% d'eau. L'eau superficielle, très peu liée, s'élimine facilement par chauffage préalable à 75°C sous vide. On constate alors que les domaines I et I Bis sont décalés vers les très basses fréquences et nous ne pouvons plus les observer avec les appareils de mesure (courbe b). Ils existent pourtant encore puisqu'il suffit d'effectuer la mesure à 90°C pour obtenir à nouveau le domaine I Bis (courbe c).

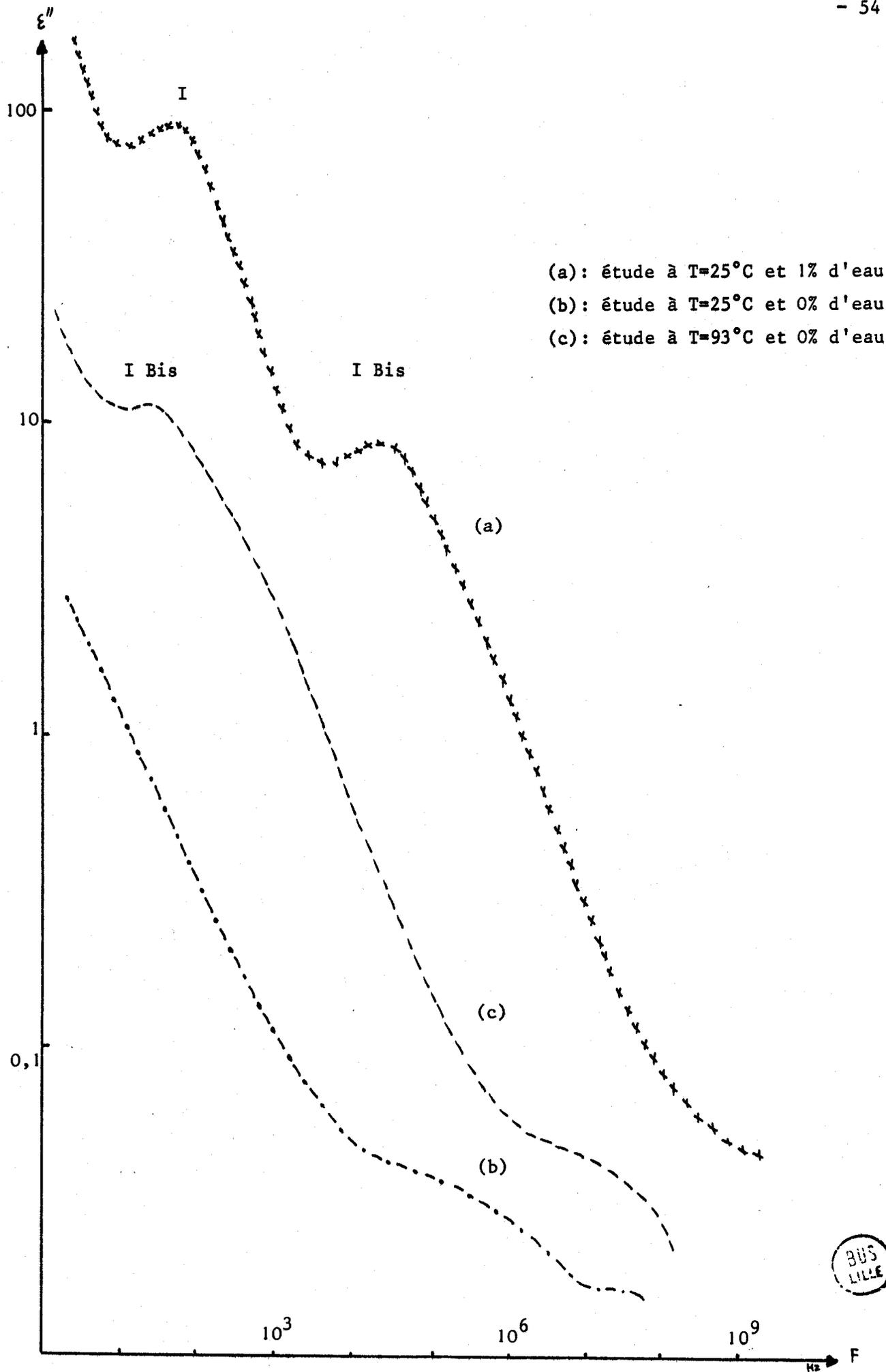


Fig. (3.09) Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe au Barium à différentes températures.

Cette expérience est significative. Elle montre que les domaines I et I Bis existent toujours même en l'absence d'eau superficielle. Par contre dans les mêmes conditions expérimentales, pour des mélanges sable et eau, le domaine I correspondant disparaît.⁽²⁸⁾ La polarisation basses fréquences n'est donc pas liée uniquement à la présence d'eau superficielle. C'est pourquoi nous pensons que les domaines I et I Bis correspondent à la migration superficielle des cations, l'un au niveau des granules, l'autre au niveau des cristaux. L'eau superficielle a alors, pour effet, d'augmenter la mobilité des cations donc de déplacer les domaines I et I Bis vers les hautes fréquences.

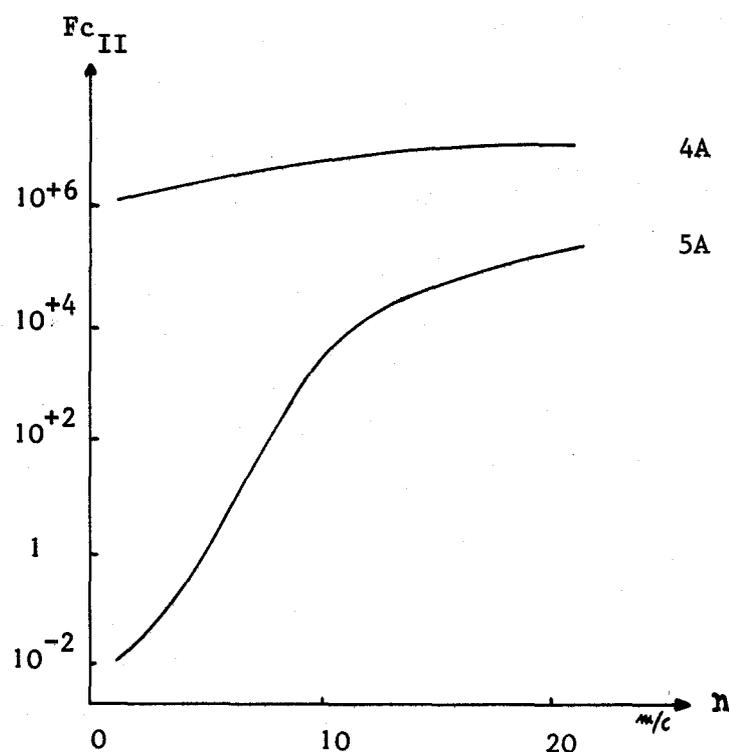
Remarques :

- 1) Les résultats précédents sont en accord avec ceux obtenus récemment sur les zéolithes X⁽²⁹⁾ qui montrent l'influence de la nature de l'enrobant sur la mobilité des cations superficiels dans cette structure .
- 2) La distribution des domaines I et I Bis peut s'interpréter par une dispersion dans la taille des granules et des cristaux.

III-22 Domaine II

Pour tous les échantillons étudiés, le domaine II est caractérisé par une importante distribution. L'amplitude ϵ'' max reste constante en fonction de la température d'étude et en fonction du taux d'hydratation. La fréquence critique varie avec ces deux paramètres. Cependant, la réponse hertzienne est différente suivant la nature du cation.

Exemple : sur la figure (3.10) suivante nous avons tracé les relevés de $F_{c_{II}}$ en fonction du taux d'hydratation en m/c pour les zéolithes 4A et 5A.



Fig(3.10) Variations de F_c du domaine II des zéolithes 4A et 5A

Si on considère uniquement les forces de liaison cation-surface, on peut alors interpréter l'allure de ces courbes. Les cations Ca et Na de l'échantillon 5A déshydraté sont très fortement liés à la surface des alvéoles. Etant donné leur difficulté de s'orienter avec le champ, la fréquence critique initiale reste faible. Mais au fur et à mesure de l'hydratation, l'eau se fixe à la surface interne des alvéoles et diminue les forces de liaisons cation-surface. Le domaine II se déplace donc vers les plus hautes fréquences. Toutefois, au voisinage de la saturation, les dernières molécules d'eau se lient aux premières en formant des multicouches. Elles ne modifient plus les interactions cation-surface et laissent donc inchangée la fréquence critique. Dans le cas de la zéolithe 4A, le même processus peut-être décrit en précisant toutefois que les cations Na sont plus mobiles sur les cations Ca de la zéolithe 5A (cf § IV). D'emblée, ils contribueront à la polarisation à plus haute fréquence en raison de leur temps de relaxation plus court. (26)

L'influence de la nature du cation est également visible sur les tracés $\log F_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ représentant l'énergie d'activation. En effet, pour la plupart des échantillons étudiés, nous y observons une rupture de pente. Morris (30)(31) dans ses récents travaux sur l'absorption diélectrique des zéolithes les mentionne également. Kiriya (32) dans la même gamme de température (+50°C - 100°C) observe un signal R.M.N. analogue à celui obtenu avec la glace. Nous pensons nous aussi que ces ruptures sont dues à un changement de phase de l'eau adsorbée. Alors que l'Analyse Enthalpique Différentielle a mis en évidence un tel phénomène sur d'autres corps poreux comme les gels de silice (33) nous n'avons pu confirmer le changement de phase par cette technique. L'étude a été effectuée sur la zéolithe à l'argent. Avec cet échantillon, la variation d'énergie d'activation est pourtant très nette à -45°C. Les essais doivent cependant être repris. Avec les échantillons au Lithium, au Calcium et au Magnésium, nous n'avons pas observé de rupture de pente (cf fig 3.05). La comparaison des variations d'énergie d'activation au nombre (M) de molécules d'eau entourant les différents cations utilisés dans l'étude (35) et aux rayons ioniques se révèle intéressante. Nous avons regroupé dans le tableau suivant toutes les valeurs correspondantes:

Cation	Li ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺
M	13	12	12 à 14	7	4	8
rayon ionique	0,60	0,99	0,65	0,95	1,33	1,26
Rupture	-	-	-	+	+	+

- : non + : oui

Nous constatons que les ions Li^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , sont solvatés par un nombre de molécules d'eau plus important que les ions Na^+ , K^+ , et Ag^+ . Dans le cas des échantillons étudiés, le nombre de molécules d'eau par cation reste inférieur ou égal à 2 en supposant une répartition homogène autour de chacun des cations de la cavité. Les interactions avec le cation seront donc d'autant plus importantes que le facteur M sera plus grand. Dans ces conditions, l'influence de la température est sélective. Pour les molécules d'eau peu liées, nous observons une variation d'énergie d'activation tandis que pour celles fortement liées, la rupture n'est pas visible dans la gamme d'étude + 50°C - 75°C.

Nous arrivons à la même conclusion en considérant les champs internes. Avec les cations bivalents, ils sont très intenses et les molécules d'eau sont fortement liées. Par contre, elles le seront beaucoup moins avec les cations monovalents sauf dans le cas du Lithium dont le faible rayon ionique (voir tableau précédent) permet des forces de liaisons plus importantes.

Conclusion :

Les résultats de l'influence de l'hydratation et de la température d'étude nous permettent de conclure que le domaine II est directement lié à la présence de cations dans les cavités élémentaires. Cependant, l'importante distribution constatée ne peut s'interpréter par une dispersion dans la taille des cavités car la maille de la zéolithe est parfaitement définie. C'est la raison pour laquelle nous sommes amenés, au chapitre IV à préciser les comportements des cations dans leur site.

III-23 Domaine III

Les résultats expérimentaux montrent (cf p.48) que le domaine III résulte de la superposition de deux domaines : IIIa et IIIb. Le second est beaucoup plus distribué que le premier comme le montre la figure suivante:

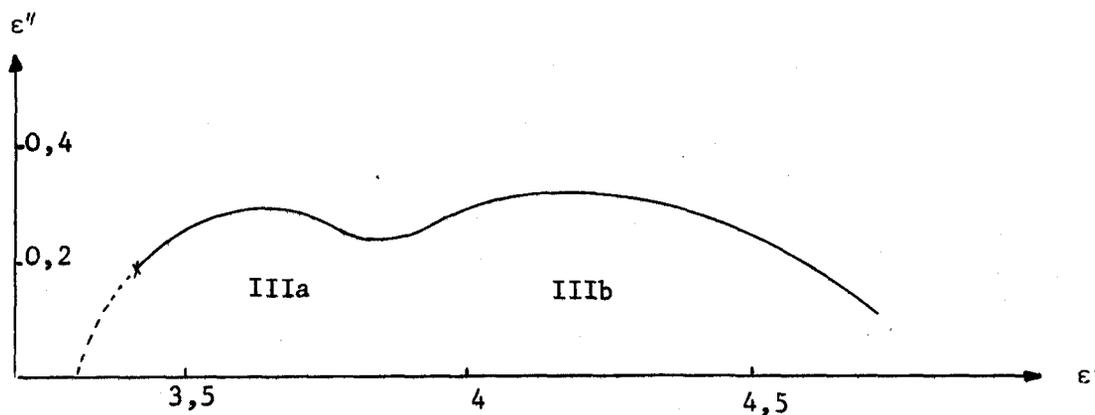


Fig.(3.11) Diagramme de Cole et Cole à - 25°C de la zéolithe 3A hydratée à 15m/c.

Ces domaines ont été attribués (26) à :

IIIa : orientation partielle des hydroxydes superficiels

IIIb : durée de vie de liaisons "molécules d'eau-surface"

Les énergies d'activation U correspondantes sont telles que $U_{III\ b} > U_{III\ a}$

L'étude des domaines III à basses températures permet alors de bien les séparer.

Pour les échantillons hydratés à 15m/c, la composante réelle ϵ' de la permittivité extrapolée au delà des domaines III (voir exemple de la figure précédente) est voisine de 3,2. Or pour les mêmes échantillons

désséchés la permittivité $\epsilon'_{\infty\text{III}}$ est proche de 2,8. La figure (3.12) relative à une zéolithe 4A rend compte de ce fait. La différence met alors en évidence l'existence d'un domaine supplémentaire IV à plus hautes fréquences qui a été attribué aux durées de vie de liaisons Hydrogène entre molécules d'eau

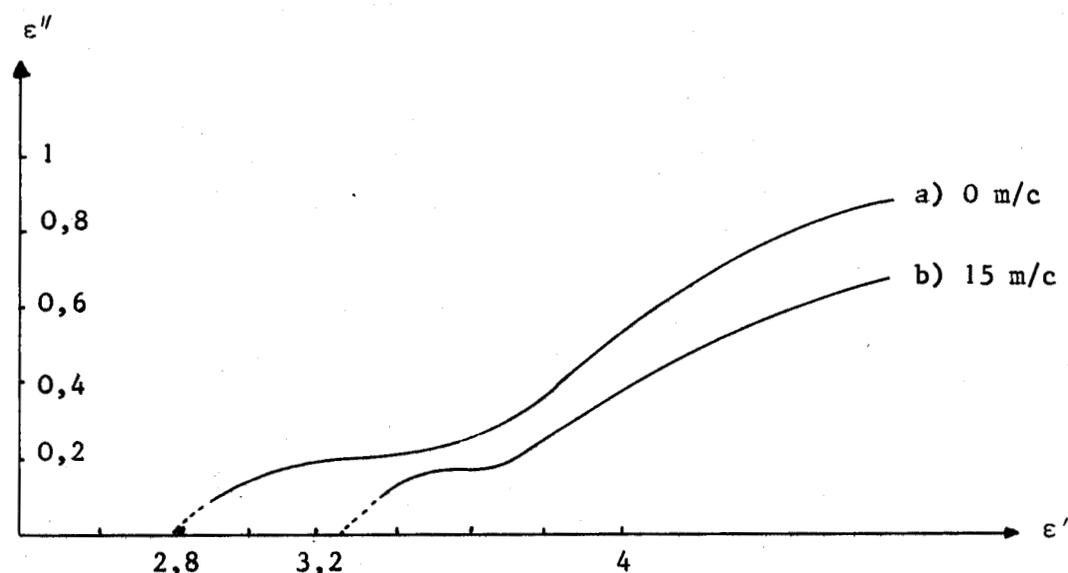
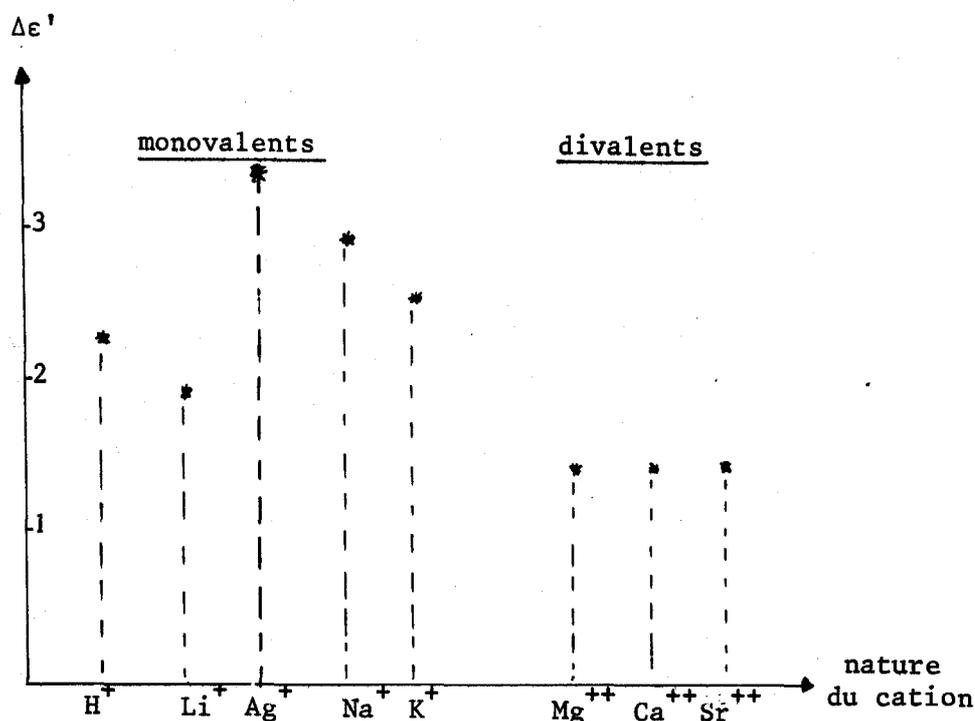


Fig. 3.12

Diagramme de Cole et Cole de la zéolithe 4A à - 50°C, désséchée à 200°C

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes peu intéressés à l'étude de chacun des domaines IIIa, IIIb et IV. Néanmoins la différence [permittivité en amont du domaine III moins permittivité des échantillons désséchés (2,8)] peut être utilisée pour caractériser de façon globale la polarisation hautes fréquences des zéolithes. Pour tous les échantillons préparés, nous obtenons alors les résultats suivants:



Δε' pour des zéolithes A renfermant différents types de cations , hydratées à 15 m/c après dessiccation à 400°C.

Nous remarquons que $\Delta\epsilon'$ est plus important pour les cations monovalents (voisins de 2,5) que pour les cations bivalents (1,5). Une interprétation peut alors être proposée.

Soit une cavité élémentaire dans laquelle des molécules d'eau sont liées à la surface interne par liaisons labiles.

Appliquons maintenant un champ électrique \vec{E} . Une molécule d'eau, un instant libre, s'oriente dans le sens du champ et se fixe à nouveau dans une direction privilégiée. Il en résulte une polarisation de l'ensemble plus importante. Avec les cations monovalents, ce processus se réalise facilement et $\Delta\epsilon'$ est grand (2,5).

Au contraire, pour les cations bivalents, les interactions phase adsorbée surface sont plus intenses et la polarisation est par conséquent moins grande ($\Delta\epsilon' = 1,5$).

C O N C L U S I O N

L'étude des diverses influences a permis de montrer que les domaines observés dans la gamme de fréquence 1Hz - 4GHz sont tous distribués, c'est-à-dire qu'ils doivent leur origine à des mécanismes possédant une distribution des temps de relaxation.

Les domaines I et IBis sont attribués à une migration superficielle de cations, soit au niveau des granules, soit au niveau des cristaux. Leur distribution peut s'interpréter par une dispersion dans la taille des granules et des cristaux. L'étude en température du domaine III montre qu'il se décompose en deux domaines IIIa et IIIb respectivement attribués à l'orientation partielle des hydroxyles superficiels et à la durée de vie de liaisons molécules d'eau-surface. La présence de cations dans les cavités élémentaires est responsable du domaine II. Cependant, l'interprétation de sa grande distribution ne peut être donnée à ce niveau. Dans le chapitre IV suivant, nous décomposons le domaine II en domaines élémentaires attribués à des populations différentes de cations.

CHAPITRE IV

DECOMPOSITION DU DOMAINE II EN DOMAINES ELEMENTAIRES ET INTERPRETATION

Ce chapitre concerne la décomposition du domaine distribué II en domaines élémentaires. Après rappel de la technique de décomposition développée au laboratoire par Messieurs Ravalitera⁽³⁶⁾ et Chapoton⁽²⁶⁾ pour les zéolithes 4A et 5A et des hypothèses permettant l'interprétation et l'attribution des domaines élémentaires⁽²⁶⁾, nous appliquons les résultats à quelques nouvelles zéolithes et montrons le bien fondé de ces hypothèses.

IV-1 HYPOTHESE SUR LE MECANISME DE POLARISATION A L'ORIGINE DES DOMAINES

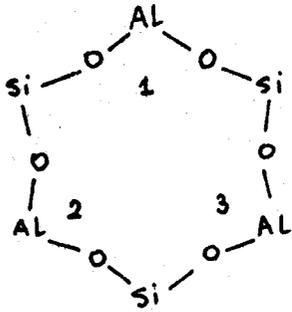
ELEMENTAIRES

IV-11 Modèle

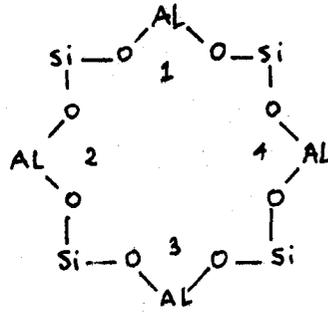
Le modèle est bâti à partir de 3 critères :

- Structure parfaitement ordonnée des zéolithes
- Existence de deux types de sites⁽¹⁾ S_1A et S_2A
- Possibilité pour les cations d'occuper plusieurs positions dans chacun des sites⁽⁴⁾. D'après Howell, il existe 24 positions différentes pour les 8 cations Na_1 et 24 autres pour les 4 cations Na_2 de la zéolithe 4A. D'autre part, nous savons que le cation prend de préférence des positions voisines de celle des aluminium dans un site donné (voir tétraédre fondamental § I-III) d'où 3 positions dans un site S_1A et 4 pour un site S_2A .

Les deux schémas suivants indiquent ces positions :

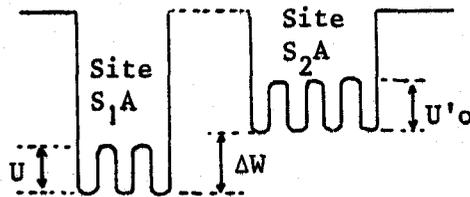


Site S₁A



Site S₂A

Dès lors, pour construire le modèle, nous assimilons tous les sites à des puits de potentiel et les positions à des sous-puits, schématisés sur le diagramme énergétique suivant ⁽²⁶⁾ :



avec ΔW = différence d'énergie entre les 2 sites

U et U'0 = énergies potentielles des sous-puits qui, en raison de la symétrie de structure, sont toutes équivalentes dans un site donné. Ce modèle laisse prévoir deux mécanismes à l'origine de la polarisation :
saut d'un cation

- soit d'un site à l'autre (de nature différente)
- soit d'une position à une autre à l'intérieur d'un même site.

IV-12 Mécanisme à l'origine de la polarisation

a) 1ère hypothèse - saut des cations d'un site à l'autre

Nous supposons que les cations n'occupent qu'une seule position dans le site. La polarisation est alors liée aux durée de vie des liaisons cations-sites.

Pour un site donné et pour un cation de nature donnée, il y aura apparition d'un domaine de relaxation.

b) 2ème hypothèse - saut des cations d'une position à une autre dans le site.

Il existe alors autant de domaines de relaxation que de systèmes d'association cation-site.

c) 3ème hypothèse

Nous pouvons même envisager que le nombre de domaines sera la somme de ceux obtenus en considérant les deux hypothèses précédentes.

Il est alors possible d'appliquer ces différents résultats aux cas des zéolithes 4A et 5A dont la répartition des cations est connue :

Echan- tillons	Répartition		Types de sites occupés	Nature de cation	Nombre de domaines		
	S ₁ A	S ₂ A			1ère hyp	2ème hyp	3ème hyp
4A	8Na ₁	4Na ₂	2 (S ₁ + S ₂)	1 (Na)	2	2	4
5A	3Na ₁ 4,5Ca ₁		1 (S ₁)	2 (Na + Ca)	4	2	6

Comme nous le verrons au § IV-4, seule la seconde hypothèse rend compte des résultats expérimentaux.

Conclusion

Le mécanisme à l'origine de la polarisation responsable du domaine II est uniquement dû au saut des cations d'une position à une autre à l'intérieur d'un même site.

IV-2 DECOMPOSITION D'UN DOMAINE DISTRIBUE EN DOMAINES ELEMENTAIRES

IV-21 Principe

La décomposition d'un domaine distribué en une somme de domaines élémentaires non distribués se fait à l'aide d'une méthode graphique. Les diagrammes linéaires $\epsilon' = f(\epsilon''/F)$ et $\epsilon' = f(\epsilon'' \cdot F)$ sont généralement utilisés en raison de leur plus grande facilité d'exploitation (37) (caractérisés par une succession de segments de droites). Nous reproduisons pour mémoire l'allure de ces deux représentations dans le cas de deux domaines élémentaires de fréquences critiques F_{c1} et F_{c2} telles que $F_{c1} \gg F_{c2}$.

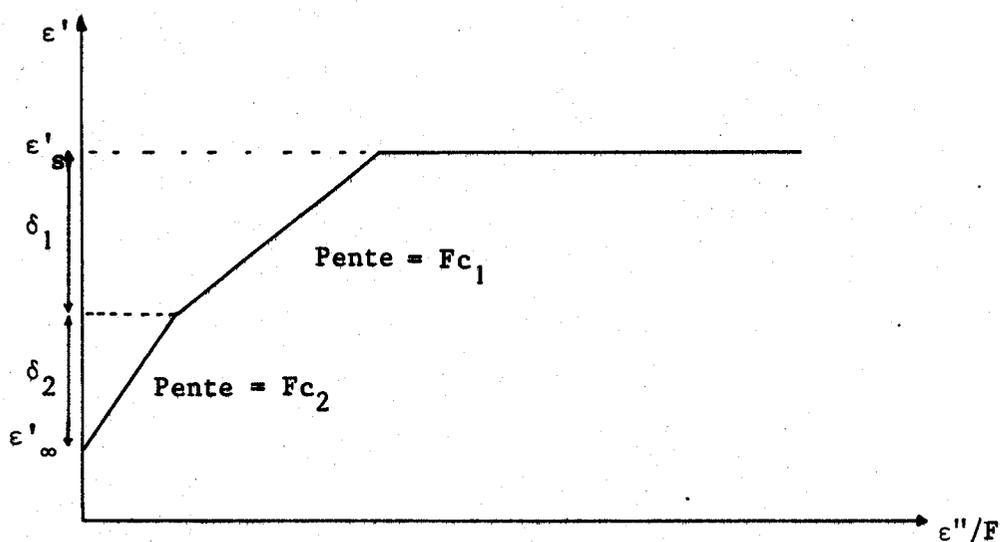


Fig (4.01) Représentation $\epsilon' = f(\epsilon''/F)$

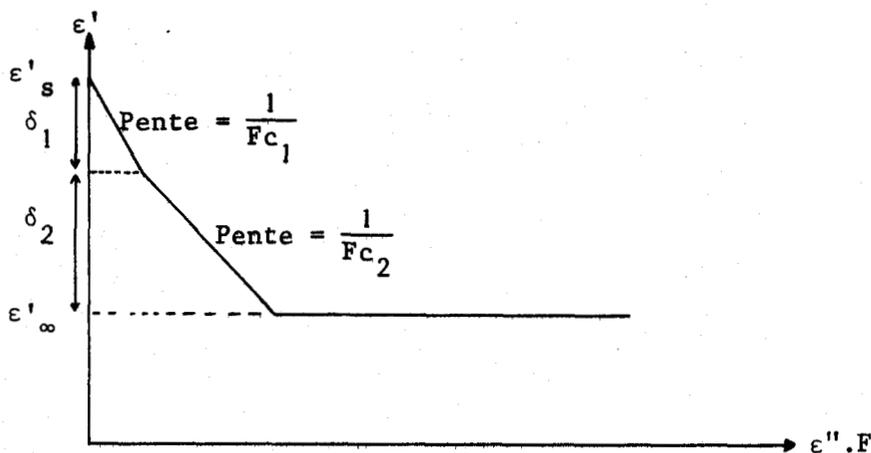


Fig. (4.02) Représentation $\epsilon' = f(\epsilon'' \cdot F)$

L'exploitation de ces graphes permet de déterminer :

- le nombre de domaines élémentaires, égal au nombre de segments de droite moins un.
- les fréquences critiques données par les pentes de droites (respectivement égales à F_c et à $\frac{1}{F_c}$ pour la première et seconde représentation).
- les amplitudes obtenues par les valeurs de δ .
- la permittivité réelle statique (ϵ'_s) déterminée sur le premier diagramme linéaire et la permittivité réelle aux fréquences infinies (ϵ'_∞) sur le second.

Pour vérifier la validité de la décomposition, il est nécessaire d'effectuer la synthèse du domaine entier à partir des caractéristiques des domaines élémentaires.

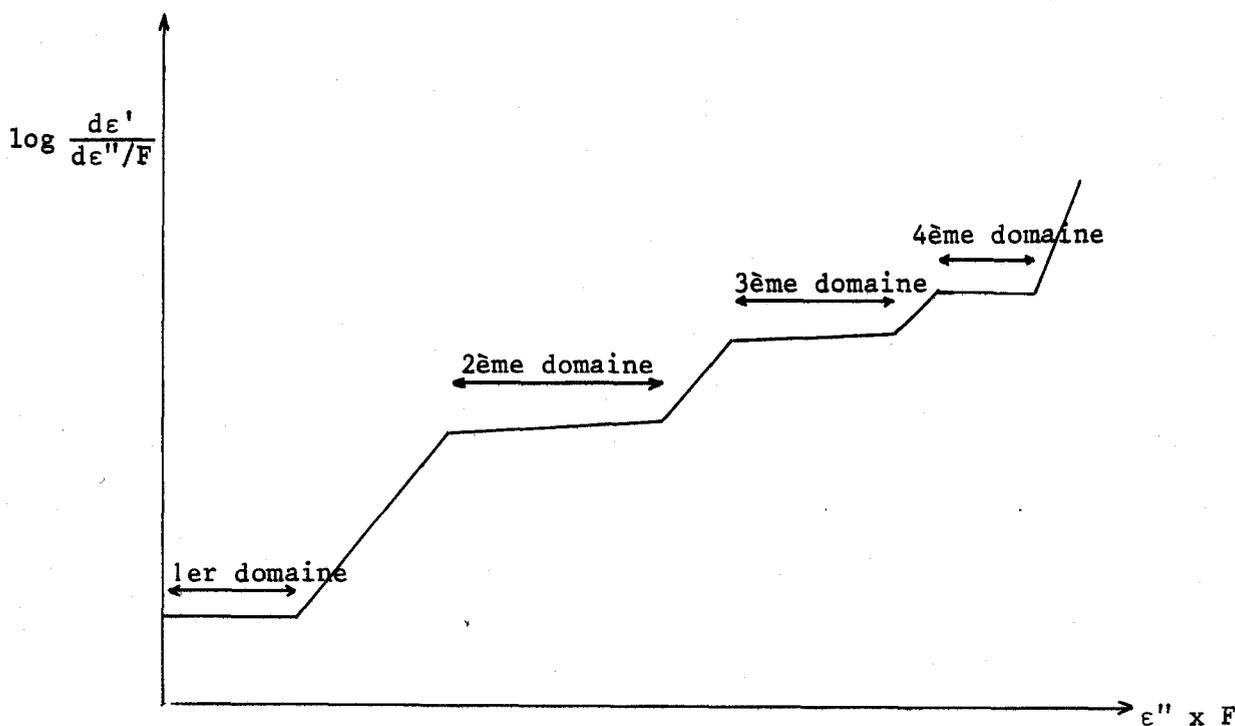
IV-22 Techniques expérimentales

La décomposition en domaines élémentaires peut se faire manuellement. Elle est longue et reste imprécise aussi bien dans la détermination des ruptures de pente (nombre de points expérimentaux trop faible : 15 à 20), que dans la synthèse du domaine (emploi d'un compas et d'un rapporteur).

Nous lui avons préféré la technique développée au Laboratoire (36)(26), qui rend la décomposition plus facile et plus précise. Elle nécessite l'utilisation d'un ordinateur.

Le principe de la décomposition par ordinateur reste identique à celui décrit précédemment. Afin, d'obtenir la plus grande précision possible, nous avons représenté analytiquement chacune des courbes expérimentales : $\epsilon' = f(F)$ et $\epsilon'' = f(F)$ par une succession de polynômes.

Après mise en mémoire de ces polynômes, l'ordinateur décrit les graphes linéaires ϵ' en fonction de $\epsilon'' \times F$ et ϵ''/F avec un très grand nombre de points (plusieurs centaines). Généralement les ruptures de pentes apparaissent difficilement. L'étude des courbes $\log \frac{d\epsilon'}{d\epsilon'' \times F}$ et $\log \frac{d\epsilon'}{d\epsilon''/F}$ respectivement fonction de $\epsilon'' \times F$ et ϵ''/F se révèle souvent plus significative. Sur ces courbes^(*), les domaines élémentaires sont représentés par des paliers (non obligatoirement horizontaux) comme nous le montrons sur la figure suivante.



Fig(4.03) Allure des courbes dérivées obtenues par l'ordinateur

(*) Voir en annexe (2ième partie) un exemple de courbe obtenue par ordinateur ainsi que le début du programme utilisé.

L'exploitation des paliers permet de déterminer, sur les graphes linéaires, les caractéristiques (F_{ci} et δ_i) de chacun des domaines élémentaires.

Dans une dernière étape, l'ordinateur effectue la synthèse du domaine distribué. Les points théoriques sont comparés aux points expérimentaux et les paramètres sont affinés par la méthode des moindres carrés.

IV-23 Limite d'utilisation

Pour connaître les limites d'utilisation de la méthode de décomposition, nous l'avons testée à l'aide de 20 points appartenant à un domaine distribué précédemment synthétisé par ordinateur. Ce domaine est composé de 3 domaines élémentaires dont les fréquences critiques et les amplitudes ont des valeurs proches de celles généralement observées avec les échantillons étudiés.

Les 20 points sont introduits dans le programme de décomposition avec une précision de l'ordre de 10^{-3} ; les paramètres (F_c et δ) des domaines élémentaires sont retrouvés à moins de 1% près (tableau suivant).

Valeurs des paramètres				Erreur	
Théoriques		Après décomposition		F_c	δ
F_c	δ	F_c	δ		
220kHz	1,65	220,2kHz	1,653	1/100	0,2/100
1MHz	1,65	1,002MHz	1,648	0,2/100	0,2/100
6MHz	1,05	6,003MHz	1,049	0,5/1000	1/1000

Si l'on introduit les points avec des erreurs fortuites de 3% l'accord est encore satisfaisant (moins de 8%). Pour des écarts de 10%, l'ordinateur diverge.

IV-24 Validité et unicité des décompositions

Une décomposition est considérée comme valable quand les valeurs obtenues à partir des diagrammes linéaires et celles affinées par ordinateur sont voisines. Balcou ⁽³⁸⁾ a montré que de telles décompositions sont uniques si les valeurs calculées recourent les données expérimentales aux erreurs d'expérience près.

IV-3 HYPOTHESE SUR LE MECANISME D'ECHANGE DE CATIONS ET CRITERES

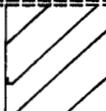
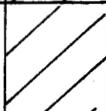
 D'ATTRIBUTION DES DOMAINES ELEMENTAIRES

IV-31 Hypothèse sur le mécanisme d'échange des cations ⁽²⁶⁾

Les différentes études par diffraction de rayons X sur les zéolithes de structure A ont montré que les cations des sites S_1A sont plus fixés à la surface que ceux des sites S_2A ⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾. Lors de l'échange de cations, on peut admettre que les cations les plus mobiles (ceux des sites S_2A) sont remplacés les premiers. Puis vient le tour des cations situés sur les sites S_1A . Mais pour un échange de cations monovalents par des bivalents, le remplacement de 2 cations monovalents des sites S_1A laisse une place disponible que vient occuper un des deux cations bivalents du site S_2A .

Nous donnons dans les tableaux suivants, les principales étapes de répartition des cations conduisant à une substitution totale.

a) Echange de cations monovalents M par des monovalents M'

S_1A	8M	8M	8M	8M	8M	7M 1M'		4M 4M'		8M'
S_2A	4M	3M 1M'	2M 2M'	1M 3M'	4M'	4M'		4M'		4M'

b) Echange de cations monovalents M par des bivalents D

S_1A	8M	8M	8M	6M 2D	4M 4D	2M 5D	6D
S_2A	4M	2M 1D	2D	1D			

Ceci est vérifié pour la zéolithe 5A où nous trouvons en moyenne 3Na et 4,5Ca dans les sites S_1A pour un échange Na - Ca de 75%.

IV-32 Critères d'attribution des domaines élémentaires

Après détermination de la nouvelle répartition des cations en fin d'échange, l'attribution des domaines élémentaires, obtenus par l'ordinateur, est effectuée en fonction de deux critères à savoir : fréquence critique et amplitude.

IV-321 Fréquence

La fréquence de relaxation d'un système cation-surface est liée à la mobilité du cation par rapport à cette surface. Dans le cas des zéolithes A, trois paramètres influencent cette mobilité.

A) Nature du site occupé

Un cation dans un site S_1A est plus lié que le même cation dans un site S_2A ⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾. La fréquence critique du premier est donc inférieure à celle du second.

B) Masse du cation

Dans un type de site donné, plus un cation est lourd, plus la fréquence correspondante à son mouvement est basse.

C) Valence du cation

Plus la valence du cation est élevée, plus les interactions cation-surface sont importantes. Par conséquent, dans un type de site donné, la fréquence la plus basse est celle obtenue avec les cations dont la valence est la plus élevée.

Compte-tenu des observations précédentes, trois cas d'attribution peuvent se présenter. Nous les avons résumés dans le tableau suivant en supposant : masse cation divalent $D >$ masse cation monovalent $M >$ masse cation monovalent M' et en considérant des variations de fréquence critique croissante vers la droite.

Cas d'attribution	Nature du site	Fréquence critique croissante \rightarrow					
		D	M	M'			
	S_1A	D	M	M'			
	S_2A		D	M	M'		
	ou S_2A			D	M	M'	
	ou S_2A				D	M	M'

Ce tableau montre que le critère fréquence peut être insuffisant à lui seul, d'où la nécessité d'introduire un nouveau critère.

IV-322 Amplitude

L'amplitude d'un domaine élémentaire est en première approximation proportionnelle à la charge et au nombre de cations participant à la polarisation responsable de ce domaine. Le critère "amplitude" consiste à comparer les amplitudes de chacun des domaines élémentaires observés aux différentes populations de cations présents dans la structure. Il permet de lever l'ambiguïté chaque fois que le critère fréquence est suffisant.

Remarque :

Le choix de ces critères d'attribution de domaines est vérifié sur les décompositions en domaines élémentaires des zéolithes 4A et 5A dont la répartition des cations est connue. L'étude de ces zéolithes fait l'objet du paragraphe suivant.

IV-4 DECOMPOSITION DES DIAGRAMMES DE COLE ET COLE POUR LES ZEOLITHES 4A ET

 ET 5A DONT LA REPARTITION DES CATIONS EST CONNUE⁽⁶⁾. ATTRIBUTION DES

 DOMAINES ELEMENTAIRES .

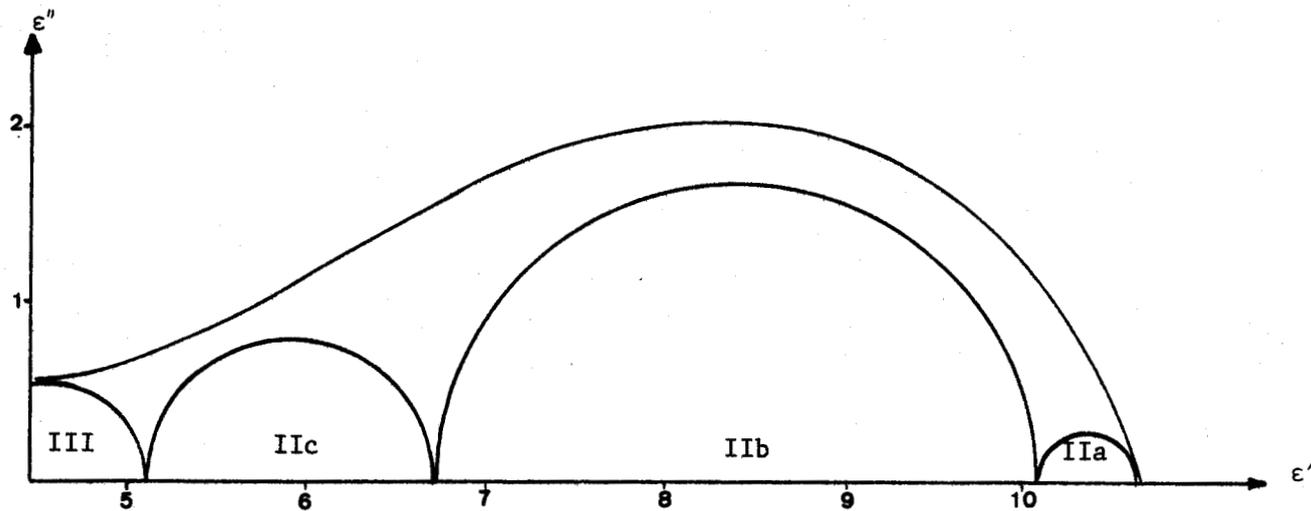
Dans ce paragraphe, nous présentons les décompositions des diagrammes de Cole et Cole des zéolithes 4A et 5A⁽²⁶⁾. Pour ces deux échantillons, chacun des domaines élémentaires obtenus est attribué à des populations différentes de cations dans un site donné.

IV-41 Décomposition en domaines élémentaires

La décomposition par l'ordinateur conduit aux résultats groupés dans le tableau suivant :

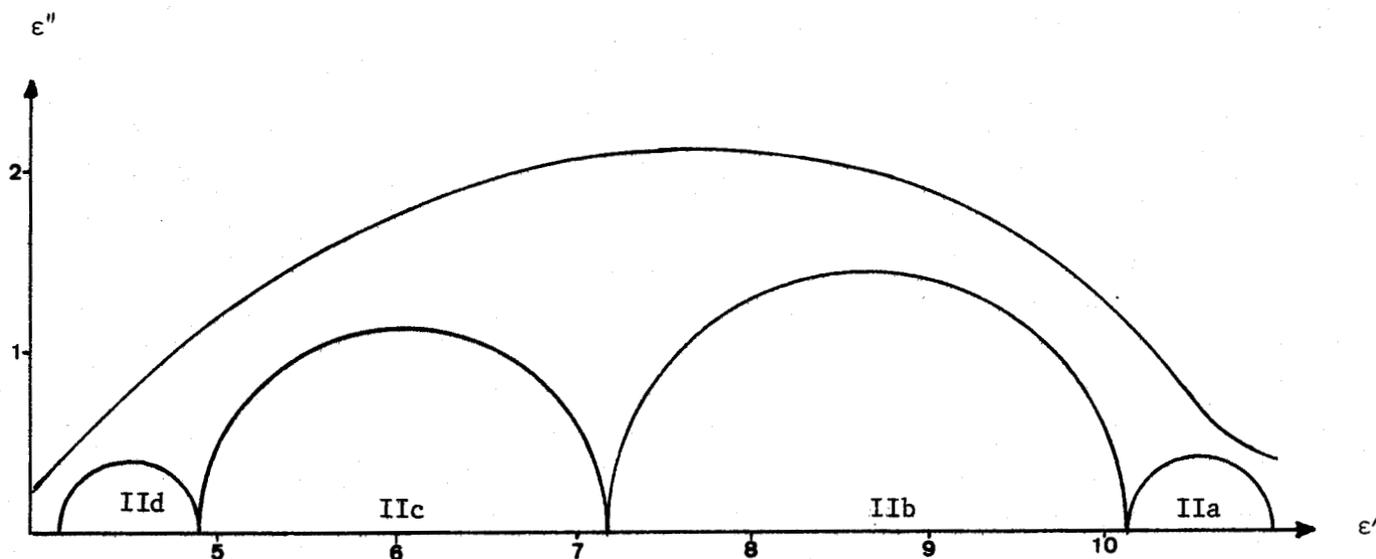
Variétés	Domaine II d		Domaine II c		Domaine II b		Domaine II a	
	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ
4A			0,1GHz	1,6	16MHz	3,4	4,5MHz	0,4
5A	76kHz	0,65	9,8kHz	2,3	2,2kHz	3	0,32kHz	0,7

Il est alors possible de tracer ces domaines sur les diagrammes de Cole et Cole correspondants :



Fig(4.04) Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour la zéolithe 4A

Précision $\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 0,5\%$ et $\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} = 6,0\%$



Fig(4.05) Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour la zéolithe 5A

Précision $\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 0,4\%$ et $\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} = 5\%$



Remarques :

1) Les décompositions sont considérées comme valables si les valeurs F_{ci} et δ_i des domaines élémentaires obtenues à partir des diagrammes linéaires $\epsilon' = f(\epsilon''F)$ et $\epsilon' = f(\epsilon''/F)$ sont proches de celles déterminées après affinement par ordinateur (cf § IV-24). C'est le cas pour les deux décompositions précédentes et nous présentons, en exemple, les résultats de la zéolithe 5A dans le tableau suivant :

Domaines	II _d		II _c		II _b		II _a	
	F _c	δ						
Valeurs obtenues à partir :								
du diagramme $\epsilon' = f(\epsilon''F)$	81 kHz	0,8	10 kHz	2,1	2,5kHz	2,8	0,37kHz	1
du diagramme $\epsilon' = f(\epsilon''/F)$	81 kHz	0,8	10 kHz	2,5	1,8kHz	2,6	0,47kHz	0,8
de l'affinement par ordinateur	76 kHz	0,7	9,8kHz	2,3	2,2kHz	3	0,32kHz	0,7

2) La précision indiquée sur ϵ' et ϵ'' ($\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} < 0,5\%$ et $\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} < 6\%$ pour les deux décompositions) n'est qu'une valeur moyenne. L'accord entre résultats expérimentaux et valeurs théoriques (après affinement) est meilleur au centre du domaine mais nettement moins bon aux extrémités, où l'influence des domaines I Bis et III adjacents au domaine II n'est plus négligeable. Nous avons essayé d'en tenir compte bien qu'il soit difficile d'évaluer leur contribution.

IV-42 Attribution des domaines élémentaires

IV-421 Domaine II_a commun aux deux échantillons

Ce domaine se situe aux basses fréquences et son amplitude est plus importante avec la zéolithe 5A (diamètre des canaux voisin de 5Å) qu'avec la zéolithe 4A (diamètre des canaux voisin de 4Å). Il existe dans toutes les décompositions effectuées dans le cadre de ce travail. Il est dû au mouvement des cations des cavités périphériques des cristaux dans lesquelles peut pénétrer l'huile de paraffine enrobant les granules des zéolithes.

La mobilité de ces cations est alors diminuée, ce qui traduit une fréquence critique plus faible.

IV-422 Domaines II_b et II_c

A) Zéolithe 4A

Outre le domaine II_a , la décomposition indique l'existence de deux autres domaines II_b et II_c dont les amplitudes ont entre elles un rapport 2.

Il est intéressant de rapprocher ce résultat de la répartition connue des cations dans la zéolithe 4A à savoir 8 cations Na dans les sites S_1A et 4 cations Na dans les sites S_2A .

Les observations du § IV-321 sur la fréquence de relaxation d'un cation suivant le type de site permettent d'attribuer les domaines élémentaires II_b et II_c respectivement aux $8Na_1$ et aux $4Na_2$.

B) Zéolithe 5A

Pour cette zéolithe aussi, nous connaissons la répartition des cations dans chaque cavité : en moyenne 4,5 Ca et 3 Na dans les sites S_1A uniquement, les sites S_2A restant inoccupés⁽⁶⁾. En tenant compte de la masse et de la valence des cations (cf § IV-321), nous avons attribué le domaine II_b aux $4,5Ca_1$ et le domaine II_c aux $3Na_1$ plus mobiles.

IV-423 Domaine II_d

Ce domaine de faible amplitude est observé uniquement sur le spectre de la zéolithe 5A. Sa fréquence critique élevée peut s'expliquer par des cations beaucoup plus libres que les Ca et Na présents dans cette structure, par exemple des protons H^+ provenant d'une légère décationisation lors de la préparation de la zéolithe. Comme nous le verrons au paragraphe IV 514, ceci est confirmé par le lavage de cette zéolithe à l'eau distillée. Il entraîne un taux de décationisation de 10,5%. La comparaison des amplitudes des domaines II_d avant et après lavage prolongé montre que la décationisation de la zéolithe commerciale est au maximum de 5%.

CONCLUSION

L'utilisation des critères "Fréquence" et "Amplitude" tels qu'ils ont été définis rend compte des observations sur les zéolithes 4A et 5A. Nous les avons également appliquer à d'autres zéolithes dont la répartition des cations est inconnue.

IV-5 DECOMPOSITION DES DIAGRAMMES DE COLE ET COLE POUR D'AUTRES ZEOLITHES

DONT LA REPARTITION DES CATIONS EST INCONNUE. ATTRIBUTION DES

DOMAINES ELEMENTAIRES

Nous avons choisi de présenter les résultats en deux parties : échange de cations monovalents par d'autres monovalents ou par des bivalents.

IV-51 Echange des cations monovalents par d'autres cations monovalents

IV-511 Echange Na → K

C'est le cas de la zéolithe 3A.

L'ordinateur donne les résultats suivants⁽²⁶⁾

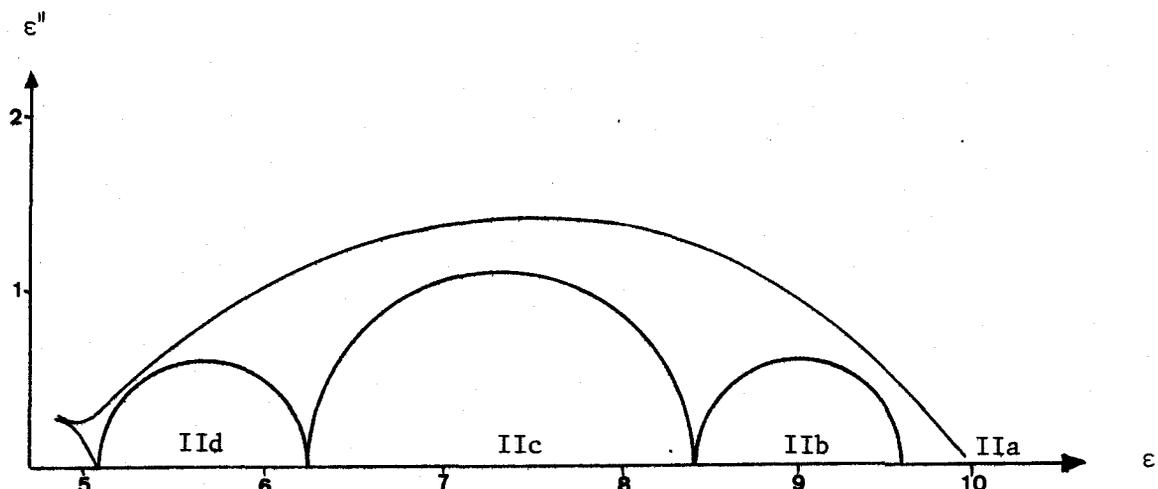


Fig (4.06) Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour la zéolithe 3A

(Précision $\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 0,6\%$ et $\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} = 5\%$)

En tenant compte du mécanisme d'échange de cations et des critères d'attribution de domaines élémentaires (cf § IV-3) nous arrivons aux résultats suivants :

Domaines	II _d		II _c		II _b		II _a	
Caractéristiques	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ
		6,2MHz	1,1	0,93MHz	2,2	0,15MHz	1,2	22kHz
Attribution	3 Na ₁		4 K ₂		5 K ₁		cations périphériques	

Remarque

Seul le cas N° 1 d'attribution (cf § IV-3) peut être retenu ici, les deux autres ne rendant pas compte des amplitudes pour les 4K₂ et les 3Na₁.

IV-512 Echange Na → Li

Pour un échange de 87,5% la décomposition en domaines élémentaires donne :

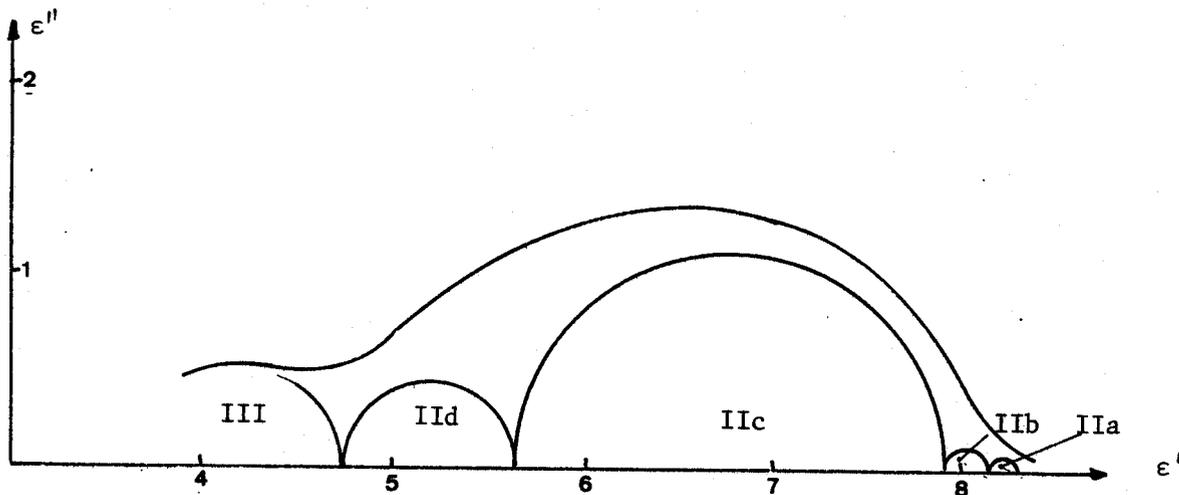


Fig (4.07) Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour la zéolithe au Lithium (87,5%)

(Précision $\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 0,4\%$ et $\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} = 9,3\%$)

Compte-tenu des observations du § IV-3, nous attribuons chacun des domaines élémentaires à :

Domaines	II _d		II _c		II _b		II _a	
	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ
Caractéristiques	6,96MHz	0,87	1,15MHz	2,26	0,19MHz	0,24	9,7kHz	0,13
Attribution	4Li ₂		6,5Li ₁		1,5Na ₁		Cations Périphériques	

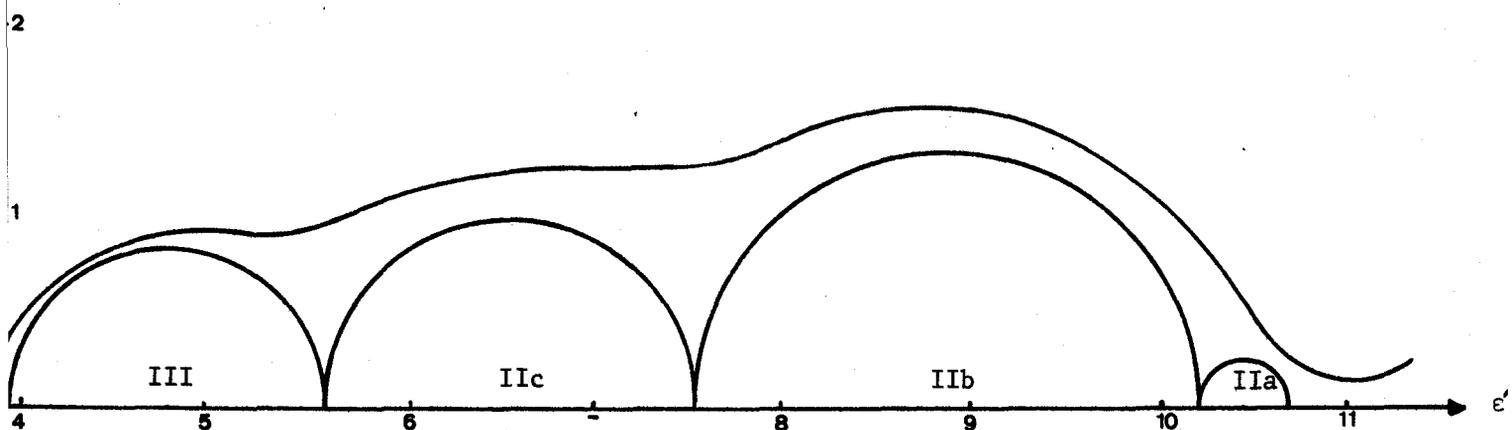
Remarque

Aucune ambiguïté n'existe pour l'attribution des domaines élémentaires.

Les trois cas du § IV-3 conduisent au même résultat.

IV-513 Echange Na → Ag

Le taux d'échange de cations pour la zéolithe à l'Argent est voisin de 100%. A T= 25°C et pour une hydratation de 20m/c, les domaines II et III sont confondus (cf fig. annexe 1^{ière} partie).Cependant, il est possible de les séparer suffisamment à T = - 25°C pour que la décomposition du domaine II en domaines élémentaires puisse alors se faire. A cette température, nous ne risquons pas de changement de phase (cf § III-2). Nous obtenons :



Fig(4.08) Diagramme ε'' = f(ε') pour la zéolithe à l'Argent (à - 25°C)

(Précision $\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} = 0,6\%$ et $\frac{\Delta \epsilon''}{\epsilon''} = 6,5\%$)

L'attribution des domaines élémentaires ne pose pas de problèmes particuliers :

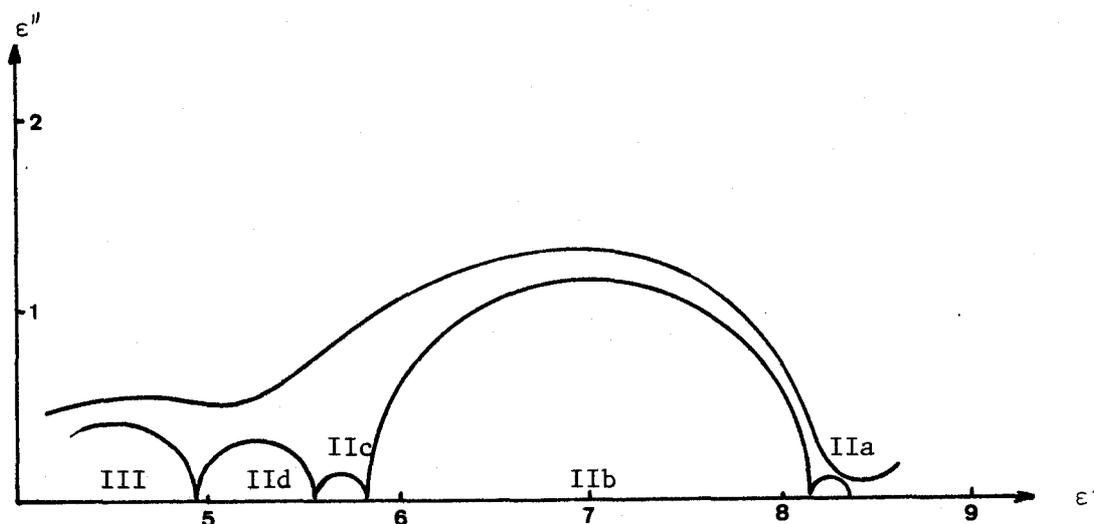
Domaines	II _c		II _b		II _a	
Caractéristiques	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ
	18MHz	2	1,7MHz	2,7	190kHz	0,5
Attribution	4Ag ₂		8Ag ₁		cations Périphériques	

IV-514 Echange Na → H

Il s'agit du cas des zéolithes décationisées par lavage prolongé à l'eau distillée. Cet échange est mis en évidence sur les zéolithes 4A et 5A.

A) Zéolithe 4A décationisée

Pour cette zéolithe dont le taux de décationisation a atteint 25% (cf tableau p 30), la décomposition du diagramme de Cole et Cole conduit aux résultats suivants :



Fig(4.09) Diagramme $\epsilon''=f(\epsilon')$ pour la zéolithe 4A H⁺ (après lavage).

(Précision $\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 0,51\%$ et $\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} = 6,1\%$)

Après détermination de la nouvelle répartition de cations et application des critères d'attribution, nous obtenons :

Domaines	II _c		II _d		II _b		II _a	
Caractéristiques	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ
	166MHz	0,60	47MHz	0,3	17MHz	2,3	3 MHz	0,3
Attribution	3H ₂		1Na ₂		8Na ₁		Cations Périphériques	

B) Zéolithe 5A décationisée

Le taux de décationisation atteint 10,5%. La décomposition par ordinateur donne les résultats suivants:

ε''

2

1



Fig4.10 Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour la zéolithe 5A H⁺ (après lavage)

(Précision $\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 0,62\%$ et $\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} = 8,2\%$)

Alors que nous attendions seulement l'augmentation de l'amplitude du domaine IId attribué à une très légère décationisation (cf Fig 4.05 et tableau suivant), la décomposition montre également l'existence d'un domaine supplémentaire en hautes fréquences. Ceci laisse supposer que les protons sont présents aussi bien dans les sites S₁A que dans les sites S₂A ; mais il est difficile de préciser leurs répartitions respectives. Cependant, sur la totalité des protons de cette zéolithe (1,2 H⁺ en moyenne), le rapport des amplitudes des domaines IId₁ et IId₂ indique que la majeure partie d'entre

eux occupe les sites S₁A.

Domaines	II _d ₂		II _d ₁		II _c		II _b		II _a	
Carac- téristi- ques	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ
	200kHz	0,40	21kHz	0,9	3kHz	2,0	740Hz	3,1	60Hz	0,7
Attri- bution	Y H ₂		x H ₁		1,8Na ₁		4,5Ca ₁		Cations Périphériques	

Avec $x + Y = 1,2$ et $x \gg Y$

IV-52 Echange des cations monovalents par des cations bivalents

A part l'échange "cations Sodium - cations Calcium" dont le résultat a déjà été donné, nous avons préparé une zéolithe avec un autre cation bivalent : le Magnésium^(*). Nous obtenons les résultats de décomposition suivants :

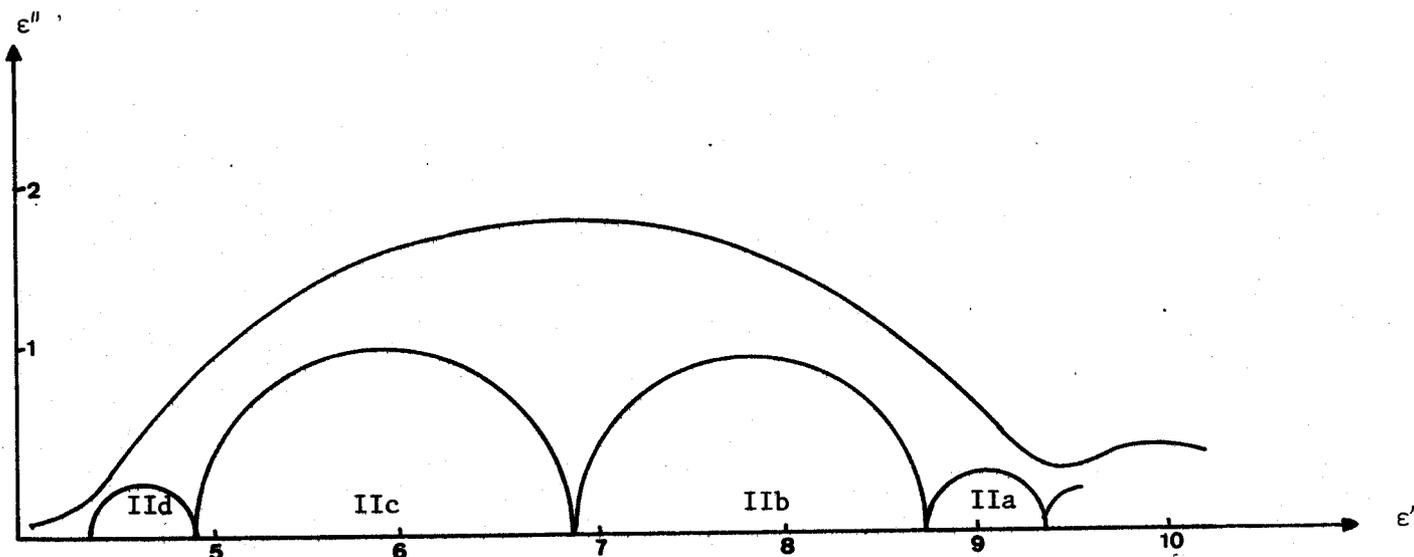


Fig 4.11 Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour la zéolithe au Magnésium (échange à 47%)

(Précision $\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = 0,24\%$ et $\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon''} = 5,07\%$)

(*) La zéolithe au Barium n'a pu être étudiée puisque le domaine II n'existe plus ainsi que la zéolithe au Strontium dont les domaines I bis et II sont confondus .

Domaines	II _d		II _c		II _b		II _a	
Caractéristiques	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ
		440kHz	0,56	50kHz	1,93	11kHz	1,94	1,3kHz
Attribution	1,2Mg ₂		6,4Na ₁		1,6Mg ₁		Cations Périphériques	

Remarque :

Le cas n°1 d'attribution défini au § IV-3 ne peut être retenu. En effet, il conduit à une impossibilité entre amplitude et nombre de cations pour les 6,4Na₁ et 1,2Mg₂.

IV-6 DISCUSSION SUR L'ATTRIBUTION DES DOMAINES ELEMENTAIRES DES ZEOLITHES

ETUDIEES

IV-61 Sur le mécanisme d'échange et les critères d'attribution des domaines

Pour tous les échantillons étudiés, les décompositions par ordinateur de domaine II donnent un nombre fini de domaines élémentaires. Dans tous les cas, celui-ci est en accord avec le nombre de populations^(*) de cations déterminé à partir de l'hypothèse sur le mécanisme d'échange des cations. Ainsi, pour la zéolithe au Lithium, il était prévu 3 ensembles de cations et la décomposition du domaine II montre l'existence de 3 domaines élémentaires (cf tableau page suivante).

En outre, les amplitudes et les fréquences critiques des domaines élémentaires, relatifs aux différents ensembles de cations rendent compte des critères d'attribution proposés. Exemple: pour la zéolithe au Lithium citée précédemment, le domaine II_b de plus basse fréquence (F_c=0,19 MHz) et de plus faible amplitude (δ=0,24) correspond aux cations les plus lourds

(*)

Ensemble de cations de même nature chimique dans un site donné

(Na₁) des sites S₁A dont la population est la plus petite (1,5 cation/cavité). Le domaine II_c de plus grande amplitude (δ=2,26) est relatif à la population la plus nombreuse des sites S₁A (6,5 Li₁). Sa fréquence critique (F_c=1,15 MHz) est plus élevée que celle des Na₁ en raison de la masse plus faible des cations Lithium. Le domaine II_d de fréquence critique la plus élevée (F_c=6,96 MHz) correspond aux cations les plus mobiles : les Li₂ des sites S₂A. Son amplitude (δ=0,87) est intermédiaire entre celle des domaines II_b et II_c, à l'image du nombre de cations des différentes populations.

Domaines	II _d		II _c		II _b		II _a	
	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ	F _c	δ
Caractéristiques	6,96MHz	0,87	1,15MHz	2,26	0,19MHz	0,24	9,7kHz	0,13
Attribution	4Li ₂		6,5Li ₁		1,5Na ₁		Cations Périphériques	

Pour l'ensemble des échantillons envisagés, l'interprétation des domaines élémentaires est tout à fait cohérente. Elle indique le bien fondé des hypothèses et critères d'attribution à partir d'une dizaine d'exemples ce qui n'était guère possible sans le développement de cette étude.

IV-62 Sur les interactions "Na-site S₁A" dans différentes zéolithes

L'étude de la fréquence critique F_c des cations Na₁ occupant les sites S₁A de différentes zéolithes, précise les interactions de ces cations avec la surface des cavités suivant la nature des autres cations présents dans la structure. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

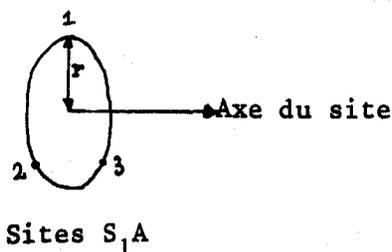
Echantillon	4A	au K ⁺	au Li ⁺	au Mg ⁺⁺	au Ca ⁺⁺
F _c Na ₁	16 MHz	6,2 MHz	190 KHz	50 KHz	2,2 KHz
F _c Na ₁ 4 A	1	2,6	85	145	735
F _c Na ₁ ECHANTILLON					

La diminution importante de fréquence (rapport supérieur à 100), observée avec les zéolithes renfermant des cations bivalents, montre que, pour ces échantillons, les Na_1 sont fortement liés à la surface des alvéoles. Avec les cations monovalents K^+ , la diminution de fréquence est très faible : rapport voisin de 3. Par contre, elle est plus importante avec les cations Li^+ (rapport égal à 85). Avec cet échantillon, les Na_1 ont un comportement voisin de ceux qui se trouvent en présence de cations bivalents.

Il est intéressant de rapprocher ces conclusions des variations brusques d'énergie d'activation mentionnées au paragraphe III qui existent pour tous les échantillons sauf ceux au Li, Mg et Ca.

IV-63 Détermination de l'amplitude des mouvements des cations dans les cavités

Rappelons que le passage de cations de même nature d'une position à l'autre dans un site donné, est à l'origine de chacun des domaines élémentaires. Un modèle simplifié supposant le déplacement des cations dans un plan a été développé⁽²⁶⁾. Il permet de relier l'amplitude de chacun des domaines élémentaires d'une part au nombre et à la charge des cations, d'autre part au rayon r , séparant l'axe du site des différentes positions.



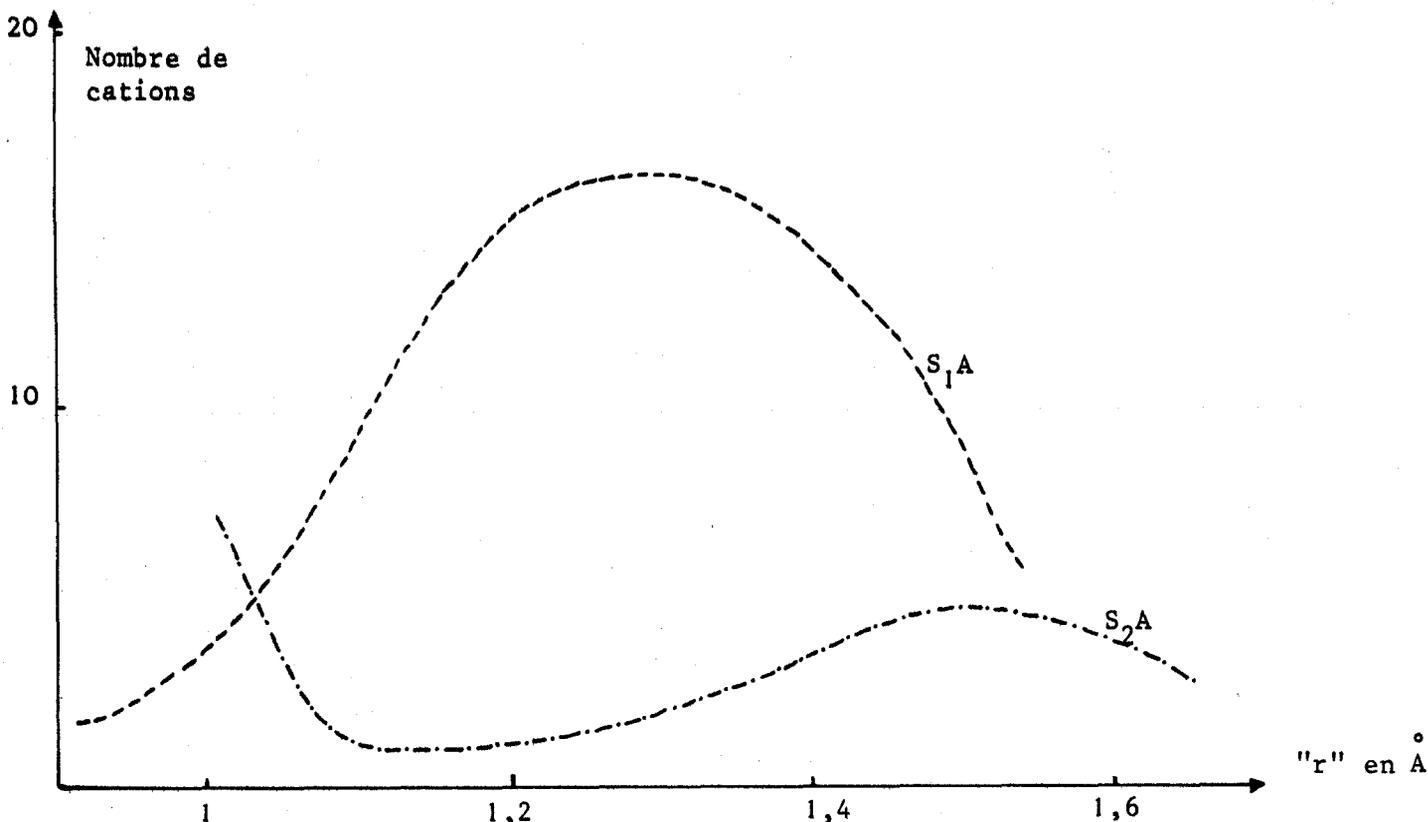
$$r = \left[\frac{2\epsilon'_s + \epsilon''_s}{\epsilon'_s} \quad \frac{kT\epsilon_0}{Nq^2} \delta \right]^{1/2}$$

L'utilisation de cette relation nécessite la détermination des permittivités réelles ϵ' au niveau des cristaux à partir de celles relevées au niveau des échantillons par une méthode décrite par ailleurs⁽²⁶⁾.

Les valeurs de "r" ainsi calculées sont rassemblées dans le tableau suivant .

Nature des cations	Echantillons	Site	Répartition des cations	"r" en Å
Monovalents	4 Å	S ₁ A	8 Na ₁	1,5
		S ₂ A	4 Na ₂	1,4
	3 Å	S ₁ A	↑ 3 Na ₁ ↓ 5 K ₁	1,3
		S ₂ A	4 K ₂	1,6
	au Lithium	S ₁ A	↑ 1,5 Na ₁ ↓ 6,5 Li ₁	0,9
		S ₂ A	4 Li ₂	1,4 1
à l'Argent	S ₁ A	8 Ag ₁	1,4	
	S ₂ A	4 Ag ₂	1,5	
Monovalents et Bivalents	4 Å décationisée	S ₁ A	8 Na ₁	1,3
		S ₂ A	↑ 1 Na ₂ ↓ 3 H ₂	1,1 1
	5 Å	S ₁ A	↑ 4,5 Ca ₁ ↓ 3 Na ₁	1 1,8
au Magnésium	S ₁ A	↑ 1,6 Mg ₁ ↓ 6,4 Na ₁	1,3 1,2	
	S ₂ A	1 Mg ₂	0,75	
5 Å décationisée	S ₁ A	↑ 4,5 Ca ₁ ↓ 1,8 Na ₁	1 2,3	
	S ₂ A	- H ₁ - H ₂	- -	

Avec les échantillons renfermant uniquement des cations monovalents, pour les sites S_1A puis S_2A nous avons tracé les courbes représentant le nombre de cations en fonction de "r" calculé. (*)



Malgré le petit nombre de résultats, ces courbes présentent une forme gaussienne. La première relative aux sites S_1A est centrée à $1,3 \text{ \AA}$, la seconde relative aux sites S_2A aux environs de $1,5 \text{ \AA}$. Ces courbes traduisent d'une façon générale que, dans ces différents échantillons, la mobilité des cations des sites S_2A est supérieure à celle des cations des sites S_1A .

Pour les échantillons renfermant à la fois des cations monovalents et bivalents (Mg, Ca), nous avons pour les sites S_1A " r " = $1,05 \text{ \AA}$ en moyenne avec les cations bivalents. Cette valeur est à comparer avec " r " = $1,3 \text{ \AA}$ pour les cations monovalents des zéolithes renfermant uniquement des cations monovalents. Ces résultats montrent la plus grande mobilité des monovalents par rapport aux bivalents dans les sites S_1A .

(*) Le calcul de "r" fait intervenir de nombreux paramètres qui entraînent des erreurs sur sa détermination absolue. Par contre, les déterminations relatives sont obtenues à mieux de 6% près.

CONCLUSION

Dans ce paragraphe nous avons appliqué sur quelques zéolithes nouvelles, la méthode de décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires. L'exploitation des résultats a permis de confirmer le mécanisme d'échange de cations en attribuant les domaines obtenus suivant les critères "fréquence" et "amplitude". Des informations quantitatives sont fournies sur "r". Elles montrent des mobilités différentes pour les cations suivant les sites qu'ils occupent. Ceci est en parfait accord avec les résultats d'études par diffraction de rayons X⁽⁴⁾⁽⁶⁾ qui montrent une stabilité plus grande des cations dans les sites S₁A par rapport à ceux situés dans les sites S₂A.

C O N C L U S I O N

=====

Nous avons montré l'intérêt de l'utilisation de l'Absorption Diélectrique pour l'étude de la structure des zéolithes, précisant notamment l'influence des cations et de leur environnement sur l'allure du spectre hertzien. La synthèse de nouvelles zéolithes nécessaires à une telle étude a entraîné la mise au point d'une technique d'échange de cations qui a permis d'obtenir des zéolithes contenant les cations suivants : (Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++}). Avec tous ces échantillons, nous observons dans la bande de fréquence 1Hz-4GHz, quatre domaines d'absorption anormale d'énergie sur lesquels nous avons mis en évidence l'influence de la température de dessiccation du matériau, de la température d'étude, de l'hydratation et de la nature des cations. L'ensemble des essais corrobore les résultats des études antérieures réalisées avec les seules zéolithes commerciales 3A, 4A et 5A . Il a permis de préciser l'origine de chacun des domaines observés et d'apporter des informations sur la structure élémentaire.

Des informations nouvelles qualitatives et quantitatives sont fournies par une analyse systématique des domaines de polarisation électrique et en particulier du domaine II moyennes fréquences. Les domaines observés, fortement distribués, sont décomposés en domaines élémentaires^(*). Ils permettent de préciser l'influence des cations compte-tenu des sites d'occupation possible et de suivre les processus d'échange à partir des paramètres "fréquence critique" et "amplitude" des domaines. Nous rappelons ci-dessous quelques uns des résultats relatifs aux propriétés des cations dans

(*)

Suivant la technique de décomposition par ordinateur mise au point au laboratoire.

la structure des zéolithes A :

- Les cations Sodium des sites S_2A sont échangés les premiers suivis de ceux des sites S_1A . Cependant, pour un échange "Sodium-cation bivalent", le remplacement de deux Sodium des sites S_1A par un cation bivalent laisse une place disponible que vient immédiatement occuper l'un des cations bivalents des sites S_2A , ce qui a pour conséquence l'occupation préférentielle des sites S_1A par les cations bivalents.

- Les cations Sodium sont classés en deux groupes selon les cations introduits : les uns peu liés à la surface interne avec généralement pour voisins des cations monovalents, les autres fortement liés au voisinage desquels se trouvent les cations bivalents ou le cation Lithium.

- Le cation Lithium a un comportement plus proche de celui des cations bivalents que de celui des autres cations monovalents. Cette remarque se vérifie par ailleurs d'un fait sur l'énergie d'activation du domaine II qui ne montre pas de brusque variation comme dans le cas des autres monovalents et d'autre part sur la polarisation hautes fréquences.

- Des résultats quantitatifs sont obtenus sur les distances " $r^{(*)}$ ". En particulier, pour un cation monovalent, " r " est plus grand dans les sites S_2A que dans les sites S_1A ; avec ce dernier type de sites, " r " est plus petit pour les cations bivalents que pour les cations monovalents. Les mobilités respectives sont directement liées aux valeurs de " r ". Ceci est en parfait accord avec les résultats d'études par diffraction de rayons X.

- Des informations sur les orientations des hydroxyles superficiels et sur les durées de vie des liaisons au niveau de la phase adsorbée sont déduites de l'étude du domaine hautes fréquences en fonction de la température d'étude.

- Des précisions sur la migration superficielle des cations soit au

^(*) r est la distance entre cation et axe de symétrie du plan du site.

niveau des granules, soit au niveau des cristaux sont données à partir de l'analyse des domaines I et I bis de la zéolithe au Barium.

Les zéolithes peuvent servir d'échangeurs d'ions pour de nombreux cations. Notre étude en ce domaine n'a été que partielle mais nous comptons confirmer tous les résultats avec d'autres nouvelles variétés de zéolithes.

B I B L I O G R A P H I E

-
- (1) VANDORPE B 2ième sujet de thèse de doctorat d'état, Lille (1966)
- (1') REED, BRECK J. Amer. chem. Soc. 78, P. 5972 ; 1956
- (2) EVANS R.C. Chimie et structure cristalline, Dunod, Paris ; 1954
- (3) PANNETIER G. Atomistique-Liaisons chimiques, Masson, Paris ; 1962
- (4) HOWELL P.A. Acta crystallogr. 13, p. 737 ; 1960
- (5) HERSH Molecular sieves, Reinhold Publish Co, New-York ; 1961
- (6) SEFF, SHOEMAKER Acta Crystallogr. 22, p. 162 ; 1967
- (7) BRECK J. chem. Educ. 41, p. 678 ; 1964
- (8) FREYMANN SOUTIF La spectroscopie hertzienne, Dunod, Paris ; 1960
- (9) MAXWELL A treatise on electricity and magnetisme, vol. 1, Dover Publish, New-York ; 1904
- (10) WAGNER Archiv für Elektrotech, 3, p. 100 ; 1914
- (11) BRECKENRIDGE J. chem. Phys. 16, p. 1959 ; 1948 et 18, p. 913 ; 1950
- (12) CONSTANT Thèse Doctorat d'Etat, Lille ; 1962
- (13) COLE K.S., COLE R.H. J. chem. Phys., 9, p. 341 ; 1941
- (14) BARRIOL, CANALES J. chem. Phys.; 59, p. 159 ; 1962
- CABRERA, ROBERT
- (15) COLE R.H. J. chem. Phys., 42, p. 637 ; 1965
- (16) LEBRUN A. Contrat DGRST 62 FR 107 - Rapport interne IREL 64-1 1964
- (17) LEBRUN , VINDEVOGHEL, Coll Lannion ; 1967
- SILVESTRE
- (18) BARRER R.M. Endeavour, 1964, 23, n° 90, p. 122. 130
New selective sorbents : porous crystals as molecular filters
- (19) BARRER R.M. Bristish Chemical Engineering, near, 4, n° 5, p. 267-69 ; 1959
- (20) CHOQUET D.E.A. ; 1970
- (21) BANDIERA J. Bull Soc. Chim., p. 3419 ; Octobre 1969
- (22) KERMAREC J. Bull Soc. Chim., p. 3794 ; Novembre 1969
- (23) UYTTERHOEVEN et col. Studies of the Hydrogen Held by Solids
J. Phys. Chem., 69, p. 2117 ; 1965
- (24) WARD W. J. Catalysis, 9, 396-402 ; 1967
- (25) BRECK J. Amer. chemi. Soci. 78, p. 3363 ; 1956
- (26) CHAPOTON Thèse Doctorat d'Etat, Lille ; Février 1973
- (27) CHAPOTON Thèse 3ème cycle, Lille ; Juin 1966

ANNEXE

(1^{ère} partie)

Nous y donnons le schéma de la cellule
coaxiale et les spectres hertziens des
zéolithes mentionnées au chapitre III

BLINDAGE ETANCHE

TEFLON

EXTREMITE DU CONDUCTEUR CENTRAL

PRODUIT A MESURER

50

PLAN D'ENTREE DE CELLULE

MICA

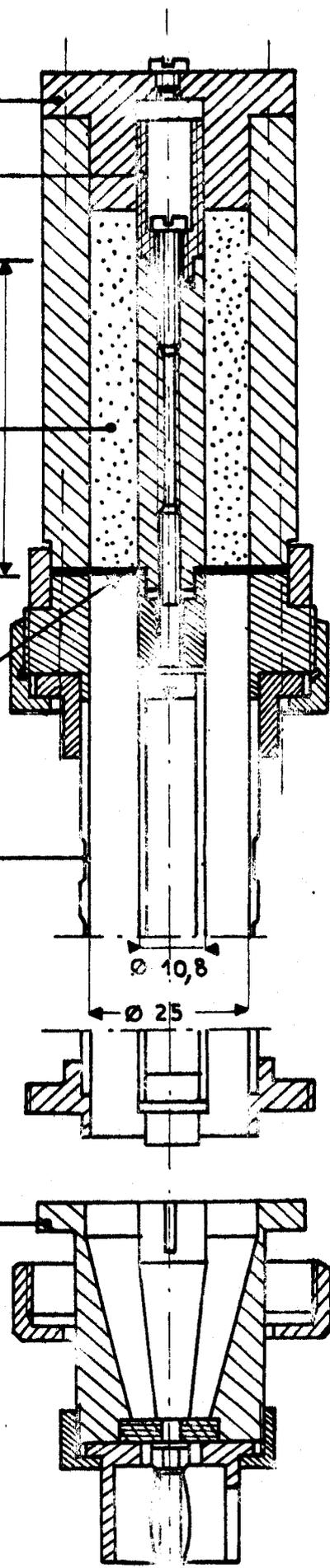
TRANSITION THERMIQUE

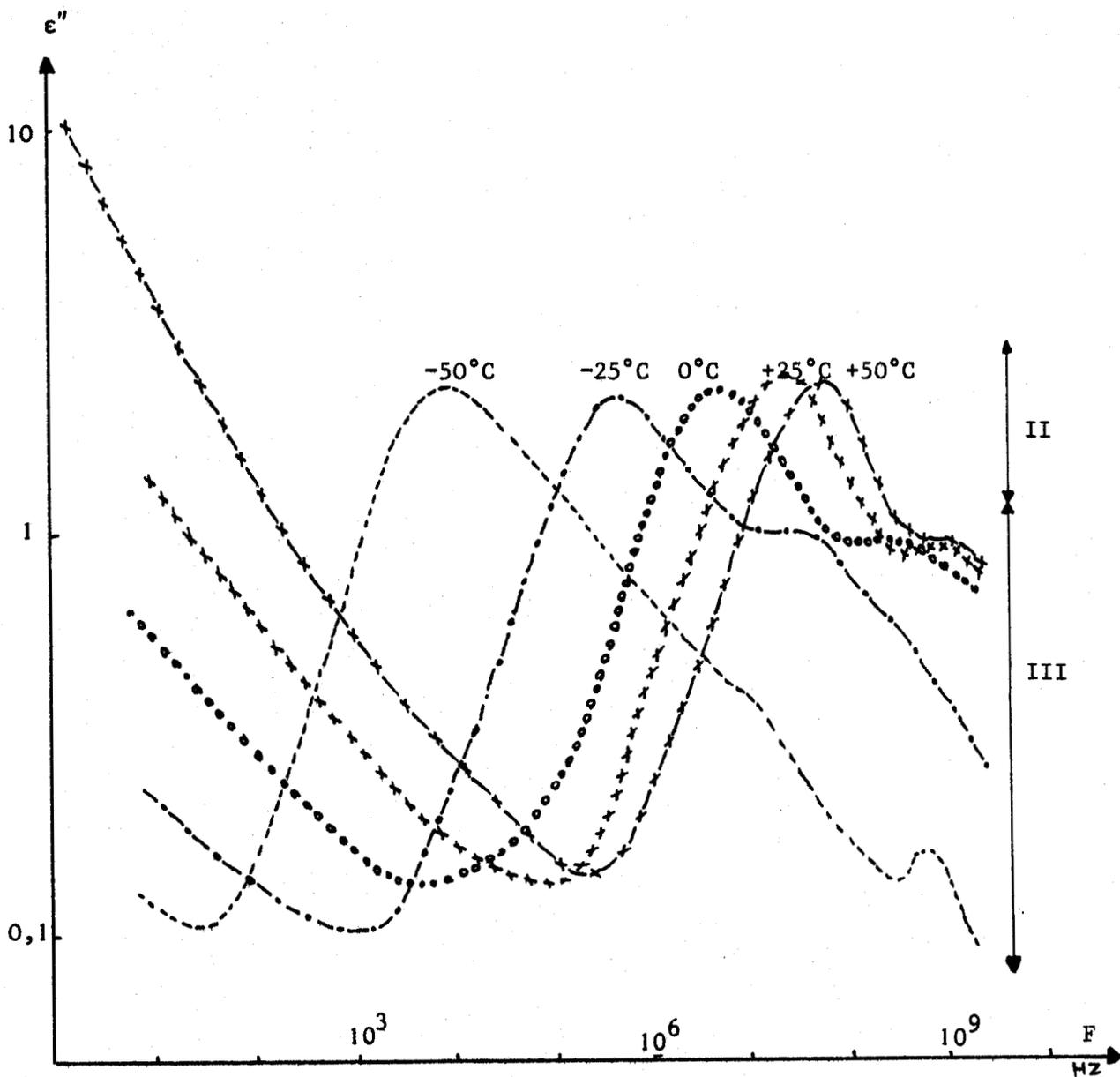
Ø 10,8

Ø 25

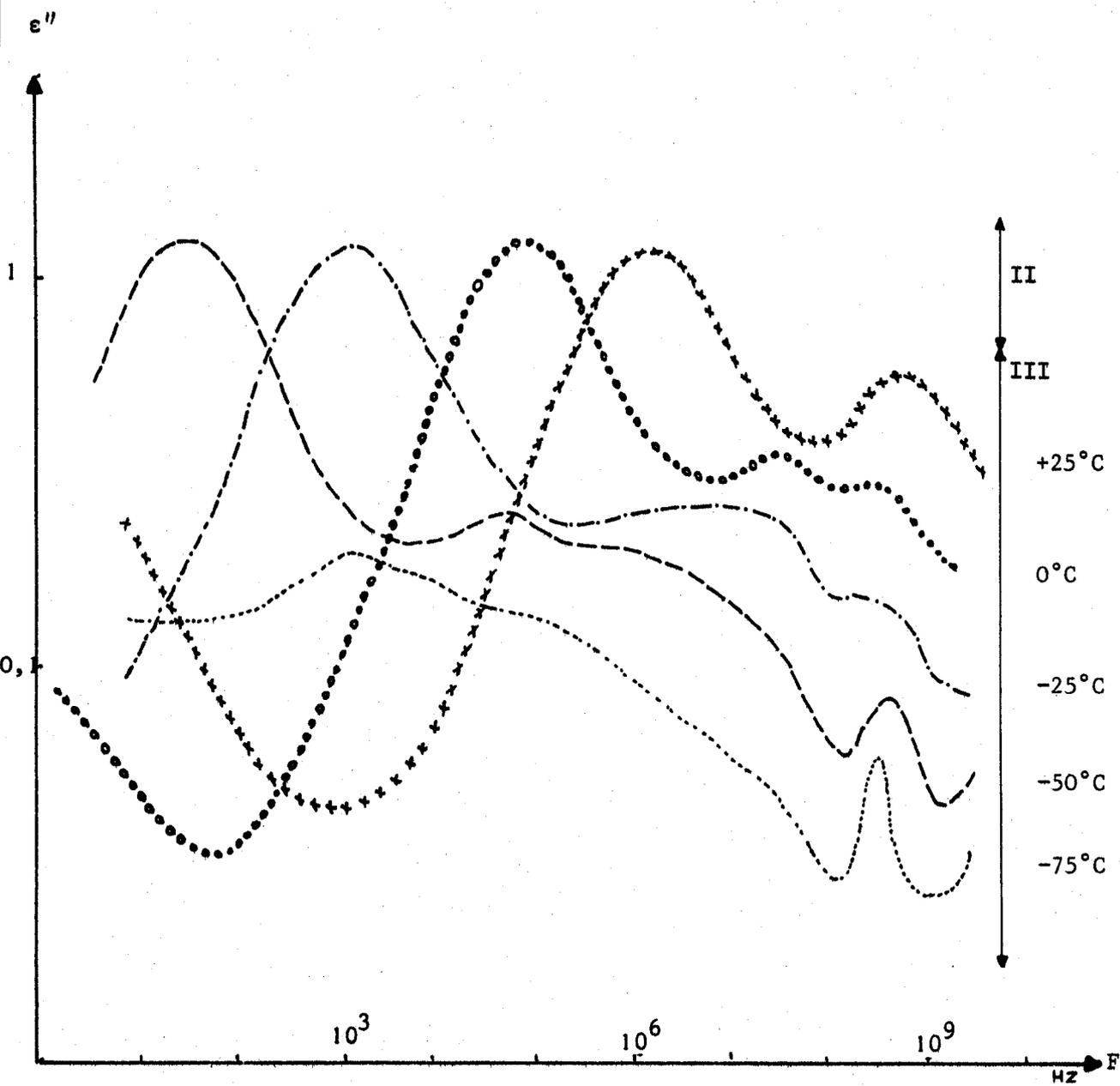
TRANSITION SUR FICHE STANDARD B.F.

CELLULE COAXIALE



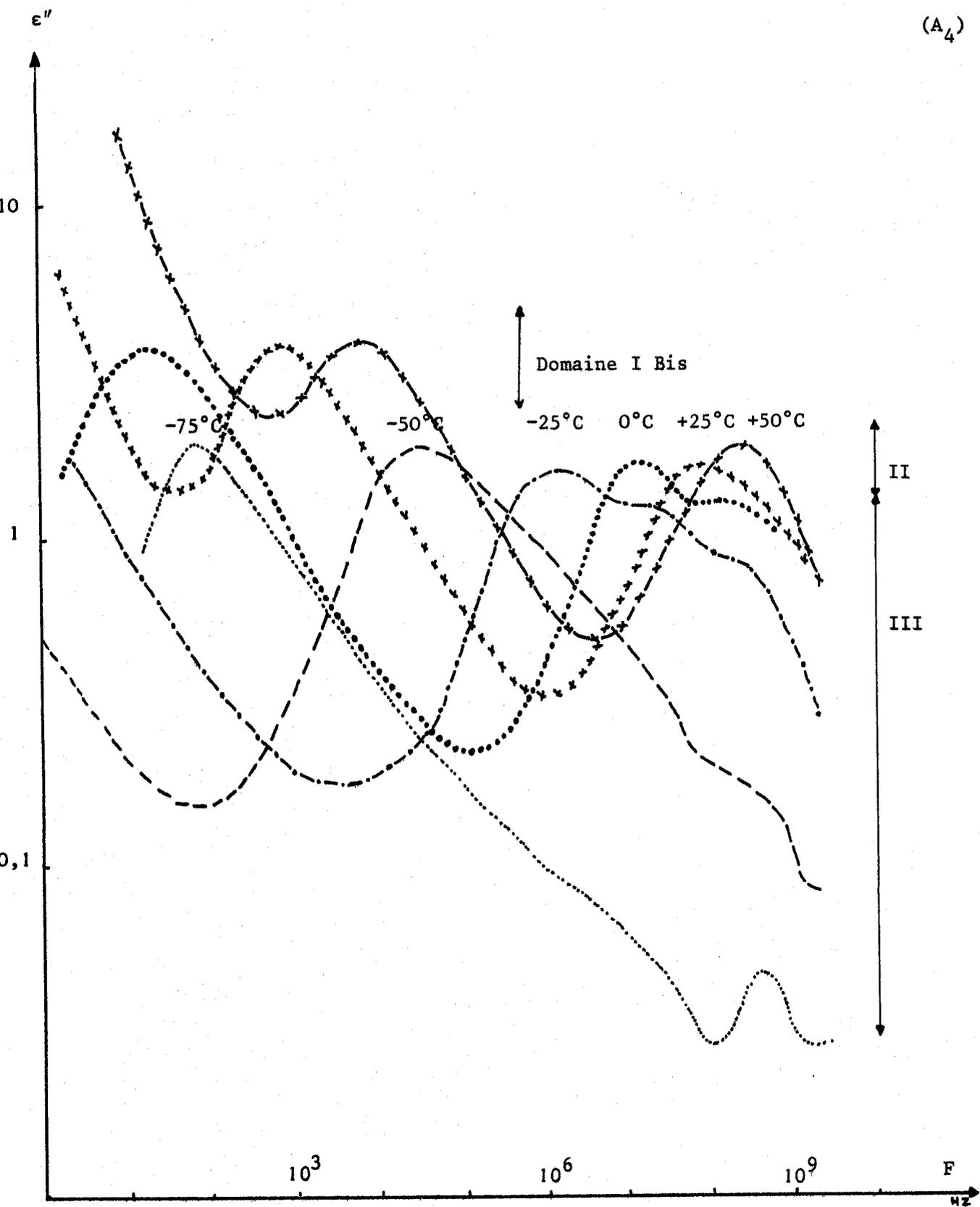


Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe standard 4A (au sodium)
à différentes températures.

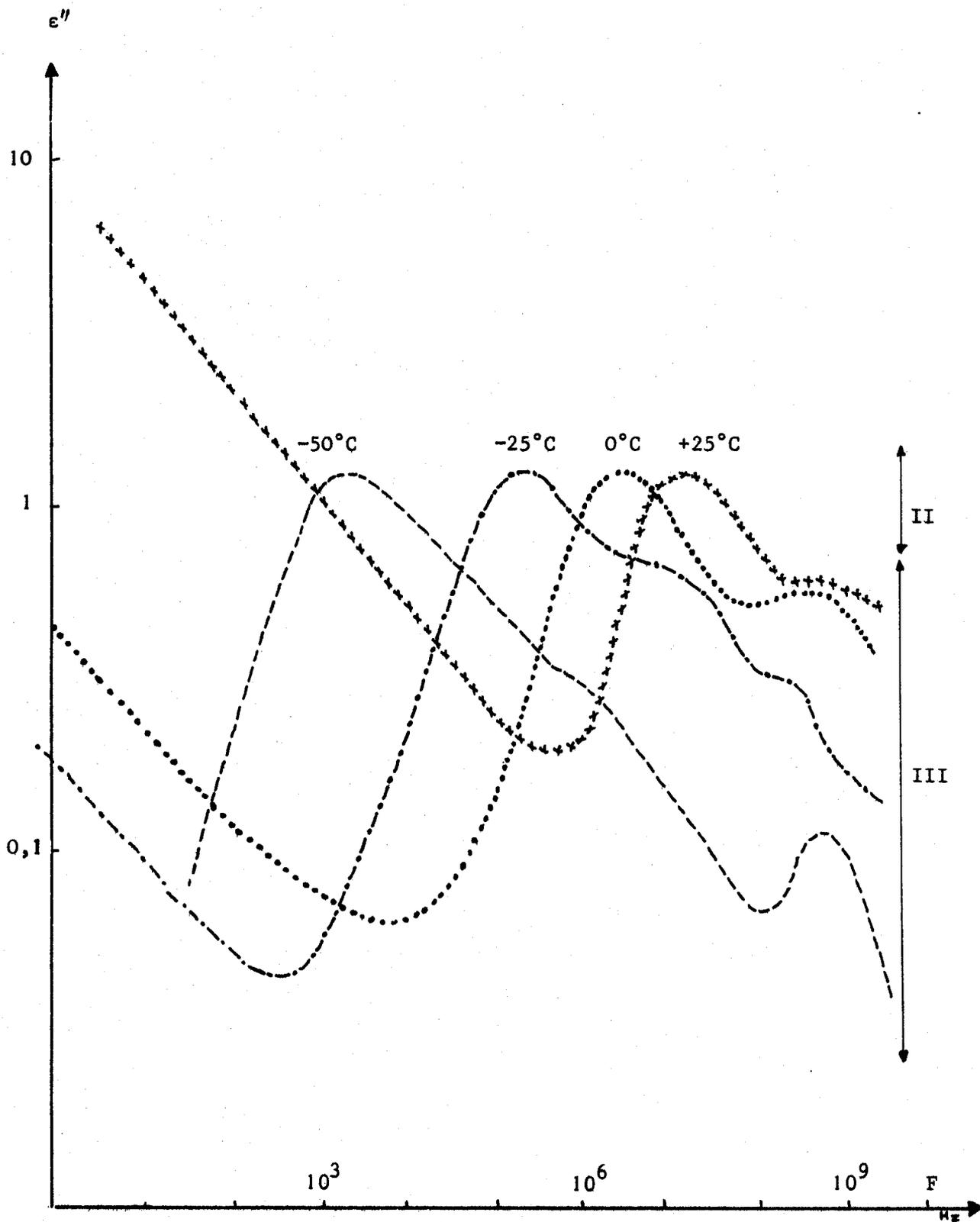


Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe au Lithium à différentes températures.

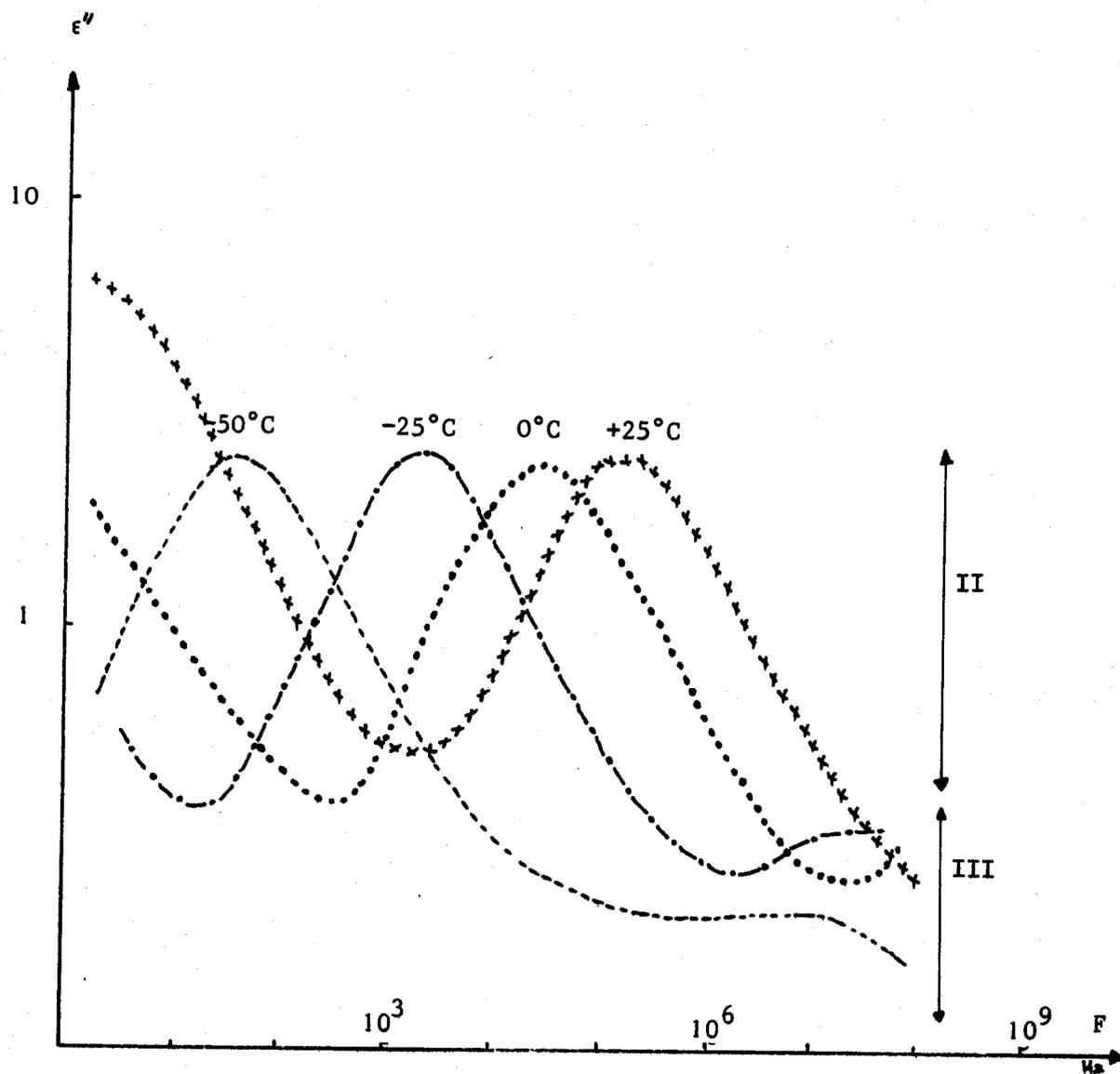
(A₄)



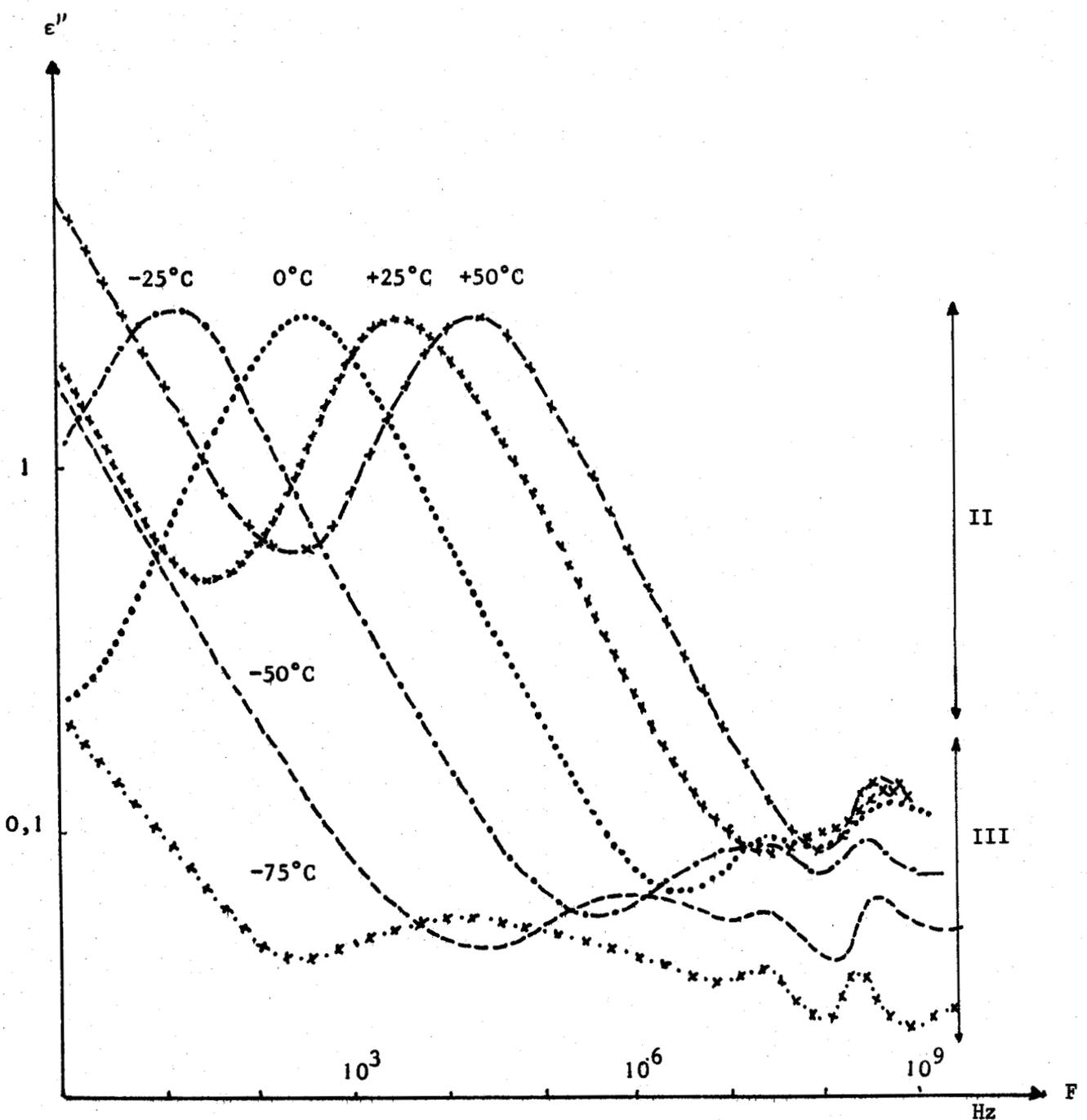
Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe à l'Argent à différentes températures.



Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe 4A décationisée par lavage.

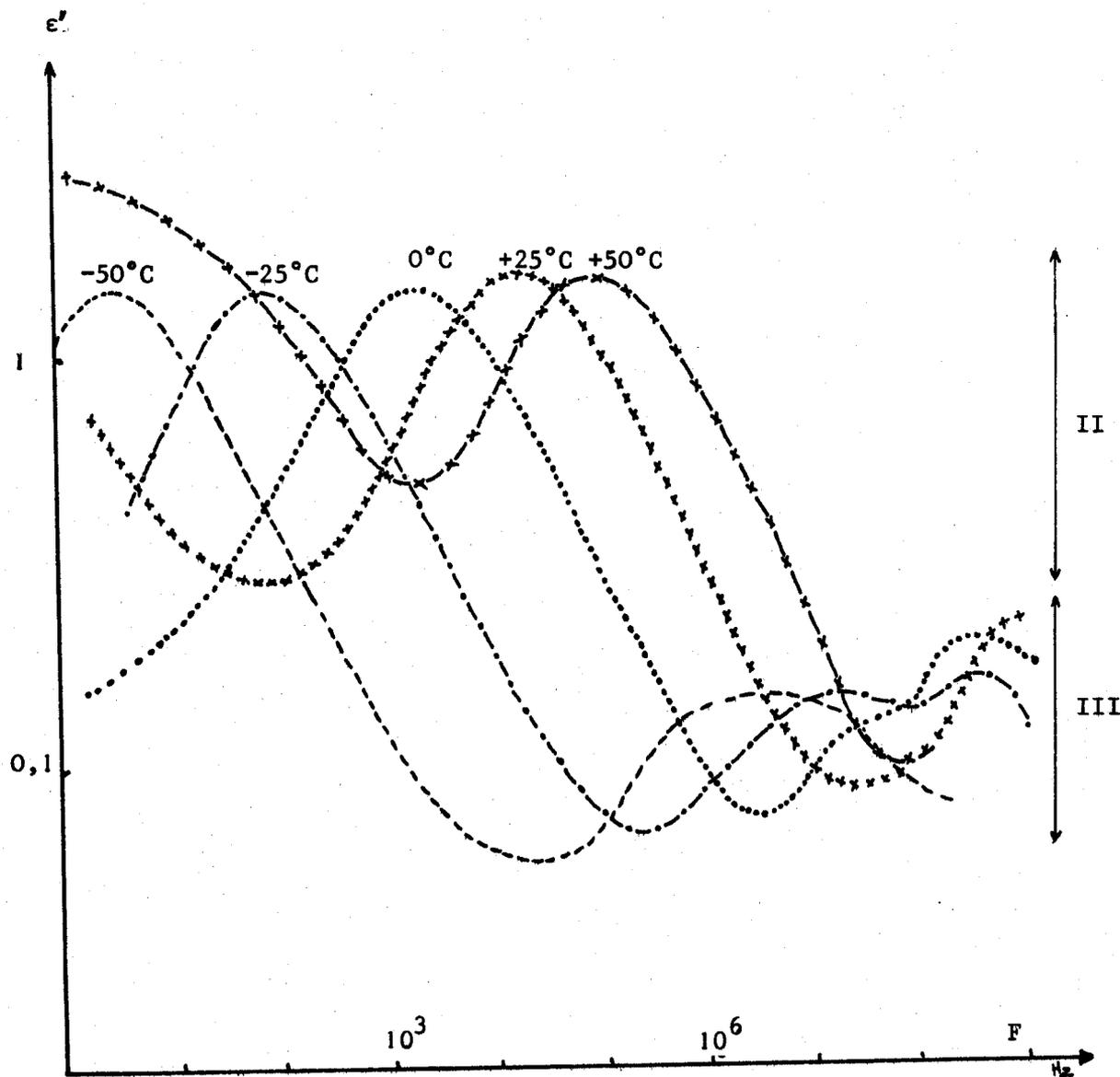


Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe ion ammonium ($\text{NH}_4^+ \text{H}^+$) à différentes températures.



Spectres $f(\log F)$ pour la zéolithe au Calcium à différentes températures.



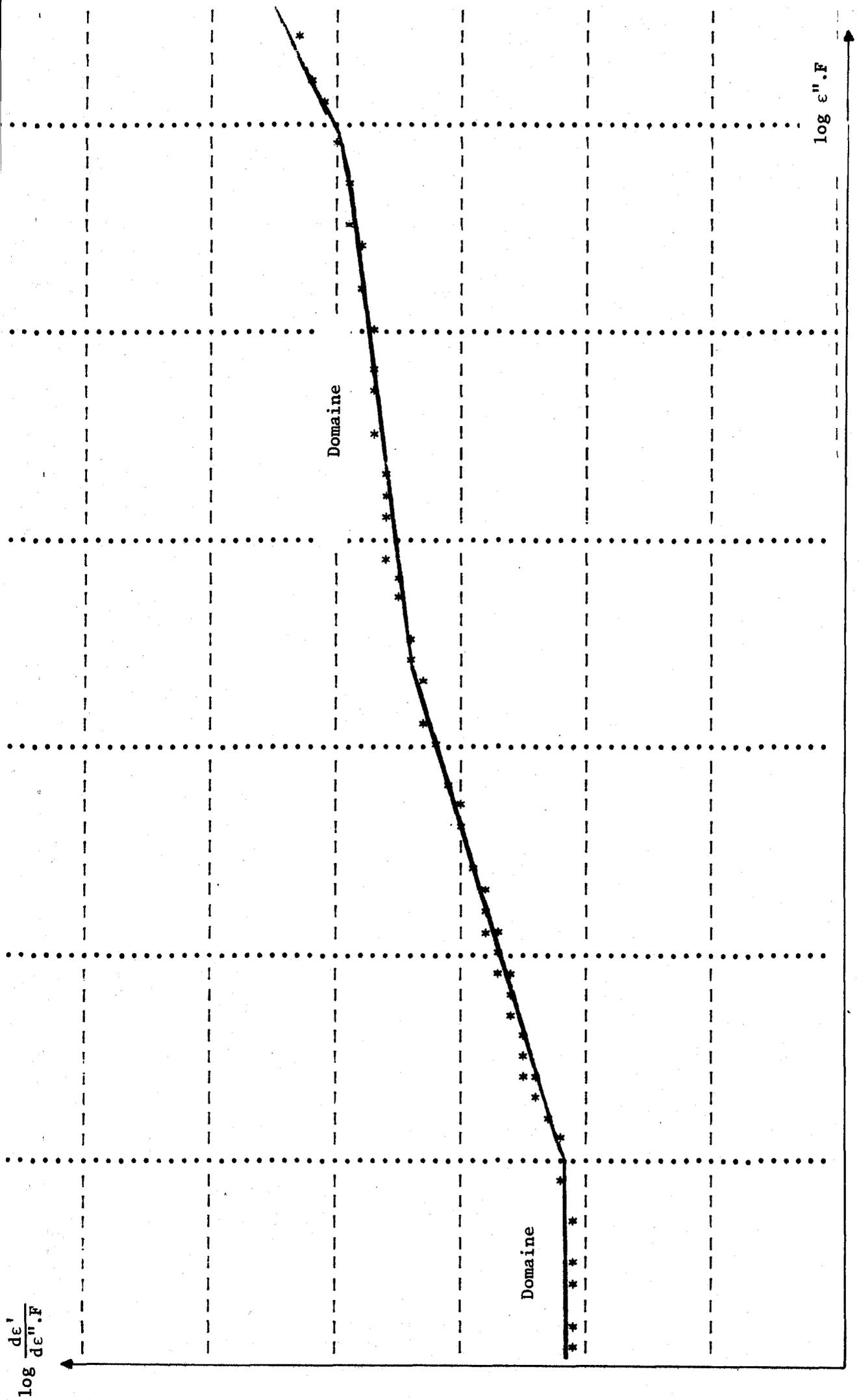


Spectres $\epsilon'' = f(F)$ pour la zéolithe au Magnésium à différentes températures.

ANNEXE

(2^{ième} partie)

Nous y montrons un exemple de courbes dérivées obtenues par ordinateur et donnons, à titre indicatif, le début de chacun des trois programmes mis au point par M^r RAVALITERA.



Allure des courbes dérivées

(B₁)



```

COMPILATION ALGOL F. 40
0000 *BEGIN* *COMMENT* INTERPOLATION-TANGENTE-DERIVATION;
0000 *INTEGER* I, J, NE, DP, NP, DA, NT, NU, P;
0001 *COMMENT* NE: NBR-PTS-EXPERIMENTALES;
0001 *COMMENT* DP: DEGRE-POLYNOME;
0001 *COMMENT* NP: NBR-PTS-PAF-INTERVALLES;
0001 *COMMENT* NI: NBR-PTS-INTERPOLLES;
0001 *COMMENT* NU: NUMERO-PTS-INTERPOLLES;
0001 *REAL* *PROCEDURE* EXFIO;
0002 *CODE* ;
0003 *REAL* *PROCEDURE* LOGIO;
0004 *CODE* ;
0005 *PROCEDURE* COURBE;
0006 *CODE* ;
0007 NE:=DATA;
0008 NE:=DATA;
0009 NE:=DATA;
0010 NT:=NP*(NE-1);
0011 TEXT("NE=N");
0012 EDIT("F3.0N,NE");
0013 SPACE(5);
0014 TEXT("DP=N");
0015 EDIT("F3.0N,DP");
0016 SPACE(5);
0017 TEXT("NP=N");
0018 EDIT("F3.0N,NP");
0019 PRINT(2);
0020 *BEGIN* *REAL* F, VS;
0021 *ARRAY* F[1:3, 1:NE], YP, YS, DEF, DES, EP, ES[1:2, 1:NT], X, Y[1:NP+2];
0022 *PROCEDURE* INTER(P, X, Y, DA, NU, NP, YC, V);
0023 *VALUE* DA, NP, P;
0024 *INTEGER* P, DA, NP, NU;
0025 *REAL* Y;
0026 *ARRAY* X, Y, YC;
0027 *BEGIN* *INTEGER* I, J, NK, DB, PO;
0028 *REAL* PAS;
0029 *ARRAY* A[1:DA+1, 1:DA+1], Z[1:DA+1];
0030 *PROCEDURE* GRESOLPIV;
0031 *CODE* ;
0032 DB:=DA+1;
0033 *FOR* I:=1 *STEP* 1 *UNTIL* DB *DO* *BEGIN* A[I, I]:=1;
0034 *FOR* J:=2 *STEP* 1 *UNTIL* DB *DO* A[I, J]:=A[I, J-1]*X[I];
0035 *END* ;
0036 *IF* I=1 *THEN* *GOTO* RED;
0037 A[DB, I]:=0;
0038 *FOR* J:=2 *STEP* 1 *UNTIL* DB *DO* A[DB, J]:=(J-1)*A[I, J-1];
0039 Y[DB]:=Y;
0040 BE:=GRESOLPIV(A, Y, Z, DB, IMPOSSIBLE);
0041 PO:=NE-DA+1;
0042 *IF* P=PO *THEN* *BEGIN* X[2]:=F[1, NL];
0043 NK:=NP*(DA-1);
0044 *END* *ELSE* NK:=NP;
0045 PAS:=(X[2]-X[1])/NK;
0046 *FOR* J:=1 *STEP* 1 *UNTIL* NK *DO* *BEGIN* YC[1, NU]:=X[1]+J*PAS;
0047 YC[2, NU]:=Z[DB];
0048 *FOR* I:=1 *STEP* 1 *UNTIL* DA *DO* YC[2, NU]:=YC[2, NU]*YC[1, NU]+Z[DB-1];
0049 NU:=NU+1;

```

COMPILATION ALGOL M 40

```

0000 'BEGIN' 'COMMENT' 'DETERMINATION-DE-EPSI-FI[I]-ET-DI[I];
0000 'INTEGER' 'I,J,K,L,NE,DP,NP,DA,NT,NU,ND,NG,P;
0001 'COMMENT' 'NE:NBR-PTS-EXPERIMENTAUX;
0001 'COMMENT' 'DP:DEGRE-DU-POLYNOME;
0001 'COMMENT' 'NP:NBR-PTS-PAR-INTERVALLE;
0001 'COMMENT' 'NT:NBR-PTS-INTERPOLLES;
0001 'COMMENT' 'NU:NUMERO-PTS-INTERPOLLES;
0001 'COMMENT' 'NG:NBR-GRP-DROITES;
0001 'COMMENT' 'ND:NBR-DE-DROITES;
0001 'REAL' 'PROCEDURE' 'EXPIO;
0002 'CODE';
0003 'REAL' 'PROCEDURE' 'LOGIO;
0004 'CODE';
0005 NE:=DATA;
0006 DP:=DATA;
0007 NP:=DATA;
0008 NT:=NP*(NE-1);
0009 TEXT("NE=\");
0010 EDIT("F3.0\,NE);
0011 SPACE(5);
0012 TEXT("DP=\");
0013 EDIT("F3.0\,DP);
0014 SPACE(5);
0015 TEXT("NP=\");
0016 EDIT("F4.0\,NP);
0017 PRINT(2);
0018 'BEGIN' 'REAL' 'F,VS,YA,ZA;
0019 'ARRAY' 'R[1:3,1:NE],YP,YS,EP,ES[1:2,1:NT],X,Y[1:DP+2];
0020 'ARRAY' 'DEP,DES[1:2,1:NT-1],YDP,YDS[0:40];
0021 'INTEGER' 'ARRAY' 'T[1:20];
0022 'PROCEDURE' 'INTER(P,X,Y,DA,NU,NP,YC,V);
0023 'VALUE' 'DA,NP,P;
0024 'INTEGER' 'P,DA,NP,NU;
0025 'REAL' 'V;
0026 'ARRAY' 'X,Y,YC;
0027 'BEGIN' 'INTEGER' 'I,J,NK,DB,PG;
0028 'REAL' 'PAS;
0029 'ARRAY' 'A[1:DA+1,1:DA+1],Z[1:DA+1];
0030 'PROCEDURE' 'GRESOLPIV;
0031 'CODE';
0032 DB:=DA+1;
0033 'FOR' 'I:=1' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'DB' 'DO' 'BEGIN' 'A[I,1]:=1;
0034 'FOR' 'J:=2' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'DB' 'DO' 'A[I,J]:=A[I,J-1]*X[I];
0035 'END';
0036 'IF' 'P=1' 'THEN' 'GOTO' 'BED;
0037 A[DB,1]:=0;
0038 'FOR' 'J:=2' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'DB' 'DO' 'A[DB,J]:=(J-1)*A[1,J-1];
0039 Y[DB]:=V;
0040 BED:GRESOLPIV(A,Y,Z,DB,IMPOSSIBLE);
0041 PG:=NE-DA+1;
0042 'IF' 'P=PG' 'THEN' 'BEGIN' 'X[2]:=P[1,NE];
0043 NK:=NP*(DA-1);
0044 'END' 'ELSE' 'NK:=NP;
0045 PAS:=(X[2]-X[1])/NK;
0046 'FOR' 'J:=1' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'NK' 'DO' 'BEGIN' 'YC[1,NU]:=X[1]+J*PAS;
0047 YC[2,NU]:=Z[DB];
0048 'FOR' 'I:=1' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'DA' 'DO' 'YC[2,NU]:=YC[2,NU]*YC[1,NU]+Z[DB-I];

```



```

COMPILATION ALGOL M 40
0000 'BEGIN' 'COMMENT' 'AFFINEMENT-DES-DOMAINES-ELEMENTAIRES-PROGRAMME10;
0000 'INTEGER' 'C, I, J, Q, N, NT, N1, N2, P, P2, I1, DP, L;
0001 'REAL' 'B, RC, EPSI, SP, SS;
0002 'COMMENT' 'NT: NOMBRE-DE-POINTS-DE-MESURE. DP: DEGRE-DU-POLYNOME, N2-NOMBR
0002 E-D' INTERVALLES;
0002 'REAL' 'PROCEDURE' 'EXPI0;
0003 'CODE';
0004 'REAL' 'PROCEDURE' 'LOGI0;
0005 'CODE';
0006 'PROCEDURE' 'MOINDRCAR;
0007 'CODE';
0008 NT:=DATA;
0009 TEXT("NT=\);
0010 EDIT("F3.0\,NT);
0011 SPACE(3);
0012 DP:=DATA;
0013 TEXT("DP=\);
0014 EDIT("F3.0\,DP);
0015 SPACE(3);
0016 N2:=DATA;
0017 TEXT("N2=\);
0018 EDIT("F3.0\,N2);
0019 PRINT(2);
0020 N1:=N2*(NT-DP);
0021 P:=N1;
0022 P2:=2*P;
0023 SPACE(5);
0024 N:=DATA;
0025 TEXT("NOMBRE-DE-DOMAINES\);
0026 EDIT("F2.0\,N);
0027 Q:=2*N+1;
0028 PRINT(2);
0029 'BEGIN' 'REAL' 'F;
0030 'ARRAY' 'R[1:3, 1:NT], YCP, YCS[1:2, 1:N], X, Y[1:P2+1];
0031 'ARRAY' 'A[1:P2+1, 1:Q], DX[1:Q], FI, DI[1:N], F[1:P2];
0032 'PROCEDURE' 'INTER(P, X, Y, DP, I1, N2, YC);
0033 'VALUE' 'DP, N2, P;
0034 'INTEGER' 'N2, I1, DP, P;
0035 'ARRAY' 'X, Y, YC;
0036 'BEGIN' 'INTEGER' 'I, J, DP1;
0037 'REAL' 'PAS, V;
0038 'ARRAY' 'A[1:DP+1, 1:DP+1], Z[1:DP+1];
0039 'PROCEDURE' 'GRESOLPIV;
0040 'CODE';
0041 DP1:=DP+1;
0042 'FOR' 'I:=1' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'DP1' 'DO' 'BEGIN' 'A[I, I]:=1;
0043 'FOR' 'J:=2' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'DP1' 'DO' 'A[I, J]:=A[I, J-1]*X[I];
0044 'END';
0045 GRESOLPIV(A, Y, Z, DP1, IMPOSSIBLE);
0046 'IF' 'P=NT-DP' 'THEN' 'X[2]:=R[1, NT];
0047 PAS:=(X[2]-X[1])/N2;
0048 'FOR' 'J:=1' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'N2' 'DO' 'BEGIN' 'YC[1, I]:=X[I]+J*PAS;
0049 YC[2, I]:=Z[DP1];
0050 'FOR' 'I:=1' 'STEP' '1' 'UNTIL' 'DP' 'DO' 'YC[2, I]:=YC[2, I]*YC[1, I]+Z[DP1-I];
0051 I1:=I1+1;

```

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : Généralités sur les zéolithes et l'absorption diélectrique.</u>	
I-1 <u>Structure des zéolithes synthétiques étudiées.</u>	3
I-11 La structure A.	3
I-111 Tétrahédre fondamental.	4
I-112 Bloc élémentaire.	4
I-113 Maille élémentaire.	5
I-114 Position des cations pour les zéolithes 4A, 5A, 3A .	5
I-12 La structure X.	7
I-13 La structure Y.	8
I-2 <u>Absorption diélectrique.</u>	8
I-21 Généralités.	8
I-211 La polarisation des matériaux.	8
I-212 Polarisation statique et dynamique.	10
I-213 Polarisation des corps poreux.	11
I-22 Modèles théoriques servant à l'interprétation des mécanismes.	14
I-221 Modèle de Maxwell-Wagner.	14
I-222 Modèle de Barriol.	15
I-223 Modèle de Cole-Onsager.	15
I-224 Conclusion.	16
I-23 Mesures.	16
I-231 Principe.	17
I-232 Appareils de mesure.	19

CHAPITRE II - Synthèse des zéolithes et préparation des échantillons utilisés pour l'étude diélectrique.

II-1 <u>Synthèse des zéolithes.</u>	20
II-11 Méthode industrielle.	20
II-12 Préparation au Laboratoire de nouvelles variétés de zéolithes.	21
II-121 Dispositif expérimental.	22
II-122 Contrôle du taux d'échange.	23
II-123 Préparation de la zéolithe 4A avant l'échange de cations.	24
II-124 Facteurs influençant le taux d'échange.	25
II-125 Lavage de zéolithes.	28
II-13 Résultats expérimentaux.	30
II-2 <u>Préparation des échantillons pour l'étude diélectrique.</u>	30
II-21 Dessiccation des zéolithes.	30
II-22 Hydratation.	33
II-23 Enrobant.	34

CHAPITRE III - Etude diélectrique des nouvelles zéolithes

III-1 <u>Résultats expérimentaux.</u>	36
III-11 Influence de la température de dessiccation.	36
III-111 Domaine I Bis.	37
III-112 Domaine II.	38
III-113 Domaine III.	39
III-12 Influence de l'hydratation.	39
III-121 Domaine I et I Bis.	39
III-122 Domaine II.	41
III-123 Domaine III.	41
III-13 Influence de la nature du cation.	41
III-14 Influence de la température d'étude.	44
III-15 Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons.	49
III-2 <u>Interprétation de la polarisation électrique mesurée.</u>	51
III-21 Domaines I et I Bis.	51
III-22 Domaine II.	55
III-23 Domaine III.	59

CHAPITRE IV - Décomposition du domaine II en domaines élémentaires et interprétation.

IV-1	<u>Hypothèse sur le mécanisme de polarisation à l'origine des domaines élémentaires.</u>	63
IV-II	Modèle.	63
IV-12	Mécanisme à l'origine de la polarisation.	65
IV-2	<u>Décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires.</u>	66
IV-21	Principe.	66
IV-22	Techniques expérimentales.	67
IV-23	Limite d'utilisation.	69
IV-24	Validité et unicité des décompositions.	70
IV-3	<u>Hypothèse sur le mécanisme d'échange de cations et critères d'attribution des domaines élémentaires.</u>	70
IV-31	Hypothèse sur le mécanisme d'échange des cations.	70
IV-32	Critères d'attribution des domaines élémentaires.	71
IV-321	Fréquence.	71
IV-322	Amplitude.	72
IV-4	<u>Décomposition des diagrammes de Cole et Cole pour les zéolithes 4A et 5A dont la répartition des cations est connue. Attribution des domaines élémentaires.</u>	73
IV-41	Décomposition en domaines élémentaires.	73
IV-42	Attribution des domaines élémentaires.	75
IV-421	Domaine II_a commun aux deux échantillons.	75
IV-422	Domaines II_b et II_c .	76
IV-423	Domaine II_d .	76
IV-5	<u>Décomposition des diagrammes de Cole et Cole pour d'autres zéolithes dont la répartition des cations est inconnue. Attribution des domaines élémentaires.</u>	77
IV-51	Echange des cations monovalents par d'autres cations monovalents.	77
IV-511	Echange $Na \rightarrow K$.	77
IV-512	Echange $Na \rightarrow Li$.	78
IV-513	Echange $Na \rightarrow Ag$.	79

IV-514 Echange Na \rightarrow H.	80
IV-52 Echange des cations monovalents par des cations bivalents.	82
IV-6 Discussion sur l'attribution des domaines <u>élémentaires des zéolithes étudiées.</u>	83
IV-61 Sur le mécanisme d'échange et les critères d'attribution des domaines.	83
IV-62 Sur les interactions "Na-site S ₁ A" dans différentes zéolithes.	84
IV-63 Détermination de l'amplitude des mouvements des cations dans les cavités.	85
<u>CONCLUSION</u>	89
ANNEXE (1 ^{ière} partie): schéma de cellule coaxiale et spectres hertziens des zéolithes mentionnées au chap.III	
ANNEXE (2 ^{ième} partie): exemple de courbes dérivées et débuts des trois programmes utilisés.	

