

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Ziane Achour de Djelfa
Faculté des Sciences et de la Technologie



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de magister en Chimie

Option :

Chimie Physique des Matériaux et Nanomatériaux

Par :

BELBEL ABDELJABBAR

Thème :

**Étude par la DFT l'énergie de surface d'une Montmorillonite
Homoionique : L'influence de l'Eau Adsorbée**

Soutenu le : 07/06/2015

Devant le jury composé de :

<u>Président :</u>	Dr. Lakhdar GACEM	MCA	U.de Djelfa
<u>Promoteur:</u>	Dr. Mohamed KHARROUBI	MCA	U.de Djelfa
<u>Examineur :</u>	Dr. Yazid DERROUCHE	MCA	U. de Djelfa
<u>Examineur:</u>	Dr. Ahmed DIAF	MCA	U.Khemis Miliana

REMERCIEMENT

Je remercie mon dieu ALLAH qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.

*Je remercie profondément monsieur le **Dr. Mohamed Kharroubi**, Maître de conférences à l'**Université Zain Achour de Djelfa** pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il en trouve ici ma profonde gratitude.*

*Comme, j'exprime aussi ma gratitude à monsieur le **Dr. Lakhdar GACEM** Maître de conférences à l'**Université de Zain Achour de Djelfa** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.*

*Mes vifs remerciements vont également au **Dr. Ahmed DIAF** Maître de conférences à l'**université de Khemis Miliana** et monsieur le*

***Dr. Yazid DERROUCHE** Maître de conférences à l'**Université Ziane Achour de Djelfa** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

DÉDICACE

A mon père

A ma mère

A ma belle femme Nayna

*A mes très chers enfants « Hanane * Asma* Fayçal »*

A mes frères et mes sœurs

A tout mes amis

SOMMAIRE

I.11. Conclusion	39
I.12. Références bibliographiques.....	40

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction	45
II.2. Les différentes méthodologies expérimentales utilisées : généralités.....	45
II.3. Description du principe de la SIC.....	46
II.3.1. Rappels théoriques	46
II.3.2. Montage expérimental.....	48
II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	50
II.4.1. Définition	50
II.4.2. La mesure et le capteur	51
II.4.2.1. La balance	51
II.4.3. Le chauffage de l'échantillon.....	51
II.4.4. Les causes d'erreurs dues à l'influence des forces parasites	52
II.4.4.1. La poussée d'Archimède (aérostatique)	52
II.4.4.2. La convection gazeuse	53
II.4.4.3. Les forces de Knudsen (gradients thermiques)	53
II.4.4.4. Le mouvement brownien	53
II.4.5. Divers autres erreurs	54
II.4.6. Principaux modèles d'exploitation des données	55
II.4.6.1. Cinétique chimique	55
II.4.6.2. Thermodynamique chimique et physique.....	55
II.5. Conclusion	57
II.6. Références bibliographiques.....	58

Chapitre III : la densité fonctionnelle théorique

III.1. Introduction	61
III.2. La loi de Gibbs-Duhem.....	61
III.3. Théorie de la fonctionnelle de densité.....	62
III.4. Un modèle simple basé sur la DFT pour l'énergie de nuage électronique D'un cation confiné dans un site de surface.....	64
III.4. Conclusion	68
III.5. Références bibliographiques	69

Chapitre IV : Echanges

IV.1.Introduction.....	72
IV.2.Préparation des échantillons.....	72
IV.2.1.Définition de l'échantillon.....	72
IV.2.2.Purification de l'argile brute.....	72
IV.2.2.Échange des cations compensateurs.....	73
IV.3.Caractéristiques physico-chimique.....	74
IV.3.1.Composition chimique et détermination de la formule chimique.....	74
IV.3.2.Formule chimique.....	75
IV.4.Caractérisation par diffraction des rayons X.....	76
IV.5.Conclusion.....	77
IV.6.Références bibliographiques.....	79

Chapitre V : Résultats expérimentaux et interprétation

V.1.Introduction	82
V.2.Détermination des énergies d'activation.....	82
V.2.1.État sec	82
V.2.2.État hydratée	84
V.3.Équations VFT.....	87
V.4.Calcul le nombre de molécules d'eau par cation.....	92
V.5.Comparaisons les valeurs de $\Delta E_{\sigma_{dc}}$ (SIC) avec le modèle (DFT).....	95
V.6.Résultats	98
V.7.Conclusion.....	99
V.8.Références bibliographiques.....	100
Conclusion Générale.....	102
Références bibliographiques.....	103
Résumé.....	104

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les smectites sont des argiles de structures lamellaires. elles sont présentes en grande quantité dans les sols de la croûte terrestre. ces minéraux ont en particulier la propriété de se disperser et de gonfler, lors de leur hydratation, pour former des suspensions plus ou moins stables, puis de se solidifier lors de leur séchage.

La composition chimique de ces matériaux gonflants résulte de la présence de substitutions isomorphes qui confèrent aux feuillets une charge électrique. cette dernière, souvent négative, est compensée par des cations qui vont se positionner à la surface des feuillets dans l'espace interfoliaire. c'est évidemment à ces caractéristiques singulières que sont dues les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion des smectites. lorsque ce type d'argile est dispersé dans l'eau, ces cations compensateurs, appelés également cations échangeables, peuvent alors être substitués par ceux présents dans la solution. le comportement colloïdal de ces argiles en suspension varie selon la valence et les propriétés d'hydratation des cations compensateurs, la teneur et l'activité de l'eau et la force ionique de la solution.

Du fait de ces propriétés de gonflement et d'échange ionique, les smectites jouent un rôle important sur la formation et la consolidation des terrains sédimentaires, sur la stabilité mécanique des sols et sur la nutrition des plantes. d'autre part, en raison de leur grande surface spécifique et de leur capacité d'adsorption, elles jouent un rôle primordial sur la fixation des polluants par le sol (métaux lourds, matières radioactives, pesticides, etc.).

Toutes les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques que nous venons de citer confèrent aux smectites des qualités/vertus qui font d'elles des matériaux largement exploitées par l'homme préhistorique dans les domaines de l'habitat (torchis, briques/tuiles), des poteries et des cosmétiques (masques d'argiles, maquillage). depuis ces temps anciens, leurs usages se sont considérablement diversifiés et étendus aux échelles industrielles dans les secteurs : alimentaire, cosmétique, chimique et biochimique, pharmaceutique, génie chimique, génie civil, pétrolier, etc...

Dans ce travail, nous rapportons l'étude théorique approfondie que nous avons menée sur les propriétés d'adsorption d'eau et de conduction ionique d'une montmorillonite homoionique (i.e. un seul type de cation échangeable) échangée avec certains alcalino-terreux Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} .

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable, ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. la connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Ainsi on peut utiliser cette énergie pour déterminer des paramètres liés à cette surface, à l'aide de quelques points pris de courbes expérimentaux quand confrontés aux prédictions du modèle théorique simple basé sur la Théorie de la fonctionnelle de densité DFT.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le chapitre I rappelle les caractéristiques structurales, de transport ionique ainsi que d'adsorption déjà connues des argiles et des montmorillonites en particulier. nous présentons ensuite, dans un deuxième chapitre, les différentes techniques qui sont utilisées dans ce travail, c'est-à-dire l'ATG et la SIC. dans le troisième chapitre nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui fournit une expression mathématique simple permet d'étude l'évolution de l'énergie de surface.

Le quatrième chapitre est consacré aux modes opératoires relatifs à la purification et l'échange homoionique de la montmorillonite Wyoming étudiée. nous rapportons de même les résultats des différentes caractérisations utilisées : analyse élémentaire, diffraction des rayons X, Le dernier chapitre présente les résultats et les interprétations sur la séquence de mesure de l'énergie d'activation réalisées sur des argiles purifiées et échangées homoioniques et leur évolution lors l'adsorption de l'eau.

Enfin, pour clore notre travail, nous présentons une conclusion générale où nous soulignons les points essentiels qui peuvent être dégagés de notre étude et dressons quelques perspectives qui pourraient servir de point de départ à d'autres sujets de recherches sur ce thème.

CHAPITRE
I

SOMMAIRE

- I.1 Préambule
- I.2 Définition des argiles
- I.3 Structure des argiles
- I.4 Classification des argiles
- I.5 La montmorillonite
 - I.5.1 Capacité d'échange cationique de la montmorillonite
 - I.5.2 Étude de l'hydratation de la montmorillonite
 - I.5.3 Influence du cation de compensation sur la structure
- I.6 Étude thermodynamique du phénomène d'adsorption
 - I.6.1 Introduction
 - I.6.2 Différents types d'interfaces
 - I.6.3 Le phénomène d'adsorption
- I.7 Le phénomène du transport ionique
 - I.7.1 Introduction
 - I.7.2 Rappel sur la théorie phénoménologique de la conductivité
 - I.7.3 Description phénoménologique des mécanismes de polarisation et de Conductivité dans les verres ioniques
 - I.7.3.1 Le phénomène de conduction ionique
 - I.7.3.2 Le phénomène de polarisation ou propriétés diélectriques
 - I.7.4 Courants dans les diélectriques
- I.8 Relation entre phénomène de polarisation et conductivité en courant continu
- I.9 Description de la polarisation due aux charges d'espace
- I.10 Mesure des énergies d'activation
- I.11 Conclusion
- I.12 Références bibliographiques

I.1 Préambule :

Notre travail vise à mieux comprendre l'influence des cations de compensation des argiles montmorillonites sur leur propriété d'adsorption d'eau. Pour ce faire, il s'appuie sur des mesures de déshydratation par Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) et de conductivité par Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC). Ce premier chapitre est donc consacré dans un premier temps à une synthèse bibliographique dont les objectifs sont de rappeler les grandes caractéristiques des argiles ainsi que les principes des processus d'adsorption d'eau et de conduction ionique puis dans un second au rappel de nos connaissances sur les phénomènes d'adsorption et de conductivité ionique.

I.2 Définition des argiles:

La première définition « scientifique » connue de l'argile date de 1546 [1]. Ce sont succédées ensuite des définitions, qui avaient toutes en commun des critères fondés sur la *plasticité* ainsi que sur la *taille* des particules. Les argiles étaient présentées comme des *matériaux réfractaires capables d'être mise en forme puis d'être cuits* [2].

L'Association Internationale Pour l'Étude des Argiles (A.I.P.E.A.) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [3]. Malheureusement, cette nomenclature n'est toujours pas totalement satisfaisante. En général, le terme argile se réfère à des composés minéraux naturels, constitués de grains de faibles tailles ($\approx \mu\text{m}$) possédant, lorsqu'ils sont suffisamment imprégnés d'eau, des propriétés de malléabilité remarquable. Quand ces matériaux contiennent suffisamment de silicates dont la structure cristalline se présente sous forme de feuillets, ils peuvent être assimilés à la famille des phyllosilicates [4]. Toutefois une définition, plus minéralogique, considère les argiles comme une sous famille des phyllosilicates.

I.3 Structure des argiles :

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [4] en définissant les termes de plan, couche, et feuillet. Ces derniers se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes tels qu'une couche est définie par une combinaison de plans et un feuillet est une combinaison de couches, (figure I.1). Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques.

Dans le cas des phyllosicates, l'organisation structurale est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- qui occupent les sommets octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Ces éléments s'organisent de manière à constituer une succession de couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles est appelé « espace interfoliaire ». Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédriques sont occupées par des ions métalliques trivalents, la structure est dite *dioctaédrique*. Lorsque la totalité des cavités octaédriques est occupées par des ions métalliques bivalents, la structure dite *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} Al^{3+} , Fe^{3+}) et / ou octaédrique (Al^{3+} Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Li^+). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé par des cations dit compensateurs, situés dans l'espace interfoliaire.

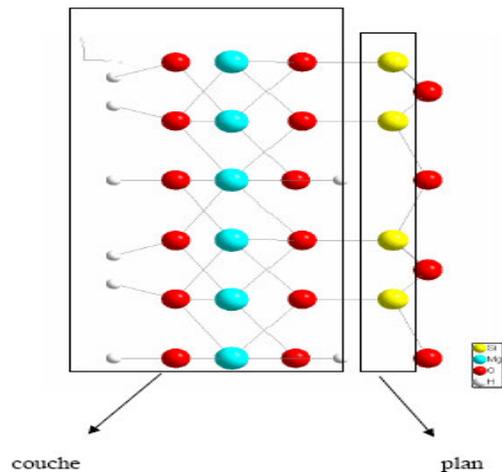


Figure I.1. Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atome

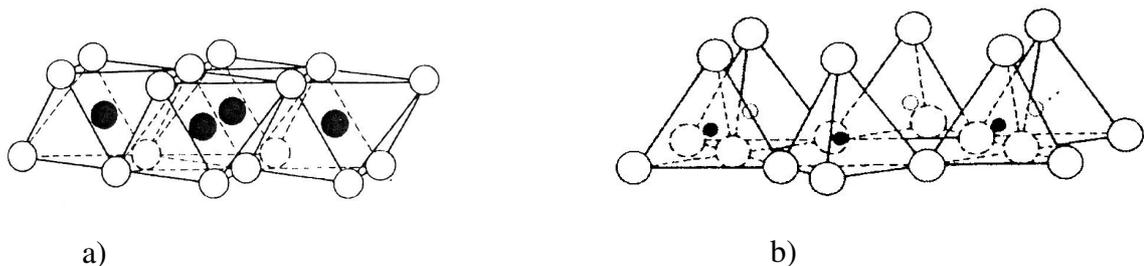


Figure I.2 a) Feuillet octaédrique (O) & b) Feuillet tétraédrique (T)

I.4 Classification des argiles :

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par l'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux. Les feuillets ainsi formés sont séparés par l'espace interfoliaire. Les substitutions métalliques des couches octaédriques et tétraédriques suffisent parfois à rendre le feuillet électriquement neutre. Plus souvent, elles ne le permettent pas. Dans ces cas, l'électroneutralité de l'ensemble est alors assurée par des cations de compensation à l'extérieur des feuillets et généralement localisés entre ceux-ci. Les argiles phylliteuses ([Tableau I.1](#)) sont de loin les plus répandues. Elles se distinguent entre elles par : le type de structure des feuillets élémentaires, la nature et le mode de répartition des cations à l'intérieur du feuillet et l'empilement des feuillets qui forme les cristallites. On distingue ainsi en fonction de l'empilement des feuillets élémentaires trois groupes de composés. Le premier groupe de composés possède un feuillet de type 1:1 ; c'est-à-dire ayant une structure obtenue par assemblage d'une couche octaédrique (O) et d'une couche tétraédrique (T). Dans ce cas, la structure porte idéalement une charge proche de 0 par feuillet et une distance interfeuillet de 7Å. Ce groupe de structure, dite TO, correspond aux **kaolinites et serpentines**. Le second groupe de composés présente lui aussi un type structural formé par l'empilement de couches de tétraédriques et des couches octaédriques. Il diffère néanmoins du premier groupe car la structure élémentaire est de type **TOT**. Dans ce cas, il existe plusieurs groupes d'argile. Ceux-ci sont différenciés en fonction de la charge du feuillet. Par exemple, le groupe des **pyrophyllite-talc** présentent une charge de feuillet par demi-maille nulle. Ce groupe est dissocié en deux sous -groupes en fonction de la géométrie de la couche octaédrique (dioctaédrique ou trioctaédrique). Le groupe des **smectites** est caractérisé par des feuillets **TOT** dans lesquels un cation métallique vient se substituer à un Si ou un Al. Par conséquent, une charge est introduite variant de 0,2 à 0,6 e⁻ /maille environ. On distingue plusieurs sous -groupes de smectiques en fonction de la couche octaédrique : la montmorillonite et la beidellite (couche dioctaédrique) ou la saponite (couches trioctaédrique). Le dernier groupe de phyllosilicates est de géométrie **TOTO** et porte une charge variable. Ce groupe comprend trois sous-groupes.

I.5 La montmorillonite :

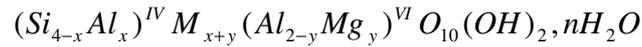
L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "*Bentonite*". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites). La montmorillonite, décrite pour la première fois par Mauduyt (1847),

Groupe	Nature du feuillet	Nature de la couche octaédrique	Charge du feuillet par 1/2 maille (c) et localisation	Exemples
1-Kaolin Serpentine	1 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue	c≈0	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Chrysotile, Antigorite, Lizardite
2-Pyrophyllite Talc	2 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue	c≈0	Pyrophyllite, Ferripyrophyllite Talc, Willemseite
3-Mica	2 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue	c≈ 1/IV	Muscovite, Paragonite Phlogopite, Biotite, Lepidolite
Mica dur	2 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue	c≈ 2/IV	Margarite, Clintonite, Anandite
4- Chlorite	2 : 1 : 1 Feuillet hydroxyde	Diocatédrigue Di-Triocatédrigue Triocatédrigue	C variable/IV et feuillet hydrox	Donbassite, Cookeite, Sudoite, Clinichlore, Chamoisite, Nimite
5- Smectite	2 : 1	Diocatédrigue trioctatédrigue	c≈0,2-0,6/IV ou VI	Montmorillonite, Beidellite Saponite, Hectorite, Sauconite.
Vermiculite	2 : 1	Diocatédrigue trioctatédrigue	c≈0,2-0,9/IV ou VI	Vermiculite dioctatédrigue Vermiculite trioctatédrigue
6-Palygorskite Séiolite	2 : 1 Rubans		c variable	Palygorskite Sépiolite

Tableau I.1 Classification des phyllosilicates (d'après Decarreau, 1990) [5].

dans la localité de Montmorillon (dans la vienne en France) [6], fait partie de la classe des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets par remplacement des atomes d'aluminium par des atomes de charge inférieure. De ce fait, un déficit de charge du feuillet apparaît. Il est comblé par des cations compensateurs dont la présence neutralise la charge électrique globale du matériau (figure I.4). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium et le calcium. Ils sont situés dans l'espace interfoliaire et sont par conséquent, potentiellement échangeables.

Les premières descriptions de la structure de la Montmorillonite ont été données par Hofmann et al. [7], puis Marshal [8] et Hendricks [9]. Actuellement la structure communément adoptée est celle proposé par Edelman et al. [10] dont la formule générale de la demi-maille est la suivante.



Où, M est le cation échangeable. La somme $x + y$ donne la valeur moyenne de la charge négative due aux substitutions compensées par des cations échangeables.

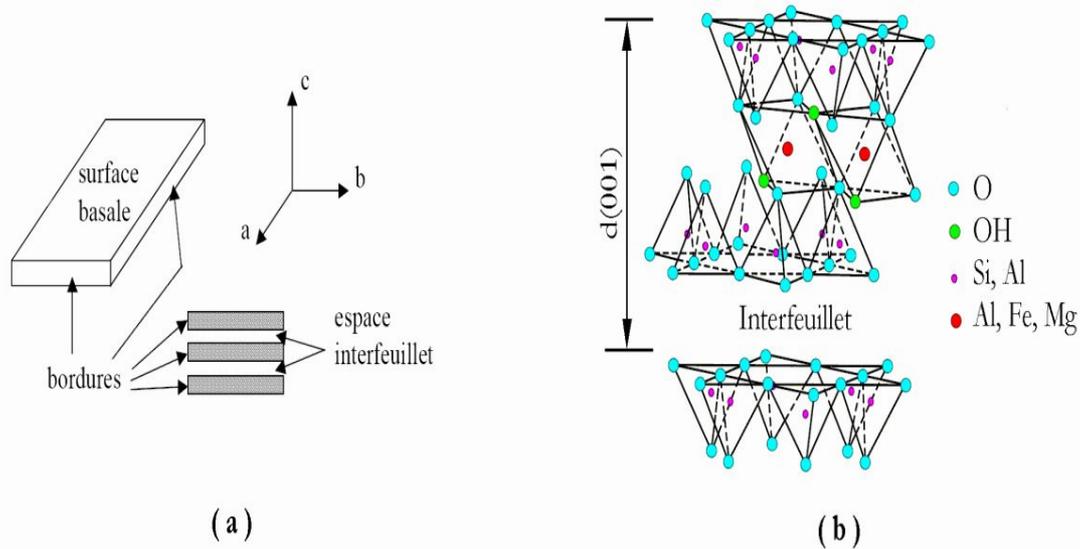


Figure I.3: a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite

Pour toutes les smectites, le paramètre "c" représente la distance interfoliaire. Il est variable en fonction de la nature des cations compensateurs et de la quantité d'eau absorbée par le minéral. De plus, il est fréquent que pour un même échantillon, la quantité d'eau présente entre les feuillets varie. Citons néanmoins deux valeurs assez caractéristiques. Si le minéral est chauffé à 400°C et maintenu à l'abri de l'eau la distance interfoliaire est comprise entre 9,4 et 10 Å. A l'air, une montmorillonite calcique a une distance interfoliaire voisine de 15 Å. Ces caractéristiques sont couramment utilisées pour la caractérisation de ces minéraux, en particulier dans les mélanges. Une méthode pour déterminer la distance interfoliaire des argiles est la diffraction des rayons X. Néanmoins, les diagrammes de diffraction obtenus sont relativement « pauvres » en raies. On y trouve les bandes hk et les réflexions 001. Ceci résulte de la répartition des charges et du caractère turbostratique de la structure. Cette particularité, propre à de nombreux composés lamellaires se caractérise par une rotation des feuillets autour de l'axe c. Elle facilite également la pénétration de l'eau entre les feuillets accroissant ainsi l'impossibilité d'obtenir un ordre suivant les réflexions hkl . Cependant, les réflexions 001

sont nettes et donnent accès au calcul de la distance interfoliaire ; distance qui varie avec la quantité d'eau absorbée [14].

A l'état sec, l'épaisseur du feuillet est d'environ 10Å. Cela confère à ces argiles une surface BET d'environ 800 m²/g. On définit trois types de surface : les surfaces latérales, les surfaces basales et les surfaces interfoliaires (ou internes). L'étendue des surfaces latérales est pratiquement négligeable devant la somme des surfaces externes et internes. Les surfaces externes et internes sont structurellement identiques, mais les premières sont plus aisément accessibles que les secondes. Notons tout de même qu'en bordure de feuillet, les coordinances situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées et, en milieu aqueux, des molécules d'eau créent des hydroxyles amphotères dont la charge dépend des conditions du milieu (pH, fond ionique). Bérend et al [14] a montré que cette charge ne représentait pas plus de 4% de la charge totale dans le cas de la montmorillonite du Wyoming que nous avons étudiée dans ce travail.

I.5.1 Capacité d'échange cationique de la montmorillonite :

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) est le nombre de milliéquivalents de cations compensateurs nécessaires pour compenser le déficit de charge de 100g de minéral calciné, si l'on considère que l'ensemble des cations compensateurs est échangeable. Dans le cas de la montmorillonite, la CEC est comprise entre 80 et 150 meq/100g.

Du fait de leur grande extension longitudinale (jusqu'à 1 µm pour 1 nm d'épaisseur), l'essentiel de la charge des feuillets provient des substitutions isomorphes dans la structure par des cations de moindre valence. En position tétraédrique le Si⁴⁺ est remplacé par du Al³⁺, en position octaédrique le Al³⁺ est remplacé par du Mg²⁺ ou Fe²⁺. La CEC ne dépend pas du milieu ionique mais de l'argile elle-même. En ce qui concerne la montmorillonite, le déficit de charge se situe en position octaédrique. De ce fait, la distance entre les sites négatifs et les cations échangeables est grande et les forces d'attraction qui en résultent d'autant plus faibles. Cette caractéristique rend donc les cations plus facilement accessibles à l'eau. Cette singularité explique que le milieu interfoliaire tend à s'hydrater naturellement.

I.5.2 Étude de l'hydratation de la montmorillonite :

Les états hydratation de l'argile se traduisent par une variation de l'espace interfoliaire. Il est donc possible d'obtenir une information sur l'état d'hydratation par une mesure de la distance d₀₀₁ obtenue en diffraction des rayons X [14]. Des travaux ultérieurs

effectués en diffraction X ont montré que la distance interfoliaire est caractérisée par des paliers [15, 16, 17, 18,19], (figure I.4).

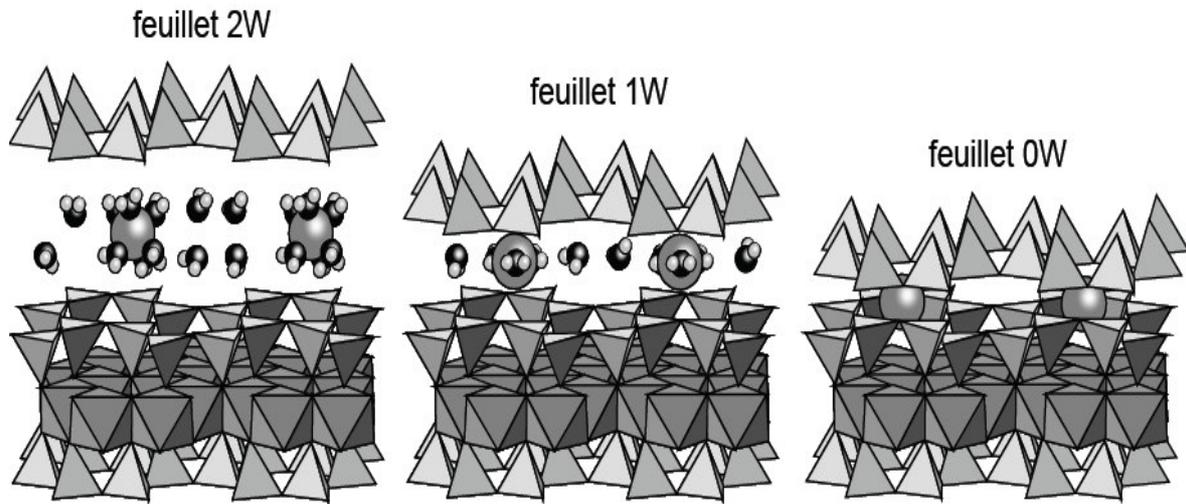


Figure I.4 Présentation des principaux états d'hydratation rencontrés dans cette étude. Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation en coordination octaédrique ; Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'interfoliaire et état déshydraté (0W).

Les auteurs ont donc suggéré que le processus d'hydratation des argiles s'effectue en plusieurs étapes. La première étape de l'hydratation des argiles correspond uniquement à l'adsorption d'eau sur les surfaces externes des particules, tel que cela avait été déjà envisagé par Calvet, Kehres et Barshad [16, 17,20]. Des travaux effectués par spectroscopie infrarouge, sur des saponites, montrent l'intensification des bandes correspondant aux sites de surfaces latérales des particules [21]. Cette première étape est constatée jusqu'à une humidité relative de 5%. Elle n'entraîne qu'une évolution faible, voire quasi-nulle, de la distance interfoliaire. Dans un second temps (entre 25 à 60 % RH), au fur et à mesure que l'argile s'hydrate, on observe une augmentation discontinue de la distance interfoliaire. Ce phénomène met en évidence le remplissage de l'espace interfoliaire par une, puis deux couches d'eau. Finalement, au-delà de 72% RH, les espaces poreux autres qu'interfoliaires se remplissent bien qu'aucune information claire ne puisse être donnée. Notons également qu'à partir des calculs de quantité d'eau et de tailles de porosité, Bérend et al [14] propose que les espaces interfoliaires se remplissent même à des RH inférieurs à 5% et que le taux maximum d'intercalation des molécules d'eau peut aller jusqu'à trois couches d'eau. Ces auteurs [14,22] ont aussi travaillé sur des argiles saturées par différents ions alcalins, et ont ainsi pu proposer une comparaison du processus d'adsorption en fonction du cation compensateur.

I.5.3 Influence du cation de compensation sur la structure:

Pour de nombreux auteurs, les cations compensateurs semblent jouer un rôle prépondérant d'une part dans la structure à cause de la force des interactions électrostatiques cations/réseau argileux mises en jeu et d'autre part dans le processus d'hydratation du fait des différentes énergies d'hydratation qui les caractérisent.

la capacité d'une argile à s'hydrater résulte d'un compromis entre les forces de cohésion de l'argile et la capacité des ions à fixer les molécules d'eau, autrement dit les forces de solvation cation/eau. Si le cation possède une tendance à être facilement échangé, c'est que les énergies d'hydratation seront plus importantes que celles qui lient les cations au réseau argileux [26].

Lorsqu'une particule de montmorillonite est en contact avec de l'eau ou de la vapeur d'eau, (gonflement) les molécules d'eau pénètrent entre les couches, ce qui provoque une augmentation de l'espacement basal. C'est le gonflement inter-couche. Deux mécanismes sont invoqués :

les cations dans la zone inter-couche deviennent hydratés et la forte énergie d'hydratation est capable de compenser les forces d'attraction de Van der Waals entre les couches (van Olphen, 1977).

l'eau qui pénètre n'hydrate pas les cations entre les couches, mais est adsorbée sur les surfaces à oxygène en formant des liaisons hydrogène (van Olphen, 1977). Norrish (1954) a observé que l'eau qui entre d'abord dans les positions entre couches est le résultat de l'hydratation des ions, puis l'eau forme des couches distinctes dont le nombre augmente jusqu'à 4. Le gonflement augmente dans l'ordre suivant des cations compensateurs :



Ensuite, lorsque les cations sont déjà partiellement hydratés, les feuillets sont suffisamment écartés pour permettre aux cations de passer d'un site de surface à l'autre.

La diffusion, c'est-à-dire, la conductivité ionique de l'argile s'en trouve ainsi fortement accélérée [23, 24,25]. L'étude des variations de conductivité en fonction du cation compensateur et de l'hydratation de l'argile permet donc d'obtenir des informations sur le mouvement des cations, autrement dit sur le rapport qui existe entre les énergies d'interaction cation/argile et cation/eau. Rappelons toutefois que certaines montmorillonites présentent également une conductivité non nulle à l'état sec [16, 23, 24]. Autrement dit, les montmorillonites ne sont pas toujours des matériaux isolants parfaits. Cette conductivité est généralement attribuée aux cations compensateurs ; son étude permet, dans ce cas, de

remonter uniquement à la nature des interactions cation/argile puisqu'aucune molécule d'eau n'intervient.

I.6 Étude thermodynamique du phénomène d'adsorption :

I.6.1 Introduction :

La dénomination de " phénomène de surface " est généralement utilisée pour désigner les phénomènes physiques qui apparaissent à la surface limite d'un fluide avec un gaz, un autre liquide ou un solide. Ces phénomènes sont dus aux forces intermoléculaires qui ne sont plus uniformément réparties autour des molécules de surface comme elles le sont autour des molécules situées au sein du liquide.

I.6.2 Différents types d'interfaces:

Dans les phénomènes d'adsorption, le rôle principal est joué par l'interface, l'existence de la matière en trois phases possibles permet d'imaginer les cinq types d'interfaces suivants :

Gaz-solide/ gaz-liquide/ liquide-solide/ liquide-liquide/solide-solide. Dans notre travail nous sommes uniquement intéressés à l'interface gaz-solide.

I.6.3 Le phénomène d'adsorption :

Le terme adsorption a été proposé par la première fois par KAYSER [27], en 1881 pour différencier une condensation à la surface et l'adsorption d'un gaz. Il est encore utilisé de nos jours mais revêt un sens plus général.

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases différentes. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires dont la nature et l'intensité varie (figure I.5). Une molécule attirée de façon inégale par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus, celle-ci sera appelée *l'adsorbant*. Les molécules ainsi adsorbées constituent *l'adsorbat*. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a alors *absorption*. Ce processus est toujours exothermique [28].

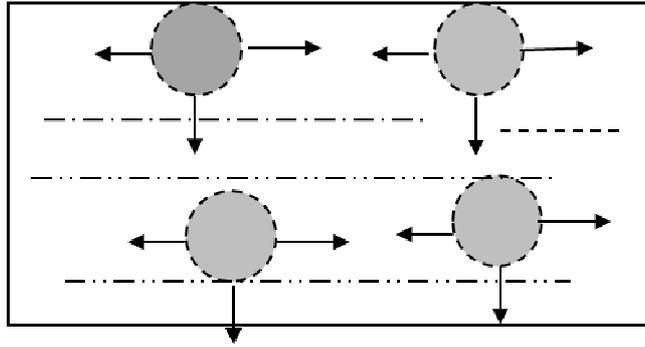


Figure I.5 Schéma des forces s'exerçant sur les molécules d'un liquide près de la surface et à l'intérieur.

Le temps de séjour τ_s de la particule adsorbée est donné par la relation :

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta_{ad}H}{R.T}\right) \quad (I.1)$$

où, τ_0 est lié au temps caractéristique de vibration de la particule sur la surface, T est la température en Kelvin et R la constante des gaz parfaits. Pour donner une évaluation de cette grandeur, le temps de séjour peut être de l'ordre d'une seconde à 300 K pour une énergie d'adsorption $\Delta_{ad}H > 63 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'adsorption d'un gaz par un solide constitue un exemple de processus spontané qui tend à minimiser la « tension superficielle » résultante du système. Suivant la valeur des énergies mises en jeu, ce processus peut être qualifié d'adsorption physique, tant que les énergies impliquées restent suffisamment faibles, ou d'adsorption chimique quand on assiste à une modification de la nature chimique des espèces, adsorbant et adsorbé, prises dans leur état initial.

L'adsorption physique est caractérisée par des mécanismes qui ne mobilisent que des énergies de l'ordre d'une à deux, tout au plus trois, dizaines de kilojoules par mole. Il s'agit donc essentiellement d'observer la condensation de quelques molécules sur la surface du solide. Un tel processus est toujours favorisé par un abaissement de la température du système. Brunauer [29] fut l'un des premiers à proposer une description quantitative de ce phénomène. Il a élaboré en compagnie d'Emmett et de Teller, la théorie appelée B.E.T. [30]. Les équations qu'ils ont obtenues, sont encore utilisées parce qu'elles permettent un traitement mathématique commode des mesures obtenues au cours des expériences réalisées dans des conditions isothermes.

D'une manière générale, lorsqu'un solide est mis en contact avec un gaz sous une pression P, on observe une augmentation de la masse du solide qui s'accompagne d'une diminution de la

pression du gaz si l'on travaille à volume constant. Cette augmentation de masse du solide, qui est proportionnelle à la quantité de gaz adsorbée, dépend de la température T , de la pression partielle du gaz considéré et de la nature chimique du couple solide/gaz. La quantité d'atomes adsorbés à la surface du solide peut donc s'écrire :

$$N_{ads} = f(T, P, gaz, solide) \quad (I.2)$$

Pour un gaz et un solide donnés, maintenus à température constante, l'expression (I.2) devient :

$$N_{ads} = f(P)_T \quad (I.3)$$

(I.3) que l'on peut aussi écrire si la pression est inférieure à la pression de vapeur saturante (P_0) du gaz sous la forme suivante :

$$N_{ads} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (I.4)$$

Les équations (I.3) ou (I.4) définissent l'isotherme d'adsorption, c'est à dire la quantité de molécules adsorbées à température constante en fonction de la pression partielle du gaz considéré.

En fonction du couple adsorbat/adsorbant, différents types d'isothermes d'adsorption sont obtenus. Ils ont été répertoriés dans la classification de l'IUPAC [32].

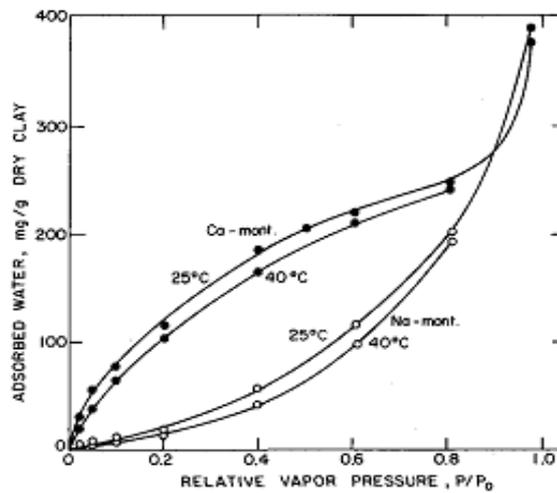


Figure.I.6 Isothermes d'adsorption d'eau d'une montmorillonite sodique et calcique à 25° C et 40°C [33].

Dans notre travail, nous ne nous sommes pas intéressés, pour les raisons déjà évoquées en introduction, aux isothermes d'adsorption en pression mais à celles de désorption que l'on peut mesurer par pertes de masse via la technique ATG. Le détail des informations que l'on extrait de telles isothermes est donné au chapitre II.

I.6.4 Chaleur de désorption

La physisorption que nous étudions dans cette thèse est un phénomène exothermique si l'on considère l'adsorption et endothermique dans le cas de la désorption. En absence de phénomènes chimiques irréversibles ou physiques particuliers comme les effets capillaires, les enthalpies d'adsorption et de désorption sont strictement opposées. C'est ce qui est normalement observé dans des matériaux comme les montmorillonites lorsque l'on considère leur interaction avec l'eau.

Si l'on considère la désorption étudiée dans ce mémoire, le gain d'enthalpie libre du système est entraînée par l'augmentation de l'énergie du solide adsorbant lors de l'adsorption des molécules à sa surface et par l'augmentation de l'entropie de la phase gazeuse qui correspond aux degrés de liberté gagnés par rapport à ceux de la phase adsorbée. La mesure de la chaleur adsorbée lors de la désorption en fonction du nombre de molécules désorbées caractérise la force des interactions adsorbat/adsorbant et adsorbat/adsorbat mises en jeu et complète ainsi la description des équilibres ou pseudo-équilibres que l'on peut obtenir à partir des isothermes. Plusieurs termes de chaleur caractéristique de désorption ont été définis : chaleur intégrale (Q_{int}), chaleur différentielle (q_d) et chaleur isostérique (Q_{st}) [34].

I.6.4.1 Chaleur intégrale de désorption

La chaleur intégrale de désorption Q_{int} est la quantité de chaleur perçue par le système quand n^σ moles sont désorbées à température constante à partir d'un adsorbant placé initialement sous vide. Pour un système adsorbat/adsorbant donné, elle est fonction de la température T, de la masse Ms du solide et du nombre de moles désorbées n^σ . Cette chaleur intègre uniquement le phénomène de désorption, car l'effet thermique dû à la détente isotherme d'un gaz considéré comme parfait est nul.

Il est donc possible de relier directement Q_{int} à la variation d'énergie interne ΔU du système car il n'y a pas d'échange de travail avec l'extérieur :

$$\Delta U = Q_{int} \quad (I.5)$$

On peut aussi exprimer la variation d'énergie interne en fonction des énergies internes molaires, u^σ de la phase adsorbée et u^g de la phase gaz (avec n moles de gaz) :

$$\Delta U = nu^g - (n - n^\sigma) \cdot u^g - n^\sigma u^\sigma \quad (I.6)$$

soit :

$$Q_{int} = n^\sigma (u^g - u^\sigma) = n^\sigma \Delta_{desorp} u \quad (I.7)$$

où $\Delta_{desorp} u$ est l'énergie interne molaire de désorption.

I.6.4.2 Chaleur différentielle de désorption

La chaleur différentielle de désorption est définie comme la dérivée de la chaleur intégrale Q_{int} par rapport à n^σ , en considérant la température T et l'aire A de la surface d'adsorbant recouverte d'adsorbat constantes :

$$q_d = \left(\frac{\partial Q_{int}}{\partial n^\sigma} \right)_{T,A} \quad (I.8)$$

d'où, en reprenant l'équation (I.7) :

$$q_d = u^g - u^\sigma - n^\sigma \left(\frac{\partial u^\sigma}{\partial n^\sigma} \right)_{T,A} \quad (I.9)$$

Quand on introduit l'énergie différentielle surfacique définie par l'expression :

$$\dot{u}^\sigma = u^\sigma + n^\sigma \left(\frac{\partial u^\sigma}{\partial n^\sigma} \right)_{T,A} \quad (I.10)$$

(I.10) On obtient :

$$q_d = u^g - \dot{u}^\sigma \quad (I.11)$$

On peut aussi écrire la chaleur différentielle de désorption de la façon suivante :

$$q_d = h^g - h^\sigma - RT - n^\sigma \left(\frac{\partial h^\sigma}{\partial n^\sigma} \right)_{T,A} = h^g - \dot{h}^\sigma - RT = \Delta_{desorp} \dot{h} - RT \quad (I.12)$$

où $\Delta_{desorp} \dot{h}$ est l'enthalpie différentielle de désorption. Pour que cette chaleur différentielle coïncide directement avec une chaleur expérimentale, il faut que l'augmentation relative du nombre de moles d'adsorbat soit assimilable à une quantité infiniment petite et que la mesure soit réalisée en système fermé dans une cellule à volume constant pour négliger PdV . La chaleur intégrale de désorption s'obtient par intégration de la chaleur différentielle pour une quantité d'adsorbat relâchée donnée.

I.6.4.3 Chaleur isostérique de désorption

Lors de la vaporisation d'un corps pur, l'enthalpie molaire de changement d'état Δ_{vaph} à la pression P et à la température T , peut être établie en fonction des volumes molaires liquide v^l et vapeur v^g à partir de l'équation de Clausius Clapeyron :

$$\Delta_{vap}h = (v^g - v^l)T \frac{dP^{sat}}{dT} \quad (I.13)$$

(I.13) Si la phase gazeuse est considérée comme parfaite, l'expression de la chaleur isostérique de désorption Q_{st} prend la forme :

$$Q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n,\sigma} \quad (I.14)$$

(I.14) La connaissance de la chaleur isostérique se révèle d'un intérêt majeur dans la zone dite de Henry, c'est-à-dire dans le cas des dernières étapes de la désorption. En effet, lorsque P tend vers zéro, l'isotherme de désorption peut être approximé par une fonction linéaire de P :

$$f(P) = K_H P \quad (I.15)$$

où K_H est la constante de Henry.

Suivant la définition de la chaleur isostérique que l'on appelle dans le domaine considéré « chaleur isostérique à taux zéro » et que l'on note Q_{st}^0 , on peut écrire :

$$Q_{st}^0 = RT^2 \frac{d \ln K_H}{dT} \quad (I.16)$$

En supposant que Q_{st}^0 indépendant de la température, il est possible d'intégrer la relation précédente et d'obtenir ainsi la loi de Van't Hoff permettant le calcul de la constante de Henry:

$$K_H = K' \exp\left(-\frac{Q_{st}^0}{RT}\right) \quad (I.17)$$

où K' est le facteur pré-exponentiel.

Ces équations montrent qu'il est possible de remonter à l'enthalpie de désorption en comparant les isothermes de désorption obtenues à plusieurs températures.

I.7 Le phénomène du transport ionique :

I.7.1 Introduction :

Quand on soumet à un champ électrique, un échantillon d'aluminosilicate, naturel ou synthétisé contenant des cations, on observe qu'il se polarise. Ce phénomène est attribué habituellement aux sauts de ces cations, initialement piégés dans certains sites localisés à la surface du réseau cristallin de ces matériaux [35,36]. Les mesures de relaxation diélectrique analysent les réponses observées quand on fait varier ce champ électrique.

Le principe général des mesures de relaxation diélectrique, consiste à examiner le retour à l'équilibre d'un système qui a été préalablement perturbé par un champ électrique alternatif [33].

Les interprétations de ce phénomène les plus répandues, supposent que le courant observé résulte de sauts discrets des porteurs de charges, qui se déplacent entre des puits de potentiel où ils sont piégés, quand le matériau est dans son état d'équilibre [34]. Elles permettent habituellement de déterminer les caractéristiques énergétiques des particules excitées par le champ électrique [35,36].

Avant de rentrer le vif du sujet, il nous a semblé cependant indispensable de rappeler, dans cette partie, certains aspects fondamentaux des phénomènes de polarisation (diélectrique) et de conduction pour bien les distinguer.

I.7.2 Rappel sur la théorie phénoménologique de la conductivité :

Lorsqu'on soumet un échantillon à un champ électrique, les porteurs de charges présents à l'intérieur et à la surface de l'échantillon subissent des déplacements qui tendent à suivre les variations du champ. Ces déplacements s'introduisent à l'échelle macroscopique par l'apparition de deux types de courants : un courant de diffusion et un courant de polarisation.

Pour rendre compte de ce phénomène Maxwell a supposé qu'il existait deux catégories de porteurs de charges : porteurs de charges libres et porteurs de charges liées. Elles se comportent chacune de manière caractéristique sous l'effet du champ appliqué.

Dans la réalité, ces porteurs de charges sont indiscernables, qu'ils soient libres ou liés. Seules les conséquences des équations de Maxwell, nous incitent à séparer, pour nous représenter plus aisément leur mouvement, les charges présentes dans les matériaux en deux catégories dont il est possible de distinguer les comportements. L'équation de Maxwell Faraday :

$$\text{Rot}\vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j}_{dc} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (\text{I.18})$$

établit un lien entre phénomènes macroscopiques et porteurs de charges.

Dans cette équation, \vec{j}_{dc} est la densité de courant due aux porteurs de charges libres à l'origine des courants de diffusion, $\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ la densité de courant de polarisation et μ_0 la perméabilité du vide.

De ses études des phénomènes électrostatiques, Gauss a tiré un théorème liant le champ électrique \vec{E} et les densités de porteurs de charges libres et liées respectivement ρ_l et ρ_p :

$$\operatorname{div} \vec{E} = \left(\frac{\rho_l + \rho_p}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{I.19})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

Nous constatons que suivant le type de matériaux que l'on utilise, celui-ci contient plus ou moins de porteurs de charges libres ou liées. Le courant étant dû au déplacement des porteurs de charges, il y a prédominance du courant de polarisation ou de diffusion suivant le type de matériau étudié (figure I.7).

Afin de distinguer correctement les mécanismes de diffusion et de polarisation, il est donc indispensable de développer des modèles qui rendent compte du comportement microscopique des différents porteurs de charges, sous l'effet de l'application d'un champ électrique.

I.7.3 Description phénoménologique des mécanismes de polarisation et de conductivité dans les diélectriques :

I.7.3.1 Le phénomène de conduction ionique :

A une température donnée et en l'absence du champ électrique, les vitesses de déplacement des charges libres sont telles que leur résultante est nulle. On décrit généralement ce type de comportement par le mouvement *Brownien* d'un gaz d'électrons. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la résultante des vitesses n'est plus nulle et elle laisse apparaître macroscopiquement, une densité de courant \vec{J} communément appelée densité de courant de *diffusion*. Elle est due au déplacement sur une longue distance, à l'échelle atomique, des charges libres (figure I.7). Ce processus est plus souvent connu sous le nom de conductivité déterminée en courant continu symbolisée par : σ_{dc} .

Lorsque les charges libres sont accélérées par un champ électrique continu imposé il s'exerce sur chacune d'entre elles une force $\vec{F}_e = q \cdot \vec{E}$, si rien ne venait contrarier ce déplacement sa vitesse ne cesserait de croître. L'expérience contredit cette hypothèse, il faut tenir compte du fait que les charges évoluent dans un milieu matériel qui limite par *frottement* les déplacements des charges. Alors on introduit la notion de "*libre parcourt moyen*" noté par λ . Si r_i est la distance parcourue entre le choc i et $i+1$, après N chocs on a :

$$\lambda = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i \quad (\text{I.20})$$

Nous allons ainsi définir de la même façon le temps moyen entre 2 chocs, τ .

$$\tau = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_i \quad (\text{I.21})$$

La relation entre λ et τ est la suivante : $\lambda = \bar{v}\tau$

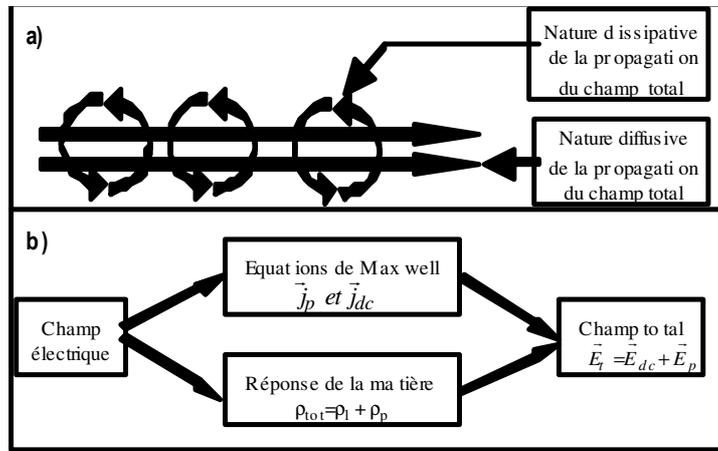


Figure I.7 : Mise en évidence de la nature diffusive et dissipative de la propagation du champ électrique (a) et de l'existence de phénomènes concomitants, dus à la présence des deux états liés et libres (b), créant ainsi un courant de polarisation \vec{j}_p et de diffusion \vec{j}_{dc} .

\bar{v} est alors la vitesse moyenne de la particule.

Cela signifie que la charge se déplace sans obstacle pendant un temps caractéristique τ avant de rencontrer un obstacle. Ce choc annule la vitesse (figure I.8) avant qu'elle ne reparte dans une autre direction. La charge parcourt donc une distance λ pendant un temps t alors que sa vitesse est \bar{v} .

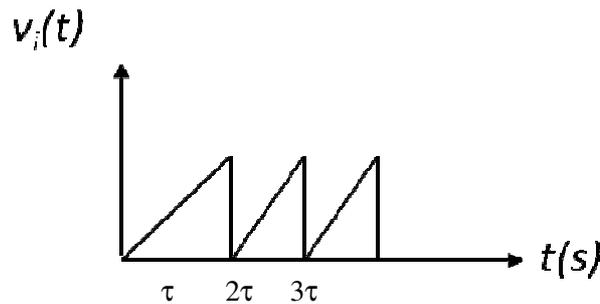


Figure I. 8 Représentations schématiques de la vitesse d'une particule libre

Elle est donc soumise à une accélération $\frac{\bar{v}}{\tau}$ qui correspond à la force de frottement nécessaire pour arrêter cette charge de masse m ;

$$\vec{F}_f = -k \cdot \vec{v} \quad \text{avec} \quad k = \left(\frac{m}{\tau} \right) \quad (\text{I.22})$$

À l'instant du choc ;
$$\vec{F}_f + \vec{F}_e = 0 \quad (I.23)$$

C'est-à-dire :
$$\vec{v} = \frac{q \tau \cdot \vec{E}}{m} = \mu \cdot \vec{E} \quad (I.24)$$

où μ désigne la mobilité de la charge.

Si on désigne ρ_λ la densité des charges libres, on aura par la densité de courant de diffusion

$$\vec{j}_\lambda = \frac{\rho \cdot q^2 \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E} = \sigma_{dc} \cdot \vec{E} \quad (I.25)$$

avec :

$$\sigma_{dc} = \frac{\rho \cdot q^2 \cdot \tau}{m} . \quad (I.26)$$

Ce modèle très simple est cohérent avec celui proposé par *Nernst-Einstein*, qui rend compte à partir des lois de diffusion le phénomène de conduction en courant continu :

$$\sigma_{dc} = \frac{\rho_l \cdot q^2 \cdot D}{k \cdot T} . \quad (I.27)$$

où D est coefficient de diffusion de l'espèce ionique considéré, k la constante de Boltzmann et T la température.

La description microscopique de ce phénomène part des constatations rappelées ci-dessus. Il faut y ajouter la constatation expérimentale toujours observée dans les aluminosilicates, à savoir que la conductivité σ_{dc} est un processus thermiquement activé. Cela signifie que lorsqu'un cation «libre» se déplace dans un solide, il doit franchir une succession de barrières d'énergie potentielle égale à une valeur limite ΔE_μ . C'est évidemment, dans un modèle de percolation, la barrière la plus élevée rencontrée sur le chemin de diffusion qui impose sa valeur au système.

Dans le cas d'un système monodimensionnel, on peut représenter schématiquement le processus par la (figure. I.9).

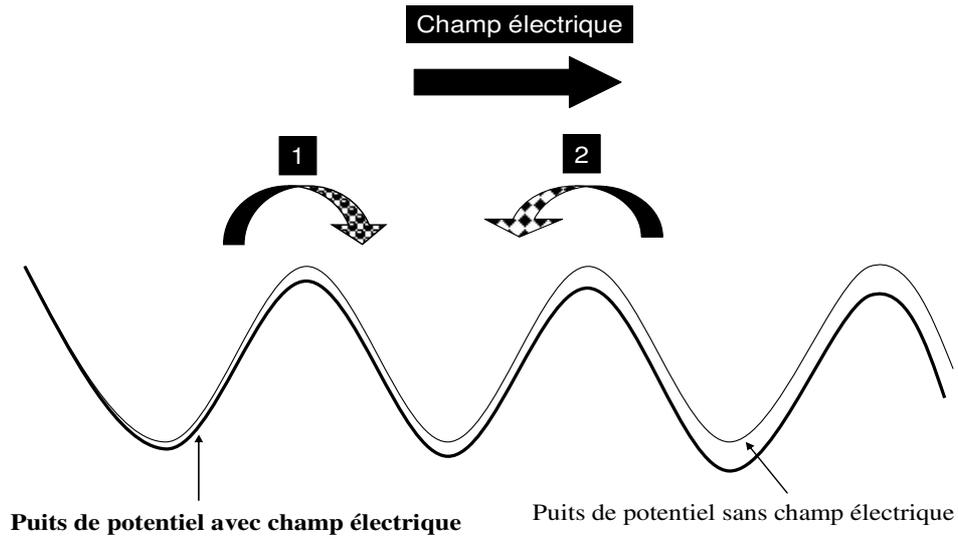


Figure. I.9 : Représentation du modèle de conduction en courant continu par une succession de barrières de hauteur identique.

Cette barrière de potentiel peut être perturbée par un champ électrique de telle manière que le saut dans la direction (1) devient plus probable que dans celle opposée (2). Pour un cation de charge q , cette variation est égale à qaE où a est la distance séparant deux minima.

On voit que dans ce cas le nombre de sauts par unité de temps dans la direction du champ sera égal à :

$$\Gamma_1 = \Gamma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\mu - \frac{1}{2}qaE}{kT}\right) \quad (I.28)$$

et dans la direction opposée au champ:

$$\Gamma_2 = \Gamma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\mu + \frac{1}{2}qaE}{kT}\right) \quad (I.29)$$

La vitesse nette de migration des ions dans la direction du champ est donnée par le nombre de sauts effectifs dans cette direction multiplié par la distance franchie à chaque saut c'est à dire la distance a . A partir des équations I.28 et I.29, on peut donc écrire l'égalité suivante:

$$v = a \cdot (\Gamma_1 - \Gamma_2) \quad (I.30)$$

Comme, dans les conditions standards, le terme qaE est plus petit que kT , on peut simplifier l'expression de la vitesse par:

$$v = \frac{a^2 \Gamma_0 q E}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right) \quad (I.31)$$

Puis obtenir celle qui donne la mobilité μ des cations :

$$\mu = \frac{v}{\mathcal{E}} = \frac{a^2 \Gamma_0 q}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right) \quad (\text{I.32})$$

Avant de finalement aboutir à l'équation de Nernst-Einstein pour la conductivité en courant continu :

$$\sigma_{dc} = n\mu q = \frac{n \cdot a^2 \cdot \Gamma_0 \cdot q^2}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right) \quad (\text{I.33})$$

où n est le nombre de porteurs de charge, i.e. cations, mobiles par unité de volume.

La densité de porteurs « libres » n'est pas nécessairement une constante indépendante de la température. Dans les solides, on considère généralement que les cations ne sont pas tous libres et qu'il faut donc fournir une énergie pour qu'ils puissent le devenir. Nous devons donc aussi considérer que n est thermiquement activée selon une loi simple de type :

$$n = n_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_n}{kT}\right) \quad (\text{I.34})$$

Dans cette équation, n_0 représente la densité de cations extrapolée à température infinie et ΔE_n l'énergie d'activation. On peut raisonnablement supposer que n_0 est égale au nombre total de cations présents dans la montmorillonite.

En remplaçant I.18 dans I.17, on obtient :

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{dc}}{kT}\right) \quad (\text{I.35})$$

avec :

$$\sigma_0 = \frac{n_0 \cdot a^2 \cdot \Gamma_0 \cdot q^2}{k} \quad (\text{I.36})$$

et

$$\Delta E_{dc} = \Delta E_\mu + \Delta E_n. \quad (\text{I.37})$$

Quand le champ appliqué est de la forme suivante :

$$E = E_0 \exp(-i\omega t) \quad (\text{I.38})$$

les deux forces qui s'appliquent aux porteurs de charges \vec{F}_e et \vec{F}_f restent les mêmes, mais il peut advenir que la fréquence du champ électrique soit suffisante pour écarter toute possibilité de voir s'établir un état stationnaire, alors il suffit d'écrire l'équation fondamentale de dynamique :

$$\vec{F}_e + \vec{F}_f = m \cdot \vec{\gamma} \quad (\text{I.39})$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \vec{F}_e = q \cdot \vec{E} \\ \vec{F}_f = -m \cdot \frac{\vec{v}}{\tau} \end{cases} \quad (\text{I.40})$$

On trouve donc :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = \frac{q}{m} \cdot E_0 \cdot e^{-j\omega t} \quad (\text{I.41})$$

C'est une équation différentielle dont les solutions sont bien connues et de la forme $v(t) = v_0 \cdot e^{-j\omega t}$.

Soit, dans le cas présent :

$$v(t) = \frac{q \cdot E(t)}{m} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} (1 + j\omega\tau) \quad (\text{I.42})$$

La conductivité devient une grandeur complexe dont la partie réelle correspondant à la composante purement résistive :

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{I.43})$$

Cette relation impose que la conductivité en courant alternatif $\sigma'(\omega)$ d'un ensemble de charges libres est quasi constant à basse fréquence, i.e. lorsque $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ puis diminue quand la fréquence augmente et qu'ainsi $\omega^2 \tau^2 > 1$.

I.7.3.2 Phénomène de polarisation ou propriétés diélectriques :

Par opposition au mouvement des charges libres, celui des charges liées correspond à de petites oscillations dues à l'agitation thermique. Occasionnellement l'énergie thermique est suffisante pour libérer le porteur de charges de son site. Le porteur de charges peut alors soit revenir dans son site de départ soit être piégé par un site voisin quelconque. Il ne peut se « déplacer » sur de longue distance et donner lieu à un phénomène de transport.

En l'absence de champ électrique le piégeage et dépiégeage des porteurs de charges se fait de façon aléatoire et le déplacement moyen de ces porteurs de charges est considéré comme nul.

En présence d'un champ, à une température donnée, les porteurs de charges dépiégés des sites par l'énergie thermique vont être piégés par les sites voisins se trouvant dans une direction imposée par le champ électrique. Ils effectuent des sauts discrets sur de courtes distances de manière plus ou moins corrélée et localisée. Ils suivent un mouvement d'ensemble sur des distances restreintes [37,38].

Un matériau peut contenir plusieurs types de sites caractérisés par leur capacité à piéger un porteur de charges. Pour une température donnée, chaque type de site possède un nombre moyen de porteurs de charges dépiégés qui est proportionnel au courant engendré par le

déplacement de porteurs de charges vers ces sites. Ce déplacement va s'accomplir pendant le temps moyen $\tau_{liées}$ sur une distance moyenne $\lambda_{liées}$ entre deux sites voisins. $\tau_{liées}$ est évidemment proportionnel à $\lambda_{liées}$ et à la valeur de la masse du porteur de charges liées, et inversement proportionnel à la valeur de la charge portée. $\tau_{liées}$ est appelé temps de relaxation caractéristique du porteur de charges liées dans son site d'accueil. En effet, il est équivalent à un courant qui serait engendré par la réorientation de dipôles. Dans cette image les couples (porteurs de charges liées/site d'accueil) peuvent être considérés comme des dipôles.

Nous avons donc, à une température donnée, une distribution de dipôles ou couples porteur de charge-site qui est à l'origine d'un courant de polarisation dans le matériau.

Dans la mesure où il existe plusieurs types de dipôles ou c'est-à-dire plusieurs types de couples charge/site, il nous est possible par décomposition du courant de polarisation à différentes températures de déterminer leur distribution en temps de relaxation et en énergies.

I.7.4 Courants dans les diélectriques :

Les courants de polarisation sont des phénomènes facilement observables dans les matériaux contenant pratiquement que des porteurs des charges liées : ces matériaux, appelés diélectriques, ne conduisent pratiquement pas le courant électrique. On assimile généralement ce type de composés à la famille des mauvais conducteurs.

Les courants de polarisation ont été mis en évidence par l'étude des condensateurs qui sont constitués de deux plaques métalliques séparées par un milieu diélectrique. Faraday a montré que le champ électrique pénètre dans les matériaux diélectriques contrairement à ce qui se passe dans les milieux conducteurs où la densité surfacique de charge s'ajuste pour annuler le champ intérieur.

Dans les matériaux diélectriques, l'état électrique du milieu peut être caractérisé par son moment dipolaire. Ce qui conduit à définir en tout point du diélectrique le vecteur polarisation : \vec{p} . Le courant électrique créé par la polarisation est équivalent à celui d'une distribution de porteurs de charges liées dans leurs sites d'accueil au sein du matériau diélectrique. On constate expérimentalement que la polarisation d'un milieu diélectrique n'apparaît pas immédiatement, elle n'est donc pas instantanée et présente un certain retard, caractéristique de la nature des porteurs de charges liées et de leur localisation dans le milieu diélectrique. Ce retard est caractérisé par un temps de relaxation que l'on peut associer à la barrière d'énergie séparant l'état initial dépolarisé, et l'état final polarisé. Suivant la représentation que nous avons décrite au sous-chapitre précédent, c'est-à-dire d'un

phénomène de polarisation relié à un processus de saut ionique entre états localisés, nous pouvons représenter schématiquement ce processus de la manière suivante :

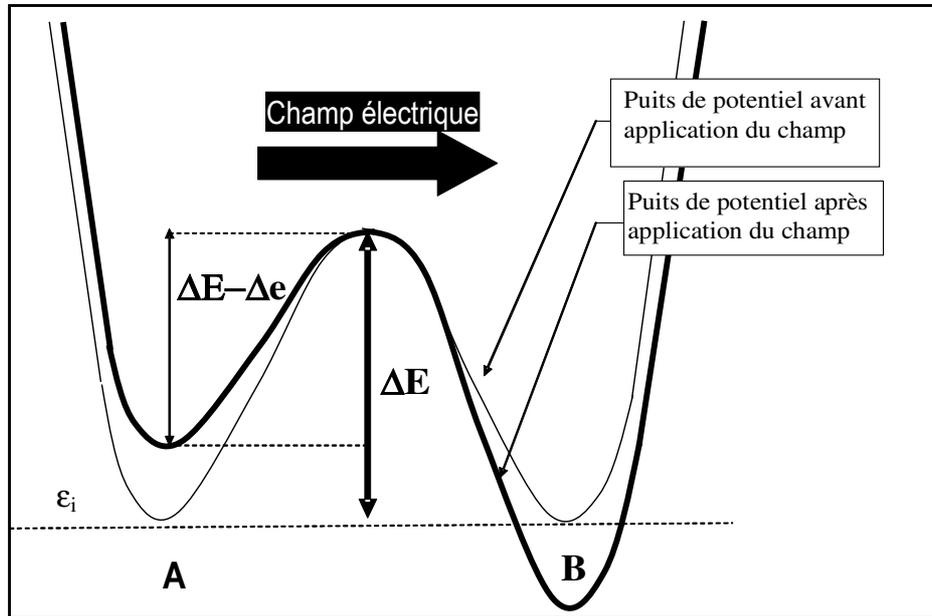


Figure I.10 : Représentation du modèle du double puits de potentiel, entre les minima (ou sites) A et B, avant et après l'application d'un champ électrique, qui fournit l'énergie Δe fonction de la distance.

Dans ce cas, le temps caractéristique s'écrit :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{I.44})$$

Où ΔE est l'énergie nécessaire à la réorientation du dipôle considéré. Elle peut être aussi interprétée comme une barrière d'activation. τ_0 , le facteur pré-exponentiel, est inversement proportionnel à la fréquence d'oscillation propre au porteur de charge piégé. En effet, chaque oscillation dans son puits amène ce porteur dans la position la plus favorable pour qu'un saut puisse s'accomplir. Cette fréquence représente donc le nombre de fois par seconde où le saut peut se produire si on ne tient compte que du mouvement oscillatoire. Si l'on désigne par Γ_i la probabilité d'occupation de ce site et par Γ_{iex} la probabilité d'extraire un porteur de charge de son site d'accueil, au cours d'une durée égale à l'unité de temps alors l'évolution de Γ_i est donnée par :

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = -\Gamma_{iex}\Gamma_i \quad (I.45)$$

Pour achever son mouvement, après avoir été extrait de son site, l'ion porteur de la charge doit encore parcourir la distance r_i pour atteindre un nouvel état localisé où il reste ensuite piégé. La densité de courant J_p , provoqué par ce déplacement correspond au signe prés, à la variation temporelle de la polarisation d'orientation qui en est la cause. Elle peut s'écrire de la façon suivante :

$$J_p = \frac{-dP}{dt} = -n_i q r_i \cos(\theta_i) \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad (I.46)$$

avec n_i le nombre de particules qui accomplissent le même mouvement, r_i la distance de saut et θ_i l'angle entre l'axe de saut et la direction du champ électrique.

Pour simplifier les notations, nous allons décrire maintenant le comportement d'un système idéal dans lequel tous les porteurs de charge, tous les sites et tous les mouvements observés sont identiques. L'intégration de l'équation I.45, permet de calculer l'évolution de la probabilité d'occupation de site i , en fonction du temps :

$$\Gamma_i(t) = \Gamma_i(o) + [\Gamma_i(\infty) - \Gamma_i(o)] \exp(-\Gamma_{iex}.t) \quad (I.47)$$

Sachant alors que le temps caractéristiques est l'inverse de la probabilité de saut :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_{iex}} \quad (I.48)$$

et qu'à l'équilibre les particules sont réparties dans les sites suivant la distribution la plus courante, c'est-à-dire suivant la distribution de Maxwell- Boltzmann, on peut écrire :

$$\Gamma_i(o) = n_i \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k.T}\right) \quad (I.49)$$

où \mathcal{E}_i est l'énergie d'une particule située dans le site i , dans son état d'équilibre.

On sait aussi déterminer :

$$\Gamma_i(\infty) = n_i \exp\left(-\left(\frac{\mathcal{E}_i + Eqr_i \cos(\theta_i)}{kT}\right)\right) \quad (I.50)$$

Parce qu'il faut également tenir compte de l'énergie apportée par le champ électrique à chaque particule qui a effectué un saut. On trouve ainsi :

$$\frac{d\Gamma_i(t)}{dt} = -\frac{n_i}{\tau} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k.T}\right) \left[\exp\left(-\frac{Eqr_i \cos(\theta_i)}{k.T}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (I.51)$$

Mais on sait que l'énergie apportée par le champ électrique est toujours très petite devant : kT , surtout dans les conditions expérimentales utilisées au cours de nos expérimentations. On peut donc écrire :

$$\exp\left(-\frac{Eqr_i \cos(\theta_i)}{k.T}\right) - 1 \approx 1 - \frac{Eqr_i \cos(\theta_i)}{kT} \quad (I.52)$$

Puis :

$$\frac{d\Gamma_i(t)}{dt} = \frac{n_i}{\tau} \frac{Eqr_i \cos(\theta_i)}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k.T}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (I.53)$$

En reportant ce résultat dans l'équation I.47, on peut calculer la valeur de la contribution à la densité de courant totale, des porteurs de charges situés à l'origine dans les sites repérés par l'indice i .

On obtient :

$$J_p(t) = -\frac{[n_{i0}qr_i \cos(\theta_i)]^2}{kT\tau} E \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (I.54)$$

Ainsi, quand on applique une brusque variation de champ électrique aux bornes d'un condensateur contenant un échantillon où des charges liées peuvent se déplacer sur de courtes distances comme nous venons de le décrire, la réponse du courant suit une loi exponentielle.

Le résultat que nous venons d'établir pour obtenir la relation I.52, peut alors être résumé de la façon suivante :

$$J_p(t) = A .E \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = -\frac{dP(t)}{dt} \quad (I.55)$$

Nous pouvons déterminer l'évolution temporelle : $J_p(t)$ de la densité du courant qui traverse l'échantillon en connaissant la loi de variation, en fonction du temps, du champ électrique qui lui est imposé. En effet, puisque nous avons calculé la réponse transitoire de cette densité de courant à une brusque variation élémentaire du champ, il suffit de partager l'intervalle de temps entre 0 et t , en une succession d'intervalles élémentaires, $d\theta$, tous égaux, au cours desquels la variation du champ électrique appliqué peut être assimilée un créneau.

$$J_p(t) = A \int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad (I.56)$$

Dans cette expression I.55, ' t ' est une variable d'intégration muette.

Quand l'échantillon est soumis à un champ électrique alternatif de pulsation ω (I.38), la dérivée du potentiel s'écrit :

$$\frac{dE(t')}{dt'} = -E_0 i \omega \exp(-i \omega t') \quad (\text{I.57})$$

Une intégration par partie et un simple changement de variable, $\varphi = t - t'$, permet de transformer l'équation I.53, sous la forme suivante :

$$J_p(t) = A \int_0^t \exp\left(\frac{-\varphi}{\tau}\right) \frac{dE(t-\varphi)}{d\varphi} d\varphi \quad (\text{I.58})$$

La relation I.56 permet finalement d'écrire avec les équations I.54 et I.55 :

$$J_p(t) = A i \omega E_0 \int_0^t \exp\left(\frac{-\varphi}{\tau}\right) \exp(-i \omega t) \exp(i \omega \varphi) d\varphi \quad (\text{I.59})$$

soit :

$$\frac{J_p(\omega)}{E(\omega)} = A i \omega \int_0^t \exp\left(\frac{-\varphi}{\tau}\right) \exp(i \omega \varphi) d\varphi \quad (\text{I.60})$$

L'intégrale du membre de droite dans cette équation, est la transformée de Laplace de la fonction $\exp\left(\frac{-\varphi}{\tau}\right)$. On sait donc calculer sa valeur et écrire :

$$\frac{J_p(\omega)}{E(\omega)} = A \frac{i \omega}{1 + i \omega \tau} \quad (\text{I.61})$$

Le rapport de la densité de courant au champ électrique, est proportionnel à l'inverse de l'impédance Z^* du circuit électrique étudié, qui apparaît ainsi comme une grandeur complexe.

$$Z_p^*(\omega) = A \frac{i \omega}{1 + i \omega \tau} \quad (\text{I.62})$$

Le facteur de proportionnalité qui relie ce rapport à l'inverse de l'impédance, rend simplement compte des caractéristiques géométriques de l'échantillon.

Les calculs d'impédance à partir des représentations par circuits électriques équivalents conduisent à :

$$Z_p^* = \frac{1}{i C_0 \varepsilon_p^* \omega} \quad (\text{I.63})$$

Où ϵ^* est la permittivité complexe de l'échantillon et C_0 la capacité du condensateur considéré s'il était rempli de vide. En comparant les équations I.61 et I.62, on obtient à la relation suivante :

$$i C_0 \epsilon_p^* \omega = \frac{A i \omega}{1 + i \omega \tau} \quad (I.64)$$

On aboutit finalement, si l'on attribue au composé étudié une permittivité relative ϵ_r par rapport au vide, l'expression suivante :

$$\epsilon_p^* = \frac{\epsilon_r}{1 + i \omega \tau} \quad (I.65)$$

Il convient d'ajouter à cette expression un terme indépendant de la fréquence, qui reflète le comportement des polarisations atomiques et électroniques que l'on mesure à des fréquences beaucoup plus élevées que celles utilisées pour accéder à la polarisation d'orientation qui concerne la technique, i.e. SIC, que nous utilisons dans cette étude. Ces contributions sont rassemblées sous le terme ϵ_∞ . On aboutit finalement à la loi proposée par Debye, qui décrit le comportement d'un échantillon diélectrique, contenant un seul type de dipôles, en fonction de la pulsation ω du champ électrique qui lui est appliquée:

$$\epsilon_p^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_\infty)}{1 + i \omega \tau} \quad (I.66)$$

Il est possible d'extraire de cette expression complexe les parties réelles et imaginaires de la permittivité :

$$\epsilon_p'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (I.67)$$

et

$$\epsilon_p''(\omega) = (\epsilon_r - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (I.68)$$

Que l'on peut aussi écrire :

$$Y_1 = \frac{\epsilon_p' - \epsilon_\infty}{\epsilon_r - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (I.69)$$

$$Y_2 = \frac{\epsilon_p''}{\epsilon_r - \epsilon_\infty} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (I.70)$$

et représenter sous forme de diagrammes :

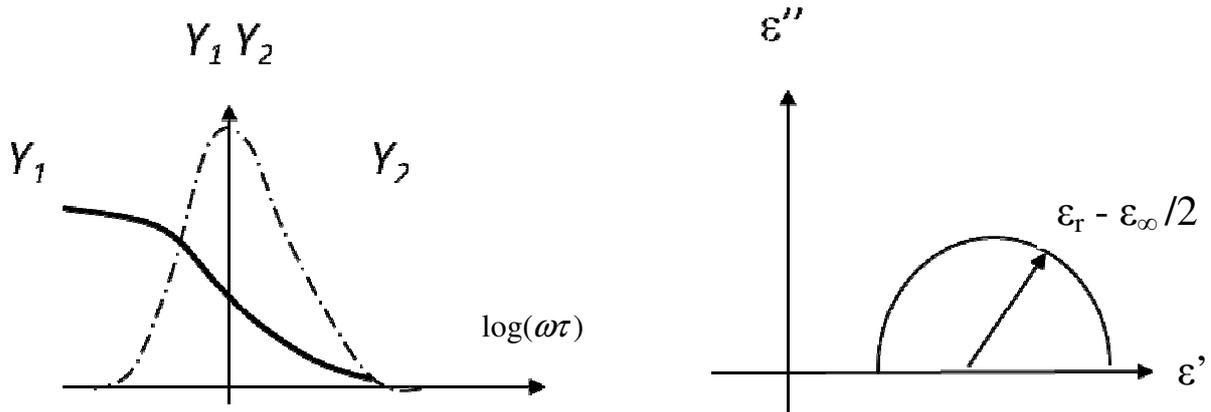


Figure I.11 a) Représentation théorique de l'adsorption théorique de Debye
b) Diagramme de Cole-Cole

La courbe $Y_1=f(\log\omega\tau)$ est une courbe sigmoïdale ayant comme asymptote 0 pour $\omega\rightarrow\infty$ et 1 pour $\omega\rightarrow 0$, avec un point d'inflexion pour $\log(\omega\tau)=0$.

La courbe $Y_2=f(\log\omega\tau)$ est une courbe asymptotique à 0 pour $\omega\rightarrow\infty$ et $\omega\rightarrow 0$, elle passe par un maximum pour $\log(\omega\tau)=0$ (figure I.11). Cet effet à maximum est connu sous le nom d'absorption dipolaire de Debye.

On peut également montrer à partir de l'équation I.64 que la partie réelle de la conductivité de polarisation qui est définie par : $\sigma_p'(\omega) = C_0 \cdot \omega \cdot \epsilon_p''(\omega)$ devient :

$$\sigma_p'(\omega) = (\epsilon_r - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\omega^2 \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (I.71)$$

I.8 Relation entre phénomène de polarisation et conductivité en courant continu

Nous avons rappelé dans les deux sous-chapitres précédents, les représentations des deux phénomènes de polarisation et de conduction ionique puis les calculs qui conduisent à exprimer les conductivités correspondantes I.43 et I.71. Nous avons ainsi vu que ces deux phénomènes étaient fondés sur les sauts de charges ioniques : un modèle de sauts de charges « libres » (figure I.12) et un modèle de sauts de charges « liées » (figure I.12). Ces modèles sont des représentations limites des comportements idéalement diffusif ou dipolaire : le premier ne prend pas en compte l'existence d'une conductivité de polarisation et le second de la conductivité qui résulte de la diffusion des espèces ioniques.

Comme nous le verrons aux chapitres V et VI, les montmorillonites s'avèrent être des matériaux ni totalement diélectriques ni totalement conducteurs. Il est donc, dans ce cas, plus réaliste d'envisager que les deux phénomènes cohabitent au sein du solide étudié. Une combinaison des deux modèles précédents semble donc plus adaptée. Cette représentation est donnée sur la figure suivante :

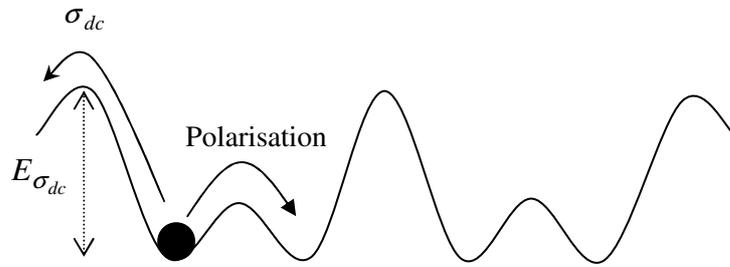


Figure I.12: Représentation combinée des phénomènes de polarisation et de conduction ionique.

On y voit alors clairement que dans tous les cas, c'est un saut d'ion qui assure le transport de charge. La différence entre les deux phénomènes n'est qu'une question de séparation entre domaines énergétiques, la conduction de diffusion apparaissant dès qu'un saut devient possible au-dessus d'une barrière limite $E_{\sigma_{dc}}$. Les barrières d'activation caractéristiques des deux processus sont reliées aux temps de relaxations correspondants. Elles peuvent donc être très différentes.

De surcroît, on observe expérimentalement que ces deux phénomènes se superposent comme s'ils agissaient, en première approximation, indépendamment l'un de l'autre. On peut alors faire l'hypothèse que les conductivités mesurées expérimentalement, i.e. $\sigma_{ac}'(\omega)$, résultent de la somme de chacune des contributions de conduction et de polarisation :

$$\sigma_{ac}'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_p'(\omega) \quad (I.72)$$

Cela signifie que ces contributions agissent en parallèle, autrement dit que les permittivités et conductivités s'additionnent. Nous résumons sur la figure suivante les signaux électriques que l'on peut donc attendre dans le cas d'un échantillon présentant à la fois des comportements dipolaires et de conduction :

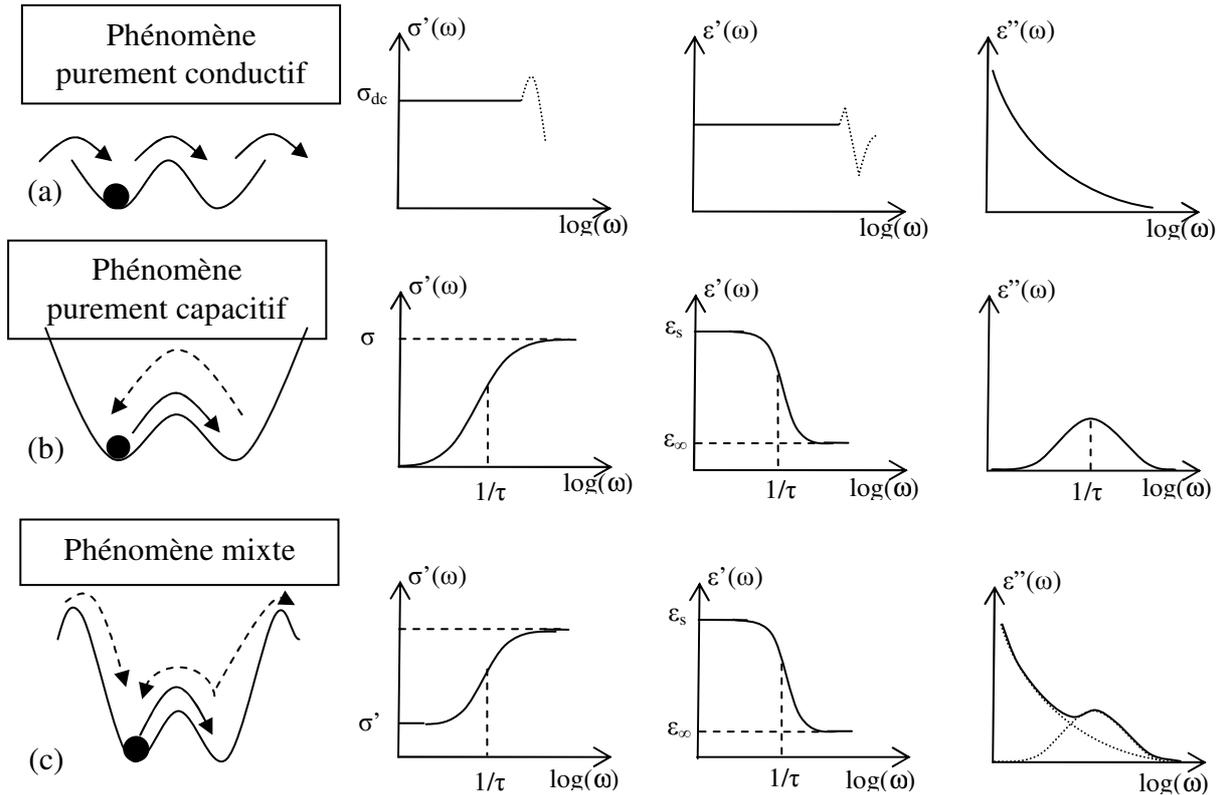


Figure I.13 : spectres de conductivité réelle, de permittivité réelle et de permittivité imaginaire (appelées également pertes diélectriques). Cas d'un processus de conduction pur (a), de réorientation dipolaire pure (b) et d'un mélange des deux contributions (c)

On peut considérer que la plus grande barrière d'énergie possible associée au processus de polarisation (figure. I.13) correspond à celle nécessaire à la transition ion lié \rightarrow ions libre et qu'elle peut en conséquence être assimilée à la barrière ΔE_n équation I.37. Connaissant ΔE_n via les mesures de polarisation et ΔE_{dc} via les mesures de conductivité dc, il est alors possible d'accéder à la barrière ΔE_μ caractéristique de la mobilité. Cette approche a déjà été validée dans le cas de verre ionique [41].

I.9 Description de la polarisation due aux charges d'espace :

Nous venons de décrire les différents mécanismes de déplacement ionique intrinsèque à l'échantillon. Or, les mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance complexe obligent à relier l'échantillon au spectromètre par le biais de contacts électriques. Ce contact est assuré au niveau de l'échantillon par des électrodes métalliques qui peuvent être soit déposées sous forme de film soit plus simplement appliquées par pression à la surface. Ce contact électrique permet la circulation des électrons mais pas celle des ions. Sous l'effet du champ électrique appliqué, les ions mobiles viendront donc se coller à l'interface entre le

métal et l'échantillon sans pouvoir s'en extraire. Il en résulte une polarisation d'interface et par conséquent un courant de polarisation. Ce phénomène qui est d'autant plus marqué que la fréquence du champ électrique est faible, n'est pas uniquement lié à la nature de l'échantillon mais aussi à celle de l'interface avec le métal. Elle joue, dans notre cas, le rôle d'un artefact capable de masquer une partie du signal de conductivité dc.

D'une manière plus générale, elle intervient lorsqu'il existe des interfaces entre deux solides de conductivité et de pertes diélectriques différentes. Le déplacement de ces charges entraîne la création d'une barrière, qui tente de s'opposer à la pénétration du champ électrique dans le solide. Les temps de vie de ce type de polarisation rentrent dans le domaine d'existence que celui associé à la polarisation d'orientation. Ils peuvent durer de la microseconde à des durées bien plus importantes. Un cas particulier de ce type de polarisation est illustré par la polarisation interfaciale de Maxwell-Wagner et Sillard. Elle est caractéristique des systèmes à structure hétérogène. Elle peut donc également correspondre à l'accumulation de charges au niveau de la séparation des différents constituants du diélectrique, comme aux joints de grain par exemple. Quelle que soit son origine, la polarisation d'interface se manifeste par un comportement de type dipolaire dont le temps caractéristique de charge est généralement plus long que celui propre à la diffusion des ions. Nous rapportons sur la (figure I.14) une courbe type de conductivité obtenue par spectroscopie d'impédance complexe. On peut y observer les trois contributions : polarisation d'interface, conductivité dc, polarisation intrinsèque.

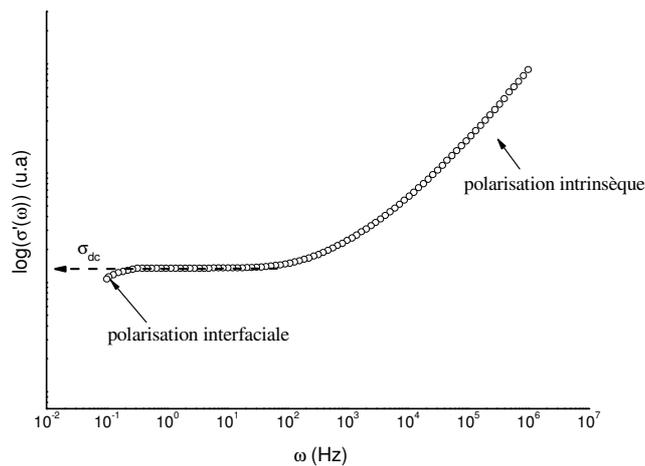


Figure I.14 : Courbe de conductivité isotherme type obtenue sur un solide ionique de type montmorillonite. On y observe à basse fréquence la polarisation interfaciale, le plateau lié à la conductivité en courant continu puis à haute fréquence la polarisation intrinsèque à l'échantillon (réorientation dipolaire)

I.10 Mesure des énergies d'activation:

I.10.1 Tracé des courbes de Nernst-Einstein

Dans cette thèse, nous ne souhaitons nous intéresser qu'à la composante de conductivité en courant continu. D'après la (figure I.14), la valeur de σ_{dc} à une température donnée peut être extraite à partir de la valeur obtenue dans la zone de fréquence où $\sigma_{ac}'(\omega)$ est constante.

Il est ainsi possible de remonter aux valeurs de ΔE_{dc} en mesurant plusieurs isothermes puis en traçant l'évolution de la conductivité dc en s'appuyant sur le modèle de Nernst-Einstein équation I.35 :

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{dc}}{kT}\right) \quad (I.73)$$

Qui exprimé en logarithme conduit à l'expression :

$$\log(\sigma_{dc} \cdot T) = \log(\sigma_0) - \frac{\Delta E_{dc}}{kT} \quad (I.74)$$

Le tracé de la fonction $\log(\sigma_{dc} \cdot T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet à priori de pouvoir remonter aux valeurs de σ_0 et de ΔE_{dc} .

Plusieurs cas sont alors observables :

- i) le tracé de la fonction $\log(\sigma_{dc} \cdot T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ conduit à une droite dont le coefficient directeur est ΔE_{dc} et l'ordonnée à l'origine $\log(\sigma_0)$. Cela signifie que les paramètres σ_0 et ΔE_{dc} sont des paramètres indépendants de la température. Cette situation est la plus répandue puisque les termes σ_0 et ΔE_{dc} n'ont à priori aucune raison d'être fortement dépendant de la température dans un matériau à l'état d'équilibre tant qu'il ne subit pas de transformation de phase. Si le matériau subissait dans le domaine de température étudié un changement de phase du 1^{er} ordre, σ_0 et ΔE_{dc} serait alors brutalement modifiée et la fonction $\log(\sigma_{dc} \cdot T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ apparaîtrait scindée en deux droites caractérisant chacune les deux phases. Ces comportements sont représentés sur la figure suivante :
- ii) le tracé de la fonction $\log(\sigma_{dc} \cdot T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ conduit à une courbe non linéaire. Selon la courbure, cela peut indiquer soit le changement progressif du mécanisme de conduction soit des changements de phases de 2^{ème} ordre. Dans la première situation, i.e. changement de

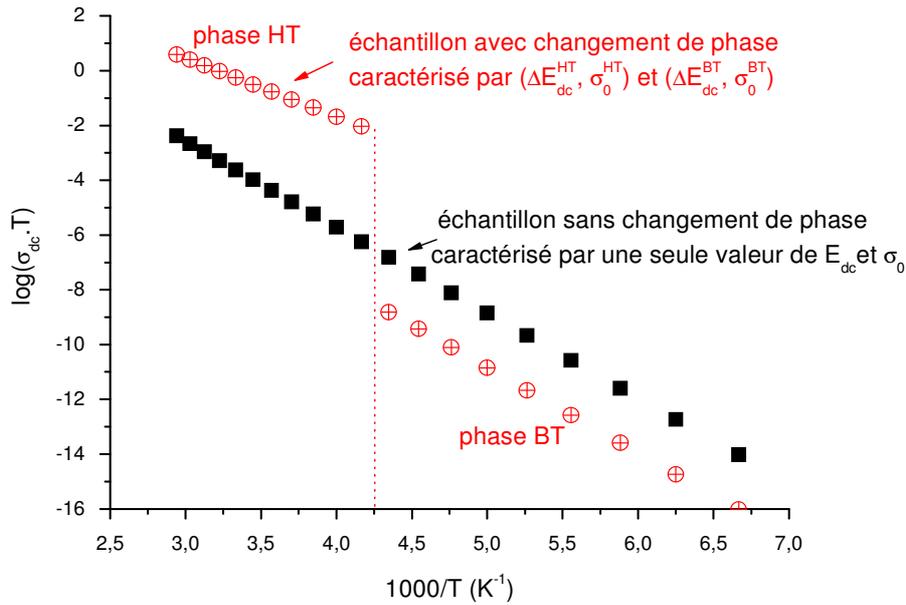


Figure I.15 : Représentation type d'un diagramme de Nernst-Einstein lorsque le matériau étudié subit où ne subit pas de transformation de phase du premier ordre.

du mécanisme de conduction soit des changements de phases de 2^{ème} ordre. Dans la première situation, i.e. changement de mécanisme de conduction, il suffit d'étendre le domaine de température étudié de manière à pouvoir caractériser chacun des mécanismes au-delà de la zone de transition. On peut ainsi accéder aux valeurs de σ_0 et ΔE_{dc} pour chacun d'entre eux. Dans le deuxième cas, la situation est plus difficile car les termes σ_0 et ΔE_{dc} n'ont plus de sens absolu mais uniquement local (voir figure I.15). Le modèle qui rend compte de ce type de phénomène est explicité plus en détails dans le sous-chapitre suivant:

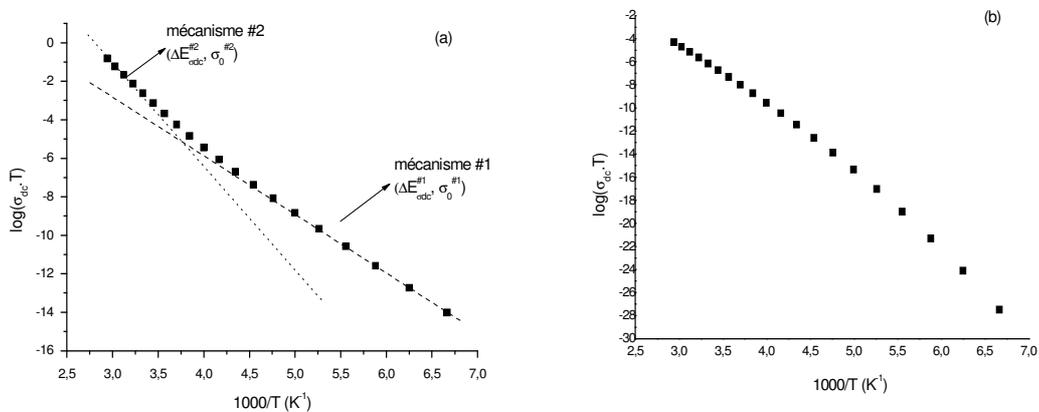


Figure I.16 : Représentation type d'un diagramme de Nernst-Einstein lorsque le matériau étudié subit une transformation complexe liée soit au passage progressif d'un mode de conduction à un autre (a) soit à un changement de phase de type transition vitreuse (b).

I.10.2 Conductivité et transition de 2^{ème} ordre

Puisque l'on travaille à Pression et Temperature constante dans tous les cas, le terme ΔE_{dc} correspond à une variation d'enthalpie libre ΔG_{dc} . Selon la définition de cette dernière, à temperature constante :

$$\Delta G_{dc} = \Delta H_{dc} - T\Delta S_{dc} \quad (I.75)$$

l'équation de Nernst peut être ré-écrite :

$$\log(\sigma_{dc}.T) = \log(\sigma_0) + \frac{\Delta S_{dc}}{k} - \frac{\Delta H_{dc}}{kT} \quad (I.76)$$

soit encore :

$$\log(\sigma_{dc}.T) = \log(\sigma_0^*) - \frac{\Delta H_{dc}}{kT} \text{ avec } \log(\sigma_0^*) = \log(\sigma_0) + \frac{\Delta S_{dc}}{k}$$

On s'aperçoit ainsi que lors d'une transformation complexe où ΔH_{dc} et ΔS_{dc} peuvent être dépendants de la température, la fonction $\log(\sigma_{dc}.T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ n'est plus linéaire mais courbé.

Ce type de comportement est systématiquement observée dans le cas des systèmes ioniques amorphes (verres et polymères par exemple), lorsqu'à l'approche de la température de transition vitreuse (T_g) le système subit des transitions de type ordre/désordre et que ΔH_{dc} et ΔS_{dc} décroissent dans un intervalle très large de température. L'évolution de ces paramètres thermodynamiques n'est pas toujours facilement exprimable par des fonctions analytiques simples. Il est donc très courant d'avoir recours à des modèles empiriques. Parmi ceux-ci, le plus couramment utilisé est celui proposé par Volgel-Tamman et Fulcher (VTF) qui donne l'évolution du temps de relaxation propre au mécanisme de conduction suivant l'expression [40] :

$$\tau = A.\exp\left(-\frac{B}{T - T_{VTF}}\right) \quad (I.77)$$

où A, B et T_{VTF} sont des paramètres caractéristiques du solide étudié. Le modèle d'Adam-Gibbs [41] donne une description microscopique de cette loi empirique. Appliquée à la conductivité dc, cette loi conduit à retrouver les comportements expérimentaux. Le paramètre T_{VTF} est la température caractéristique de cette transition, i.e. T_g , dans les matériaux vitreux. Selon cette représentation, lorsque T_{VTF} tend vers 0K alors la loi VTF s'apparente à celle d'Arrhénius et les paramètres A et B deviennent strictement équivalents à σ_0 et ΔE_{dc} respectivement.

I.11 Conclusion

La structure des argiles peut s'envisager comme un empilement de couches tétraédriques et octaédriques séparées par la zone interfoliaire. Suivant la nature chimique des argiles, les feuillets peuvent être électriquement chargés. L'électroneutralité impose donc que des charges opposées viennent se placer dans l'espace interfoliaire. L'un des critères fondamentaux de la structure microscopique des argiles est donc essentiellement relié aux paramètres qui caractérisent la répartition des charges électriques au sein du matériau : la position, la nature et le degré de la substitution, la position et la nature de la charge interfoliaire et la délocalisation de la charge sur l'ensemble du feuillet. Ce sont ces caractéristiques qui permettent, entre autres, à la smectite de s'hydrater puis de gonfler.

Dans une seconde partie, nous avons donné quelques aspects thermodynamiques du phénomène d'adsorption et désorption d'une surface solide liquide. Puis, dans une troisième partie, nous avons décrit les différents mécanismes de conduction et les moyens d'accéder aux informations contenues dans les spectres de conductivité en fréquence que nous avons mesurés par SIC. Finalement, nous avons rappelé que la mesure de la conductivité dc en fonction de la température permettait de remonter au paramètre fondamental qu'est l'énergie d'activation et avons montré comment nous pouvions y accéder à partir du traitement des données expérimentales.

I.12 References bibliographiques:

- [1] Mackenzie R.C., De Natural Lutorum, Proceedings of the Eleventh National Conference on Clays and Clays Minerals, Pergamon Press, 11-28, 1963.
- [2] Agricola G., De Natural Fossilium, 1546.
- [3] Guggenheim S., Martin R.T., Definition of clay and Clay mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, Clay and Clay Minerals, 43 (2), 255-256, 1995.
- [4] Bailey S.W., Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, Clay and Clay Minerals, 28, 73-78, 1980.
- [5] Bailey S.W. Editor, Review in Mineralogy, Hydrous Phyllosilicates, 19, chapter 13, Series Editor. Paul H. Ribbes, Mineralogical Society of America, 1991
- [6] Deer W.A., Howie R.A, Zussman J., Rock forming Minerals, Volume 3, Longmans, New York, 1965.
- [7] Hofmann.U, Endel.K and D.Wilm, Zeit. Krist. F .102, 1940.
- [8] Marshal.C.E, Krist.Z.F., 91A , 1935.
- [9] Hendricks. S.B, Geol., 50, 1942.
- [10] Edelmann.C.H and Favejee.J , Krist. Z.F, 102, 1940.
- [11] Laetitia.c ; Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés, thèse de Institut de Physique du Globe de Paris, 2005.
- [14] Bérend. I ; Les mécanismes d'hydratation de montmorillonite homologues pour des pressions relatives inférieurs à 0,95, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991.
- [15] Ben Brahim J., Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une ou deux couches, de la beidellite Na, thèse de l'Université d'Orléans, 1985.
- [16] Calvet R., Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs, Thèse de l'Université Pris VI, 1982.
- [17] Kehres R., Isothermes de déshydratation des argiles : énergies d'hydratation – diagramme de pores-surfaces internes et externes, thèse de l'Université Paul Sabatier (Toulouse), 1983.
- [18] Faisandier K., Pons .C.H., Tchoubar D., Thomas F., Structural and textural organisation of Na and K-montmorillonite suspensions in response to osmotic and thermal stresses, Clays and Clay Minerals, 1997.

- [19] Ferrage E., Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 001 de diffraction des rayons X. implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argillite du site Meuse-Haute Marne, Thèse de Grenoble I, 2004.
- [20] Barshad I., " Clays and Clay Minerals: proceeding of the 8 Th National Conference on Clays and Clay Minerals: Norman Oklahoma; Smineforde A.Ed, Int. Monographs on earth, Pergamon Press, London 1960.
- [21] Rinnert E., Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des Hydroxyles dans le proche infrarouge : applications aux systèmes saponite et bentonite, thèse de l'Université Nancy 1, 2004
- [22] Bérend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot.L., Masion A., Thomas .F. Clays and Clay Minerals, 43(3), 324-336,1995.
- [23] Henn. F, Durand.C, Cerepi.A , Brosse.E & Giuntini.J.C. J. Colloid and Interfaces Sciences 311. 2007.
- [24] Mering J., Gonflement, dispersion et hydratation des argiles, Bulletin du Groupe Français des Argiles, 13. 1962.
- [25] Glaeser R., Mering J., Domaines d'hydratation homogène des smectites, Compte rendu de l'Académie des Sciences, Série D, Paris, 267. 1968.
- [26] Bigorre F., Tessier D., Pedro G., Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations, Compte rendu académie des Sciences de la Terre et de la Planète, 330. 2000.
- [27] Kayser. H, Wied, Ann 14, 451 1881
- [28] Gabor A. Somorjai & Delplancke M.P, Chimie des surfaces et catalyse. Ed Sciences International. 1995.
- [29] Brunauer. S. The adsorption of gaz and vapors, Princeton University Press, 1945
- [30] Brunauer. S., Emmett P. H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1938
- [31] Giuntini J.C., Mouton V., Zanchetta J.V. et al. Langmuir, 13.1997
- [32] Sing. K.S.W., Everett D. H., Haul R. A. W.,Moscou. L., Pierotti., A., Rouquerol. J and Siemieniewska. T Pure Appl. Chem., 57, 4, 603-619.1985.
- [33] Keren.R., shainberg.I. Clays and Clay Minerals, vol.28, No.3, pp. 204-210, 1980.
- [34] Rouquerol. J. Rouquerol et K. S. W. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press, San Diego (1999).
- [35] Miller S.L., Fleetwood D.M.,Mc Whorter P.J., Phys. Rev. Lett., 69. 1992
- [36] Halpern V., J. Phys. D., 27. 1994
- [37] Golin. S, phys. Rev.132 .1963

[38] Frolich.H., Theory of dielectrics. Oxford University, London, 1949.

[39] Devautour.S., Varsamis.C.P, Henn.F, Kamitsos E.I., Giuntini.J.C, and Vanderschueren.
J. Phys. Chem. B **105**, 2001

[40] Juan. B., François. H and Giuntini J.C. The Journal of Chemical Physics 122, 2005.

[41] G. Adam and H. J. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, 1965.

CHAPITRE II

SOMMAIRE

II.1 Introduction

II.2 Les différentes méthodologies expérimentales

Utilisées : généralités

II.3 Description du principe de la SIC

II.3.1 Rappels théoriques

II.3.2 Montage expérimental

II.4 Analyse thermogravimétrique

II.4.1 définition

II.4.2 La mesure et le capture

II.4.3 Le chauffage de l'échantillon

II.4.4 Les causes d'erreurs dues à l'influence des forces parasites

II.4.4.1 La poussée d'Archimède

II.4.4.2 La convection gazeuse

II.4.4.3 Les force de Knudsen

II.4.4.4 Le mouvement brownien

II.4.5 Divers autres erreurs

II.4.6 Principaux modèles d'exploitation des données

II.7 Conclusion

II.8 Références bibliographiques

II.1 Introduction :

Nous avons vu au chapitre précédent que le déplacement des charges ioniques donnait naissance à deux types de comportements distincts : la conduction et la polarisation. Nous avons également vu que l'on pouvait à l'échelle microscopique représenter ces deux comportements par un même mécanisme élémentaire de saut, dont la principale caractéristique est le temps de relaxation.

Le présent chapitre rappelle le principe des 2 principales méthodes expérimentales qui nous avons utilisées, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie d'impédance complexe SIC, et montre comment elles permettent, dans les conditions utilisées dans ce travail, de mesurer les paramètres physiques, enthalpie d'adsorption et conductivité ionique, des montmorillonites échangées par les différents métaux alcalins et alcalino-terreux.

II.2 Les différentes méthodologies expérimentales utilisées : généralités

Ils existent plusieurs types de méthodologies expérimentales pour étudier le mouvement des cations dans la matière solide. La spectroscopie que nous utilisons, et que nous allons détailler dans ce manuscrit, est fondée sur la mesure de phénomène de conduction dont le principe est déjà exposé dans le chapitre I. A côté de cette méthode électrique, notons que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), les spectroscopies Neutroniques (diffusion quasi-élastique de neutron) et Infra-Rouge lointain (5 à 250 cm^{-1}) sont aussi utilisées pour résoudre, dans certains cas, une partie du problème posé. Ces méthodes, beaucoup plus lourdes, permettent notamment de caractériser la dynamique de certaines espèces ioniques et parfois les coefficients de diffusion. La spectroscopie IR lointain n'est pas facile à mettre en œuvre et dans de nombreux solides, les vibrations du réseau se superposent aux absorptions associées à la vibration locale des cations.

La RMN et la spectroscopie neutronique sont les techniques puissantes mais leur application n'est, cependant adapté qu'à l'étude de quelques cations (comme Li pour la RMN ou H pour la RMN et la spectroscopie neutronique).

Comparées à ces autres méthodes expérimentales, les spectroscopies diélectriques sont plus faciles à mettre en œuvre, moins onéreuses et applicables à tous les types de porteur de charges (électrons comme ions). C'est pour ces raisons qu'elles sont aujourd'hui très largement utilisées et qu'elles font l'objet d'une littérature abondante.

II.3 Description du principe de la SIC

II.3.1 Rappels théoriques :

La SIC apparaît comme méthode de choix pour l'étude de la conduction ionique ou électrique des matériaux dont l'organisation cristalline est imparfaite, que ce soit au sein des polymères, des verres [1] ou pour mettre en évidence des états locaux dans les solides cristallins, comme dans le cas des aluminosilicates.

Dans ce type de spectroscopie, on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon+ électrodes de mesure) à un circuit équivalent, représenté sur la (figure II.1). Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R_{dc} (où $R=1/G$, G_{dc} étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste alors à évaluer respectivement les composantes conductrices G_{dc} et capacitive C_{dc} du circuit équivalent.

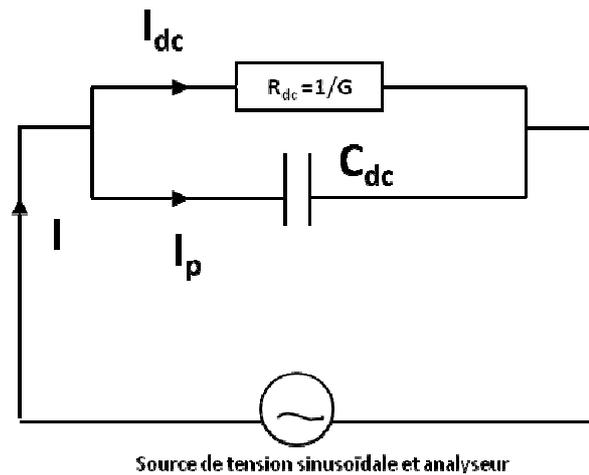


Figure II.1 Circuit équivalent du montage en SIC

Dans un condensateur, dont le diélectrique est le vide, la capacité C_0 est donnée par :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad \text{II.1}$$

Dans cette expression, ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), S et e sont respectivement la surface et la distance entre les armatures du condensateur.

A partir de l'étude des solides qui conduisent difficilement le courant électrique, Faraday a montré que l'introduction de matière isolante entre les armatures d'un tel condensateur fait croître sa capacité C qui devient alors égale à :

$$C = \epsilon_r C_0 \quad \text{II.2}$$

Où ϵ_r représente la constante diélectrique relative d'un diélectrique parfait. Dans le cas idéal, ϵ_r est réel. Mais dans la réalité, pour tenir compte des pertes associées dissipée, la permittivité, mesurée en courant alternatif, est toujours définie comme une grandeur complexe :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad \text{II.3}$$

Les parties réelles et imaginaires de cette permittivité s'écrivent alors :

$$\epsilon_r' = \frac{C}{C_0} \quad \text{II.4a}$$

$$\epsilon_r'' = \frac{G}{C_0 \omega} \quad \text{II.4b}$$

ω Étant la pulsation.

On remarque que les propriétés capacitive et conductrice correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et que ϵ_r' apparaît comme la constante diélectrique réelle du condensateur, alors que ϵ_r'' est appelé facteur de perte ou d'absorption diélectrique.

Une autre façon d'exprimer le caractère résistif d'un condensateur consiste à faire appel à la notion de conductivité totale σ_{ac} de la façon suivante :

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\epsilon_0 \omega} \quad \text{II.5}$$

Sachant que σ_{ac} est égale à :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S} \quad \text{II.6}$$

où R est la résistance du système, S la surface de l'échantillon et e est l'épaisseur de l'échantillon, on montre, que σ_{ac} peut être considérée comme la somme de deux termes [2,3].

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad \text{II.7}$$

σ_{dc} Est la conductivité mesurée en courant continu en fait référence au phénomène diffusif des porteurs de charges. $\sigma'(\omega)$ désigne la conductivité de polarisation créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges. Etant données les différentes expressions possibles des propriétés capacitives et conductrices des matériaux, il existe de multiples façons de rendre compte de la réponse du système lors de l'expérience de SIC. En effet, à partir de la mesure de la conductance G et de la capacité C , on peut à titre d'exemple représenter, à une température donnée :

- ✓ Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la conductivité totale σ_{ac} en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique.
- ✓ Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, en échelle semi-logarithmique.

II.3.2 Montage expérimental

L'échantillon constitue le diélectrique d'un condensateur, inséré dans un circuit relié à un spectromètre diélectrique "NOVOCONTROL". Cet appareil fonctionne suivant un principe d'équilibre d'un pont de Wheaston, (figure II.2), dont une des branches contient l'échantillon alors qu'une autre est constituée d'un circuit parallèle de résistances et capacités variables.

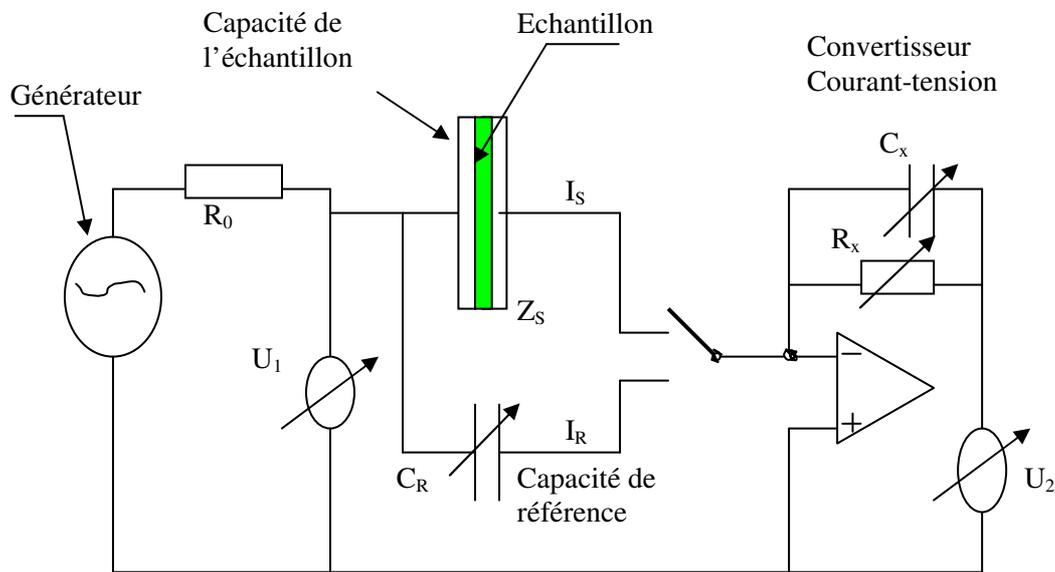


Figure II.2 Schéma du principe de fonctionnement de l'impédancemètre

Cet appareil permet de mesurer l'impédance complexe d'échantillon dont la résistance peut varier de 1 à $10^{14} \Omega$ pour des fréquences comprises entre 10^{-4} et 10 MHz, dans un domaine de température variant de -150°C à 400°C .

Un générateur envoie une tension contrôlée U_1 en entrée. L'appareil est muni d'une résistance R_0 de protection. Il est équipé d'un commutateur automatique qui bascule sur la mesure de l'échantillon (il prend alors la valeur moyenne de trois mesures successives) puis sur la mesure d'une capacité de référence. On désigne alors par Z_S et I_S respectivement l'impédance de l'échantillon et le courant qui le traverse. La capacité de référence C_R reproduit le signal donné par l'échantillon sans perturbation ce qui nous permet d'obtenir de meilleurs résultats par rapport à une mesure faite seulement sur l'échantillon. La première

position du commutateur donne la lecture de V_R tension de référence et dont l'impédance est appelée Z_{me} .

En désignant par V_G la tension délivrée par le générateur, par Z_R l'impédance de la référence, on peut écrire :

$$V_G = \frac{Z_2 V_G}{(Z_1 + Z_2)} \quad \text{II.15}$$

où $Z_1 = Z_{éch}$ et $Z_2 = \frac{Z_G Z_{me}}{(Z_G + Z_{me})}$

soit

$$V_R = \frac{V_G Z_G Z_{me}}{(Z_{éch} Z_G + Z_{éch} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \quad \text{II.16}$$

Lorsque le commutateur change de position, on lit :

$$V_{éch} = \frac{Z_1' V_G}{(Z_1' + Z_2')} \quad \text{Où } Z_1' = \frac{Z_{éch} Z_{me}}{(Z_{éch} + Z_{me})} \text{ et } Z_2' = Z_G$$

On en tire :

$$V_{éch} = \frac{V_G Z_{éch} Z_{me}}{(Z_{éch} Z_G + Z_{éch} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \quad \text{II.17}$$

Si dans les deux cas, V_G est resté constant, ce qui a été vérifié ultérieurement par un voltmètre H.F, la valeur de la tension à l'entrée du montage on peut écrire :

$$\frac{V_{éch}}{V_G} = \frac{Z_{éch}}{Z_G} \quad \text{II.18}$$

Du fait de la forte impédance de l'échantillon et à la capacité C_R on insère un montage amplificateur avec un amplificateur opérationnel, une résistance variable R_x ainsi qu'une capacité variable C_x .

Après amplification de la tension U_2 aux bornes de l'échantillon. On la compare à la tension d'entrée U_1 .

Z_x : impédance de l'amplificateur (convertisseur courant tension). On peut la calculer à l'aide de la mesure de l'impédance de référence Z_R (connue).

$$Z_x = -m_R Z_R \quad \text{II.19}$$

où :

$$Z_R = \frac{-i}{2\pi \cdot f \cdot C_R}, \quad m_R = \frac{U_{2R}}{U_{1R}} \quad \text{II.20}$$

On sait que :

$$I_S = \frac{-U_{2S}}{Z_X} \quad \text{II.21}$$

et :

$$Z_S = \frac{U_{1S}}{I_S} = \frac{-U_{1S}}{U_{2S}} \cdot Z_X \quad \text{II.22}$$

donc ;

$$Z_S = \frac{m_R}{m_S} Z_R \quad \text{II.23}$$

avec

$$m_S = \frac{U_{2S}}{U_{1S}} \quad \text{II.24}$$

Avant d'effectuer les mesures, il faut introduire dans le calculateur de l'appareil les données qui lui permettront d'évaluer la conductivité : il s'agit de la surface des électrodes, l'épaisseur de l'échantillon, la capacité de l'espace non utilisé par l'échantillon, ou encore la gamme de températures et de fréquences dans laquelle on veut travailler.

Pour cet appareil la température de mesure est maintenue constante par une régulation qui utilise un flux d'azote dont la pression est contrôlée grâce à une sonde de platine située au fond d'une réserve d'azote liquide qui sert de source. Avant d'atteindre l'échantillon le flux de gaz obtenu en faisant vaporiser le liquide dans la réserve, est chauffé.

En utilisant cet appareil, il est possible de mesurer l'impédance complexe d'échantillons dont la résistance peut varier de 1 à 10^{14} **ohms** pour des fréquences comprises entre 10^{-3} Hz et 10MHz. Une étude préliminaire a montré que les résultats expérimentaux sont reproductibles avec une incertitude de 3,5%.

II.4 Analyse thermogravimétrique (ATG):

II.4.1 Définition :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure les variations de poids dans un matériau en fonction de la température (ou du temps) en atmosphère contrôlée. Ses utilisations principales comprennent la mesure de stabilité thermique et la composition d'un matériau les instruments d'analyse thermogravimétrique sont couramment utilisés dans toutes les phases des activités de recherche.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les argiles, zéolites, polymères, ainsi pour estimer la cinétique d'oxydation à haute température (20 à 1600 °C).

II.4.2 La mesure et le capteur :

II.4.2.1 La balance :

Divers types de balances ont été réalisés dans le passé pour résoudre le problème ; on citera notamment les dispositifs à ressorts en silice par McBanin et Bakr en 1926 [6], où le poids est directement mesuré par l'allongement du ressort.

De nos jours, la plupart des balances commercialisées sont basées sur un mécanisme à fléau fonctionnant à partir d'une méthode de zéro. Cela signifie que la partie mobile est asservie à un mécanisme qui la maintient dans la même position. Dans ces conditions, la force nécessaire pour obtenir ce résultat est égal en module, mais opposée en direction, au poids à mesurer. Cette force est générée aujourd'hui par l'induction d'une bobine, alimentée par un courant électrique, dont l'intensité est évaluée avec la plus grande précision possible, parce qu'elle permet de déterminer la valeur de la masse. Habituellement, la masse à mesurer est accrochée à un fléau dont le centre de gravité est situé sur son axe de rotation. Ce fléau est fabriqué soit dans une matière possédant un faible coefficient de dilatation, comme la silice, soit dans un métal de forte conductivité thermique comme l'aluminium. Il est relié mécaniquement au reste du montage par un ruban de torsion aligné sur son axe de rotation.

La partie électrique du dispositif d'asservissement comporte classiquement un aimant et une bobine. Dans tous les montages, on observe une dérive de la mesure en fonction de la température. Cette dérive est principalement due au coefficient thermique de l'aimant. On cherche évidemment à utiliser des matériaux dans lesquels cet effet est le plus faible possible. La détection de la position du fléau est assurée par un système optique formé d'une source, de phototransistors utilisés comme cellules de détection et d'une fenêtre solidaire du fléau.

II.4.3 Le chauffage de l'échantillon

Le système de chauffage de l'échantillon doit jouer en général un double rôle :

- 1.** Maintenir la température à la valeur choisie
- 2.** Confiner une atmosphère contrôlée pour maintenir l'environnement de l'échantillon dans des conditions bien déterminées.

Un four d'appareil de thermogravimétrie doit répondre aux exigences suivantes :

- 1.** Etre capable d'atteindre des températures élevées.
- 2.** Posséder une grande zone homogène.
- 3.** Etre facilement programmable
- 4.** Fonctionner sous une atmosphère contrôlée pour protéger l'échantillon.

5. Provoquer le moins d'échauffement possible de la balance par convection ou rayonnement

II.4.4 Les causes d'erreurs dues à l'influence des forces parasites :

Le principe de ce type de montage, qui associe une balance de précision à un dispositif de chauffage, crée lui-même les conditions qui limitent ses performances en provoquant des forces parasites, dues à la convection et à la dilatation, qui exercent directement une influence sur la mesure du poids. Il faut y ajouter les sources d'erreurs dues aux montages électroniques qui pilotent le dispositif maintenant le fléau dans sa position d'équilibre. Enfin, la détermination des propriétés de l'échantillon et de son conditionnement, génère encore quelques imprécisions dont il faut tenir compte. Nous avons passé en revue un certain nombre de phénomènes bien connus qui interviennent dans le processus de mesure et dont l'influence ne peut être négligée quand on cherche à réduire l'incertitude sur les résultats obtenus.

II.4.4.1 La poussée d'Archimède (aérostatique) :

La loi d'Archimède s'énonce sous la forme suivante :

« Tout corps plongé dans un fluide reçoit une poussée de bas en haut égale au poids du volume du fluide déplacé. »

On en déduit que la force exercée par la masse de l'échantillon sur le bras du fléau est une fonction simple de la densité du fluide qui l'entoure. Or, la densité de ce fluide varie avec la température ; il en résulte un phénomène de prise de masse apparente qui parasite la mesure. Cette grandeur d'influence peut être réduite, un certain nombre des solutions sont envisageables :

1. On réduit autant que possible, le volume des composés observés.
2. On maintient les balances sous de faibles pressions de gaz.
3. On utilise des références, constituées par des produits inertes de même volume, maintenues à la même température que l'échantillon.
4. Néanmoins, il est impossible d'éliminer totalement cette influence, qu'il est souvent plus commode d'évaluer. Si on considère que l'échantillon a déplacé 1 cm^3 d'un gaz de masse volumique égale à : $1,2 \text{ Kg/m}^3$, sous une pression constante de : 10^5 Pa , on peut calculer :

$$\Delta m = V \rho_0 \left(1 - \left(\frac{T_0}{T} \cdot \frac{p}{p_0} \right) \right) \quad \text{II.25}$$

Δm : est la variation de masse en (kg) ; V le volume de l'échantillon en (m^3) ; T la température absolue de l'environnement (1473 K) et p sa pression absolue (Pa) ; T_0 une

température de référence pour l'environnement (273K) et p_0 la pression de l'environnement quant le système est maintenu à la température : T_0 . ρ_0 : désigne la masse volumique du gaz à la pression p_0 et à la température : T_0 .

Ce qui donne :

$$\Delta m = 1,2 \cdot 10^{-6} \left(1 - \frac{273 \cdot 10^5}{1473 \cdot 10^5} \right) = 977 \mu g$$

Cette variation de densité du gaz est directement détectée par la balance. L'échantillon apparait alors comme plus lourd qu'à basse température, la masse volumique de l'environnement s'étant abaissée.

II.4.4.2 La convection gazeuse :

La convection dans le fluide qui forme l'environnement de l'échantillon, perturbe les mesures parce qu'elle entraîne de légères modifications de pression dans le système. Ce phénomène de convection provient des gradients thermiques qui apparaissent dans la cellule qui contient le porte échantillon. Il provoque des variations de la densité du fluide et il en résulte un brassage et une répartition complexe des pressions de part et d'autre de la nacelle.

Il est possible de tenir compte d'observations expérimentales qui permettent de limiter les turbulences. Il est ainsi recommandé de contrarier autant que faire se peut, la création de gradients. Une solution consiste à utiliser des écrans en forme de disques ou de tubes placés dans le proche voisinage du dispositif de pesée. Dans le même but, une bonne conductivité thermique permet de bien homogénéiser le champ de température. On utilise généralement un balayage à faible débit d'un gaz peu réactif comme l'argon.

II.4.4.3 Les forces de Knudsen (gradients thermiques) :

Un autre inconvénient de la présence des gradients thermiques, apparaît lorsque le libre parcours moyen des molécules gazeuses est du même ordre de grandeur que la distance qui sépare l'échantillon de l'enceinte [7,8]. Les matériaux, placés alors dans un gaz de température non homogène, sont soumis à des chocs moléculaires d'énergie plus élevée du côté le plus chaud. La différence entre les quantités de mouvement transférées par ces particules de gaz génère une force qui pousse l'échantillon vers le côté froid. La mise en symétrie du montage dans les zones de gradient et le respect de l'orthogonalité entre la direction de la gravité et celle des gradients, permettent de limiter les effets de ce phénomène parasite.

II.4.4.4 Le mouvement brownien :

Le mouvement de brownien de la balance a été mis en évidence par poullis [9]. Il résulte des collisions des molécules de gaz avec l'équipage mobile de la balance. Le fléau est alors animé d'un mouvement brownien qui se traduit par une force parasite qui augmente avec la température et qui contribue à l'incertitude sur la mesure. Cependant, cet effet parasite reste faible [10], de l'ordre de : 10^{-2} à 10^{-3} μg .

II.4.5 Divers autres erreurs :

- **Température et humidité ambiantes :**

L'humidité ambiante a pour effet soit d'être adsorbée par l'échantillon, soit de modifier la densité de l'air donc la poussée d'Archimède. Il en résulte l'introduction de phénomènes parasites lors de la mesure.

- **Vibrations :**

La balance doit être installée dans un endroit stable et exempt de toutes vibrations. Il convient d'utiliser de préférence une dalle de ciment posée sur le sol et une table appropriée.

- **La dilatation thermique du fléau :**

Une balance dont les bras du fléau se dilate de façon différente de part et d'autre de l'axe de rotation, subit une modification de l'équilibre des couples qui s'appliquent sur cet axe. Il en résulte une dérive de la mesure. Dans le procédé SETARAM, que nous avons utilisé, la solution consiste à éliminer ce phénomène par une mesure différentielle à l'aide de systèmes parfaitement symétriques.

- **L'erreur liée au déplacement du centre de gravité :**

Nous avons déjà souligné que le centre de gravité de l'équipage qui permet la pesée est situé par construction, sur l'axe de rotation du fléau, puisqu'il faut en effet que l'équilibre soit indépendant de sa position. En pratique, il se déplace légèrement de quelques micromètres, parce que le fléau et l'axe de rotation se déforment sous l'effet de la charge. Il en résulte que le centre de gravité de l'ensemble s'abaisse par rapport à cet axe. La balance se trouve alors dans un nouvel état d'équilibre et le courant nécessaire pour asservir sa position devient généralement plus faible, provoquant ainsi un léger décalage de l'étalonnage.

- **L'erreur liée au conditionnement de l'échantillon :**

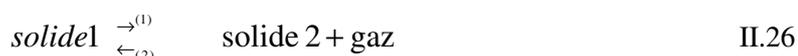
La valeur du résultat recherché peut enfin être affectée par le conditionnement de l'échantillon dans le creuset qui le contient. Il n'existe pas de règle générale indépendante de la nature du composé observé et du type d'étude mené. Par exemple, Hakvoort [11] a montré, dans le cas

d'une réaction gaz-solide (adsorbant), que la forme du creuset a une influence sur la cinétique de réaction.

II.4.6 Principaux modèles d'exploitation des données :

II.4.6.1 Cinétique chimique :

La vitesse d'une réaction :



est gouvernée soit par la diffusion du réactif ou du produit gazeux, soit par le processus chimique.

Dans le premier cas, la vitesse dépend de la forme de la nacelle, de la masse de l'échantillon mis en œuvre, de la concentration du réactif ou du produit gazeux.

-Dans le deuxième cas, la vitesse est seulement fonction de l'avancement de la réaction, de l'état de division du solide et de la température.

La vitesse d'avancement $\frac{d\alpha}{dt}$ en fonction du taux de réactif encore intact $(1-\alpha)$ s'exprime par une relation empirique du type :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad \text{II.27}$$

où k est une constante de vitesse et n l'ordre de la réaction.

On exprime parfois la sensibilité de la vitesse à la température en se référant à une relation du type Arrhenius :

$$k_a = (k)_{0a} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{II.28}$$

avec E_a est l'énergie d'activation et R la constante molaire des gaz.

II.4.6.2 Thermodynamique chimique et physique :

a) cas équilibres : $\text{solide1} + \text{gaz} \rightleftharpoons \text{solide2}$

Si l'on observe une pression d'équilibre P pour chaque température T, l'enthalpie de réaction ΔH_r est donnée par la relation :

$$\frac{d}{dT}(\ln P) = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad \text{II.30}$$

b) cas des équilibres : $\text{gaz} \rightleftharpoons \text{adsorbant}$

La mesure de l'adsorption d'un gaz sur un solide, à pression et température contrôlées, permet de déterminer une "chaleur isostérique" d'adsorption Q_m au moyen de la relation :

$$\frac{d}{dT} (\ln k_p)_m = \frac{Q_m}{R.T^2} \quad \text{II.32}$$

où m est l'indice signifiant la masse de gaz adsorbée par unité d'aire du solide constante.

c) cas des équilibres : gaz \rightleftharpoons condensat

Ici la condensation dans les pores est définie par la relation de Kelvin :

$$\ln \frac{P'}{P_0} = -\frac{2\sigma.V''}{r_k.RT} \quad \text{II.34}$$

Où P' est la pression du gaz, P_0 la pression de la vapeur saturante à la température absolue T , σ la tension superficielle, V'' le volume molaire du liquide, r_k le rayon de kelvin, c.-à-d. le rayon des plus petits pores libres de condensats.

II.5 Conclusion :

Nous avons décrit dans ce chapitre les principes de la technique de spectroscopie d'impédance complexe qui permet d'étudier les phénomènes de conduction ionique. dans une autre partie, nous avons décrit l'Analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer les variations de poids dans un échantillon lorsqu'il est placé, sous atmosphère contrôlée, dans des conditions isothermes ou anisothermes.

A côté de ces deux techniques de caractérisation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X et la spectrométrie Infra-Rouge afin de vérifier si les échantillons préparés correspondaient bien à ce que nous attendions. dans la mesure où nous nous sommes contentés d'utiliser ces techniques de manière « routinière », nous n'avons pas jugé nécessaire d'en détailler ici les principes. le lecteur pourra trouver dans de nombreux ouvrages d'enseignement universitaire les informations sur ces techniques [\[12,13\]](#).

II.6 Références bibliographiques:

- [1] Macdonald.J.R, Electrochemical and Interfacial Electrochemical 53 .1974
- [2] Jonscher.A.K, Dielectric Relaxation in Solids, Ed. Chelsea dielectric press London ,1983.
- [3] Golin. S, Phys. Rev. 132 ,1963
- [4] Coelho.R , Alodenize.B, Les diélectriques, Ed. Hermés, Paris ,1993
- [5] Wiener. Math. Phys. Akad. Wiss 32 .1912
- [6] McBain J.W; Bakr.A.M, *A new sorption balance* .J.Amer. Chim. Soc.48.1926.
- [7] Poulis J.A; Massen.C. Weighting at low pressures.
- [8] Leisztner.L; Gal.S; Timer.P; Tomor.K. Measuring accuracy of Thermogravimetry carried out in the micro range. Thermal analysis vol.3. Proceeding 4 ICTA. Budapest 1974.
- [9] Poulis.J.A. Limitation de sensibilité des mesures de poids et de force. PVMT 3 Heyden 1975
- [10] Norem .S.D; O'neil.M.J; Gray.A.P. Thermo-Chim. Acta .1p.29 .1970.
- [11] Hakvoort.G; Thermo-Chim. Acta .233. 1994
- [12] Kittel. C; Physique de l'état solide: cours et problèmes.2006
- [13] Atkins P.W; Chimie Physique, Editeur de Boeck.2004



CHAPITRE

III

SOMMAIRE

III.1 Introduction

III.2 La loi de Gibbs-Duhem

III.3 Théorie de la fonctionnelle de densité

III.4 Un modèle simple basé sur La DFT pour l'énergie de nuage électronique d'un cation confiné dans un site de surface

III.5 Conclusion

III.6 Références bibliographiques

III.1 Introduction :

Nous présenterons dans ce chapitre dans un premier temps une représentation microscopique des phénomènes d'adsorption, à savoir l'adsorption des molécules d'eau au niveau des sites cationiques, et son évolution lors de l'adsorption de l'eau, l'application la loi de Gibbs-Duhem montre que l'énergie de surface associée à des cations échangeables situés à la surface d'aluminosilicate diminue avec l'augmentation du nombre de molécules adsorbées. dans un second temps, notre objectif consiste donc à obtenir une expression analytique de la barrière d'énergie associée au saut de cation.

A cet effet, on utilise des concepts basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité, le modèle basé sur la DFT fournit une expression mathématique simple dans lequel l'énergie de système, Semble pourtant montrer sans ambiguïté que les mesures de relaxation diélectriques permettent d'évaluer quantitativement la variation de l'énergie de surface du solide au cours du processus d'adsorption de vapeur d'eau.

III.2 La loi de Gibbs-Duhem

Gibbs a été le premier à remarquer que le travail nécessaire pour créer une unité de surface sur un solide a été différent selon la nature des contraintes exercées sur la structure [1]. fondamentalement, il est important d'utiliser un tenseur pour déterminer la réponse à ces contraintes. Everett et Couchman [2,3] ont expliqué comment contourner cette difficulté et ont proposé de créer le paramètre: γ_s appelé «l'énergie de surface généralisée» qui est liée à la déformation élastique à la surface.

à partir du symbole initialement utilisé par Gibbs, la concentration en surface d'un composant (i) donne, on note Γ_i et définie par:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} \quad (\text{III.1})$$

Où A est la zone de la surface considérée et n_i le nombre des molécules du composant (i) adsorbée sure la surface du solide.

Dans un solide, la déformation élémentaire dA , ne peut pas être généralement compensée par une migration des atomes, cette propriété distingue clairement les variations de la surface de matières solides à partir de celles des liquides.

Toutefois, lorsque la contrainte appliquée est faible, la déformation «élastique» Peut être observée. Nous pouvons écrire $d\sigma$ différentielle du travail de la surface solide, au cours de la transformation considérée, sous la forme:

$$d\sigma = \gamma_s dA \quad (\text{III.2})$$

La relation de Gibbs-Duhem nous permet d'évaluer ce travail différentiel lors d'une transformation isotherme :

$$S_s dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i + q_{es} dE + (\sigma - \gamma_s) d\epsilon_e + d\sigma = 0 \quad (\text{III.3})$$

Lorsque l'évolution du système est à une température constante, un champ électrique constant, ($dE = 0$) et aucune déformation plastique $d\epsilon_p = 0$ l'équation de Gibbs-Duhem permet d'écrire Γ_i :

$$\Gamma_i = \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{\mu_k \neq i, T, E, \epsilon_e} \quad (\text{III.4})$$

Où, dans ce cas, (i) indique la composante considérée dans la phase vapeur et k tous les autres composants de la même phase.

Si (i) de gaz est considéré comme un gaz parfait, il est possible d'écrire:

$$d\mu_i = RT [\ln(p_i)] = RT \frac{dp_i}{p_i} \quad (\text{III.5})$$

De sorte que :

$$\frac{RT\Gamma_i}{p_i} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_i} \right) \quad (\text{III.6})$$

Il doit être souligné que l'équation (III.6) montre que plus le nombre des molécules adsorbées, l'énergie de surface diminuée, cela signifie que, lors de l'adsorption, la variation de travail qui est développé à la surface devient plus petite.

III.3 Théorie de la fonctionnelle de densité:

L'énergie E du cortège électronique de toute espèce chimique (atome, ion, molécule, solide) est toujours une fonctionnelle de sa densité électronique.

Considérons désormais le cas où un atome ou un groupement d'atomes entre en interaction avec une autre espèce chimique pour donner une molécule diatomique isolée. la formation d'une liaison entre ces deux entités chimiques, se fait par l'intermédiaire d'un transfert de Charges ΔN , de l'une des espèces vers l'autre, Cette idée correspond au postulat de Sanderson (Sanderson, 1951) [4], qui a proposé que les électronégativités respectives de deux atomes se combinant pour former une molécule, évoluent pour s'égaliser par transfert de charges.

En faisant un développement limité au second ordre, au voisinage de l'état de Référence, pour lequel l'atome est isolé, sa population est alors égale à N_0 et son énergie Vaut E_0 .

Nous pouvons alors écrire que l'énergie du cortège électronique de l'atome ainsi considéré Quand Le potentiel créé par l'une des espèces vers l'autre est constant, Peut s'écrire de la façon suivante :

$$E(\Delta N) = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)\Delta N + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)(\Delta N)^2 \quad (\text{III.7})$$

Ce qui peut se mettre sous la forme :

$$E(\Delta N) = E_0 + \mu_0\Delta N + \eta_0(\Delta N)^2 \quad (\text{III.8})$$

En désignant par μ_0 et par η_0 , respectivement, le potentiel chimique et la dureté de l'espèce envisagée dans son état de référence, pour lequel le nombre d'électrons de son cortège électronique est égal à N_0 . D'après ce qui précède et en tenant compte des équations de la théorie de Mulliken, on Peut voir que l'électronégativité χ est égale au potentiel chimique des électrons, au signe Près. μ rend alors compte de la propension du système à céder ses électrons. En généralisant l'expression du potentiel chimique, on peut désormais écrire :

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) \quad (\text{III.9})$$

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right) \quad (\text{III.10})$$

On peut définir la densité volumique $\rho(r)$ d'un nuage électronique, en chaque point de l'espace repéré par le rayon vecteur r , et le potentiel $V_s(r)$ évolue au cours du processus de saut.

On rappelle alors que la « densité électronique » en un point de l'espace, notée $\rho(r)$ Repérée par son rayon vecteur, est reliée au nombre total N d'électrons attribué à l'espèce considérée, par la relation suivante, en intégrant sur tout l'espace :

$$\int \rho(r)dr = N \quad (\text{III.11})$$

Dans le cas d'un saut de cation, la charge électronique de ce cation varie de δN , parce qu'il effectue un déplacement élémentaire hors de son site d'accueil, ce déplacement modifie de $\delta V_s(r)$.

Le potentiel $V_s(r)$ créé par les charges du réseau auquel est soumis son nuage électronique. On obtient alors l'expression de $E(\delta N, \delta V_s(r))$.

en effectuant un développement limité au second ordre, au voisinage d'une position d'équilibre, caractérisée par l'énergie E_0 :

$$E = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_s} \delta N + \left(\frac{\partial E}{\partial V_s} \right) \delta V_s + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) (\delta N)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V_s^2} \right) (\delta V_s)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V_s \partial N} \right) \delta N \delta V_s \quad (\text{III.12})$$

Suite aux évolutions proposées par Mortier [5] d'une part et, Parr et Yang [6] d'autre part, on obtient la barrière d'énergie pour cation de saut:

$$E_c = \mu_{0,c} \delta N + \int_0^\infty \rho_c \delta V_s dr + \eta_c (\delta N)^2 + \delta N \int_0^\infty f_c(r) \delta V_s dr + \iint \left(\frac{\partial \rho_c}{\partial V_s} \right) \delta V_s(r) \delta V_s(r') dr dr' \quad (\text{III.13})$$

A ce stade du calcul, on peut définir la fonction de Fukui comme étant la dérivée :

$$f_c(r) = \frac{\delta^2 E}{\delta N \delta V_s} = \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial V_s}$$

En utilisant la même équation pour la surface de l'aluminosilicate entourant le cation et en supposant que la barrière d'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'énergie du cation piégé à la surface et que, quand il est libre, nous peut écrire:

$$\begin{aligned} \Delta E = & (\mu_{0,c} - \mu_{0,s}) \delta N + \int_0^\infty \rho_c \delta V_s dr + \int_0^\infty \rho_s \delta V_c dr + (\eta_c + \eta_s) (\delta N)^2 + \\ & \delta N \left[\int_0^\infty f_c \delta V_s dr + \int_0^\infty f_s \delta V_c dr \right] + \iint \left(\frac{\partial \rho_c}{\partial V_s} \right) \delta V_s(r) \delta V_s(r') dr dr' + \iint \left(\frac{\partial \rho_s}{\partial V_c} \right) \delta V_c(r) \delta V_c(r') dr dr'. \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

Équation (III.14) Trouvé par Parr et Yang [6], correspondent à la somme de trois termes qui peuvent être identifiés comme les trois contributions énergétiques, soit électrostatique, covalence et de la polarisation, impliqué dans une liaison chimique:

$$\delta E_{\text{électrostatique}} + \delta E_{\text{cov alent}} + \delta E_{\text{polarisation}} \quad (\text{III.15})$$

III.4 Un modèle simple basé sur La DFT pour l'énergie de nuage électronique d'un cation confiné dans un site de surface

Nous avons ensuite essayé d'appliquer ce type de calcul pour la détermination de la variation de l'énergie de saut, ΔE qui peut être mesurée au moyen de la spectroscopie d'impédance complexe (SIC), à l'état déshydraté et en fonction du nombre de molécules adsorbé, à cette fin, les hypothèses suivantes ont été proposées :

1- La densité électronique de cations et la polarisabilité de cations ne font pas changer au cours du processus de saut, Ceci implique que : $\delta\rho_c = 0$ et $\delta V_c = 0$

2- Pour la première étape d'adsorption, le cation n'est pas entièrement solvate par la molécule adsorbée, c'est à dire qu'il n'y a pas de molécule adsorbée entre le cation et la surface.

3- La variation de l'énergie peut être correctement, au moins pour une approximation de premier ordre. En conséquence, l'équation (III.14) devient:

$$\delta(\Delta E) = (\mu_{0,c} - \mu_{0,s})\delta N + \int_{r_0}^r \rho_c \delta V_s dr \quad (III.16)$$

Les limites intégrales sont r_0 qui représente le rayon d'un site cationique et, r le rayon de coupure au-delà de laquelle l'adsorption d'une molécule n'influence pas significativement sur la barrière d'énergie associée aux cations.

Après l'adsorption $\mu_{0,s}$ le potentiel chimique de la surface et des molécules adsorbées qui entourent le site cationique et, δN la variation de charges électroniques et δV_s la variation du potentiel électrique exercée sur le cation va changer en conséquence de la nature des espèces adsorbées (i) et de sa concentration en surface Γ_i .

Nous introduisons maintenant δN_i la contribution des espèces adsorbées (i) au nombre de charge électronique à la surface et β un paramètre qui représente le rapport stœchiométrique entre la surface sec et le nombre de molécules adsorbées par unité de surface. en d'autres termes, B représente le rapport entre le nombre d'atomes à la surface qui constitue un site d'adsorption et le nombre d'atomes de l'espèce adsorbée.

Nous visons maintenant à exprimer l'équation (III.16) en fonction du nombre d'espèces adsorbées.

En supposant qu'un seul type de l'espèce (i) est adsorbé, on peut écrire la variation de charges électroniques δN , résulte simplement de la concentration de l'espèce (i):

$$\delta N = \delta N_i \Gamma_i \quad (III.17)$$

Il convient de noter, δN_i peut être fractionnée et inférieur à un, Par définition, le transfert de charge électronique va du moins pour les espèces plus électro, Il peut alors être représenté de DFT que le nombre de charges électroniques qui seront échangées entre la surface et de l'espèce adsorbée est :

$$\delta N_i = \frac{\chi_s - \chi_i}{2\alpha(\eta_s + \eta_i)} \quad (III.18)$$

Où α est un paramètre empirique et χ l'électronégativité qui est opposé au potentiel chimique,

$$\chi = -\mu$$

L'électronégativité χ_s peut être calculé en utilisant le concept de groupe électronégativité développé par Sanderson (qui se trouve dans le livre de texte [7]), à condition que l'électronégativité de la d'aluminosilicate χ_a et de la adsorbé espèces χ_i sont connus:

$$\chi_s = \chi_a^{\frac{\beta}{\beta+\Gamma_i}} \chi_i^{\frac{\Gamma_i}{\beta+\Gamma_i}} \quad (\text{III.19})$$

Nous définissons maintenant A_i que la surface occupée par une molécule adsorbée de l'espèce (i).

Le nombre maximum de molécules absorbées Contenue dans une couronne (cluster) centrée autour d'un site de cations donné peut ainsi être exprimé par:

$$\Gamma_i = \pi \left(\frac{r^2 - r_0^2}{A_i} \right) \quad (\text{III.20})$$

Où r et r_0 sont le rayon externe et interne du cluster (couronne) respectivement. r_0 peut être considérée comme la distance minimale entre le cation et la molécule adsorbée, Par conséquent, en fournissant ρ_c est constante.

et δV_s est due à la modification des charges, provoquée par l'adsorption des molécules, d'eau le terme

$$\int_{r_0}^r \rho_c \delta V_s dr \quad \text{Devient:} \quad \int_{r_0}^r \rho_c \delta V_s dr = \rho_c \int_{r_0}^r \delta N_i \Gamma_i \frac{dr}{r} = \delta N_i \pi \rho_c \int_{r_0}^r \left(\frac{r^2 - r_0^2}{A_i} \right) \frac{dr}{r} \quad (\text{III.21})$$

et, après intégration:

$$\int_{r_0}^r \rho_c \delta V_s dr = \frac{\delta N_i \pi \rho_c}{A_i} \left[\left(\frac{r^2 - r_0^2}{2} \right) - r_0^2 \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) \right] \quad (\text{III.22})$$

La combinaison des équations. (III.20) et (III.22) conduit à:

$$\int_{r_0}^r \rho_c \delta V_s dr = \delta N_i \rho_c \left[\left(\frac{\Gamma_i}{2} \right) - \frac{\pi r_0^2}{A_i} \ln \left(\sqrt{\frac{A_i \Gamma_i}{2\pi r_0^2} + 1} \right) \right] \quad (\text{III.23})$$

Nous pouvons maintenant exprimer l'évolution de la barrière d'énergie en fonction, de Γ_i , la concentration de molécules adsorbées dans le voisinage de cations.

$$\delta(\Delta E) = \left[\frac{\chi_a^{\frac{\beta}{\beta+\Gamma_i}} \chi_i^{\frac{\Gamma_i}{\beta+\Gamma_i}} - \chi_i}{2\alpha(\eta_s + \eta_i)} \left(\chi_a^{\frac{\beta}{\beta+\Gamma_i}} \chi_i^{\frac{\Gamma_i}{\beta+\Gamma_i}} - \chi_{0.c} + \dots + \rho_c \left[\frac{1}{2} - \frac{\pi r_0^2}{A_i \Gamma_i} \ln \sqrt{\frac{A_i \Gamma_i}{\pi r_0^2} + 1} \right] \right) \right] \Gamma_i \quad (\text{III.24})$$

Nous connaissons les électronégativités et les durestés des molécules adsorbées, calculées en adoptant l'échelle d'Allen [7,8], et nous savons que lorsque les cations échangés sont Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} .
et quand les molécules d'adsorbat sont des molécules d'eau :

$$r_0 = 1,13 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad \text{et} \quad A_i = 13 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

III.4 Conclusion :

Les mesures de spectroscopie de relaxation diélectrique, que nous avons effectuées sur différents montmorillonites homoioniques apportent une série de renseignements qui permettent de mieux décrire le processus d'adsorption de molécules polaires à la surface de ces composés. Les résultats que nous avons obtenus, révèlent d'abord que l'énergie d'activation des sauts des cations de compensation évolue en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées, en suivant le comportement décrit par la loi de Gibbs-Duhem.

Les interprétations fondées, sur les concepts d'électronégativité et de potentiel chimique, permettent de trouver quantitativement la variation de l'énergie de surface du solide au cours du processus d'adsorption de vapeur d'eau.

III.5 Références bibliographiques :

[1] R.G. Linford, Chem. Rev 78 (1978) 81.

[2] D.H. Everett, P.R. Couchman, J. Colloid Interf. Sci. 52 (1975) 410.

[3] P.R. Couchman, D.H. Everett, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 67 (1976) 382.

[4] Fabrice. S; HYDRATATION des ARGILES GONFLANTES: Séquence d'hydratation multi-échelle Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques, thèse de doctorat de l'université Paris VI- Pierre et marie curie, 2006.

[5] W.J. Mortier, Compilation of Extra framework Sites in Zeolites, Butterworth Scientific Ltd., Guildford, 1982.

[6] R.G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, International Series of Monographs on Chemistry, Oxford University Press, New York, 1994.

[7] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, fourth Ed., HarperCollins, New York, 1993.

[8] L.C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 9003.

CHAPITRE
IV

SOMMAIRE

IV.1 Introduction

IV.2 Préparation des échantillons

IV.2.1 Définition de l'échantillon

IV.2.2 Purification de l'argile brute

IV.2.2 Echanges des cations compensateurs

IV.3 Caractéristiques physico-chimique

IV.3.1 Composition chimique et détermination de la formule chimique

IV.3.2 Formule chimique

IV.4 Caractérisation par diffraction des rayons X

IV.5 Conclusion

IV.6 Références bibliographiques

IV.1 Introduction

La première étape de nos travaux expérimentaux consiste à obtenir par purification et échange de cation une argile débarrassée de ses impuretés et ne présentant dans la mesure du possible un seul cation échangeable. Dans notre étude, il s'agit plus particulièrement des cations alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+}). Toutes les montmorillonites traitées sont caractérisées afin de déterminer leur composition chimique et leur formule brute. Cette première analyse permettra de vérifier si après l'échange nous sommes bien en présence d'une argile homoionique, c'est-à-dire d'une argile qui ne contient qu'un seul type de cations extra-reseau. Une caractérisation par DRX est également effectuée afin de montrer si le traitement des argiles ne détruit pas leurs structures.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord la méthode de purification et d'échange ionique. avant de rapporter le résultat des analyses chimiques et structurales.

IV.2 Préparation et caractérisations des échantillons étudiés :

IV.2.1 Définition de l'échantillon :

Tout au long de cette étude, nous avons utilisé une montmorillonite dite de référence provenant du gisement de Crook Country, Wyoming, USA (University, 915 West State Street, West Lafayette, source Clay Minerals Repository, SWy-2). Les caractéristiques géologiques et physico-chimique de cette argile avant traitement peuvent être trouvées sur le site de la Clay Minerals Society : <http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>.

IV.2.2 Purification de l'argile brute :

Pour chaque traitement, nous avons mis en suspension 20 grammes d'argile dans un litre d'eau distillée. Dans le mélange ainsi formé, l'agitation est maintenue pendant 2 heures tandis que le *pH* est ajusté à 8 par quelques gouttes d'une solution 0,5 M de *NaOH*. On porte le *pH* à 8 pour tenter de réduire au maximum le phénomène de floculation.

En suite, la suspension est versée dans une éprouvette à pied d'un litre où elle est laissée au repos pendant une nuit environ. Les 400 cm^3 situés dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$. Ils sont prélevés par siphonage. Cette méthode de décantation utilisée, si elle n'élimine pas la totalité des impuretés, en diminue notablement la concentration. Il est important de rappeler ici qu'il faut effectuer le prélèvement du surnageant en s'assurant que l'écoulement est suffisamment lent pour éviter la formation d'une zone tourbillonnaire et l'aspiration de particules plus grosses.

Quoi qu'il en soit, les conditions de sédimentation sont d'autant plus efficaces que la suspension est laissée au repos plus longtemps. La vitesse de sédimentation d'une particule est donnée par la formule de stocks :

$$v_{se\ dim} = \frac{2}{9} \cdot \frac{g \cdot r^2}{\eta} \cdot (\rho - \rho_0). \quad (IV.1)$$

Où r est rayon de la particule supposée sphérique, ρ la masse volumique de la particule ($\rho_{\text{Wyoming}} = 2,6 \text{ g.cm}^{-3}$), ρ_0 la masse volumique de l'eau (20°C, 1 g.cm^{-3}) et η la viscosité de l'eau (20°C, $\eta = 10^{-2}$ poises).

On peut écrire $V_{se\ dim} = k \cdot r^2$ (cm s⁻¹) à T=20°C, ce qui conduit à la formule pratique donnant le diamètre des particules.

$$d = 10^2 \cdot \sqrt{v_{se\ dim}} \quad (IV.2)$$

Précisons, toutefois que, dans le cas des argiles, la notion de diamètre n'a guère de sens puisque les particules, ne sont pas sphériques. L'information sur le « diamètre » n'est donc qu'approximative.

En suivant ces conditions, 20g de produit de départ conduit environ à 3 g d'argile dont les grains ont un diamètre $\leq 2 \mu\text{m}$, (figure IV.1.a). Il faut donc répéter, plusieurs fois ce protocole afin d'obtenir la quantité d'argile qui sera suffisante pour toutes nos mesures ATG et SIC.

IV.2.3 Échanges des cations compensateurs:

Nous avons étudié les montmorillonites homoioniques Mg, Ca et Ba. La préparation de ces échantillons [1], nécessite de procéder à l'échange des cations contenu initialement dans l'argile. Pour ce faire nous avons dispersés 10 grammes d'argile prétraite, c'est-à-dire la fraction $< 2\mu\text{m}$, dans 1 litre d'une solution 1M de MCl_2 (M=Mg, Ca et Ba), la suspension est agité pendant 4 heures, puis centrifugée durant 15 minutes à 9000 tr.min^{-1} , cette opération est répétée trois fois, (figure IV.1.b). Afin d'optimiser l'échange, l'argile est ensuite rincée plusieurs fois afin de retirer l'excès de sel. L'élimination des ions chlorure dans l'eau de lavage est contrôlée en utilisant le nitrate d'argent. L'argile est ensuite séchée dans une étuve à 80°C, puis broyée finement dans un mortier.

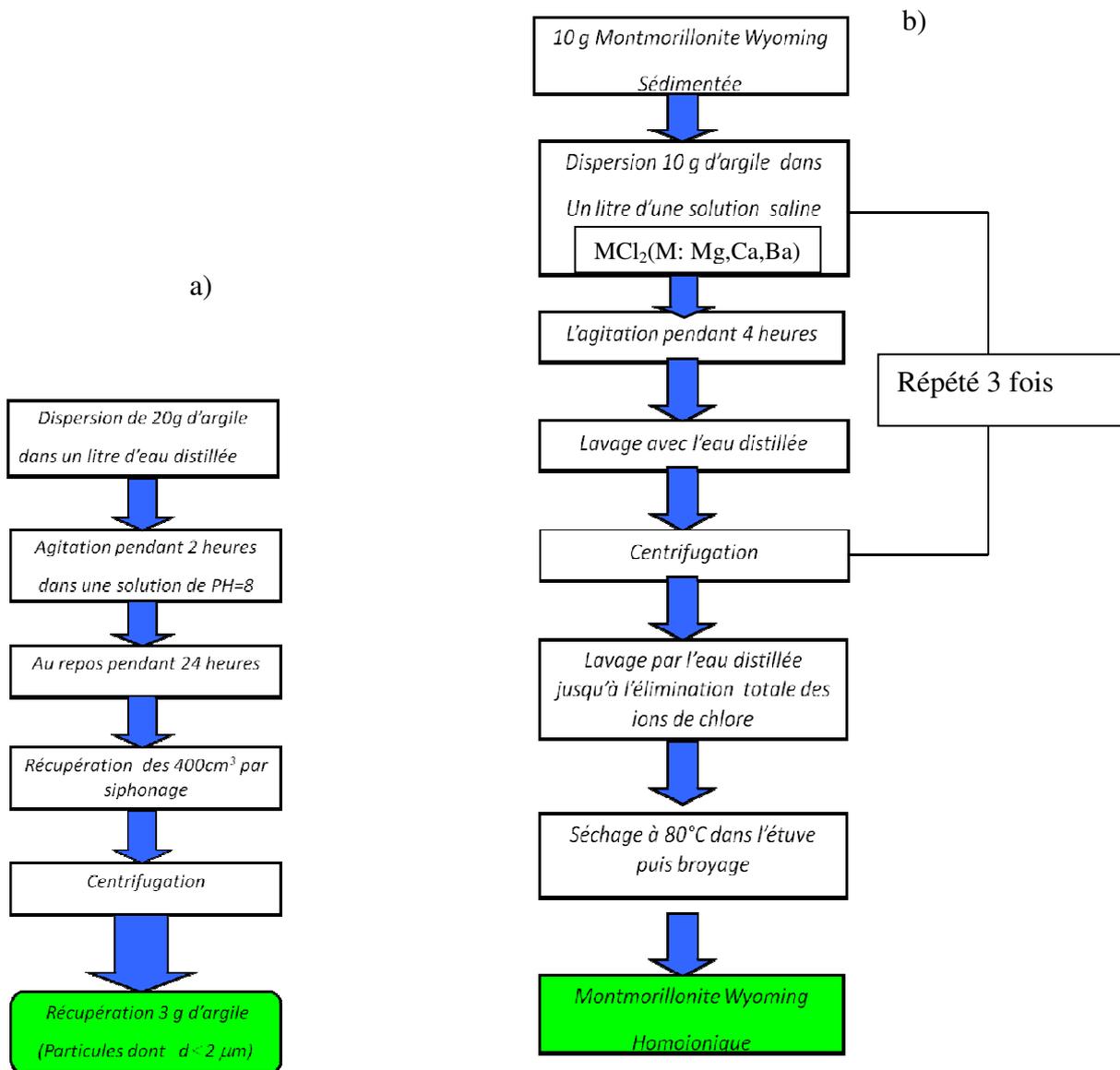


Figure IV.1: Protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite Wyoming à son l'état brut (a) ; pour l'échange des cations de compensation (b)

IV.3 Caractéristiques physico-chimiques :

IV.3.1 Composition chimique et détermination de la formule chimique

Nous avons dans un premier temps caractérisé les argiles obtenues en procédant par dosage (tableau IV.1). La proportion de ces cations résiduels reste néanmoins faible, si bien que nous pouvons considérer qu'ils se comporteront essentiellement comme des montmorillonites homoioniques.

Éléments	Mont-Mg Dosage (%)	Mont-Ca Dosage (%)	Mont-Ba Dosage (%)
Si	26,10	26,3	25,08
Al	10,25	10,44	10,2
Mg	2,28	1,2	1,23
Fe	2,69	2,61	2,63
Ca	-	1,78	-
Ba	-	-	5,71

Tableau IV.1 : Résultats du dosage (% pondéral)

IV.3.2 Formule chimique :

A partir des résultats obtenus nous avons pu déterminer la formule chimique de nos argiles par application de la méthode de Mauguin [2,3] décrite dans la « minéralogie des argiles ». Elle consiste à établir le rapport entre le nombre d'oxygènes contenus dans la maille et le nombre d'oxygènes donné par l'analyse chimique. Les proportions pondérales d'oxydes fournies par l'analyse chimique sont transformées en nombre de molécules puis décomposées en nombre de cations et d'oxygènes.

Il est possible décrire une formule représentative de la maille, à partir du volume molaire, de la masse volumique et de la composition chimique. Les formules chimiques calculées en suivant le même schéma pour l'ensemble des montmorillonites étudiées ici sont données dans le (tableau IV.3).

Échantillon	Formule chimique
Mont-Mg	$(Si_{3,84})^{IV} (Al_{1,57}, Fe_{0,19}, Mg_{0,2})^{VI} Mg_{0,18} O_{10} (OH)_2$
Mont-Ca	$(Si_{3,87})^{IV} (Al_{1,6}, Fe^{3+}_{0,19}, Mg_{0,2})^{VI} Ca_{0,18} O_{10} (OH)_2$
Mont-Ba	$(Si_{3,8})^{IV} (Al_{1,56}, Fe^{3+}_{0,19}, Mg_{0,2})^{VI} Ba_{0,17} O_{10} (OH)_2$

Tableau IV.3 : Formules chimiques (demi-maille) pour les montmorillonites Wyoming échangées avec les différents métaux alcalino-terreux

L'équilibre de charge est vérifié (tableau IV.3), c'est-à-dire que le déficit de charges positives dû aux substitutions est bien compensé par la présence des cations échangeables.

IV.4 Caractérisation par diffraction des rayons X :

Une donnée importante pour notre étude est de connaître les distances interfoliaires car celle-ci dépend en effet celle-ci de la présence de l'eau observée et du cation de compensation.

Dans une poudre, la multitude des orientations des cristallites amène à considérer la rotation de cylindre de diffraction autour de l'origine du réseau réciproque. Le résultat est la mise en évidence de pics de diffraction dont le profil est dissymétrique. Seules les réflexions $00l$, qui marquent la périodicité entre feuillets, ne sont pas trop affectées.

Dans notre cas, les diagrammes de poudre réalisés en conditions atmosphériques, c'est-à-dire à la température ambiante et sous une pression partielle d'eau imposée par l'humidité de l'air, sont représentés sur la (figure IV.5). La radiation utilisée est la $K\alpha$ de cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). On voit apparaître les raies d_{001} correspondant au minéral de la montmorillonite (M). L'examen des diffractogrammes d'échantillons traités indique dans un premier temps que la totalité des impuretés qui demeurent dans l'échantillon traité se composent de silice sous forme de quartz..

La position de la raie (001) (tableau IV.4) donne la distance basale. Dans les cas observés ici, ces valeurs correspondent à un état d'hydratation moyen constitué d'environ une mono couche d'eau [4] dans le cas des montmorillonites échangées avec le Ba, et d'un bicouche d'eau dans le cas des échantillons Mg et Ca. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature [5,6].

Échantillon	Mont-Mg	Mont-Ca	Mont-Ba
$d_{001} (\text{\AA})$	14,6	14,9	12,2

Tableau IV.4 : Valeurs de la distance d_{001} des diverses montmorillonites homoioniques étudiées dans ce travail calculées d'après les diffractogrammes obtenus en condition ambiante.

IV.5 Conclusion :

Cette partie expérimentale avait pour objectif de préparer un lot d'argiles homoioniques. Nous avons donc procédé à la purification des argiles ainsi qu'à l'échange des cations compensateurs par la série des métaux alcalino-terreux. Les analyses élémentaires nous ont permis de déterminer la formule brute de chacun des échantillons et de pouvoir vérifier ainsi que nous avons bien obtenu des argiles homoioniques. L'analyse des diffractogrammes DRX, mesurés en condition ambiante nous indique un espacement interfoliaire de l'ordre de 12 Å pour la montmorillonite Ba et de l'ordre de 14 Å pour les montmorillonites Mg et Ca. Ces états partiellement hydratés correspondent parfaitement à ce qui a déjà été reporté dans la littérature, c'est-à-dire à l'adsorption d'une monocouche d'eau dans le premier cas et d'une bicouche dans le second.

Les résultats obtenus en ATG et SIC qui constituent le cœur même de notre étude s'appuient donc sur un lot d'échantillons bien caractérisés.

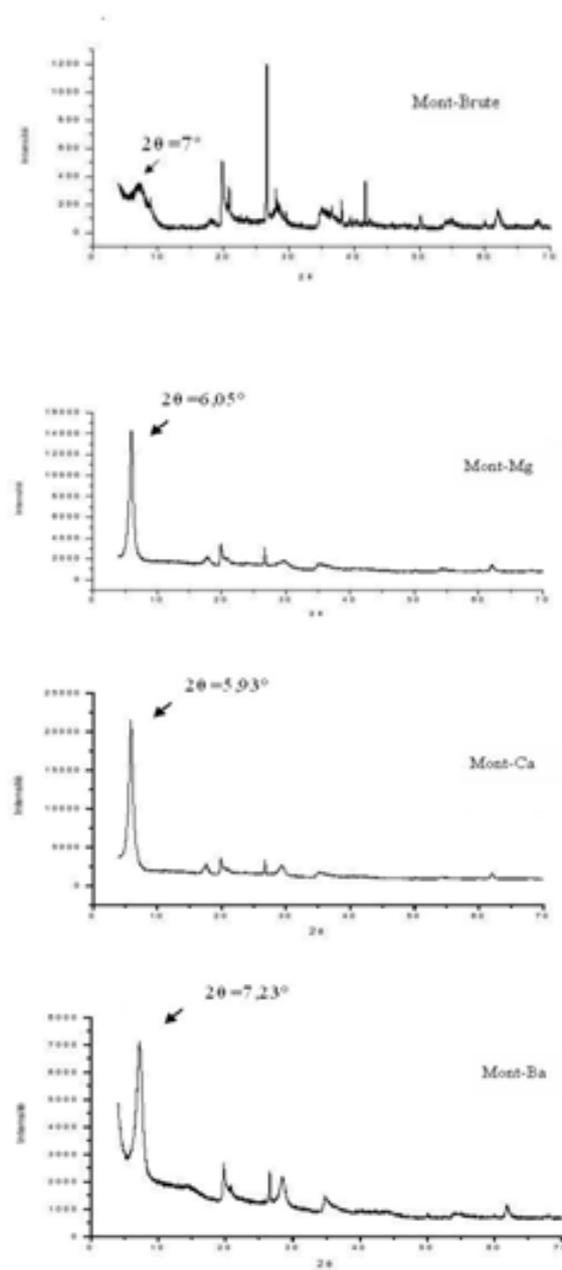


Figure IV.5 : Diffractogrammes X des diverses montmorillonites homologiques étudiées dans ce travail.

IV.6 Références bibliographiques:

- [1] Haouzi A., Kharroubi M., Belarbi H., Devautour-Vinot S., Henn F., Giuntini J.C., *Applied Clay Science*, 27.2004.
- [2] Mauguin. C.H, Bull. Soc Franc. Min .Cris, 51,1928
- [3] Mauguin.C.H, Bull. Soc Franc. Min .Cris, 53, 1930
- [4] Bérend. I. Les mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse INPL, Nancy, 1991.
- [5] Eva Abramova, I. Lapides and S. Yariv. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 90 .2007
- [6] Cases, J.M.; Berend, I.; Francois, M.; Uriot, J.P.; Michot, A.; Thomas, F. *Clays Clay Minerals*. 45, 8.1997



CHAPITRE
V

SOMMAIRE

V.1 Introduction

V.2 Détermination des énergies d'activation:

V.2.1 État sec :

V.2.2 État hydratée

V.3 Équations VFT

V.4 Calcul le nombre de molécules d'eau par cation

V.5 Comparaisons les valeurs de $\Delta E_{\sigma c}$ (SIC) avec le modèle (DFT)

V.6 Résultats

V.7 Conclusion

V.8 Références bibliographiques

V.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous montrons comment nous déterminons d'abord l'énergie d'activation, ce dernier est considérée comme la barrière d'énergie que les espèces mobiles, tels que des ions ou des molécules doivent surmonter pour passer d'une position à une autre à partir des spectres des conductivités que nous avons mesurés par (SIC), effectuées sur trois échantillons de montmorillonite homoionique, qui est montmorillonite avec les cations échangeables (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) à l'état hydratée aux différentes températures de traitement (TT).

Nous avons ensuite comme une deuxième étape dans ce travail calculer le nombre trouvé dans ces échantillons de molécules d'eau dans les mêmes températures de traitement (TT), que nous utilisons l'analyse thermogravimétrique (ATG), ce qui permet de déterminer le nombre de molécules d'eau environnantes par cation situées dans la couronne.

Ces procédures permettent de suivre l'évolution de la barrière d'énergie associée aux cations situés sur la surface de la montmorillonite homoionique en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées, dans la dernière étape, nous comparons les résultats expérimentaux avec un modèle microscopique reposant sur des principes de la DFT (la densité fonctionnelle théorique).

V.2 Détermination des énergies d'activation:

V.2.1 État sec:

Les spectres de conductivité en fréquence $\sigma_{ac}(\omega T)$ obtenus dans les trois échantillons étudiés sont représentés sur la figure (figure : V.1- V.2- V.3), à une température de traitement TT (473K) ce qui signifie qu'il est dans un état sec (système solide), Pour ce faire si le système est solide (l'état sec) en s'appuyant sur le modèle de Nernst-Einstein équation

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{\Delta E_{\sigma_{dc}}}{KT}} \quad (V.1)$$

Où σ_0 , et $\Delta E_{\sigma_{dc}}$ désignent, le facteur pré-exponentiel, et l'énergie d'activation respectivement, la valeur de σ_{dc} à une température donnée peut être extraite à partir de la valeur obtenue dans la zone de fréquence où σ_{ac} est constante, le tracé de la fonction $\log(\sigma_{dc} T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet d'extraire les valeurs de σ_0 et $\Delta E_{\sigma_{dc}}$, d'où la pente de la courbe donne l'énergie d'activation, dans le cas des échantillons étudiés, ou nous ne pouvons pas déterminer les valeurs σ_{dc} en raison de l'absence du phénomène de conduction ionique, nous pouvons considérer ces échantillons comme des isolants.

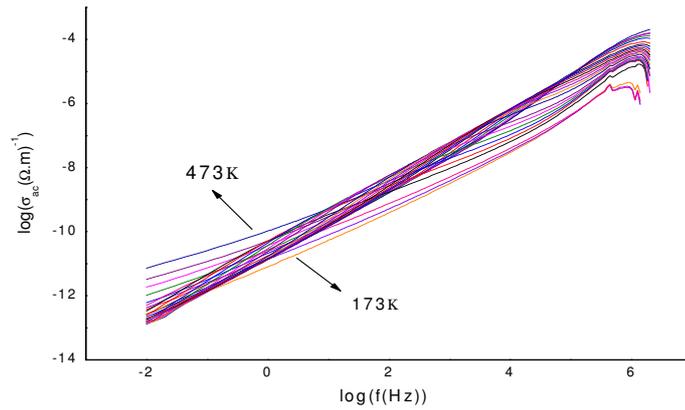


Figure V.1: Courbes de spectre de conductivité de plusieurs isothermes obtenue sur échantillon homionique montmorillonite-Ba²⁺

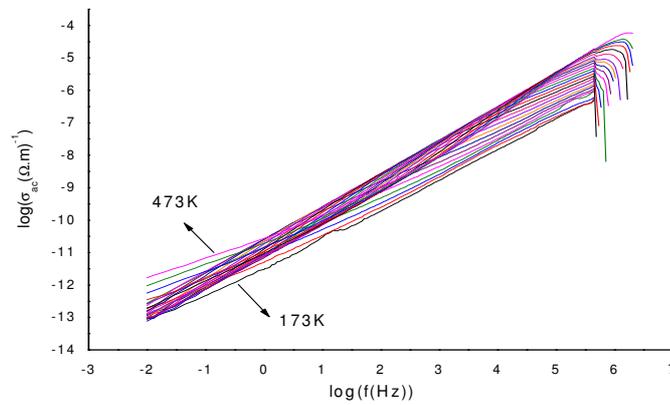


Figure V.2: Courbe de spectre de conductivité de plusieurs isothermes obtenue sur échantillon homionique montmorillonite-Ca²⁺

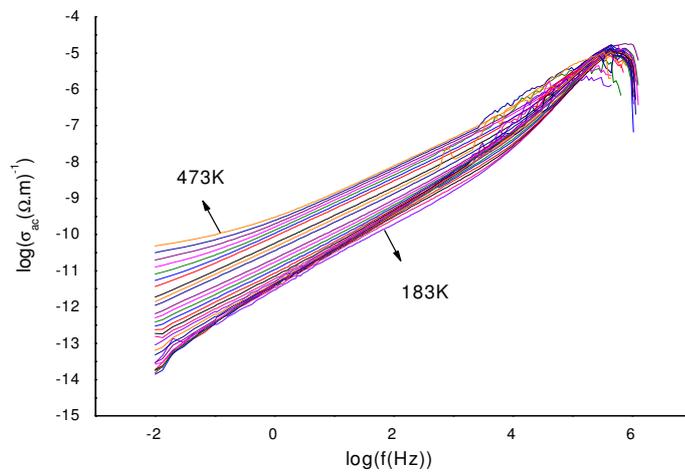


Figure V.3: Courbes de spectre de conductivité de plusieurs isothermes obtenue sur échantillon homionique montmorillonite-Mg²⁺

V.2.1 État hydraté:

D'autre part, en présence de l'eau les spectres de conductivité en fréquence $\sigma_{ac}(\omega T)$ de notre échantillon qui est montmorillonite homoionique à l'état hydrate, présente des paliers de conductivité (figure : V.4- V.5- V.6), ces paliers permet de extrait les valeurs σ_{dc} .

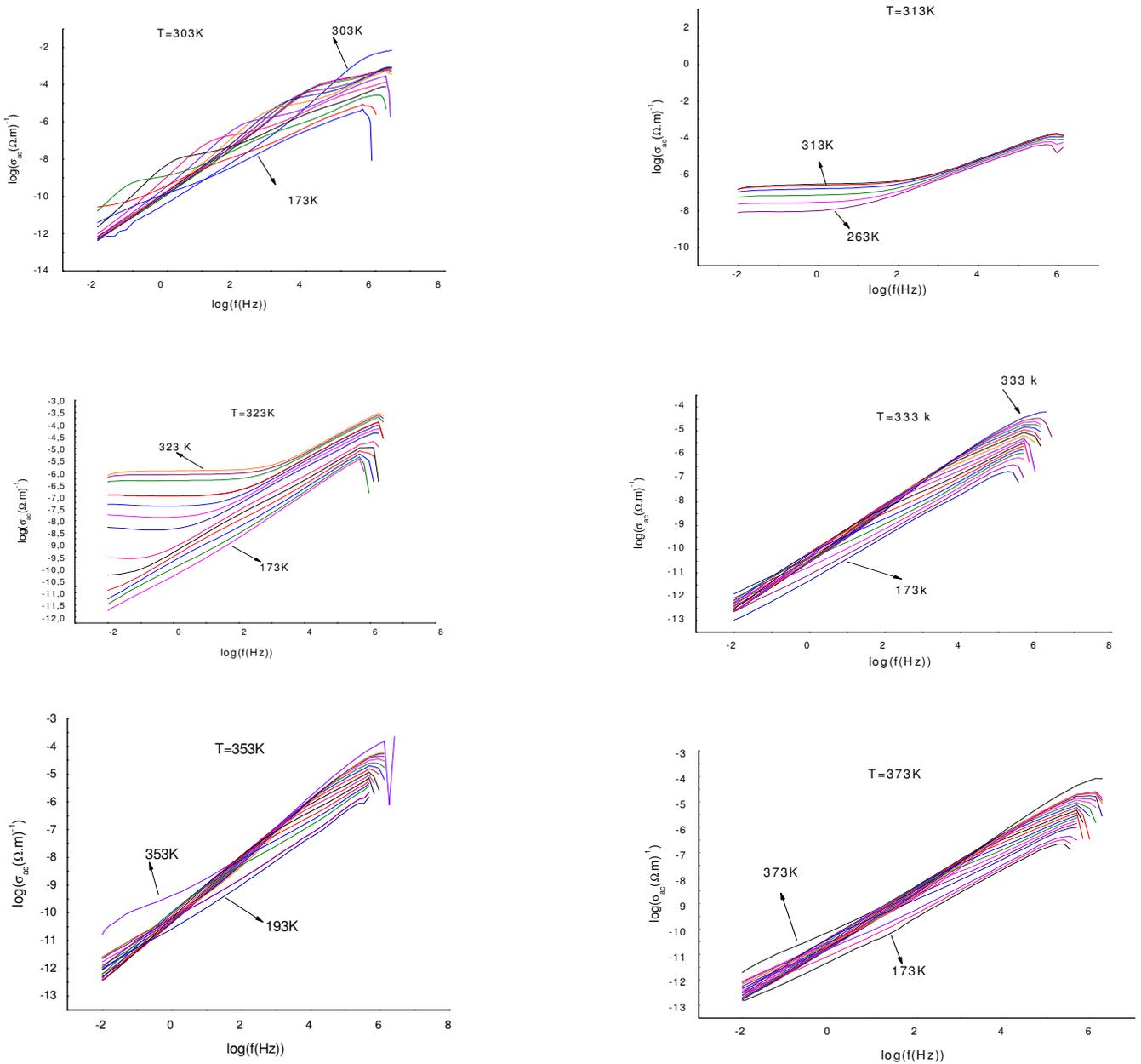


Figure V.4: Courbes de spectre de conductivité de plusieurs isothermes obtenue sur échantillon homoionique montmorillonite- Ba^{2+} à différent température de traitement

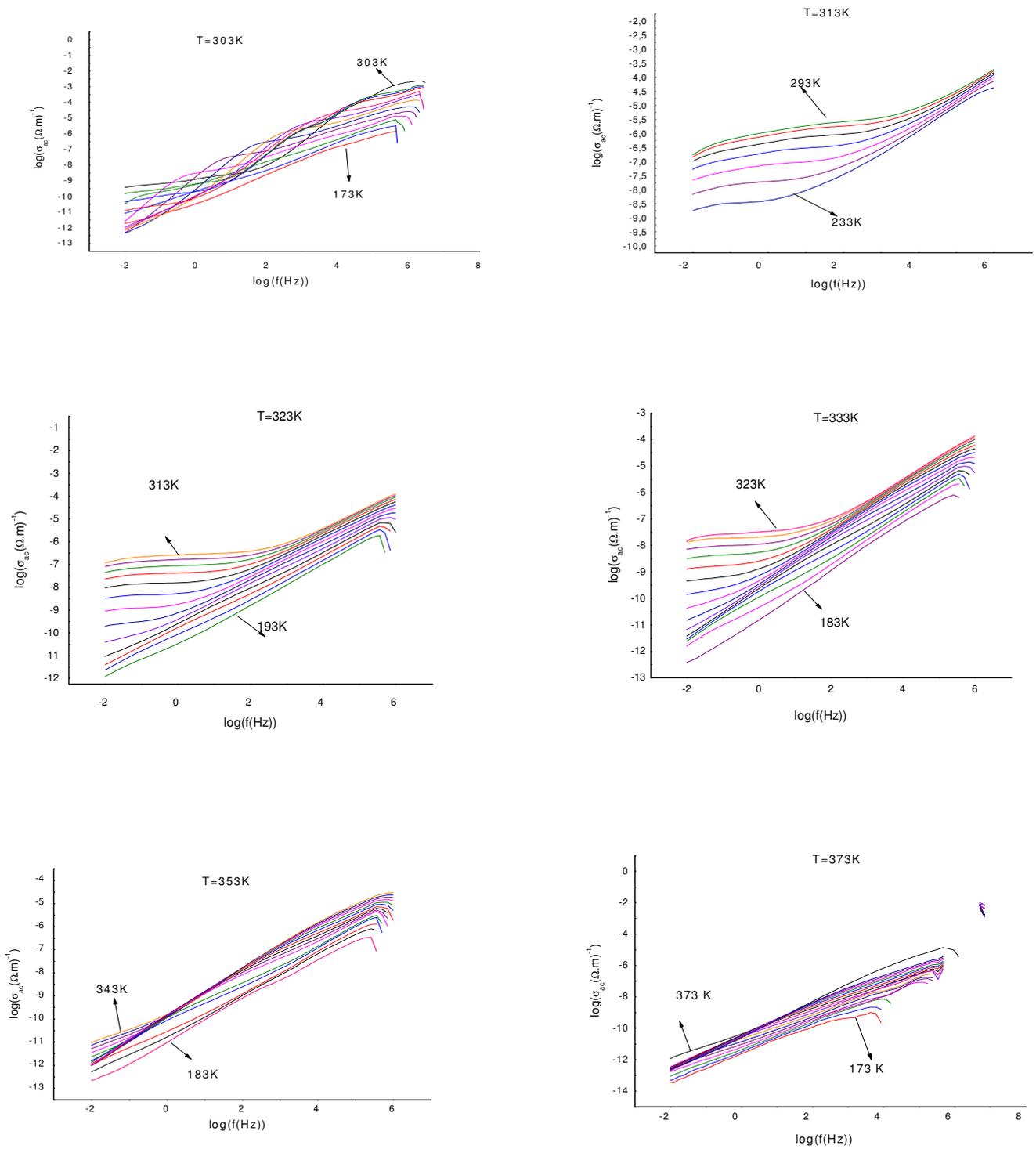


Figure V.5: Courbes de spectre de conductivité de plusieurs isothermes obtenue sur échantillon homionique montmorillonite-Ca²⁺ à différent température de traitement

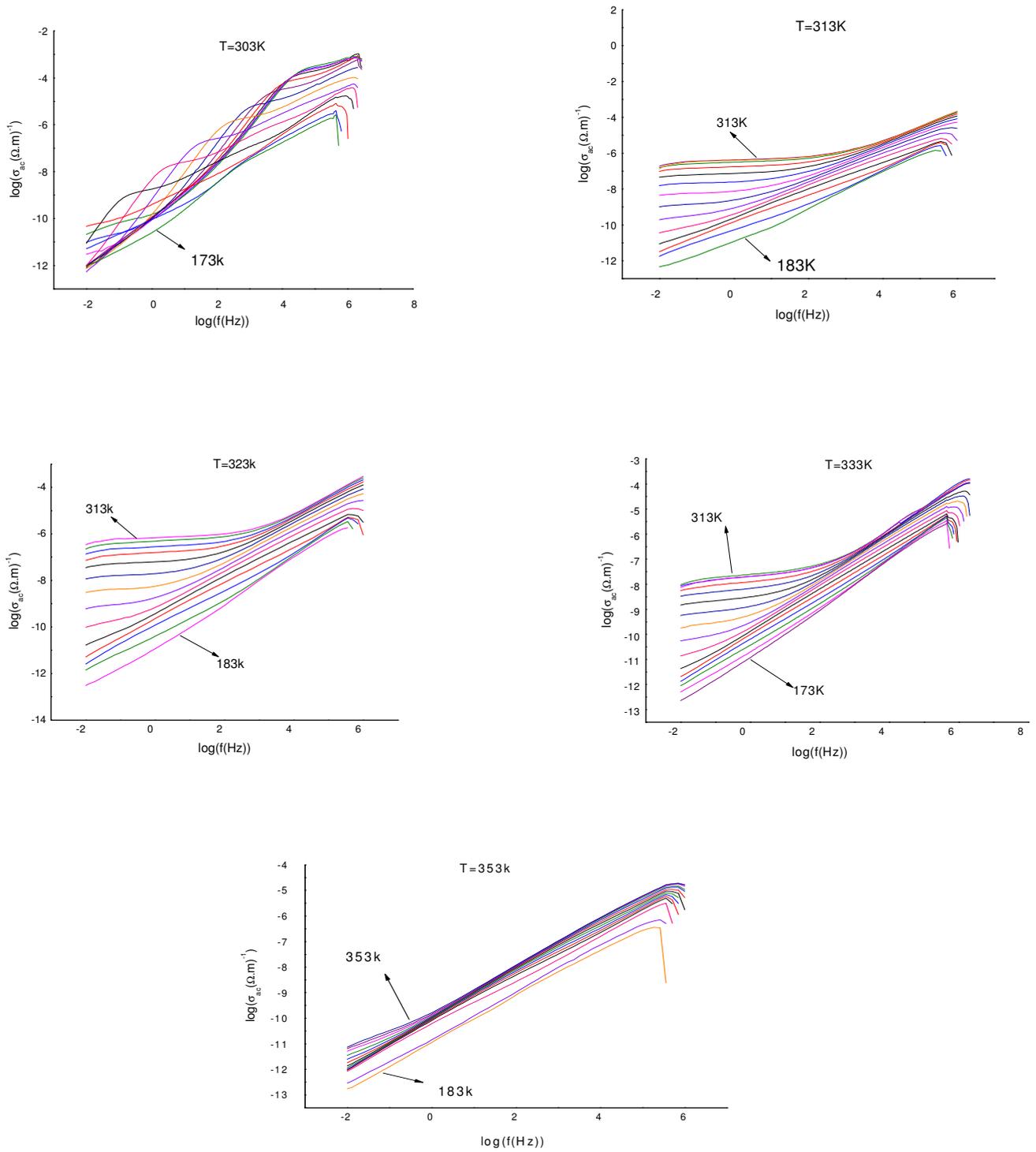


Figure V.6: Courbes de spectre de conductivité de plusieurs isothermes obtenue sur échantillon homionite-montmorillonite- Mg^{2+} à différent température de traitement

La courbe de $\log(\sigma_{dc}T)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, est souvent incurvée, ce comportement peut s'attendre pour, l'état hydrate, dans lequel la conduction se produit dans la région amorphe.

les systèmes présentant une grande courbure dans la dépendance de la température ne suit pas la loi d'Arrhenius, en raison des changements de l'énergie d'activation qui semble dépendre de la température [1,2]. Ces systèmes sont appelés système fragile.

Pour décrire le comportement observé dans les systèmes fragiles, l'équation (VFT) a souvent été employé [3,4, 5].

V.3 Équations (VFT)

L'équation de Vogel-Fulcher-Taman (VFT) [6-7]. est l'une des expressions les plus couramment utilisés pour l'analyse de la dépendance en température de la viscosité [8-9]. Temps de relaxation [10- 11-12-13]. Coefficient de diffusion [10-5-9].

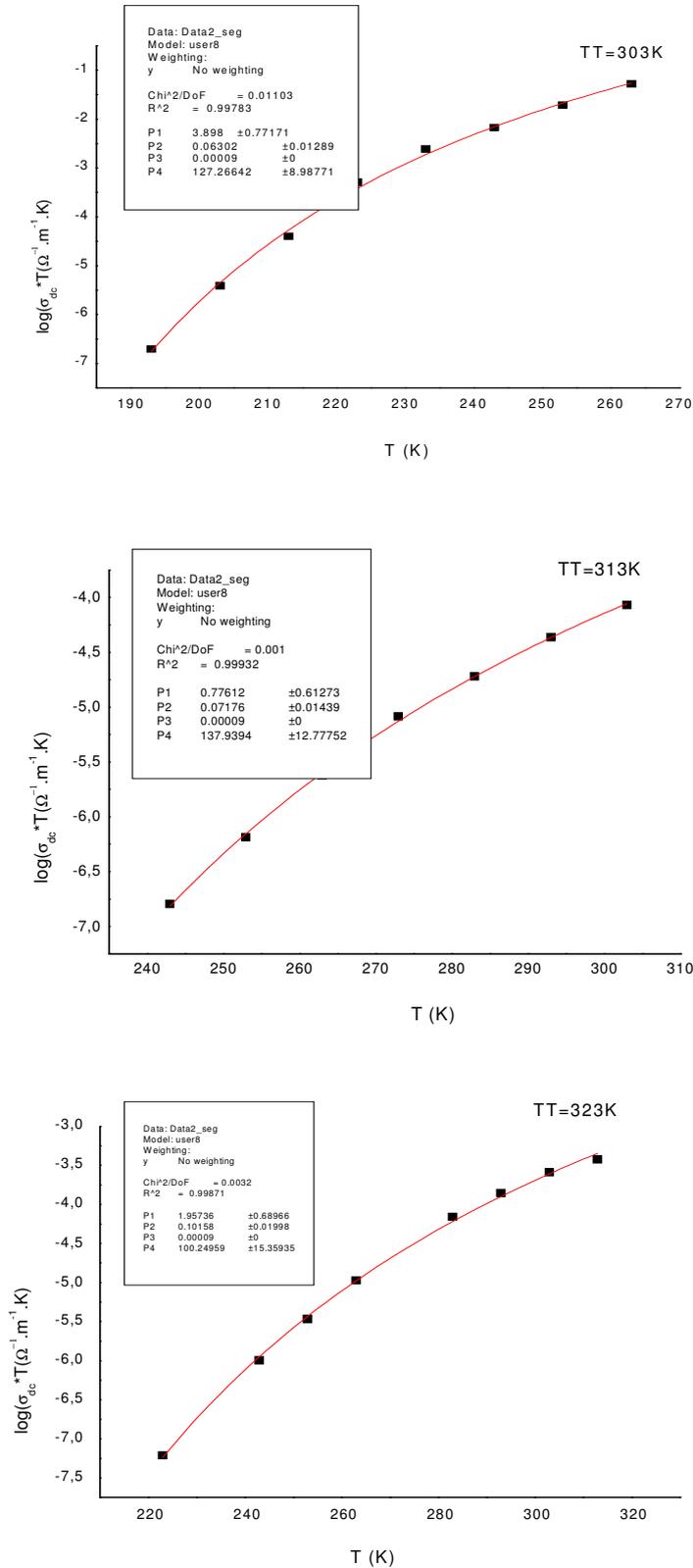
et la conductivité électrique. [10-5], L'application de l'équation VFT couvre un large domaine de la recherche [14].

Il a été rapporté que les propriétés de transport de masses fondues en surfusion peuvent changer à certaines températures caractéristiques telles que la température de transition vitreuse T_c [11-13-15-16].

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{\Delta E_{\sigma_{dc}}}{K(T-T_c)}} \quad (\text{V.2})$$

Où T_c est la température de transition vitreuse de system considéré.

L'équation (VFT) a été utilisée comme une équation pratique pour reproduire les données expérimentales, qui permet de déterminé l'énergie d'activation a l'état hydrate de notre échantillon à différentes température de traitement (TT) et autre paramétré tel que T_c , la température de transition Vitreuse, et le facteur pré-exponentiel σ_0 , (Figure V.7- V.8- V.9), et Tableau (V.1).



FigureV.7: Courbes de fitting par équation (VTF) obtenue sur échantillon homionique montmorillonite Ba²⁺

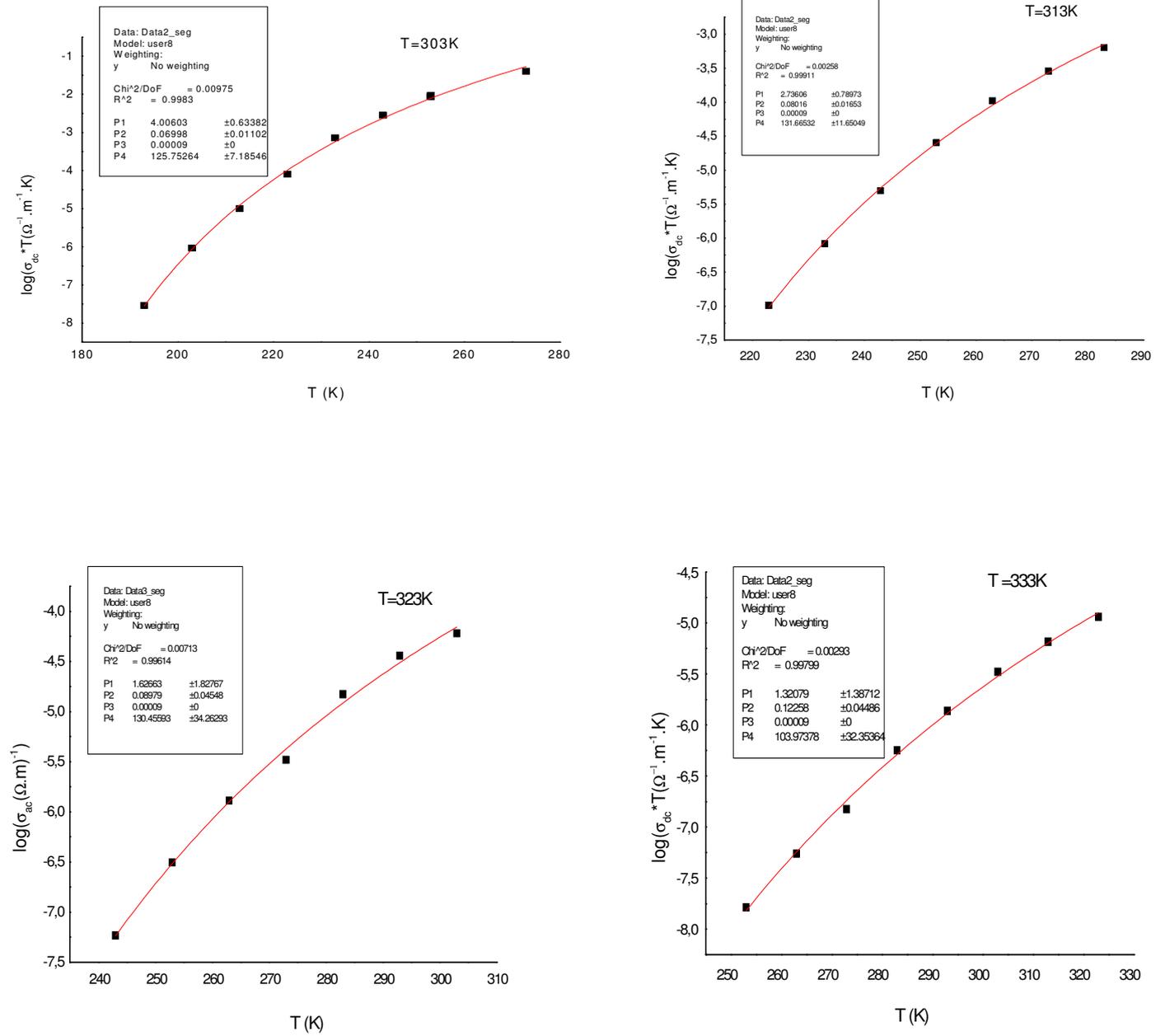
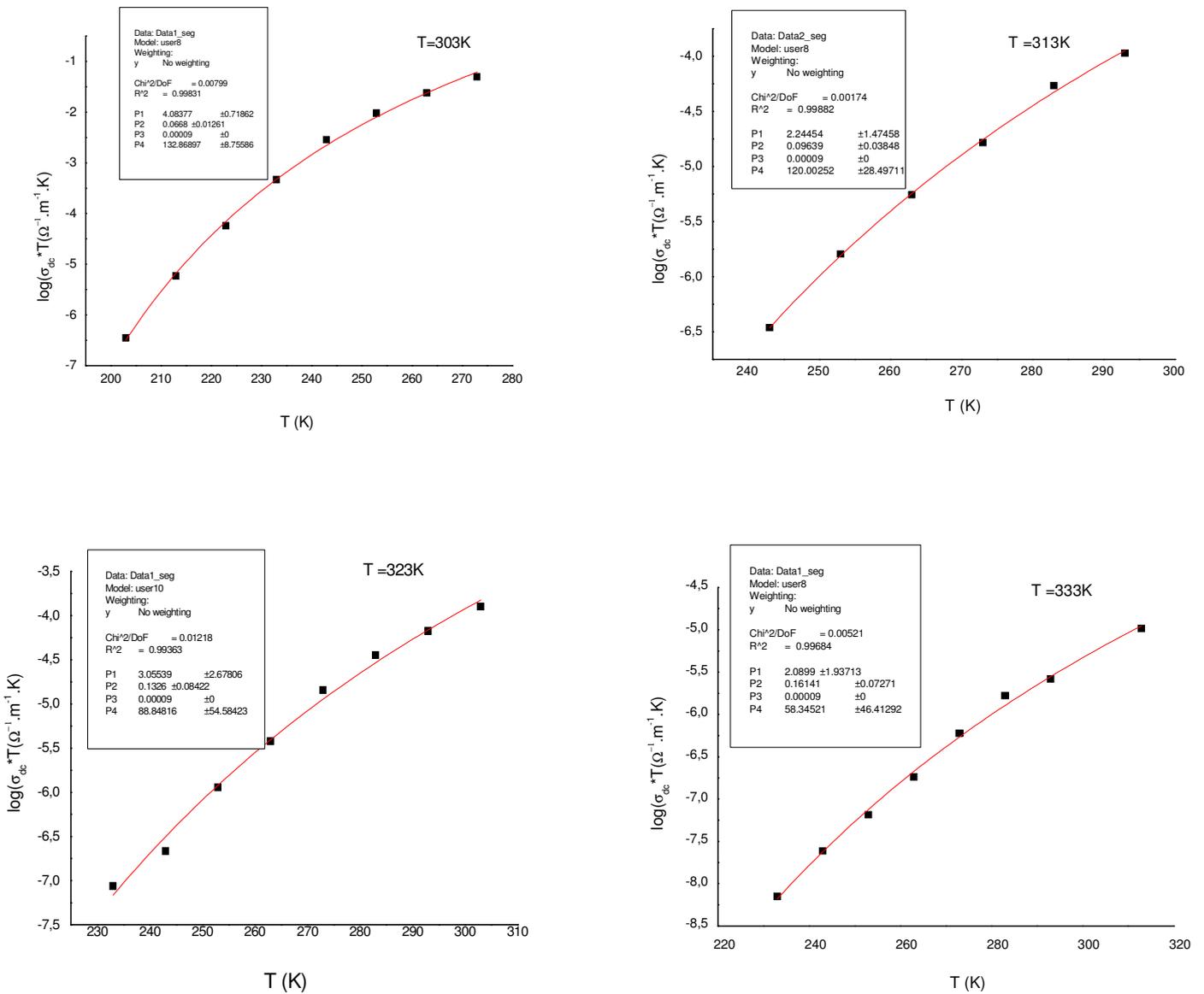


Figure V.8: Courbe de fitting par équation (VTF) obtenue sur échantillon homionique montmorillonite Ca^{2+}



FigureV.9: Courbe de fitting par équation (VTF) obtenue sur échantillon homionique montmorillonite Mg²⁺

dans le cas de l'échantillon (montmorillonite Ba²⁺) à la température de traitement T=333K, où on peut pas extraire σ_{dc} Figure(V.4), est donc pas possible de déterminer la valeur de $\Delta E_{\sigma_{dc}}$

Echantillon	montmorillonite Ba ²⁺		montmorillonite Ca ²⁺		montmorillonite Mg ²⁺	
	$\Delta E_{\sigma_{dc}}$ (eV)	T _c (K)	$\Delta E_{\sigma_{dc}}$ (eV)	T _c (K)	$\Delta E_{\sigma_{dc}}$ (eV)	T _c (K)
303	0,14	127	0,16	126	0,15	133
313	0,17	138	0,18	131	0,22	120
323	0,23	100	0,21	130	0,3	99
333	/	/	0,28	104	0,37	58

Tableau (V.1): résultats expérimentaux obtenus de trois échantillons homionique de montmorillonite (fitting par équation VTF).

cation	χ (eV) [17]	R _{cov} (pm)	$\frac{Z}{R_{cov}}$ (Å ⁻¹)	r ₀ (m) [18]	ρ (c/pm ³)
Mg ²⁺	7.65	71	2.82	2.09×10 ⁻¹⁰	1.33×10 ⁻⁶
Ca ²⁺	6.11	114	1.75	2.4×10 ⁻¹⁰	3.22×10 ⁻⁷
Ba ²⁺	5.21	149	1.34	2.82×10 ⁻¹⁰	1.44×10 ⁻⁷

Tableau (V.2): paramètre des cations : l'électronégativité (χ), Rayon covalent (R_{cov}). La distance minimale d'hydratation (r₀), et la densité électronique (ρ)

V.4 Calcul le nombre de molécules d'eau par cation:

La détermination de les énergies d'activation à diverses charges d'eau, à été obtenu selon le mode opératoire suivant :

La pastille de aluminosilicate a été initialement placé dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau pendant 24 h afin d'être totalement hydraté. en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'échantillon a été chauffé à plusieurs Températures de traitement constant (TT) jusqu'à ce que l'état d'équilibre a été atteint, à savoir 2 h, (figure V.10).

le départ des molécules d'eau par cation, n_{H_2O} , a été mesurée pour chaque TT à partir de la perte de poids fournissant, par la suite que la correspond à la perte d'eau, Tableau (V.3)

Les mêmes conditions de température exacts ont été ensuite reproduits dans la cellule de spectromètre d'impédance complexe (SIC), et une fois n_{H_2O} a été équilibrée, Les spectres ont été enregistrés à différentes températures fixes inférieurs à TT.

Cette procédure assure que la charge de la molécule d'eau, n_{H_2O} , reste constante tout au long de l'expérience, les énergies d'activation peuvent donc être déterminées pour chaque valeur constante n_{H_2O} .

Ce résultat prouve que n_{H_2O} est effectivement constant pour une série de mesures des températures inférieures à TT.

Echantillon	montmorillonite Ba ²⁺	montmorillonite Ca ²⁺	montmorillonite Mg ²⁺
TT(K)	$n_{H_2O}/cation$	$n_{H_2O}/cation$	$n_{H_2O}/cation$
303	24	24	27
313	16	18	19
323	8	12	12
333	4	6	8

Tableau (V.3) : le nombre de molécules d'eau par cation obtenus de trois échantillons de montmorillonite En utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG) [19].

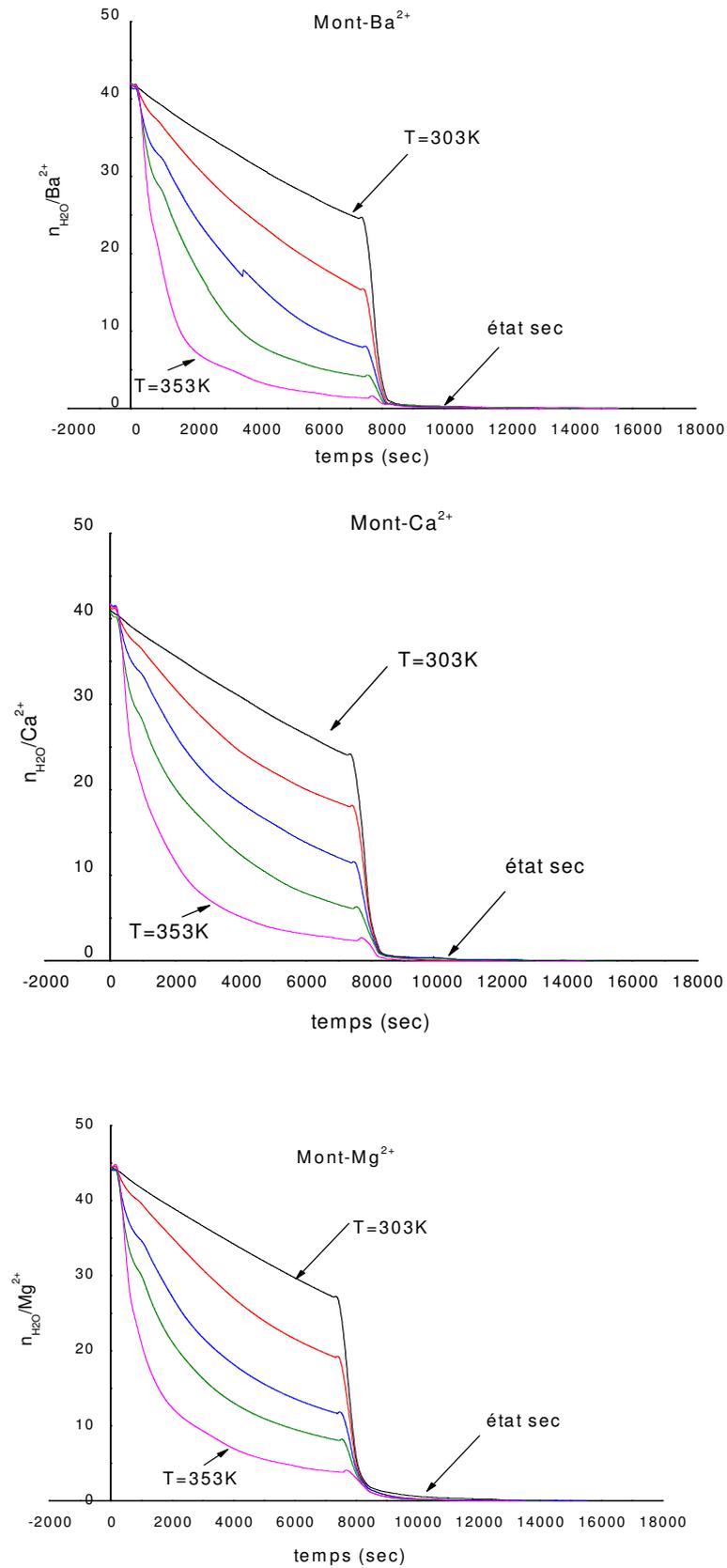


Figure V.10: Courbe de variation de nombre de molécules d'eau à différent température (TT) de trois échantillons de montmorillonite homionique. [19]

L'énergie d'activation $\Delta E_{\sigma_{dc}}$, qui est calculée à partir le fitting de le l'équation (VTF) par les donne expérimentale peut donc être déterminée pour chaque valeur constante nH₂O, (Figure V.11).

Comme le montre dans la figure ci-dessous diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation du nombre de molécule d'eau adsorbée pour chaque échantillon étudié.

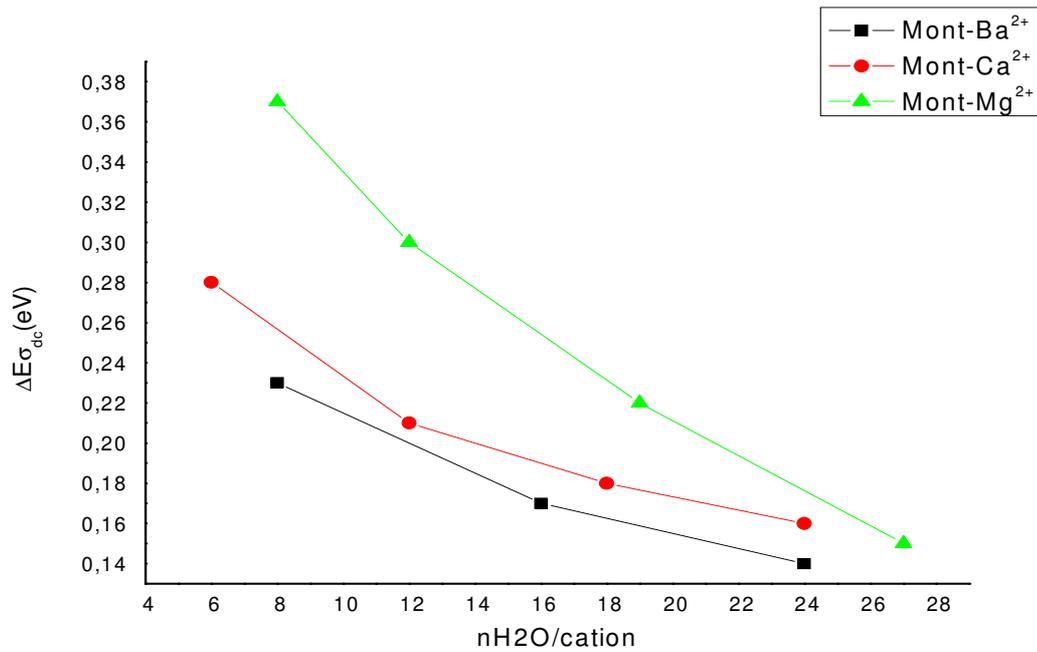


Figure V.11: Courbe de variation de l'énergie d'activation en fonction de nombre de molécules d'eau adsorbée de trois échantillons de montmorillonite homionique.

V.5 Comparaisons les valeurs de $\Delta E_{\sigma_{dc}}$ (SIC) avec le modèle (DFT):

Sur les figures (V.12- V.13- V.14), nous comparons les valeurs d'énergies d'activation obtenus à partir de l'équation (III.24) (chapitre III).

Avec celles obtenues à partir de mesures par (SIC), la procédure de modélisation ne laisse que deux paramètres réglable : α et β .

Echantillon	α	β	R (coef .corr)	$\frac{\alpha}{\beta}$
montmorillonite Mg^{2+}	0,69	8,53	0,93	0,08
montmorillonite Ca^{2+}	1,1	9,7	0,92	0,11
montmorillonite Ba^{2+}	1,4	9,9	0,91	0,14

Tableau (V.4) : les paramètres d'ajustement de l'équation (III.24)

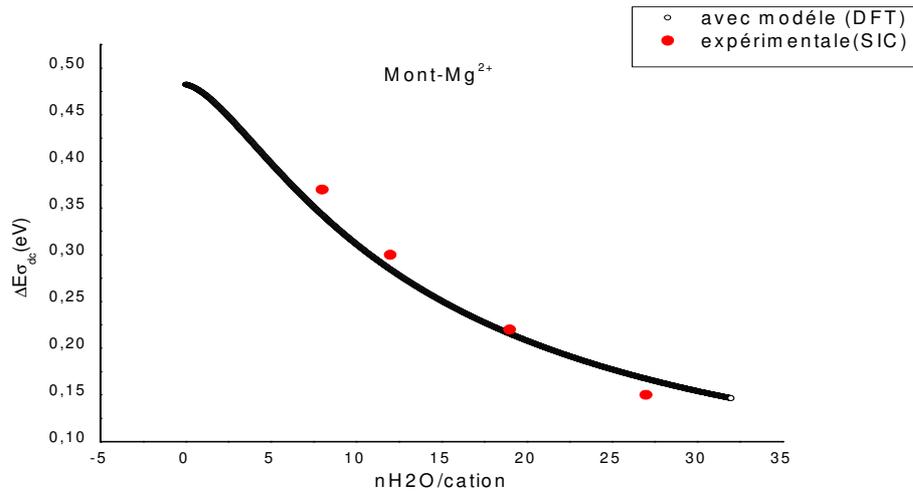


Figure V.12: Courbe de variation de l'énergie d'activation de Mont-Mg²⁺ en fonction de nombre de molécules d'eau adsorbée comparaison entre les donnée expérimentale et le donnée théorique.

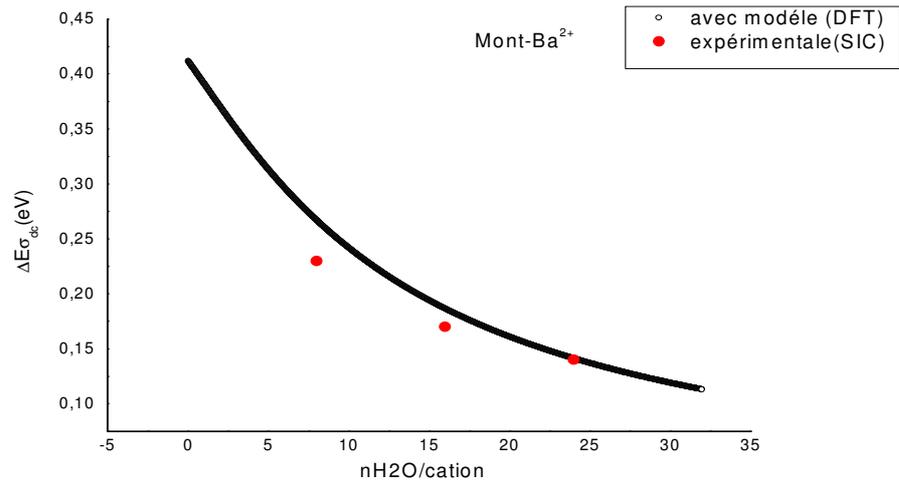


Figure V.13: Courbe de variation de l'énergie d'activation de Mont-Ba²⁺ en fonction de nombre de molécules d'eau adsorbée comparaison entre les donnée expérimentale et le donnée théorique.

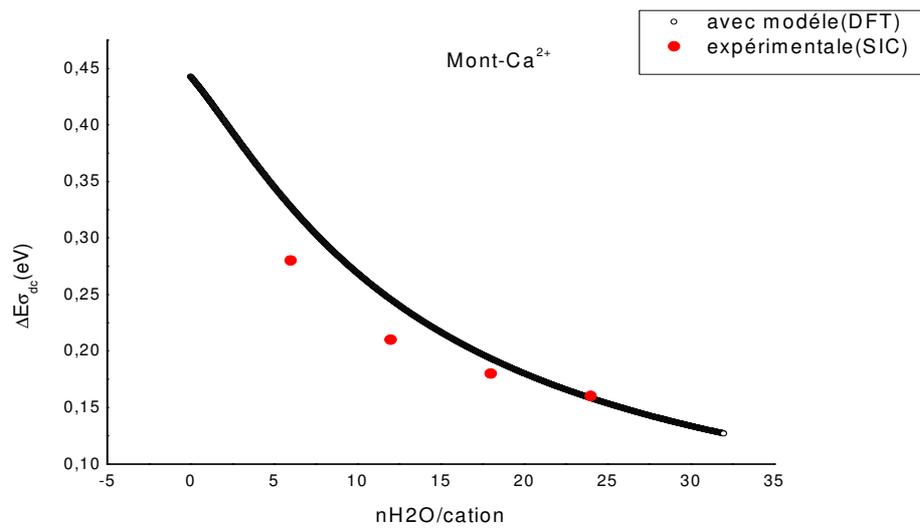


Figure V.14: Courbe de variation de l'énergie d'activation de Mont-Ca²⁺ en fonction de nombre de molécules d'eau adsorbée comparaison entre les donnée expérimentale et le donnée théorique.

Suivant les résultats obtenus dans le (Tableau (V.4)), nous pouvons tracer les courbes suivantes :

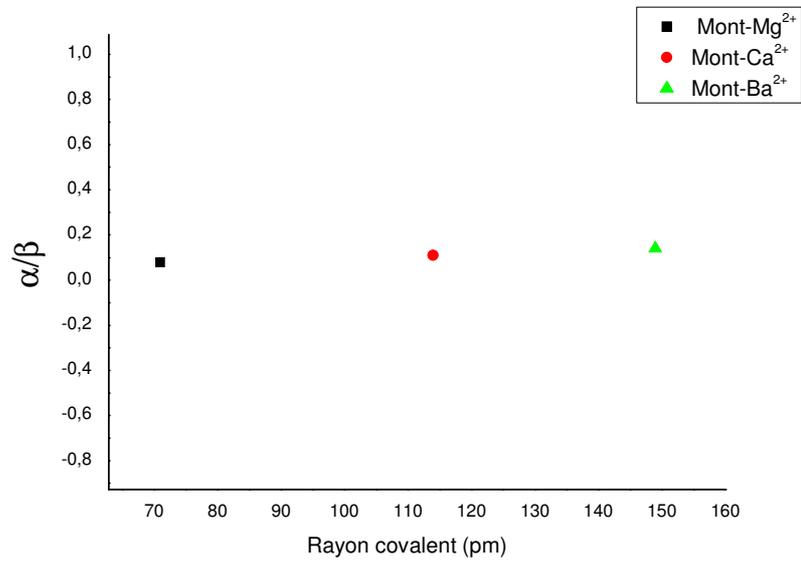


Figure V.15: évolution de rapport $\frac{\alpha}{\beta}$ en fonction de rayon covalent pour différents échantillons.

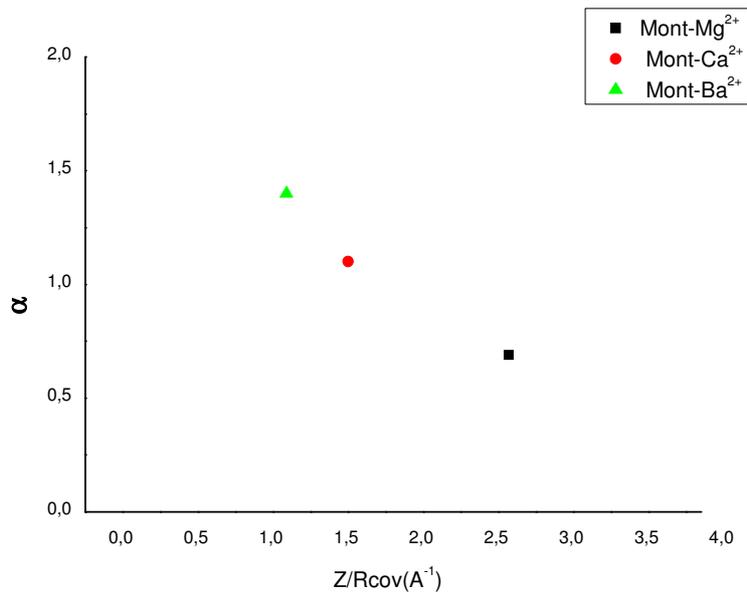


Figure V.16: Courbe de variation de paramètre α en fonction $\frac{Z}{R_{cov}}$ pour différents échantillons.

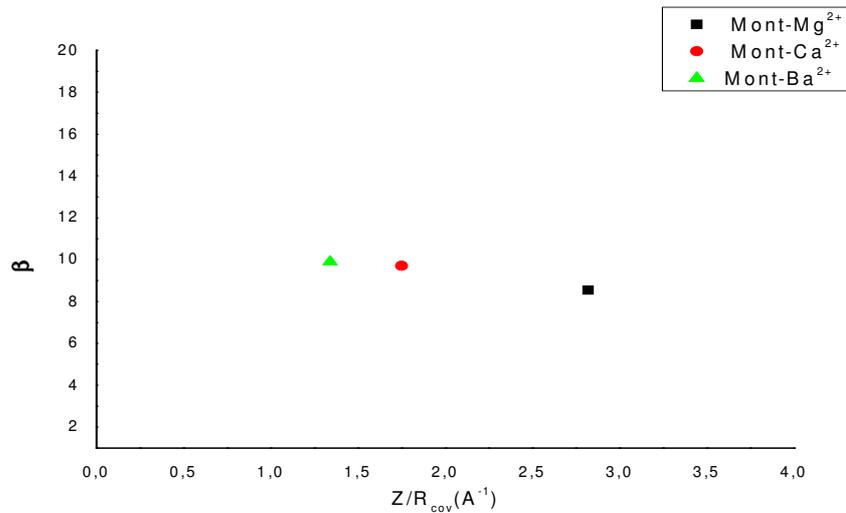


Figure V.17: Courbe de variation de paramètre β en fonction $\frac{Z}{R_{cov}}$ pour différent échantillons.

V.6 Résultats :

Les courbes obtenues montrent clairement que l'expression théorique décrite par l'équation (III.24), (chapitre III), reproduit de façon satisfaisante les comportements expérimentaux observés sur les trois échantillons étudiés.

D'autre part ce résultats montre que le mesure par (SIC) sur ce type de matériaux d'aluminosilicate soumis à l'adsorption de l'eau rend possible de suivre l'évolution de l'énergie de surface de ces matériaux dans des points particuliers de la surface, nous pouvons, ainsi considérons que (SIC) est un outil fructueux pour l'étude des surfaces cationique.

Les valeurs des paramétrés α et β (équation III.24.) Obtenus à partir la procédure de modélisation sont présents au tableau (Tableau (V.4)), d'une part α , est Un paramètre qui caractérisé l'interaction entre la molécule adsorbée et la surface d'aluminosilicate des échantillons étudiés, en d'autres termes, il est associé à la capacité à la fois de la surface et la molécule adsorbée à échanger des électrons, les données présentées dans le tableau (V.4) montrent que α est différent et β presque le même pour les tris échantillons étudiés ici.

V.7 Conclusion :

Le mesure par (SIC) effectuée sur trois échantillons de montmorillonite homoionique, ayant des cations bivalent à leur surface, montrent que l'évolution de la barrière d'énergie associée aux cations selon le nombre de molécules d'eau adsorbées suit la loi de la phénoménologique Gibbs-Duhem.

En outre, un modèle microscopique repose sur des principes de (DFT) appartient plus favorablement par rapport aux données expérimentales extraites par (SIC). Il souligne également que (SIC) peut être l'un des outils pratiques pour l'étude des propriétés de surface.

V.8 References bibliographiques:

- [1] Kivelson, D., Tarjus, G., Zhao, X., Kivelson, S.A. Fitting of viscosity: Distinguishing the temperature dependences predicted by various models of supercooled liquids. *Phys. Rev. E* 1996, 53, 751-758.
- [2] Bässler, H., Viscous flow in supercooled liquids analyzed in terms of transport theory for random media with energetic disorder. *Phys. Rev. Lett.* 1987, 58, 767-770.
- [3] Nascimento, M.L.F., Aparicio, C. Viscosity of strong and fragile glass-forming liquids investigated by means of principal component analysis. *J. Phys. Chem. Solids* 2007, 68, 104-110.
- [4] Noda, A., Hayamizu, K., Watanabe, M. Pulsed-Gradient Spin-Echo 1H and 19 F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4603-4610
- [5] Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K.; Susan, M.A.B.H.; Watanabe, M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. *J. Phys. Chem.* 2004, 108, 16593-16600.
- [6] Vogel, H. The law of relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z* 1921, 22, 645-646.
- [7] Tammann, G., Hesse, W. The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1926, 156, 245-257.
- [8] Nascimento, M.L.F., Aparicio, C. Viscosity of strong and fragile glass-forming liquids investigated by means of principal component analysis. *J. Phys. Chem. Solids* 2007, 68, 104-110.
- [9] Rössler, E. Indications for a change of diffusion mechanism in supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.* 1990, 65, 1595-1598.
- [10] Stickel, F., Fischer, E.W., Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data. *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 2043-2055.
- [11] Stickel, F., Fischer, E.W.; Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. I. Temperature-derivative analysis of dielectric relaxation data. *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 6251-6257.
- [12] Park, I-S., Saruta, K., Kojima, S. Dielectric relaxation and calorimetric measurements of glass transition in the glass-forming dihydroxyl alcohols. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1998, 67, 4131-4138.
- [13] Nozaki, R., Zenitani, H., Minoguchi, A., Kitai, K. Dielectric relaxation processes in water-in-sorbitol mixtures. *J. Non-Cryst. Solids* 2002, 307-310, 349-355.
- [14] Liu, H., Jiang, B.; Liu, M.; Mao, M.; Mao, X. The first application of the Vogel-Fulcher-Tammann equation to biological problem: A new interpretation of the temperature dependent hydrogen exchanges rates of the thrombin-binding DNA. *Phys. Lett. A* 2007, 361, 248-251.
- [15] Angell, C.A.; Ngai, K.L.; McKenna, G.B.; McMillan, P.F.; Martin, S.W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *J. Appl. Phys.* 2000, 88, 3113-3157.

[16] Kokshenev, V.B., Characteristic temperatures of liquid-glass transition. *Physica A Stat. Mech. Appl.* 1999, 262, 88-97.

[17] EnvironmentalChemistry.com, <http://environmentalchemistry.com/yogi/chemistry/>.

[18] Nobuyuki, I.C.; Megumi, K.A; Khaleda,B.A ; Sorin ,K.I ; Hirohide,N.A. Evaluation of Hydration Enthalpies of Monatomic Cations by Considering Both Long-Range and Short-Range Interactions. *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 7597-7603.

[19] Kharroubi M., Balme S., Haouzi A., Belarbi H., Sekou D., Henn F. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 14970–14978.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce mémoire est dédié à l'étude théorique des phénomènes d'adsorption d'eau et de conductivité ionique dans une montmorillonite Wyoming échangée avec les cations Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} . Cela nous semblait essentiel dans la mesure où ces cations sont connus pour jouer un rôle primordial sur les propriétés physicochimiques de ces matériaux sans que les mécanismes élémentaires qui sont associés soient parfaitement décrits.

La comparaison du comportement de tout un ensemble d'échantillons qui ne se distinguent que par la nature du cation compensateur, i.e. sa charge, sa taille, ses propriétés vis-à-vis des molécules d'eau, nous paraissait, compte tenu de nos moyens expérimentaux, une méthode de choix.

Les mesures de spectroscopie de relaxation diélectrique, que nous avons effectuées sur différents échantillons homoioniques apportent une série de renseignements qui permettent de mieux décrire le processus d'adsorption de molécules polaires à la surface de ces composés. Les résultats que nous avons obtenus, révèlent d'abord que l'énergie d'activation des sauts des cations de compensation évolue en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées, en suivant le comportement décrit par la loi de Gibbs-Duhem.

Nous avons envisagé ensuite une interprétation microscopique de ce phénomène en supposant que la décroissance de l'énergie d'activation des sauts de cations, est due, aux modifications conjointes des interactions réciproques entre chacun des constituants du système. Les calculs que nous avons effectués dans ce travail montrent que cette hypothèse rend compte correctement de l'évolution des énergies d'activation mesurée quand les échantillons passent de l'état sec, à une série d'états hydratés. Nous avons souligné que cette interprétation reste totalement dans le cadre de la théorie de l'égalisation d'électronégativités, proposée initialement par W.J. Mortier[1,2]. Cette étude qui porte sur un ensemble réduit d'aluminosilicates, semble pourtant montrer sans ambiguïté que les mesures de relaxation diélectriques permettent d'évaluer quantitativement la variation de l'énergie de surface du solide au cours du processus d'adsorption de l'eau.

Références bibliographiques:

- [1] W.J. Mortier, *Compilation of Extraframework Sites in Zeolites*, Guildford, New York, 1982.
- [2] W.J. Mortier *Structures and Bonding*, 66, (1987), P.125-143.

Résumé :

Le présent travail concerne l'étude de l'énergie de surface associée à des cations échangeables situés à la surface de trois échantillons d'argiles montmorillonites homoioniques. et son évolution lors de l'adsorption de l'eau qui entraîne une modification de la densité électronique de la surface.

Par conséquent, le modèle basé sur la DFT fournit une expression mathématique simple dans lequel l'énergie de système, c'est à dire cation/surface, est une fonctionnelle de la densité électronique.

En utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG), pour Calculer le nombre de molécules d'eau par cation et de conductivité par Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) pour déterminer l'énergie d'activation de saut de cations.

Summary:

The present work relates to the study of the surface energy associated with the exchangeable cations on the surface of three samples of montmorillonite clays homoioniques. et its evolution during the adsorption of water which causes a change in the density electronic surface.

Therefore, the model based on DFT provides a simple mathematical expression in which the energy system, i.e. cation / surface is a functional of the electron density.

Using thermogravimetric analysis (TGA) for Calculates the number of water molecules per cation ,conductivity and impedance spectroscopy Complex (SIC) to determined the energy of cations hopping activation.

ملخص

هذا العمل يتمثل في دراسة طاقة السطح المرتبطة بالكاتيونات التي يحدث لها التبادل والموجودة على سطح ثلاثة عينات أحادية الايون من مادة الموموريونيت وتطورها خلال امتزاز الماء مما يؤدي إلى تغير الكثافة الالكترونية للسطح. لذلك النموذج الذي يركز على نظرية دالية الكثافة يقدم عبارة رياضية بسيطة بحيث طاقة النظام (كاتيون/ سطح) هي دالة للكثافة الالكترونية وقد استخدمنا

1/ - analyse thermogravimétrique (ATG) L من اجل حساب عدد جزيئات الماء المحيطة بالكاتيون و استخدمنا

2/ - (SIC) من اجل حساب الناقلية