Sur la décomposition par ordinateur et l'interprétation des domaines d'absorption “ moyennes fréquences ” de plusieurs zéolithes synthétiques A, obtenues par échanges de cations

A. Chapoton, G. Ravalitera, M. Choquet, B. Vandorpe, L. Gengembre

► To cite this version:

A. Chapoton, G. Ravalitera, M. Choquet, B. Vandorpe, L. Gengembre. Sur la décomposition par ordinateur et l'interprétation des domaines d'absorption “ moyennes fréquences ” de plusieurs zéolithes synthétiques A, obtenues par échanges de cations. *Revue de Physique Appliquée*, 1975, 10 (3), pp.153-164. 10.1051/rphysap:01975001003015300 . jpa-00243895

HAL Id: jpa-00243895

<https://hal.science/jpa-00243895>

Submitted on 1 Jan 1975

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
 8.740

SUR LA DÉCOMPOSITION PAR ORDINATEUR ET L'INTERPRÉTATION DES DOMAINES D'ABSORPTION « MOYENNES FRÉQUENCES » DE PLUSIEURS ZÉOLITHES SYNTHÉTIQUES A, OBTENUES PAR ÉCHANGES DE CATIONS

A. CHAPOTON, G. RAVALITERA

Laboratoire de Spectrométrie des Solides, Bât. P₃

M. CHOQUET, B. VANDORPE et L. GENGEMBRE

Laboratoire de Chimie Minérale III, Bât. C₁₁

B. P. 36, Université de Lille I, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 24 juin 1974, révisé le 17 décembre 1974, accepté le 16 janvier 1975)

Résumé. — Les spectres d'absorption diélectrique de nouvelles zéolithes de structure A, obtenues par échanges de cations, sont relevés. Ils montrent tous des domaines « moyennes fréquences » distribués.

Les auteurs développent une méthode d'analyse permettant de décomposer rapidement les domaines distribués en domaines élémentaires non distribués lorsqu'ils existent. Pour cela, ils utilisent les propriétés des dérivées des diagrammes linéaires $\varepsilon' = G(\varepsilon''/f)$ et $\varepsilon' = H(\varepsilon'' f)$. Ils indiquent les processus numériques mis au point et donnent le domaine de validité de la méthode utilisée, testée à partir d'exemples connus.

Les auteurs montrent ensuite que les domaines expérimentaux relevés avec les zéolithes A sont tous décomposables en un petit nombre de domaines élémentaires non distribués. Ils attribuent chaque domaine élémentaire à une population de cations existant dans les cavités des zéolithes. À l'aide d'un modèle théorique, ils calculent les temps de relaxation et les moments des ensembles *cation-site anionique* de la structure, assimilés à des dipôles. Ils discutent des résultats obtenus.

Abstract. — The permittivity and dielectric loss factors for exchanged forms of zeolithe type A have been measured. In radiofrequencies, wide dielectric loss peaks are always observed.

The authors develop an analysis method to obtain rapidly the Debye dispersions derived from Cole and Cole plots when these dispersions exist. They use the derivative properties of plots $\varepsilon' = G(\varepsilon''/f)$ and $\varepsilon' = H(\varepsilon'' f)$. They indicate the proposed numerical process and examine the method validity with well known examples.

The authors prove the possibility of decomposing the experimental Cole and Cole plots of zeolite into a few Debye dispersions. They assign each Debye dispersion to a cation population which exists in the cavities. By means of a suitable model, the relaxation times and the moments of dipoles *cation-site* are evaluated. These results are discussed.

Introduction. — Les spectres diélectriques des zéolithes commerciales A ou X montrent tous un domaine d'absorption fortement distribué aux moyennes fréquences. À notre connaissance, aucune interprétation satisfaisante n'en a été donnée. Certains auteurs en rendent compte à l'aide de formules empiriques [1, 2]. D'autres, dans le cas très particulier d'un domaine distribué symétrique, ont tenté d'expliquer la distribution à partir de l'agitation thermique du réseau cristallin [3].

Récemment, pour quelques zéolithes, nous avons montré la possibilité de considérer le domaine distribué comme la superposition d'un très petit nombre de

domaines élémentaires non distribués ⁽¹⁾ [4, 5] et nous avons proposé un modèle théorique [5, 6] pour expliquer chacun d'eux.

En vue de justifier les hypothèses introduites dans ce modèle, il était intéressant de prolonger ce premier travail en l'étendant à de nouvelles structures renfermant différents types de cations. Dans ce but, nous avons :

— développé un processus d'analyse des domaines distribués qui reprend partiellement des résultats anté-

⁽¹⁾ Par la suite, afin d'alléger le texte, nous écrirons *domaines élémentaires* pour *domaines élémentaires non distribués*.

rieurs [7] et nous en avons proposé une méthode d'exploitation originale et rapide par ordinateur ;

— étudié les propriétés diélectriques de nouvelles zéolithes A obtenues par échanges de cations en précisant les caractéristiques de la distribution des domaines moyennes fréquences ;

— montré la possibilité de décomposer, dans tous les cas, les domaines distribués en domaines élémentaires par la méthode mise au point à cet effet.

L'interprétation des résultats obtenus nous a permis de mieux connaître la structure des zéolithes en donnant la répartition des cations sur les sites des cavités et en précisant leurs interactions avec la surface.

1. Mise au point d'une nouvelle méthode de décomposition par ordinateur des domaines « distribués »⁽²⁾. —

1.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — Nous n'envisageons ici que les domaines « distribués » résultant de la superposition de plusieurs domaines élémentaires. La permittivité ε^* du diélectrique correspondant peut se mettre sous la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon'_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{1 + jf/F_i} \quad (1)$$

où :

ε' et ε'' sont les composantes réelle et imaginaire de la permittivité,

ε'_∞ est la permittivité réelle pour $f \gg F_n$,

f est la fréquence,

δ_i et F_i sont respectivement les amplitudes et fréquences critiques des n domaines élémentaires.

En développant l'expression (1), nous tirons :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{1 + (f/F_i)^2} \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i f/F_i}{1 + (f/F_i)^2} \quad (3)$$

1.1.1 Propriétés des diagrammes linéaires. — Nous supposons que les domaines élémentaires obéissent aux hypothèses suivantes :

— fréquences critiques bien séparées $F_i \ll F_{i+1}$ $\forall i = 1, 2, 3, \dots, n$;

— amplitudes finies et de même ordre de grandeur $\forall i$.

α) Diagramme linéaire $\varepsilon' = G(\varepsilon''/f)$. — Posons :

$$x = \varepsilon''/f. \quad (4)$$

Des relations (2), (3) et (4), nous tirons l'expression :

$$\varepsilon' - F_g x = \varepsilon'_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{F_i \delta_i}{F_i^2 + f^2} (F_i - F_g) \quad (5)$$

où g est choisi parmi 1, 2, 3, ..., n .

(2) Les guillemets indiquent qu'il s'agit de domaines distribués décomposables en domaines élémentaires et non de domaines distribués de façon quelconque qui ne peuvent se décomposer.

On montre alors que la courbe $\varepsilon' = G(x)$, croissante et continue, présente des zones assimilables à des segments de droite dont les coefficients angulaires sont égaux aux fréquences critiques F_i des domaines élémentaires et dont les intersections permettent de déterminer les amplitudes δ_i (Fig. 1). Lorsque $x \rightarrow 0$, nous avons $\varepsilon' \simeq \varepsilon'_\infty$.

FIG. 1. — Diagramme linéaire $\varepsilon' = G(x)$ dans le cas de 5 domaines élémentaires.

β) Diagramme linéaire $\varepsilon' = H(\varepsilon'' f)$. — Posons :

$$y = \varepsilon'' f. \quad (6)$$

De la même façon que précédemment, nous obtenons :

$$\varepsilon' + \frac{y}{F_g} = \varepsilon'_\infty + \sum_{i=1}^{g-1} \delta_i \frac{F_i}{F_g} + \sum_{i=g}^n \delta_i \quad (7)$$

g choisi parmi 1, 2, 3, ..., n .

La courbe $\varepsilon' = H(\varepsilon'' f)$, décroissante et continue, présente également des zones assimilables à des segments de droite dont les valeurs absolues des inverses des coefficients angulaires sont égales aux fréquences critiques F_i des domaines élémentaires et dont les intersections permettent de déterminer les amplitudes δ_i (Fig. 2). Pour $x \rightarrow 0$, nous avons $\varepsilon' \simeq \varepsilon'_\infty$.

FIG. 2. — Diagramme linéaire $\varepsilon' = H(y)$ dans le cas de 5 domaines élémentaires.

γ) Conclusion. — A partir de l'étude des diagrammes linéaires $\varepsilon' = G(\varepsilon''/f)$ et $\varepsilon' = H(\varepsilon'' f)$ d'un domaine « distribué », il est possible de déterminer :

— le nombre de domaines élémentaires,

- les valeurs de la fréquence critique et de l'amplitude de chacun d'eux,
- les valeurs de ε'_s et ε'_∞ .

1.1.2 *Propriétés des diagrammes dérivés* ⁽³⁾. — Dans la plupart des cas expérimentaux, il est difficile de déterminer les segments de droite sur les diagrammes linéaires pour deux raisons principales :

- les rapports de fréquences critiques des domaines adjacents ne sont pas suffisamment élevés et les hypothèses introduites dans le paragraphe (1.1.1) ne sont pas satisfaites,
- le domaine distribué s'étend sur plusieurs décades en fréquence ce qui, dans les représentations linéaires, resserre, de façon exagérée, les basses fréquences ou les hautes fréquences suivant la représentation envisagée.

Dans ces conditions, la méthode décrite ci-dessus ne convient pas, même en dilatant les échelles par fractionnement de la bande de fréquence du domaine considéré en deux ou trois parties.

Pour remédier à ces inconvénients, nous avons utilisé les propriétés des dérivées des diagrammes linéaires. Sur toute l'étendue du domaine distribué, on montre [8] que les représentations graphiques de ces courbes varient de façon continue et présentent des zones à pente plus faible (correspondant aux domaines élémentaires) reliées entre elles par des zones à forte pente (Fig. 3 et 4). Les changements de variables du système de coordonnées n'affectant pas l'allure des courbes dérivées, nous avons choisi la représentation en coordonnées logarithmiques qui permet l'examen d'un nombre important de décades de fréquence.

L'analyse des diagrammes dérivés se fait sans ambiguïté : graphiquement, il est en effet plus facile de distinguer les *marches* d'une courbe en escalier que d'approximer les diagrammes linéaires au moyen de segments de droite dont on ignore le nombre. A notre connaissance, c'est la première fois que cette méthode est utilisée pour exploiter les diagrammes dérivés.

FIG. 3. — Diagramme dérivé $\text{Log} \frac{d\varepsilon'}{d(\varepsilon''/f)}$ en fonction de x dans le cas de 5 domaines élémentaires.

⁽³⁾ Pour alléger le texte, nous appellerons *diagrammes dérivés* les courbes représentatives des dérivées des diagrammes linéaires.

FIG. 4. — Diagramme dérivé $\text{Log} \left| \frac{d\varepsilon'}{d(\varepsilon'' \cdot f)} \right|$ en fonction de y dans le cas de 5 domaines élémentaires.

1.1.3 *Simulation de diagrammes dérivés et limites de discrimination des domaines élémentaires*. — Nous avons effectué à l'ordinateur plusieurs simulations de diagrammes dérivés [8] afin de :

- connaître l'allure des courbes dérivées,
- déterminer les limites pratiques de discrimination des domaines élémentaires par la méthode proposée.

Pour cela, nous avons envisagé quatre cas de distribution :

1) Une distribution continue de type *Davidson et Cole* pour laquelle l'expression de la permittivité complexe se met sous la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_\infty + \frac{\delta}{(1 + j\omega\tau)^\alpha} \quad (8)$$

avec α paramètre de distribution.

2) Une distribution continue de type *Cole et Cole*. La permittivité complexe correspondante s'écrit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_\infty + \frac{\delta}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (9)$$

3) Une distribution *quasi continue*, distribution liée à un grand nombre ($n > 30$) de domaines élémentaires de fréquences critiques voisines.

4) Une distribution *discrète*, liée à quelques domaines élémentaires ($n = 3$), comme c'est le cas expérimentalement avec les zéolithes étudiées [9].

Pour les distributions *quasi continue* et *discrète*, la permittivité complexe est donnée par la relation (1) avec respectivement $n = 31$ et $n = 3$.

Les diagrammes dérivés montrent :

- un palier avec une distribution de *Davidson et Cole* (cas 1) quelle que soit la valeur du paramètre de distribution α (Fig. 5) ;

- un palier avec une distribution de *Cole et Cole* (cas 2) pour $\alpha < 0,4$, puis une courbe sans palier pour $\alpha > 0,4$ (Fig. 6) ;

- une courbe sans palier (en dehors des extrémités) avec une distribution *quasi continue* (cas 3) résultant d'un grand nombre de domaines élémentaires (Fig. 7).

FIG. 5. — Diagrammes dérivés dans le cas d'une distribution de Davidson et Cole.

FIG. 6. — Diagrammes dérivés dans le cas d'une distribution de Cole et Cole.

FIG. 7. — Diagrammes dérivés dans le cas d'une distribution discrète liée à un grand nombre de domaines élémentaires de fréquences critiques très voisines.

FIG. 8. — Diagramme dérivé $\text{Log } \frac{d\epsilon'}{d(\epsilon''/f)}$ en fonction de $\text{Log } f$ dans le cas de 3 domaines élémentaires.

Rapport des fréquences critiques des domaines adjacents $R_F = 10$. Rapport des amplitudes $R = 1$.

Pour ces trois cas, l'observation d'un seul palier sur les diagrammes dérivés ou l'absence totale de palier indique l'existence soit d'un seul domaine élémentaire non distribué composant (cas 1 et 2) soit d'aucun domaine élémentaire (cas 2 et 3). Ces résultats confirment graphiquement qu'il est impossible de considérer ces trois types de distributions comme résultant de la superposition d'un petit nombre (n inférieur à 5 ou 6) de domaines élémentaires.

Par contre, avec la distribution *discrète* (cas 4) nous observons les 3 paliers (ou zones à plus faible pente) attendus (Fig. 8 par exemple). Une étude systématique [8] a été effectuée pour préciser les limites de discrimination des domaines élémentaires d'un domaine « distribué », composé de 3 domaines élémentaires, comme c'est souvent le cas expérimentalement avec les zéolithes A [9]. Basée sur l'analyse graphique des diagrammes dérivés en fonction de deux paramètres (rapport des fréquences critiques et rapport des amplitudes des domaines élémentaires adjacents), cette étude est résumée sur la figure 9. La zone hachurée correspond aux valeurs des rapports de fréquences et d'amplitudes pour lesquelles la séparation des domaines élémentaires devient impossible.

1.1.4 *Principe de la méthode de décomposition retenue.* — L'ensemble de ces résultats montre :

— l'intérêt de l'analyse graphique des diagrammes dérivés par rapport à celle des diagrammes linéaires pour déterminer le nombre de domaines élémentaires et un ordre de grandeur des fréquences critiques ;

FIG. 9. — Domaine de validité de la méthode de décomposition.

— la nécessité des diagrammes linéaires pour calculer les paramètres de chacun des domaines élémentaires, les diagrammes dérivés ne donnant aucune information sur les amplitudes des domaines.

Ainsi, dans la méthode de décomposition proposée au paragraphe suivant, nous utilisons les propriétés spécifiques de chacun des diagrammes.

1.2 PROCESSUS NUMÉRIQUE DE LA MÉTHODE DE DÉCOMPOSITION. — Trois étapes sont nécessaires pour obtenir la décomposition d'un domaine « distribué » :

— la recherche des expressions analytiques des composantes réelle et imaginaire de la permittivité et le tracé des diagrammes dérivés ;
— la détermination du nombre et d'une première

valeur des paramètres des domaines élémentaires à partir des diagrammes linéaires et dérivés ;

— l'affinement des paramètres des domaines élémentaires par la méthode des moindres carrés.

1.2.1 Expressions analytiques des composantes de la permittivité. Tracé des diagrammes dérivés. — Les spectres expérimentaux (en particulier ceux relatifs à notre étude des zéolithes) sont tracés généralement à l'aide de 4 ou 5 points de mesure par décade, ce qui est insuffisant pour les calculs envisagés à l'ordinateur, spécialement pour ceux permettant d'obtenir les diagrammes dérivés. Pour augmenter ce nombre de points, nous avons déterminé les expressions analytiques des composantes ε' et ε'' de la permittivité en fonction de la fréquence à l'aide de plusieurs polynômes. De cette façon, le calcul des coefficients des polynômes est plus précis que lors d'une représentation par un seul polynôme de degré élevé. Signalons que :

— pour décrire une courbe, il y a autant de polynômes que de points expérimentaux moins « k », « k » représentant le degré de chaque polynôme, généralement égal à 3 ;

— pour assurer la continuité de la courbure au point de jonction de deux polynômes consécutifs, le polynôme P_{i+1} admet la même tangente que le polynôme P_i en ce point.

Les diagrammes dérivés sont obtenus par dérivation des expressions analytiques des diagrammes linéaires. Pour cela, nous utilisons la relation :

$$\frac{d}{du} \varepsilon'(u_i) = \frac{\varepsilon'_{i+1} - \varepsilon'_i}{u_{i+1} - u_i} \quad (10)$$

avec $u_i = \varepsilon''_i/f_i$ ou $\varepsilon''_i f_i$ suivant le diagramme considéré.

Cette définition est valable si « $x_{i+1} - x_i$ » est suffisamment petit ou encore si nous avons un nombre de points assez grand dans un intervalle donné, d'où l'intérêt des expressions analytiques des diagrammes linéaires. Les diagrammes dérivés sont sortis par l'imprimante de l'ordinateur.

1.2.2 Détermination du nombre de domaines élémentaires et de leurs paramètres. — Le nombre de domaines élémentaires est donné par le nombre de paliers ou de zones à faible pente observés sur les diagrammes dérivés. Les points, relatifs aux extrémités de ces zones, sont relevés puis introduits dans l'ordinateur qui détermine les droites de régression correspondantes sur les diagrammes linéaires à l'aide d'un programme approprié. A partir des pentes de ces droites et de leurs intersections, l'ordinateur donne la fréquence critique F_i et l'amplitude δ_i de chacun des domaines élémentaires ainsi que les permittivités aux basses fréquences ε'_s et aux hautes fréquences ε'_∞ .

1.2.3 Affinement des paramètres des domaines élémentaires. — La synthèse du domaine distribué est effectuée par ordinateur au moyen des informations précédentes (F_i , δ_i , et ε'_∞). Les points théoriques sont

comparés aux mesures expérimentales et les paramètres de chaque domaine élémentaire sont affinés par la méthode des moindres carrés.

1.3 CONTRÔLE DE LA VALIDITÉ DE LA MÉTHODE DE DÉCOMPOSITION. — Pour contrôler la validité de la méthode proposée, nous l'avons testée à l'aide de domaines « distribués » connus, obtenus par synthèse de domaines élémentaires. Nous avons retenu 20 points pour un domaine « distribué » s'étendant sur 4 décades de fréquence, comme c'est le cas avec les spectres expérimentaux. Deux séries d'expériences ont été réalisées suivant la précision donnée aux 20 points introduits dans l'ordinateur :

— *Test 1* : précision très grande (10^{-6}) en vue d'évaluer la précision intrinsèque du procédé de décomposition ;

— *Test 2* : précision voisine de celle des mesures expérimentales (de l'ordre de 2 %) en vue de chiffrer les incertitudes apportées par la méthode sur la détermination des paramètres des domaines élémentaires dans un cas concret.

Dans le tableau I, nous donnons les résultats obtenus pour les deux tests avec un domaine « distribué » composé de 3 domaines élémentaires dont les amplitudes sont égales et dont le rapport des fréquences adjacentes vaut 5.

TABLEAU I

Comparaison entre les valeurs théoriques des paramètres des domaines et celles obtenues à l'aide de la méthode suivant la précision des points expérimentaux.

Valeurs théoriques des paramètres	Résultats de l'affinement sur les	
	Données à 10^{-6}	Données à 2×10^{-2}
$F_1 = 20$ kHz	19,991 6	19,98
$\delta_1 = 4$	3,999 2	4,001
$F_2 = 100$ kHz	99,990 8	98,89
$\delta_2 = 4$	3,999 9	3,95
$F_3 = 500$ kHz	499,956 4	490,80
$\delta_3 = 4$	4,001 1	4,03
$\varepsilon'_\infty = 5$	4,999 8	5,01

Cet exemple, pris parmi bien d'autres [8], montre l'intérêt de la méthode en raison de la précision qu'elle permet d'atteindre.

Remarque sur l'unicité des décompositions obtenues. — Il peut paraître, *a priori*, paradoxal de n'avoir pas encore discuté de l'unicité ou de la multiplicité des décompositions obtenues. En fait, le problème ne se pose pas. En effet, pour un domaine « distribué » donné, s'il existait deux décompositions possibles, les fractions rationnelles des relations (2) et (3) s'écriraient différemment dans leur développement en une somme de fractions rationnelles irréductibles [8].

Par conséquent, si un domaine distribué est décomposable en domaines élémentaires, il n'y a qu'une solution et une seule aux erreurs d'expérience près.

2. Etude des propriétés diélectriques de nouvelles zéolithes A, obtenues par échanges de cations. —

2.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — L'étude envisagée a nécessité la préparation de toute une série d'échantillons renfermant différents types de cations : Li, K, Ag, Ca, Mg, Sr et Ba.

2.1.1 *Préparation des zéolithes.* — Les zéolithes sont obtenues par échanges de cations Na de la zéolithe commerciale 4 A sous forme de granules (cristaux liés par un ciment inerte). La solution de chlorure ou de nitrate du cation à échanger est mise en contact avec la zéolithe dans un réacteur approprié. Une étude systématique préliminaire [9] a permis de préciser la concentration de la solution, le temps de contact et les renouvellements nécessaires pour avoir un échange maximum. Le taux d'échange est déterminé en dosant par absorption atomique, sur une prise d'essai, les composants de la zéolithe dissoute dans l'acide chlorhydrique. Un contrôle est effectué sur les eaux mères.

Une fois la limite d'échange atteinte, la zéolithe est lavée de façon à éliminer l'excédent de cations. Pour éviter une décationisation, cette opération est suivie par mesure de résistivité des eaux de lavage.

Le tableau II donne le taux d'échange maximum obtenu dans chacun des cas.

TABLEAU II
Taux d'échange maximum
obtenus avec les différents cations

Cations	Na	Li	Ag	K	Mg	Ca	Ba
% taux d'échange	Zéolithe de base	87,5	100	75	47	75	61

2.1.2 *Préparation des échantillons pour l'étude diélectrique.* — Pour l'étude diélectrique, les échantillons sous forme de granules doivent obéir à deux conditions :

- posséder une hydratation déterminée,
- être isolés du milieu extérieur par un enrobant approprié.

α) *Hydratation des granules.* — Rappelons que les propriétés électriques des zéolithes sont directement liées à leur hydratation. Aussi, pour effectuer une étude comparative entre plusieurs échantillons, il est indispensable que le nombre de molécules d'eau adsorbées par unité de surface ou par cavité soit le même pour tous. Nous avons choisi 15 molécules/cavité, valeur qui permet, à 25 °C avec tous les échantillons retenus, l'observation du domaine distribué étudié dans la

gamme de fréquence des dispositifs de mesure utilisés (1 Hz-4 GHz).

Dès lors, les granules de zéolithe, obtenus après lavage à la suite de l'échange de cations, sont desséchés à 400 °C pendant 8 h sous un courant d'azote sec. Ils sont ensuite réhydratés de façon uniforme dans un récipient en rotation, plongé dans une atmosphère saturée d'eau. Cette réhydratation, suivie par gravimétrie, est interrompue lorsque 15 molécules/cavité ont été adsorbées.

β) *Enrobage des granules.* — Une fois hydratés, les granules de zéolithe sont noyés dans un enrobant, l'huile de paraffine, qui joue un double rôle [10] :

- isolement du milieu extérieur pour éviter les risques d'adsorption parasite,
- diminution de la conductivité *basses fréquences* qui masquerait une partie des phénomènes *moyennes fréquences*.

2.2 ETUDE DIÉLECTRIQUE. — Pour ce travail, limité à l'étude du domaine *moyennes fréquences* ou domaine II, nous avons relevé la permittivité complexe dans la bande de fréquence 1 Hz-4 GHz.

2.2.1 *Méthode de mesure.* — Cette gamme de fréquence est couverte à l'aide d'un seul échantillon placé dans une cellule de mesure coaxiale à extrémité ouverte [6]. Il est possible de porter l'ensemble *cellule-échantillon* à des températures comprises entre - 75 et + 75 °C. Différents dispositifs [11] sont utilisés pour mesurer, en fonction de la fréquence, l'admittance d'entrée de la cellule. Les uns ont été réalisés au laboratoire (comparateurs d'admittances, résonateurs), les autres sont des appareils commerciaux qui ont été adaptés (pont de Schering, lignes de mesure de T. O. S.) La détermination des composantes de la permittivité complexe, à partir des mesures expérimentales, est effectuée au moyen d'une calculatrice [8].

FIG. 10. — Spectres relevés à 25 °C, $\text{Log } \epsilon'' = \phi(\text{Log } f)$ pour les échantillons renfermant des cations monovalents.

2.2.2 *Spectres de différents échantillons.* — Les spectres $\text{Log } \varepsilon'' = \varphi(\text{Log } f)$, relevés à 25 °C, sont donnés sur la figure 10 pour les 4 échantillons renfermant des cations monovalents et sur la figure 11 pour les 4 échantillons renfermant des cations divalents.

FIG. 11. — Spectres relevés à 25 °C, $\text{Log } \varepsilon'' = \varphi(\text{Log } f)$ pour les échantillons renfermant des cations divalents.

Ces spectres montrent la succession des domaines I bis, II et III, caractéristiques des corps poreux [6]. Remarquons que le domaine II, attribué à des déplacements de cations dans les cavités [1] présente, dans tous les cas, une distribution importante. Il est loin

d'admettre un axe de symétrie comme le montre par exemple le diagramme de Cole et Cole de l'échantillon Ag-A (Fig. 12). Ce résultat est en contradiction avec les hypothèses avancées par d'autres auteurs [3, 12].

FIG. 12. — Diagramme de Cole et Cole de l'échantillon de zéolithe Ag-A ($T = -20$ °C).

Remarques. — Avec l'échantillon Ba-A, le domaine II n'existe plus. Il y a eu, en effet, destruction de la structure au cours de l'échange de cations, comme l'ont confirmé les clichés de diffraction de rayons X. L'interprétation de ce spectre a été donnée dans une publication précédente [13].

Avec l'échantillon Sr-A, les domaines I bis et II sont superposés, d'où une amplitude voisine de 7. Une étude de la permittivité en fonction de la température de mesure n'a pas permis de séparer ces deux domaines et dans ces conditions, l'exploitation du spectre n'a pas été possible.

3. Décomposition et interprétation des domaines distribués « moyennes fréquences ». — 3.1 DÉCOMPOSITION DES DOMAINES DISTRIBUÉS. — L'étude de la distribution des domaines II est effectuée à l'aide de la méthode décrite dans la première partie de cet article. Pour chaque échantillon, les diagrammes dérivés présentent plusieurs portions de courbe à pente plus faible, caractéristiques de l'existence de domaines élémentaires.

Ces résultats montrent, pour la première fois, qu'il est toujours possible de décomposer en domaines élémentaires les domaines II des zéolithes A quelle que soit la nature des cations présents dans la structure.

TABLEAU III

Paramètres des domaines élémentaires obtenus à partir des diagrammes dérivés et par affinement à l'ordinateur.

Domaines	II _b		II _c		III	
	<i>F</i>	δ	<i>F</i>	δ	<i>F</i>	δ
Diagramme $\left \text{Log } \left \frac{d\varepsilon'}{(d\varepsilon''f)} \right \right $	3,17 MHz	2,30	10 MHz	1,95	350 MHz	2,4
Diagramme $\text{Log } \frac{d\varepsilon'}{d(\varepsilon''/f)}$	2,21 MHz	2,54	13 MHz	1,70	420 MHz	2,1
Affinement par ordinateur	1,91 MHz	2,86	15,8 MHz	1,81	363 MHz	2,1

3.1.1 *Les différentes étapes de l'analyse.* — Pour éviter d'alourdir le texte, nous donnons seulement les différentes étapes de l'analyse conduisant à la décomposition du domaine II de l'échantillon Ag-A ⁽⁴⁾. Elles sont résumées dans le tableau III et les diagrammes dérivés sont présentés sur les figures 13 et 14.

L'accord entre mesures expérimentales et points calculés est bon ; en effet, la moyenne sur la valeur absolue des écarts relatifs est voisine de 1,6 % en ε' et de 5 % en ε'' .

3.1.2 *Résultats des décompositions.* — Pour chaque échantillon, les résultats des décompositions sont donnés dans le tableau IV. Suivant le cas, trois ou quatre domaines élémentaires ont été obtenus. Ils sont

désignés IIa, IIb, IIc, IId et sont caractérisés par leur fréquence critique F et leur amplitude δ . A titre d'exemple, la décomposition du domaine II de la zéolithe Ag-A est représentée sur son diagramme de Cole et Cole (Fig. 12).

3.2 INTERPRÉTATION. — 3.2.1 *Structure des zéolithes A et polarisation électrique moyennes fréquences.* — L'existence des domaines élémentaires, liés aux cations des cavités, peut s'expliquer à partir de la structure des zéolithes et d'un modèle théorique décrit par ailleurs [6].

a) *Structure des zéolithes A.* — La structure des zéolithes A est cubique. Elle est bâtie à partir de blocs élémentaires constitués d'atomes de Si, Al et O qui forment des cavités communicant entre elles par des canaux [14]. Pour respecter la neutralité électrique de l'ensemble, chaque cavité renferme l'équivalent de 12 cations monovalents. Ceux-ci occupent des posi-

FIG. 13. — Diagramme dérivé $\text{Log} \frac{d\varepsilon'}{d(\varepsilon''/f)}$ en fonction de $\text{Log}(\varepsilon''/f)$ pour la zéolithe Ag-A ($T = -20^\circ\text{C}$).

FIG. 14. — Diagramme dérivé $\text{Log} \left| \frac{d\varepsilon'}{d(\varepsilon''/f)} \right|$ en fonction de $\text{Log}(\varepsilon''/f)$ pour la zéolithe Ag-A ($T = -20^\circ\text{C}$).

TABEAU IV

Résultats des décompositions des domaines « distribués » des différents échantillons.
Attribution des domaines élémentaires ⁽⁵⁾.

Echan- tillon	Tempé- rature	Domaine II _a			Domaine II _b			Domaine II _c			Domaine II _d		
		<i>F</i>	δ	Origine	<i>F</i>	δ	Origine	<i>F</i>	δ	Origine	<i>F</i>	δ	Origine
Li-A	25 °C	9,7 kHz	0,13	Cavités superfi- cielles	0,19 MHz	0,24	1,5 Na ₁	1,15 MHz	2,3	6,5 Li ₁	7 MHz	0,9	4 Li ₂
Na-A	25 °C	4,5 MHz	0,4	—	16 MHz	3,4	8 Na ₁	0,1 GHz	1,6	4 Na ₂			
Ag-A	—20 °C	≈ 700 kHz	< 0,1	—	1,9 MHz	2,9	8 Ag ₁	16 MHz	1,8	4 Ag ₁			
K-A	25 °C	22 kHz	0,3	—	0,15 MHz	1,2	5 K ₁	0,93 MHz	2,2	4 K ₂	6,2 MHz	1,1	3 Na ₁
Ca-A	25 °C	0,32 kHz	0,7	—	2,2 kHz	3	4,5 Ca ₁	9,8 kHz	2,3	3 Na ₁	76 kHz	0,7	H
Mg-A	25 °C	1,3 kHz	0,5	—	11 kHz	1,9	1,6 Mg ₁	50 kHz	1,9	6,4 Na ₁	440 kHz	0,6	1,2 Mg ₂

tions bien déterminées appelées *sites*. Par cavité, nous trouvons :

- 8 sites « S_{1A} » localisés au voisinage des blocs élémentaires limitant la cavité.
- 6 sites « S_{2A} » localisés au voisinage des canaux.

Au sein d'un échantillon, en supposant la répartition des cations bien définie dans les sites, on distingue plusieurs populations de cations. Chacune d'elles est constituée de cations de même nature, occupant un type de sites déterminé.

β) Rappels des bases du modèle théorique [6]. — Dans un site donné, le cation et la surface anionique correspondante sont assimilés à un dipôle qui peut prendre différentes orientations : 3 pour un site S_{1A} et 4 pour un site S_{2A}. La polarisation du matériau s'explique par l'orientation des dipôles avec le champ électrique appliqué.

Chaque population de cations est alors à l'origine d'un mécanisme de relaxation, responsable d'un domaine élémentaire.

3.2.2 Interprétation des décompositions obtenues. — L'interprétation des décompositions présente un double aspect :

- l'attribution des domaines élémentaires à des populations de cations selon des critères déterminés,
- le calcul des temps de relaxation et des moments électriques des dipôles associés aux cations responsables de la polarisation à l'aide du modèle théorique.

α) Attribution des domaines élémentaires. — Pour l'attribution des domaines élémentaires, il faut tenir compte [9] :

- de la répartition des cations dans les sites à la suite des échanges. En raison de la plus grande stabilité des cations dans les sites S_{1A} par rapport à ceux situés

dans les sites S_{2A} comme le montrent les études effectuées aux rayons X [15], nous supposons que les cations des sites S_{2A} sont échangés les premiers et qu'il ne peut exister de sites S_{1A} libres en présence de sites S_{2A} occupés ;

- de la valeur des paramètres (fréquence critique et amplitude) du domaine élémentaire. En particulier, l'amplitude est proportionnelle, en première approximation, au nombre de cations et à leur valence.

A l'aide de ces critères, nous avons pu attribuer [9] les domaines élémentaires de chacun des échantillons (tableau IV).

Signalons que le domaine II_a, d'amplitude faible, commun à tous les échantillons, est dû aux cavités périphériques des cristaux des granules [6, 9] dans lesquelles peut pénétrer l'enrobant, l'huile de paraffine.

β) Calcul des temps de relaxation et des moments électriques. — Le modèle proposé [6] ne permettant pas de préciser la translation de fréquence introduite par le milieu enrobant les cristaux de zéolithe, nous déterminons les temps de relaxation des dipôles à un facteur près dont la valeur reste voisine de 1.

Pour calculer les moments électriques, nous utilisons la relation établie à partir du modèle [6] et valable au niveau des cristaux des échantillons :

$$\mu = \frac{2 \epsilon'_{cs} + \epsilon'_{c\infty}}{\epsilon'_{cs}} \frac{kT\epsilon_0}{N} \delta_c$$

où

ϵ'_{cs} et $\epsilon'_{c\infty}$ sont respectivement les permittivités réelles déterminées au niveau des cristaux en amont et en aval de l'ensemble du domaine distribué II,

- ϵ_0 , la permittivité du vide,
- k , la constante de Boltzmann,
- T , la température absolue,
- N , le nombre de dipôles ou cations de la population par unité de volume,
- δ_c , le double de l'amplitude (déterminée au niveau des cristaux) du domaine élémentaire envisagé.

(5) Dans ce tableau, les symboles des cations sont affectés d'un indice 1 ou 2 rappelant le type de sites occupés : S_{1A} ou S_{2A},

TABLEAU V

Temps de relaxation et moments dipolaires associés aux cations des différentes populations existant dans les échantillons.

Echantillons		Rayon du cation Å	Sites	Répartition des cations	Temps de relaxation		Moment dipolaire 10 ⁻²⁹ C.m
—		—	—	—	—		—
M o n o v a l e n t s	Li-A	0,68	S _{1A}	{ 1,5 Na ₁ 6,5 Li ₁ 4 Li ₂	840	ns	1,5
					140	ns	2,2
			S _{2A}		23	ns	1,5
	Na-A	0,95	S _{1A}	8 Na ₁	10	ns	2,4
			S _{2A}	4 Na ₂	1,6	ns	2,2
	Ag-A	1,26	S _{1A}	8 Ag ₁	5	ns	2,2
			S _{2A}	4 Ag ₂	0,6	ns	2,1
	K-A	1,33	S _{1A}	{ 3 Na ₁ 5 K ₁ 4 K ₂	26	ns	2,1
					1 100	ns	2,0
S _{2A}			160		ns	2,7	
D i v a l e n t s	Mg-A	0,66	S _{1A}	{ 6,4 Na ₁ 1,6 Mg ₁ 1,2 Mg ₂	3,2	μs	1,9
					14	μs	4,0
			S _{2A}		0,36	μs	2,4
	Ca-A	0,99	S _{1A}	{ 3 Na ₁ 4,5 Ca ₁	16	μs	3,0
			S _{2A}		72	μs	3,2

Les valeurs de ϵ'_{cs} , $\epsilon'_{c\infty}$ et δ_c sont obtenues aux moyens de la relation de Looyenga [16] à partir des grandeurs ϵ'_s , ϵ'_∞ et δ mesurées expérimentalement.

Les temps de relaxation et les moments dipolaires calculés sont récapitulés dans le tableau V.

γ) Discussion. — Pour tous les échantillons étudiés, le fait d'avoir pu attribuer chaque domaine élémentaire à une population de cations existant dans les cavités (tableau IV) montre l'intérêt des décompositions des domaines II et justifie l'hypothèse avancée sur le mécanisme d'échange des cations au sein de la structure des zéolithes.

A partir de l'analyse des résultats du tableau V, il est possible de préciser quelques propriétés des cations des cavités, en particulier leurs interactions avec la surface.

Pour un type de site donné, les temps de relaxation liés aux cations divalents sont plus grands que ceux liés aux cations monovalents : quelques dizaines de microsecondes devant quelques dizaines ou centaines de nanosecondes. Les cations monovalents ont, par conséquent, une mobilité plus grande que les divalents, comme on pouvait s'y attendre. De plus, les temps de relaxation des cations de même nature situés dans les sites S_{2A} sont plus courts que ceux situés dans les

sites S_{1A} : respectivement 1,6 et 10 ns pour les Na de Na-A et 0,36 et 14 μs pour les Mg de Mg-A. Ces résultats sont en accord avec les conclusions obtenues par diffraction de rayons X [17] à savoir qu'un cation est plus mobile dans un site S_{2A} que dans un site S_{1A}.

Avec les cations monovalents sauf K, les temps de relaxation diminuent avec l'augmentation du rayon cationique, c'est-à-dire avec la diminution des interactions *surface-cation* : 840 à 5 ns pour les sites S_{1A} et 23 à 0,6 ns pour les sites S_{2A}. Pour les divalents et le monovalent K à grand rayon cationique (1,33 Å), l'influence des molécules d'eau modifie [6] les interactions des cations avec la surface et il devient difficile de donner un sens de variation pour les temps de relaxation.

Avec les cations monovalents Na, Ag et K, les moments dipolaires sont du même ordre de grandeur, $2,4 \times 10^{-29}$ C m environ, quel que soit le type de site occupé. Par contre, avec les cations Li et Mg très électronégatifs, les moments dipolaires varient respectivement de 2,2 à $1,5 \times 10^{-29}$ C m et de 4 à $2,4 \times 10^{-29}$ C m lorsque l'on passe des sites S_{1A} aux sites S_{2A}.

4. Conclusion. — La méthode proposée pour décomposer un domaine distribué d'absorption diélectrique en domaines élémentaires est basée sur l'analyse graphique des diagrammes dérivés, plus facile que celle des

diagrammes linéaires utilisés jusqu'à maintenant, ce qui en fait l'originalité. De plus, elle est intéressante en raison de sa rapidité (10 à 15 min de calcul à l'ordinateur) et de la précision qu'elle permet d'atteindre (voisine de celle des mesures expérimentales) sur la valeur des paramètres des domaines élémentaires et de la permittivité réelle aux hautes fréquences. Toutefois, pour être décelés, les domaines élémentaires doivent avoir généralement, des rapports de fréquences critiques supérieurs à 2.

Pour la première fois, à l'aide de cette méthode, il a été possible de montrer que tous les domaines distribués *moyennes fréquences* des spectres de différentes zéolithes A sont décomposables en un nombre fini et petit (≤ 5) de domaines élémentaires. L'attribution de ceux-ci à des populations de cations existant dans les cavités d'adsorption a permis de donner la répartition des cations sur les sites et de préciser leur mécanisme d'échange : les cations des sites S_{2A} sont échangés les premiers et il ne peut exister de sites S_{1A} libres en présence de sites S_{2A} occupés.

En utilisant un modèle théorique qui rend compte

de la polarisation *moyennes fréquences* des zéolithes, les temps de relaxation et les moments électriques associés aux cations ont été calculés. Ils ont permis de montrer la plus grande mobilité des cations monovalents par rapport aux divalents et de mettre en évidence l'influence de la nature du site, du rayon cationique, de la valeur de l'électronégativité et de la phase adsorbée sur les interactions *cation-surface*.

L'ensemble de ces résultats, cohérents entre eux et en accord avec les conclusions obtenues par d'autres méthodes d'investigation, rayons X notamment, montrent l'intérêt des décompositions proposées et de leur interprétation dans l'étude des structures des zéolithes.

Remerciements. — La partie de ce travail concernant l'exploitation numérique de la méthode de décomposition proposée a été effectuée au « Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information de l'Université de Lille I ». Nous remercions M^{me} Rémy, Ingénieur, de sa collaboration dans la mise au point des programmes.

Bibliographie

- [1] CHAPOTON, A., Thèse de Doctorat 3^e cycle, Lille (1966).
- [2] MORRIS, B., *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 73.
- [3] JANSEN, F. J., SCHOONEHYDT, R. A., *Trans. Faraday Soc.* **69** (1973) 1388.
- [4] CHAPOTON, A., VANDORPE, B., CHOQUET, M., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **272** (1972) 1261.
- [5] CHAPOTON, A., RAVALITERA, G., VANDORPE, B., CHOQUET, M., LEBRUN, A., *J. Chim. Phys.* **7-8** (1972) 1191.
- [6] CHAPOTON, A., Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1973).
- [7] COLE, R. H., *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 493.
- [8] RAVALITERA, G., Thèse de Doctorat de 3^e cycle, Lille (1975).
- [9] CHOQUET, M., Thèse de Doctorat de 3^e cycle, Lille (1973).
- [10] RAVALITERA, G., D. E. A., Lille (1969).
- [11] LEBRUN, A., VINDEVOGHEL, J., SILVESTRE, J. C., Colloque de Lannion (1967).
- [12] JANSEN, F. J., Thèse de Doctorat, Louvain (1972).
- [13] CHAPOTON, A., LEBRUN, A., RAVALITERA, G., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **271** (1970) 525.
- [14] BRECK, D. W., *J. Chem. Educ.* **41** (1964) 678.
- [15] REED, T. B., BRECK, D. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **78** (1956) 5972.
- [16] LOOYENGA, H., *Physica* **31** (1965) 401.
- [17] SEFF, K., SHOEMAKER, D. P., *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 162.