



THESE

N° d'Ordre 265/98

présentée à

**l'Unité de Formation et de Recherche
Sciences des Structures de la Matière et de Technologie
(UFR - SSMT)**

de

L'UNIVERSITE DE COCODY

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
Spécialité : Chimie Physique**

par

Ange Privat AHOUSSOU

***SYNTHESE "SOL-GEL" ET APPROCHE
THERMODYNAMIQUE DE LA CONDUCTION
DES ELECTROLYTES VITREUX BINAIRES***

Soutenue publiquement le 06 Février 1998 devant la commission d'examen

Président : M. Y. BOKRA
Examineurs : Mme D. HOUPHOUET-BOIGNY
MM. S. ACHY
Y. T. N'GUESSAN
A. KONE

Professeur à l'Université de Cocody
Professeur à l'Université de Cocody
Professeur à l'Université de Cocody
Professeur à l'Université de Cocody
Maître de Conférences à
l'Université de Cocody

A tous ceux qui me sont chers
et à qui cette thèse a pris et
doit beaucoup.

Aux personnes nombreuses,
notamment à mon Maître,
Monsieur **A. KONE**, qui
reconnaîtront bien des heures
partagées.

A mon père feu C. AHOUSSOU.

A ma mère W. O. ENOMYO.

A mon père adoptif S. A. GNAMIAN.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique de l'UFR Sciences des Structures de la Matière et de Technologie de l'Université de Cocody, dirigé par Monsieur le Professeur Y. BOKRA.

Qu'il me soit tout d'abord permis d'adresser mes vifs remerciements au Professeur Y. BOKRA pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de présider le Jury de cette thèse. Il a suivi avec attention ce travail. Je ne saurais lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité et pour ses encouragements ainsi que pour les nombreuses séances de travail que nous avons eues durant ces années de thèse.

Madame le Professeur D. HOUPHOUET-BOIGNY, Directeur de l'Enseignement Supérieur, a bien voulu mobiliser son temps et sa compétence pour juger ce travail malgré ses lourdes responsabilités. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

A Monsieur S. ACHY, Professeur à l'Université de Cocody et Directeur du Laboratoire de Physique de l'Atmosphère et de l'Environnement, j'exprime mes sincères et cordiaux remerciements pour m'avoir fait l'honneur de participer à l'examen de cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant au Professeur Y. T. N'GUESSAN, Directeur du Laboratoire de Chimie Organique Structurale pour avoir bien voulu accepter de juger ce travail et pour les conseils bienveillants qu'il m'a toujours prodigués.

Monsieur A. KONE, Maître de Conférences à l'Université de Cocody, a inspiré mon travail et l'a toujours conduit avec sympathie.

J'ai bénéficié de sa compétence scientifique et de ses remarquables qualités pédagogiques et humaines. Je le prie d'accepter mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Qu'il me soit permis de remercier vivement les enseignants, les chercheurs et le personnel du laboratoire de Chimie Physique pour les conseils qu'ils m'ont prodigués et pour leur soutien sans faille. Je tiens aussi à témoigner ma profonde gratitude aux laboratoires de Chimie Minérale et de Chimie Organique Structurale dirigés respectivement par les Professeurs G. KRA et Y. T. N'GUESSAN, qui ont bien voulu mettre à ma disposition un régulateur/programmeur 902 pour mon four de mesure et me fournir de l'alcool pour mes synthèses.

Je ne peux passer sous silence tous les collègues du laboratoire, notamment D. DONOUROU, D. BOA et N. ZIAO qui ont contribué à établir une atmosphère de franche camaraderie et pour l'esprit d'équipe qu'ils ont su maintenir et développer au sein du laboratoire. Je tiens à leur assurer de mes sincères remerciements. Mes remerciements s'adressent également au collègue K. ADOUBY, grâce à qui une partie des mesures structurales a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques du Languedoc de l'Université de Montpellier II.

Je ne saurais exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur E. DEGNY, Professeur de Chimie Organique Structurale à l'Université de Cocody pour les conseils bienveillants qu'il m'a toujours prodigués tout au long de mon cursus universitaire. J'exprime également ma gratitude à tous ceux qui m'ont assuré de leur soutien moral et matériel, en particulier à Messieurs A. ADROH et G. SEDJI.

Enfin, que tous les amis de diverses associations auxquelles j'appartiens, trouvent ici le témoignage de la sympathie qui leur est due.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
a/ Caractéristiques thermodynamiques de l'état vitreux.....	1
b/ Température de transition vitreuse et conduction ionique.....	6
c/ Les verres et la théorie des électrolytes faibles...	8
 CHAPITRE I : SYNTHESE DES VERRES PAR LE PROCEDURE " SOL-GEL "	 11
I.1. Les gels et le procédé " sol-gel "	11
I.1.1. Généralités sur les gels.....	11
I.1.2. Le procédé " sol-gel "	12
I.2. Synthèse des verres.....	15
I.2.1. Les différentes méthodes de préparation des gels contenant des ions sodium.....	15
a/ Préparation à partir de l'acétate de sodium.....	15
b/ Préparation à partir du méthylate ou de l'éthylate de sodium.....	16
c/ Préparation des gels monolithiques à partir des nitrates de sodium.....	16
I.2.2. Les réactions.....	16
I.2.3. Préparation des gels du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$: notre étude.	17

	a/ Origine et données physico-chimiques des produits de départ utilisés.....	17
	b/ Mode opératoire.....	17
	I.3. Etudes structurales des produits synthétisés.....	19
	I.3.1. Analyse par diffraction de rayons X sur poudre.....	19
	I.3.2. Analyse au microscope électronique à balayage.....	20
	I.3.3. Mesure de densité.....	21
	I.4. Conclusion.....	22
CHAPITRE II :	TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.	23
	II.1. Techniques de mesure de la température de transition vitreuse.....	23
	II.2. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage.....	23
	II.3. Etude des résultats bibliographiques.....	25
	II.3.1. Résultats bibliographiques.....	26
	II.3.2. Notre analyse.....	28
	II.4. Conclusion.....	34
CHAPITRE III :	CONDUCTIVITES ELECTRIQUES DES GELS DESSECHES.	35
	III.1. Principe de la mesure de conductivité.....	35
	III.2. Préparation des échantillons et appareillage de mesure.....	38
	III.2.1. Réalisation des électrodes.....	38
	III.2.2. Cellule de mesure.....	39
	III.2.3. Appareillage électrique.....	39

III.3. Résultats.....	39
III.3.1. Diagramme d'impédance complexe...	39
III.3.2. Propriétés électriques avant traitement thermique.....	41
III.3.3. Propriétés électriques après traitement thermique.....	43
III.4. Conclusion.....	44
CHAPITRE IV : CONDUCTION IONIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES ELECTROLYTES VITREUX DES SYSTEMES BINAIRES FORMATEUR - MODIFICATEUR.....	45
IV.1. Rappels.....	45
IV.1.1. La théorie des électrolytes faibles.....	45
IV.1.2. Le modèle quasi-chimique.....	48
IV.2. Théorie des électrolytes faibles et modèle de Bragg-Williams.....	52
IV.2.1. Les mesures calorimétriques de Hervig et Navrotsky.....	52
a/ Principe de la mesure par calorimétrie de dissolution.....	52
b/ Résultats.....	54
IV.2.2. Modèle de Bragg-Williams et conductivité électrique.....	55
IV.2.3 Détermination des grandeurs de mélange à partir des courbes de conductivité et d'énergie d'activation.....	60
CONCLUSION GENERALE	67
BIBLIOGRAPHIE	69

INTRODUCTION

a/ Caractéristiques thermodynamiques de l'état vitreux.

Le diagramme représenté à la figure 1 schématise les variations de grandeurs thermodynamiques extensives (volume V , enthalpie H ou entropie S) en fonction de la température. Au cours du refroidissement d'un liquide, deux "chemins" sont a priori possibles.

Celui qui conduit à un cristal est caractérisé par une discontinuité de ces variables thermodynamiques (transformation du premier ordre). Au-dessus de la température de fusion, les variations de ces grandeurs thermodynamiques avec la température et par conséquent celles de leurs dérivées par rapport à la température (coefficient de dilatation α , capacité calorifique C_p) sont importantes. En effet, à une contribution vibrationnelle s'ajoute une contribution configurationnelle pour décrire le mouvement des atomes et :

$$C_p^{liquide} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\text{vibrationnelle}} + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\text{configurationnelle}}$$

A l'état cristallisé les contributions configurationnelles disparaissent en grande quantité et seules les contributions vibrationnelles sont responsables de la décroissance des grandeurs thermodynamiques.

Si au cours du refroidissement le liquide ne cristallise pas, les variations de ses propriétés thermodynamiques sont dans un premier temps analogues à celles d'un liquide puis rejoignent graduellement celles du solide cristallin au voisinage de la température de transition vitreuse (Glass transition temperature T_g).

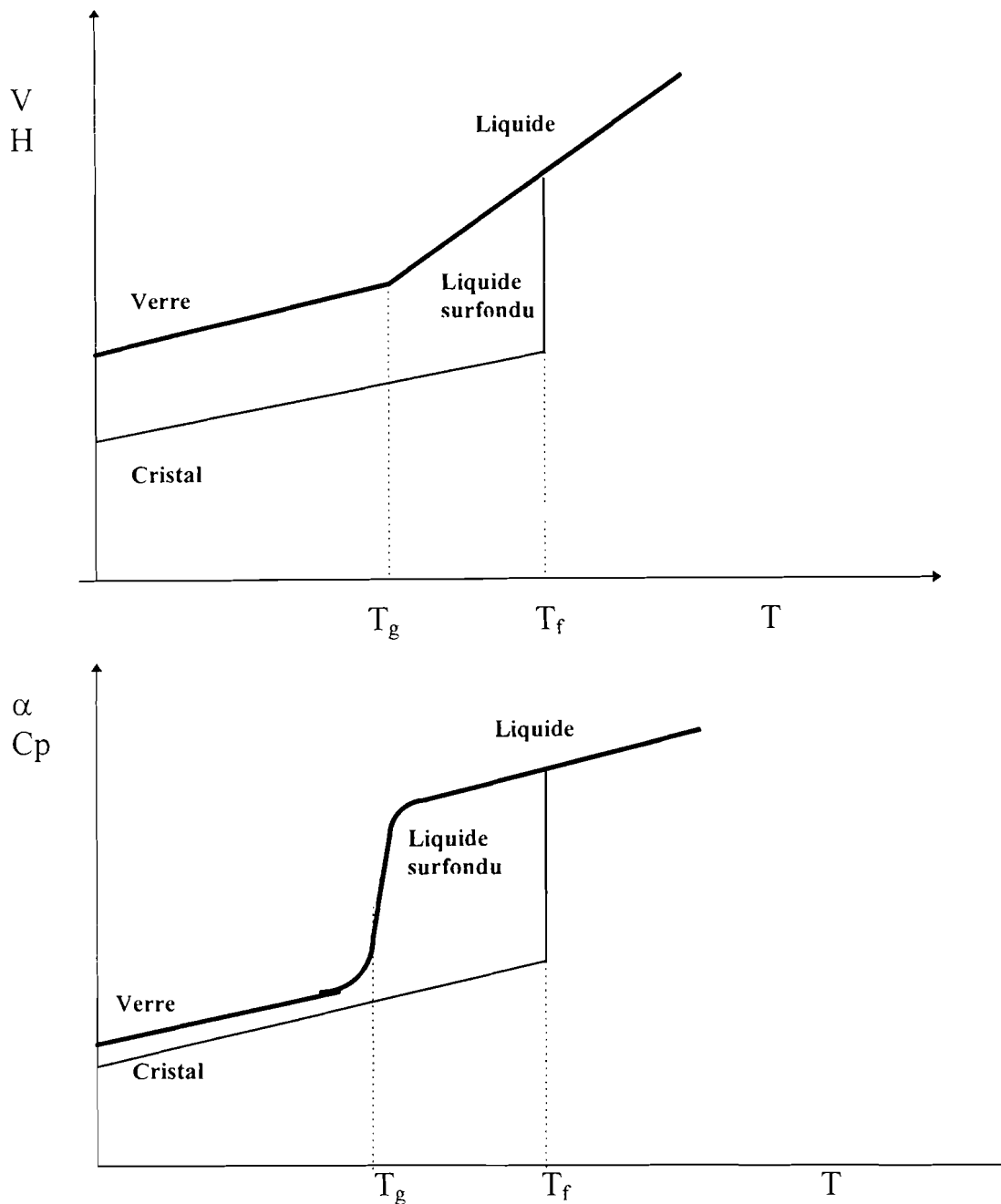


Figure 1 : Variation des grandeurs thermodynamiques (volume V , enthalpie H , capacité calorifique C_p , coefficient de dilatation α) au cours du refroidissement d'un liquide (T_g et T_f sont respectivement la température de transition vitreuse du verre et la température de fusion du cristal).

Comme précédemment on peut penser à la disparition des contributions configurationnelles. La différence essentielle avec le solide cristallin consiste dans le fait que dans le solide cristallin les contributions configurationnelles disparaissent car elles sont géométriquement et énergétiquement devenues impossibles avec la disparition des lacunes par exemple, tandis que pour le liquide surfondu les contributions configurationnelles sont toujours

géométriquement possibles, mais disparaissent en dessous de la température de transition vitreuse T_g , car elles sont de plus en plus lentement explorées par les entités, l'énergie thermique n'étant plus suffisante. C'est à ce niveau qu'intervient la notion de temps. En effet, toute mesure d'une grandeur thermodynamique est en fait une moyenne dans le temps de la grandeur mesurée et elle n'a de sens que lorsque le temps d'évolution de celle-ci est considérablement plus grand que celui correspondant à une mesure significative s'affranchissant des fluctuations. Les contributions configurationnelles mesurables au-dessus de la température de transition vitreuse T_g , deviennent beaucoup trop lentes en dessous de T_g , pour être prises en compte dans une mesure thermodynamique à l'échelle de l'observateur (de quelques secondes à quelques heures). Au voisinage de la température de transition vitreuse, la durée de la mesure est de l'ordre de grandeur des temps de déplacement atomique (10^{-3} à 10^{-2} seconde) et dans cette zone les grandeurs thermodynamiques mesurées ne peuvent être qualifiées que d'apparentes et dépendent du temps de mesure. Quoiqu'il en soit, pour des températures éloignées de T_g (au-dessus ou en dessous) la notion de grandeur thermodynamique conserve un sens, même si le système se trouve être thermodynamiquement métastable par rapport au cristal. Dans des conditions statiques, refroidissement par paliers en températures longs par exemple, la mesure des grandeurs thermodynamiques (volume spécifique, enthalpies, entropie) en fonction de la température, conduira à des résultats cohérents avec l'extrapolation des propriétés d'un liquide.

Ceci est vrai aussi longtemps que le temps de réajustement pour atteindre une nouvelle position configurationnelle n'est pas trop grand par rapport au taux de sollicitations externes. Dans ces conditions, se pose le problème de savoir si l'on peut indéfiniment poursuivre le refroidissement du matériau en conservant, même au prix de temps d'observation de plus en plus longs, les propriétés d'un liquide. Kauzmann^[1] montre qu'il est impossible d'observer une température de transition vitreuse inférieure à la température idéale de transition vitreuse T_o . Si tel était le cas, on aurait un liquide de structure moins ordonnée que le cristal et d'entropie inférieure (paradoxe de Kauzmann)(Figure 2). Un verre possède une structure moins ordonnée que le cristal, mais pour des raisons cinétiques, il est impossible aux atomes constitutifs d'explorer les configurations géométriquement disponibles ; le temps de relaxation structurale est trop élevé. T_o correspond à la température en dessous de laquelle le

paradoxe de Kauzmann existerait^[2 - 4]. L'analyse développée par Gibbs et Di Marzio^[2 - 6] puis Adam et Gibbs^[7] associe la température idéale de transition vitreuse au temps de relaxation structurale des

chaînes macromoléculaires, proportionnel à $\exp\left[\frac{-W}{R(T-T_0)}\right]$ où W est

une énergie d'activation. A T_0 , l'entropie perdue à la cristallisation et par le cristal refroidi jusqu'à T_0 , est égale à l'entropie perdue au cours du refroidissement du liquide surfondu^[8] :

$$\int_{T_c}^{T_0} C_p^{cr} \frac{dT}{T} + \Delta S_c = \int_{T_c}^{T_0} C_p^l \frac{dT}{T}$$

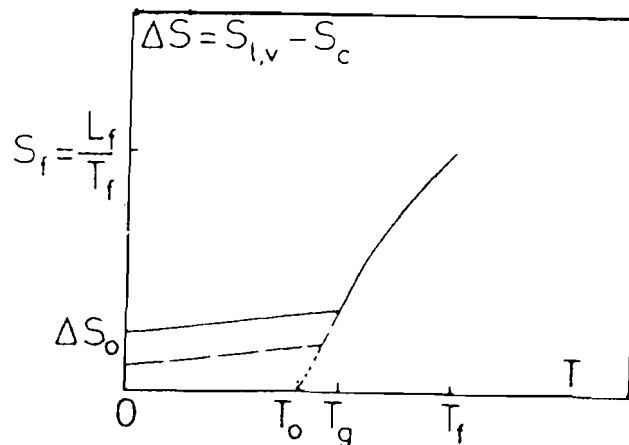
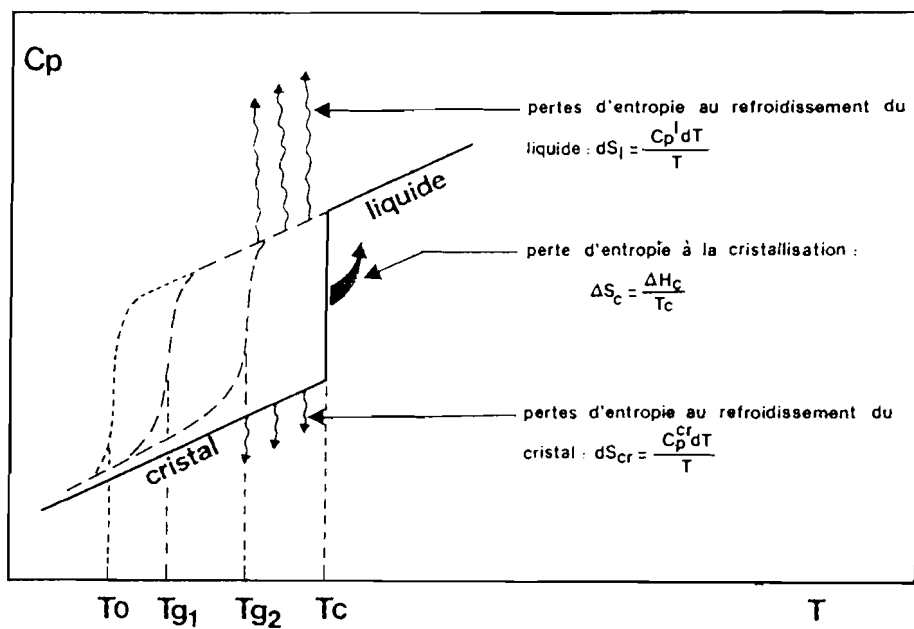


Figure 2 : Paradoxe de Kauzmann^{[8][9]}.

Si

$$\Delta C_p = C_p^l - C_p^{cr} \cong C^{ste}$$

alors

$$T_0 = T_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{\Delta C_p}\right)$$

Lorsqu'un liquide est refroidi suffisamment rapidement pour conduire à la formation d'un verre, la température de transition vitreuse est fonction de la vitesse de trempe q . Dans un domaine de températures restreint, on observe une relation du type :

$$q = q_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_g}\right)$$

où E_a représente une énergie d'activation caractéristique de la viscosité des verres et R la constante des gaz parfaits^[10]. Plus la vitesse de trempe sera lente, plus la température de transition vitreuse sera basse. La température idéale de transition vitreuse peut s'exprimer en fonction des seules grandeurs thermodynamiques, ne faisant intervenir aucune considération cinétique.

Du point de vue thermodynamique donc, un verre est un matériau hors d'équilibre ; il ne possède pas, pour sa composition chimique, l'enthalpie et l'entropie minimales. Cependant, ces deux grandeurs n'évoluent pas de manière appréciable pendant la durée d'une mesure, à une échelle de temps humaine et sont ainsi pour un verre donné, définissables. Affirmer une unicité de l'état vitreux pour une composition donnée serait erroné. En effet, suivant la technique de synthèse, un verre peut présenter des caractéristiques thermodynamiques (énergie interne et enthalpie) différentes d'un échantillon à l'autre pour une même composition ; mais elles sont définies. De cette caractérisation thermodynamique du verre, il ressort l'importance de la température de transition vitreuse. Ainsi, le verre peut se définir comme étant un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. Cette définition n'impose aucune condition d'élaboration et exclut tous les solides non cristallins ne présentant pas de stabilité suffisante dans le temps.

b/ Température de transition vitreuse et conduction ionique.

Un verre à conduction ionique, le plus souvent cationique, peut être considéré comme l'association d'un sous réseau anionique et macromoléculaire et d'un sous réseau formé de l'ensemble des cations responsables du transport du courant. Chaque sous réseau possède son propre temps de relaxation structurale ^[8]. En effet, le mécanisme de déplacement d'un élément de la chaîne macromoléculaire est différent de celui d'un cation. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, c'est le temps de relaxation du sous réseau anionique qui les fixe. Pour ce qui est des propriétés électriques, deux cas sont à considérer en suivant la conductivité en fonction de la température ^[11].

A haute température et au-dessus de la température de transition vitreuse, le temps de relaxation cationique est inférieure au temps de relaxation de la chaîne macromoléculaire. Le déplacement des ions est coopératif et facilité par le mouvement, relativement rapide, des éléments de chaîne. La conductivité suit en fonction de la température une loi analogue à celle représentative du temps de relaxation structurale de la chaîne macromoléculaire. La conductivité σ est alors de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E'_\sigma}{R(T-T_0)}\right) \quad (1)$$

où σ_0 représente le terme préexponentiel de la conductivité et E'_σ désigne l'énergie d'activation de conduction.

A plus basse température, c'est-à-dire en dessous de la température de transition vitreuse, il y a découplage du déplacement cationique des mouvements devenus trop lents des éléments de chaînes macromoléculaires et la conductivité est un phénomène activé en diagramme d'Arrhénius, que l'on peut analyser ^[12] : il est particulièrement intéressant de savoir quelle relation existe-t-il entre le terme préexponentiel et la température.

La diffusion ionique dans les verres et les céramiques est un processus activé, généralement perçu comme des sauts de barrières de potentiel par les ions. La dépendance du coefficient de diffusion D des espèces mobiles avec la température est habituellement représentée par une équation de type Arrhénius de la forme ^[12] :

$$D = \left(\frac{v_0 d^2}{6} \right) \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2)$$

où

ΔS et ΔH sont l'entropie et l'enthalpie d'activation relatives au saut d'un ion mobile ;

v_0 représente la fréquence d'essai ;

d désigne la distance de saut ;

k est la constante de Boltzmann.

La conductivité électrique σ d'un ion de charge e est reliée au coefficient de diffusion par la relation de Nernst-Einstein :

$$\sigma = \frac{ne^2 D}{kT} \quad (3)$$

où n représente la concentration en espèces mobiles :

$$n = n_d \exp\left(\frac{\Delta S_d}{2k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_d}{2kT}\right) \quad (4)$$

avec ΔS_d et ΔH_d représentant respectivement l'entropie et l'enthalpie de formation des espèces mobiles ; n_d est la concentration globale.

La combinaison des équations (2), (3) et (4) permet d'écrire :

$$\sigma = \left(\frac{n_d e^2 d^2 v_0}{6kT} \right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{kT}\right) \quad (5)$$

où $\Delta S^* = \Delta S + \frac{\Delta S_d}{2}$ représente l'entropie d'activation apparente ;

$\Delta H^* = \Delta H + \frac{\Delta H_d}{2}$ représente l'enthalpie d'activation apparente.

Plusieurs expressions de v_0 ont été proposées :

a) dans le cas le plus simple, désigné par la théorie du saut simple, v_0 est supposé indépendant de la température :

$$v_0 = C^{ste}$$

b) dans la théorie dite de l'état de transition, la fréquence d'essai est supposée représenter le degré de liberté des vibrations :

$$v_0 = (kT)/h$$

c) suivant l'approche de Cohen et Turnbull^{[13][14]}, on imagine que l'ion se déplace dans une cage constituée par les atomes voisins avec une vitesse d'une molécule de gaz idéal. Cette théorie connue sous le nom de théorie du volume libre, conduit à :

$$v_0 = \frac{c}{2d} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{1}{2d}$$

c = vitesse d'une particule gazeuse de masse m ;
 d = diamètre de la cage = distance de saut.

La conductivité peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$\sigma = \left(\frac{B}{T^r}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{kT}\right) \quad (6)$$

où

B est une constante et $r = 1 ; 0 ; 1/2$ respectivement pour les modèles du saut simple, de l'état de transition et du volume libre pour v_0 .

Comme on le voit, le terme préexponentiel est en toute rigueur, une fonction de la température. Toutefois, la dépendance de la conductivité avec la température est dominée par le terme en exponentiel de l'équation (6) et l'influence du terme préexponentiel T^{-r} est extrêmement faible. Par ailleurs, plusieurs études^[15] ont été menées pour avoir la plus grande précision sur r . Dans chaque cas, la linéarité de $\log(\sigma T^r) = f(1/T)$ montre qu'aucune distinction ne peut être faite pour r compris entre 0 et 1 compte tenu du domaine limité de températures qu'on étudie (surtout à $T < T_g$), la meilleure corrélation se faisant néanmoins avec $r = 0$. Cette approche permet d'admettre que le terme préexponentiel de l'équation d'Arrhénius de la conductivité électrique est indépendant de la température et la conductivité s'exprime selon la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{RT}\right) \quad (7)$$

où σ_0 et E_σ sont respectivement le terme préexponentiel de la conductivité et l'énergie d'activation de conduction.

c/ Les verres et la théorie des électrolytes faibles.

Les verres à base d'oxydes sont parmi les électrolytes amorphes les matériaux qui ont été de loin les plus étudiés. Ils résultent de

l'association d'oxydes dits formateurs tels que SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 ,... avec des oxydes dits modificateurs comme Li_2O , Na_2O , Ag_2O ,... qui introduisent des liaisons ioniques à l'origine de la conduction cationique. Comme tout électrolyte solide, ils offrent la possibilité d'un stockage prolongé de l'énergie dans des générateurs d'énergie massique élevée pouvant fonctionner dans un domaine étendu de température. En plus, ils présentent des avantages technologiques certains tels qu'une grande facilité de mise en forme en l'absence de défauts aux joints de grains que l'on rencontre dans les matériaux polycristallins^[16].

La conductivité électrique s'accroît de manière très importante avec la teneur en oxyde modificateur mais il n'est évidemment pas possible d'augmenter indéfiniment le rapport molaire oxyde modificateur/oxyde formateur. En effet, la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires diminue rapidement et il devient de plus en plus difficile d'obtenir un verre dans les conditions habituelles de trempe. Pour contourner cette difficulté, c'est-à-dire augmenter la concentration en cations alcalins sans diminuer la longueur des chaînes, de nouveaux matériaux ont été synthétisés par addition de sel halogéné dans les binaires formateur - modificateur^[17 - 20].

Les études des propriétés électriques et électrochimiques des verres à base d'oxydes ont une longue histoire. En 1884 Warburg^[21] met en évidence la nature cationique de la conduction de ce type de matériau. Plus récemment, une corrélation des propriétés de conduction ionique avec les potentiels chimiques des oxydes alcalins dans ces verres a été proposée par Ravaine et Souquet^[22]. Les verres étudiés étant donc considérés comme des solutions d'oxyde modificateur dans le solvant oxyde formateur, les auteurs montrent que le rapport des conductivités de deux verres 1 et 2 peut toujours être relié aux activités thermodynamiques par la relation :

$$\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)_T = \left(\frac{a_{1(M_2O)}}{a_{2(M_2O)}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où $a_{(M_2O)}$ représente l'activité de l'oxyde alcalin M_2O . L'application aux verres de la théorie des électrolytes faibles qui sous-tend cette approche se justifie par la faible constante diélectrique du milieu. Aussi, le remplacement de l'oxygène par le soufre, plus polarisable, en augmentant la constante diélectrique du milieu, favorise la dissociation du modificateur donc la conductivité^{[18][23 - 25]}. La validité

de la théorie des électrolytes faibles a été testée aussi bien dans les binaires formateur - modificateur simple que dans les mélanges complexes^{[26][27]}.

La connaissance de l'expression analytique de l'activité thermodynamique nécessitant un modèle de solution, des travaux antérieurs ont adopté le modèle quasi-chimique pour les systèmes binaires formateur - modificateur^[28]. Il s'agit dans le développement qui est présenté dans le présent travail de simplifier davantage le modèle de solution en adoptant celui de Bragg - Williams qui a du reste été testé avec succès sur les systèmes complexes. Ce modèle par sa simplicité présente l'avantage d'estimer facilement les grandeurs thermodynamiques de mélange à partir des courbes de conductivité électrique.

Comme le rappelle les travaux de Koné et Souquet^[8], ainsi que nous l'avons signalé précédemment, un verre à conduction ionique est souvent considéré comme l'association d'un sous réseau anionique macromoléculaire et d'un sous réseau cationique constitué par l'ensemble des cations responsables du transport du courant. A haute température, au-dessus de la température de transition vitreuse, le déplacement des ions est facilité par le mouvement des éléments de chaîne. A basse température, sous la température de transition vitreuse, la conductivité est un phénomène activé en diagramme d'Arrhénius. Il paraît donc évident que la température de transition vitreuse a une relation directe avec la conduction ionique, qu'il est intéressant d'analyser.

Deux chapitres de notre étude seront respectivement consacrés à la relation température de transition vitreuse - conductivité électrique et à la thermodynamique des électrolytes vitreux dans les systèmes binaires, s'appuyant sur la conduction ionique. Nous avons également utilisé la technique de synthèse des verres par "sol-gel" pour obtenir et caractériser les matériaux dans les binaires formateur - modificateur. C'est une technique qui nécessite très peu d'investissement, mise à part les produits chimiques. Il convient pour nous de la maîtriser pour les études à venir. Deux chapitres sont donc consacrés à l'approche "sol-gel" de préparation des matériaux amorphes dans les systèmes binaires et à leurs propriétés électriques.

CHAPITRE I

SYNTHESE DES VERRES PAR LE PROCÉDE “ SOL-GEL ”

I.1. Les gels et le procédé “ sol-gel ”.

I.1.1. Généralités sur les gels.

De façon classique^[9], pour fabriquer des verres, on fond un mélange d'oxydes dans un creuset ou dans un bassin réfractaire, à haute température (entre 1300°C et 1400°C). Dans l'industrie du verre, l'oxyde de base dit “ formateur de réseau ”^[8] est la silice. On lui ajoute des oxydes “ modificateurs de réseau ”^[8] tels que l'oxyde de sodium ou l'oxyde de potassium, qui abaissent de plusieurs centaines de degrés la température de vitrification de la silice. Le succès de cette méthode dépend, pour une composition donnée, de la vitesse de trempe. Par ailleurs, toutes les compositions ne peuvent être obtenues à l'état fondu, en raison de l'instabilité de certains constituants à la température de fusion. C'est le cas, entre autres, lorsque l'activité d'un constituant volatil est trop élevée, comme dans certains verres d'oxydes riches en oxydes alcalins.

Le procédé “ sol-gel ” est une autre technique de synthèse qui conduit à des céramiques et à des verres mais par une voie différente et à des températures bien inférieures^[29 - 33]. On part d'un mélange de précurseurs en solution constituant ainsi le “ sol ”, que l'on transforme par réaction chimique de polymérisation. En se liant, les précurseurs forment un réseau qui emplit toute la solution : c'est le gel. Ce matériau, constitué d'un squelette inorganique imprégné de solvant, donne, après séchage, un solide poreux et amorphe, nommé xérogel, que l'on peut ensuite densifier par chauffage à la température de 800°C, pour obtenir un verre.

La méthode "sol-gel" s'est développée il y a quelques années, quand les physico-chimistes ont voulu fabriquer des céramiques mieux définies que celles produites jusque-là. Initialement, ils ont surtout exploité cette technique pour améliorer les performances de matériaux déjà existants mais cette méthode s'est également imposée pour l'élaboration de matériaux à propriétés nouvelles, notamment en optique et plus récemment en électrochimie. Dans certains cas, on obtient même des xérogels denses à la température ambiante. On peut alors ajouter à la solution des molécules organiques, sensibles à la chaleur, qui non dégradées, dopent le matériau final et en modifient les propriétés. Un tel procédé permet de préparer une multitude de matériaux nouveaux : à la variété des solides obtenus par la méthode "sol-gel" s'ajoutent la variété des "dopants" et la variété des interactions entre les dopants et les matrices. Le contrôle de ces interactions est important car elles modifient, parfois notablement, les propriétés d'absorption et d'émission des molécules et les propriétés de conduction électrique. De surcroît l'utilisation de précurseurs en solution permet d'obtenir les nouveaux matériaux sous forme de blocs solides, de films minces ou de fibres contournant ainsi les difficultés d'usinage. Les applications de tels verres sont variées. En optique, la méthode "sol-gel" a déjà permis la réalisation de miroirs, de couches anti-reflets, de détecteurs de molécules, de lasers accordables, de mémoires, d'interrupteurs optiques...

En électrochimie, la méthode a permis d'obtenir des compositions difficiles à préparer par fusion et trempe. Enfin, la méthode "sol-gel" permet d'étudier expérimentalement des problèmes de physique, tels que les mécanismes d'agrégation et de transition de phase à la gélification.

1.1.2. Le procédé "sol-gel".

Comme initialement présenté, l'état de gel est intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Un gel est formé de polymères plus ou moins réticulés par des liaisons transversales, formant des agrégats en concentration suffisante pour interdire les mouvements de convection de la phase liquide. Cette dernière est constituée du solvant et des résidus organiques piégés dans les pores formés au cours de la réaction de polycondensation.

Des interactions entre les particules agrégées et le solvant liquide, découlent les propriétés du gel. Un gel est susceptible de

subir d'importantes variations de volume, du fait du caractère instable de sa structure. Il existe des gels naturels, organiques comme les gelées comestibles, l'humeur vitrée de l'œil, ou minéraux comme l'argile sous certaines conditions d'humidité.

Les premières recherches systématiques datent d'une quarantaine d'années et sont dues à Flory de l'université de Stanford^[34].

Le procédé "sol-gel" débute par une solution vraie monophasée qui par l'intermédiaire d'une transition "sol-gel", devient un système diphasé de solide et de pores remplis de solvant. Le mécanisme exact de cette transformation n'est pas encore entièrement connu, mais il est généralement décomposé en différentes étapes^[35-37] qui sont :

- l'hydrolyse, où le mécanisme réactionnel est une attaque par substitution électrophile sous catalyse acide ou par substitution nucléophile sous catalyse basique ;

- la condensation/polymérisation au cours de laquelle la catalyse acide favorise la formation de polymères linéaires et de particules de faibles dimensions (10 à 50 Å), donnant naissance à un réseau de faible porosité et relativement dense. Par contre une catalyse basique privilégie la formation de polymères hautement ramifiés qui se rassemblent en agrégats de grandes dimensions (50 à 200 Å) d'où une porosité plus élevée et une densité plus faible.

Remarquons que la transition de gélification, ou transition "sol-gel", se retrouve dans de nombreux systèmes. Elle intervient dans les gels physiques, dont le réseau est assuré par des liaisons faibles. De tels gels sont réversibles c'est-à-dire qu'on revient au "sol" en chauffant le gel, car l'énergie d'agitation thermique est suffisante pour rompre les liaisons responsables de la gélification ; ce sont par exemple les gels de gélatine, ou les gels de pectine de confitures. La transition de gélification se retrouve également dans les gels chimiques, qui résultent de la formation de liaisons covalentes entre les atomes des monomères. Dans ce cas les gels sont irréversibles, et les chauffer a pour effet de favoriser la gélification en accélérant la réaction de formation de liaisons covalentes ; on les rencontre dans les colles à base de résines époxydes, ou dans les œufs sur le plat, qui durcissent par condensation chimique de protéines ;

- l'évaporation de la phase liquide conduisant au gel desséché. C'est l'étape qui suit l'obtention du gel ; elle se caractérise par des pertes de poids et de volume importantes. Il est bon de noter que la température à partir de laquelle, on observe le rétrécissement du gel est plus basse en catalyse acide qu'en catalyse basique. Ceci est dû au fait que dans le premier cas le mécanisme peut être apparenté à une relaxation des polymères et un effondrement des pores, alors que dans l'autre cas, il s'agit d'un frittage visqueux c'est-à-dire d'un passage par une phase de ramollissement ;

- la densification c'est-à-dire l'obtention du verre, s'effectue à température élevée. Plusieurs phénomènes entrent alors en jeu :

a) poursuite des réactions d'oxydation et de condensation ;

b) transport et évaporation des produits de réaction ;

c) rétrécissement et fermeture des pores (frittage) où selon le cas on obtient des verres de densités propres ou égales à celles des verres de fusion ou des vitro-céramiques ou encore des matériaux polycristallins si la recristallisation intervient.

Le traitement thermique est donc plus complexe qu'un simple frittage puisqu'il faut respecter des paliers afin de réaliser complètement certaines réactions (figure 3)^[38].

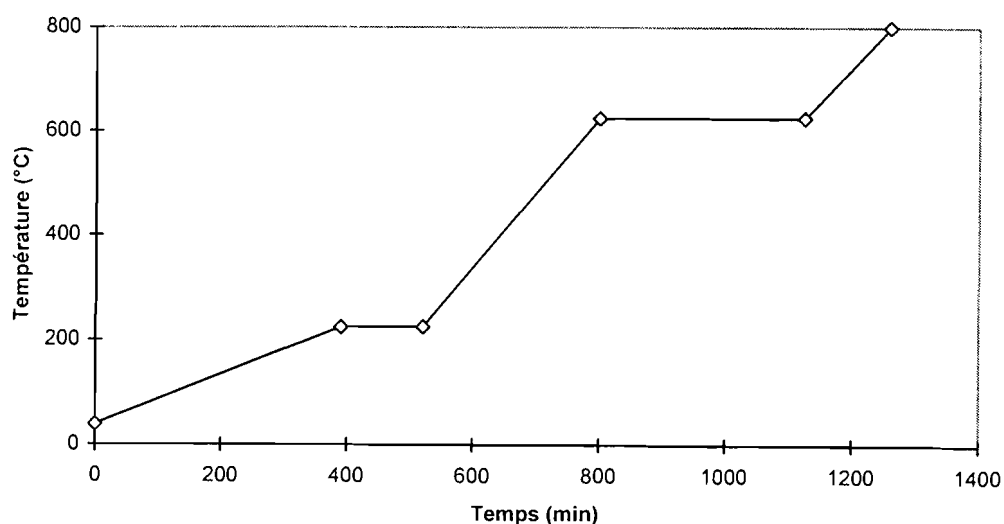


Figure 3 : Traitement thermique des gels de 40°C à 800°C^[38].

Le procédé “sol-gel” est donc une préparation complexe qui exige une étude spécifique à chaque nouvelle composition, pour déterminer le mode opératoire optimal.

Les avantages et les inconvénients, comparés à la technique classique par voie de fusion et trempe sont regroupés ci-dessous (Tableau I)^{[39][40]}.

Tableau I : Comparaison de la technique de synthèse “sol-gel” à celle par voie de fusion et trempe^{[39][40]}.

Avantages	Inconvénients
<p>Meilleure homogénéité ;</p> <p>Meilleure pureté due aux produits de départ ;</p> <p>Température de préparation plus basse ;</p> <p>Préparation de nouveaux matériaux amorphes en dehors des domaines de composition usuels ;</p> <p>Simplification des techniques d'obtention sous forme de films minces.</p>	<p>Coût élevé des produits de départ ;</p> <p>Rétrécissement important pouvant engendrer des fractures ;</p> <p>Porosité résiduelle ;</p> <p>Présence de radicaux hydroxyles résiduels ;</p> <p>Longue durée du procédé de fabrication (quelques semaines à quelques mois).</p>

I.2. Synthèse des verres.

I.2.1. Les différentes méthodes de préparation des gels contenant des ions sodium.

a) Préparation à partir de l'acétate de sodium.

La technique consiste à préparer une solution par mélange en proportions convenables et sous agitation de tétraéthyle orthosilicate (TEOS), d'éthanol et d'eau d'une part et d'autre part une solution par mélange en proportions convenables d'acétate de sodium liquide

(CH₃COONa) et d'eau. Les deux solutions sont ensuite mélangées pour obtenir le gel.

b) Préparation à partir du méthylate ou de l'éthylate de sodium.

La technique consiste à partir d'un mélange " méthylate de sodium (CH₃ONa) - méthanol " ou " éthylate de sodium (C₂H₅ONa) - éthanol ". Celui-ci est ensuite mis en présence de tétraméthyle orthosilicate (TMOS) ou de tétraéthyle orthosilicate (TEOS). L'addition d'eau généralement à 0°C achève la synthèse.

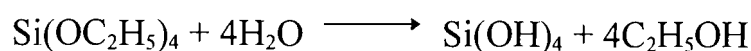
c) Préparation des gels monolithiques à partir des nitrates de sodium.

La technique consiste à mélanger le tétraéthyle orthosilicate et l'éthanol sous agitation. Ensuite, on ajoute le nitrate alcalin initialement dissous dans de l'eau à pH 4 environ (acidification par l'acide acétique).

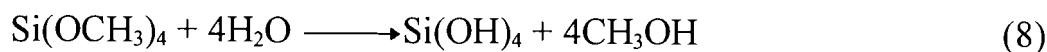
On remarquera que les gels de silicates alcalins sont difficiles à préparer comparativement à la silice pure, à cause du rôle dépolymérisant des ions alcalins.

1.2.2. Les réactions.

- Hydrolyse :



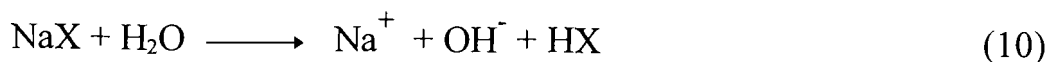
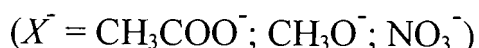
ou



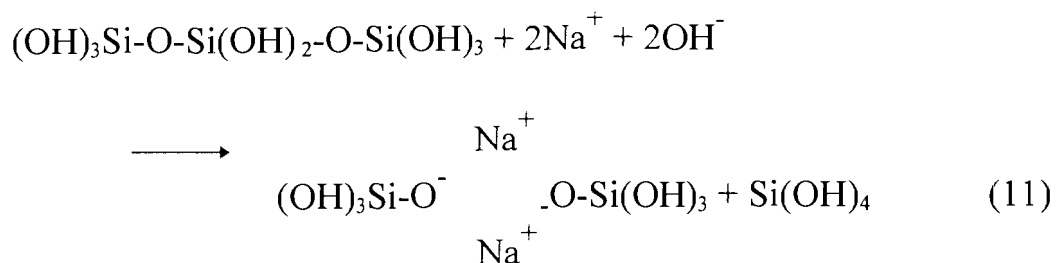
- Polymérisation :



- Hydrolyse du sel NaX :



- Dépolymérisation :



Ces ions Na^+ étant faiblement liés aux chaînes macromoléculaires, ils assurent le transport du courant^[41].

Le tableau II regroupe les quantités de produits à utiliser pour chaque échantillon du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$.

Tableau II : Quantités de produits utilisés pour différentes compositions du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$.

x	0,40	0,35	0,30	0,20	0,15
V_{TEOS} (ml)	13,7	14,9	16,0	18,3	19,4
$V_{\text{CH}_3\text{ONa}}$ (ml)	3,3	2,9	2,5	1,7	1,3
$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ (ml)	13,1	15	16,8	20,5	22,2
$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (ml)	2,8	2,9	3,1	3,2	3,3

1.2.3. Préparation des gels du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$: notre étude.

a) Origine et données physico-chimiques des produits de départ utilisés.

Les produits utilisés sont regroupés dans le tableau III. M et d_{20} désignent respectivement la masse molaire et la densité à 20°C.

b) Mode opératoire.

La méthode utilisée pour la préparation des gels est celle décrite au I.2.1.b. On part d'un mélange de méthylate de sodium

commercial (dilué dans du méthanol 30% en volume) et d'éthanol en proportions convenables. Ensuite, on ajoute la quantité de tétraéthyle orthosilicate nécessaire sous agitation. L'addition d'eau se fait goutte à goutte et le mélange est refroidi dans un bain de glace à une température voisine de 0°C afin d'éviter une trop rapide gélification. On obtient un liquide homogène. Celui-ci est alors conservé dans une boîte de petri à une température voisine de 50°C à l'étuve. Pour les gélifications rapides (en quelques minutes), les gels subissent une déshydratation à la température ambiante puis à l'étuve à environ 50°C.

Tableau III : Caractéristiques des produits de départ.

Espèces	Silicium	Sodium	Solvant	Catalyseur
Source	Tétraéthyle orthosilicate	Méthylate de sodium dilué dans du méthanol 30% en volume	éthanol	acide acétique
Marque	Siccap- emmop (Fluka-ag)	Siccap- emmop (Fluka-ag)	Merck	Merck
Pureté (%)	98		96	99,7
M (g/mol)	208,33	54,02	46,07	60,07
d ₂₀	0,933		0,81	1,05

Au cours des différentes synthèses, la détermination du temps de gélification est faite par simple observation ; ce temps correspond au passage d'une phase liquide (mélange préparé) à une phase solide (gelée). On agite la boîte de petri de temps en temps, jusqu'à ce que la surface du liquide apparaisse immobile^[42]. Le temps de gélification dépend de la quantité d'eau ajoutée (Tableau IV) ; il diminue considérablement lorsque la quantité d'eau augmente. On constate qu'il augmente également avec la teneur en sodium pour une quantité d'eau fixe. Ceci peut s'expliquer par le fait que les ponts siloxane Si-O-Si cèdent plus facilement à cause du rôle dépolymérisant du sodium

conformément à l'équation (11). Le départ de l'alcool et de l'eau entraîne la diminution du volume et le craquèlement des gels.

Tableau IV : Temps de gélification.

Composition	Volume d'eau pour 10 cm ³ de Silane (cm ³)	Temps de gélification
0,20Na ₂ O-0,80SiO ₂	2	48 heures
	3,5	3 minutes
0,30Na ₂ O-0,70SiO ₂	2	70 heures
	3,5	7 minutes

I.3. Etudes structurales des produits synthétisés.

I.3.1. Analyse par diffraction de rayons X sur poudre.

L'analyse spectrale du rayonnement X de différents échantillons a été réalisée pour vérifier le caractère amorphe des xérogels préparés. L'appareil de mesure est un diffractomètre de marque Philips. Les filtres utilisés sont de nickel, sous forme de feuilles très minces pour filtrer le rayonnement de la raie K α du cuivre. Les échantillons sont utilisés sous forme de poudre très fine. Les résultats montrent qu'aucun des spectres réalisés ne présente de pics caractéristiques d'une phase cristallisée (Figure 4).

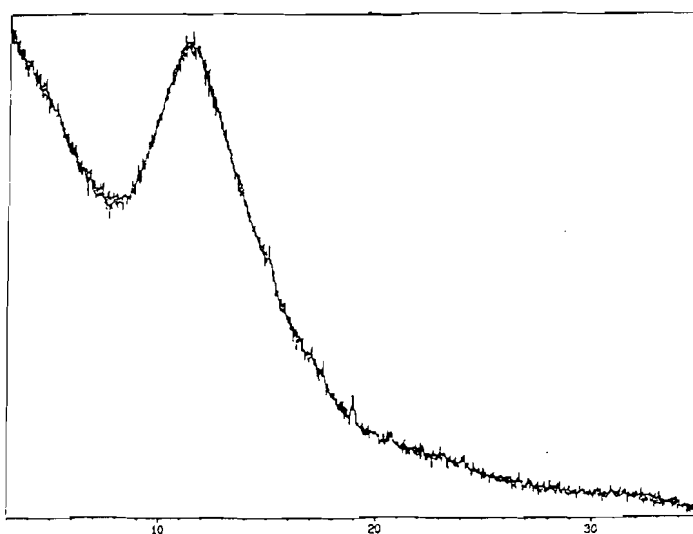


Figure 4 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon de composition 0,15Na₂O-0,85SiO₂.

1.3.2. Analyse au microscope électronique à balayage.

Les xérogels préparés ont été examinés au microscope électronique à balayage. Le cliché de la silice vitreuse (Figure 5) présente un aspect régulier sur toute la surface et met en évidence une phase homogène. Pour de faibles teneurs en oxyde alcalin, la photographie représentée en figure 6 révèle la formation d'amas de petites tailles ou de faibles granulométries de plus en plus resserrés. Lorsque la teneur en oxyde alcalin est élevée, les amas sont de tailles plus importantes et séparés par des grandes cavités (Figure 7).

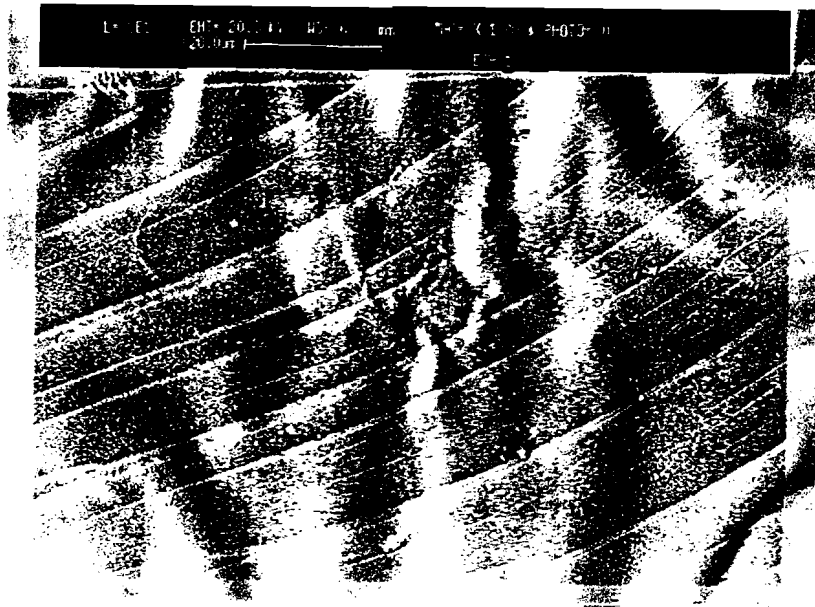


Figure 5 : Photographie en microscopie électronique de la silice vitreuse.

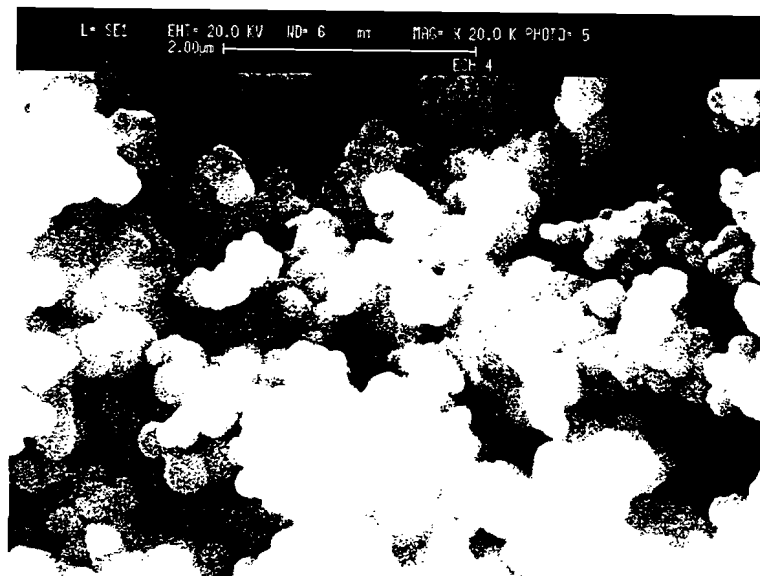


Figure 6 : photographie en microscopie électronique du verre de composition 0,15Na₂O-0,85SiO₂.

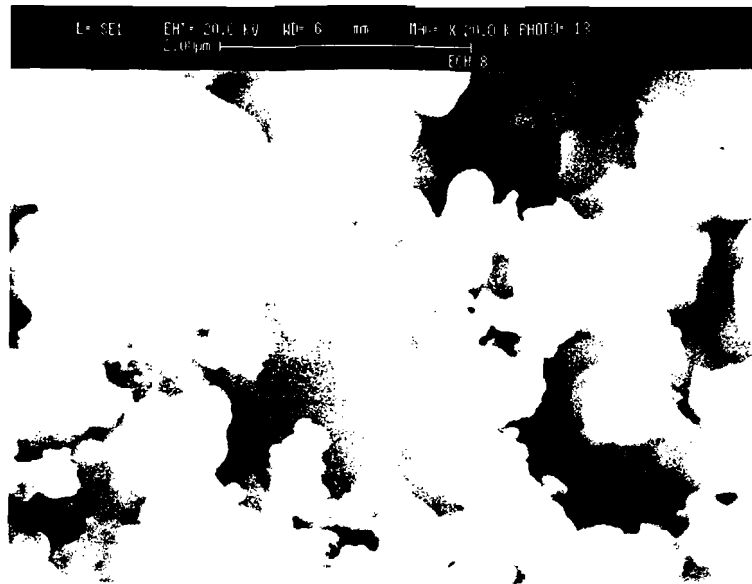


Figure 7 : photographie en microscopie électronique du verre de composition 0,40Na₂O-0,60SiO₂.

1.3.2. Mesure de densité.

Dans le but de comparer les verres préparés par la technique “sol-gel” à ceux obtenus par voie de fusion et trempe, des mesures de densité ont été réalisées. La technique du picnomètre avec immersion dans le toluène a été utilisée pour ces mesures de densité. Les pesées sont effectuées après l'établissement de l'équilibre thermique à l'aide d'une balance Mettler AE 166 monoplateau qui donne une précision au dixième de milligramme. La précision des résultats ne permet pas de faire une analyse fine de la densité en fonction de la composition. Toutefois, les résultats obtenus sur des échantillons réduits en poudre très fine indiquent une densité moyenne de 2,4.

La mesure de densités de tels échantillons nécessitant l'utilisation d'un liquide d'immersion qui ne pénètre pas dans les pores, inerte chimiquement et dans lequel le matériau n'est pas soluble, nous avons effectué une série de mesures sans immersion de l'échantillon dans un solvant. Par ailleurs, les échantillons ne sont pas réduits en poudre. Ils ont été taillés sous forme de parallélépipèdes de tailles diverses et pesés. Les valeurs de densité obtenues sont voisines de 1,5. Cette faible valeur de la densité dans la seconde expérience se justifie par l'existence de pores à l'intérieur du matériau.

I.4. Conclusion.

Des xérogels amorphes appartenant au système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ ont été synthétisés à basse température (entre 0 et 50°C) par la technique "sol-gel" et caractérisés.

L'analyse des temps de gélification montre que ceux-ci diminuent lorsque la quantité d'eau augmente dans le mélange alors qu'ils augmentent avec la teneur en sodium. Le manque de pic caractéristique d'une phase cristallisée sur les diffractogrammes de poudre de ces xérogels montre que les matériaux ainsi synthétisés sont amorphes. Les photographies réalisées au microscope électronique à balayage révèlent le caractère poreux du xérogel qui se traduit par des valeurs de densité plus faibles que celles obtenues sur les verres préparés par fusion et trempe (de l'ordre de 2,5) et signalé notamment par Terai^[43].

CHAPITRE II

TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

II.1. Techniques de mesure de la température de transition vitreuse.

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et la Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC) sont les techniques couramment utilisées pour déterminer la température de transition vitreuse T_g .

L'ATD consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un témoin inerte, généralement l'alumine, tous deux étant placés dans une même enceinte et subissant le même traitement thermique en fonction du temps.

En DSC, l'échantillon et la référence sont pourvus d'éléments chauffants spécifiques, tous deux soumis à un même programme de température. La technique consiste à enregistrer la capacité calorifique de l'échantillon en fonction du temps.

II.2. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage.

Pour les xérogels étudiés, c'est la technique d'analyse par calorimétrie différentielle à balayage qui a été utilisée. Les mesures ont été effectuées au laboratoire de physico-chimie de la faculté des Sciences et Techniques du Languedoc de l'université de Montpellier II. Les diagrammes de DSC ont été réalisés à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel type DSC 121 Setaram avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$. La technique de détermination des températures

de transition vitreuse de pics que nous avons adoptée est couramment utilisée par certains auteurs^[44]. A titre d'exemple, la figure 8 montre la méthode de détermination de la température de transition vitreuse sur le disilicate de lithium vitreux.

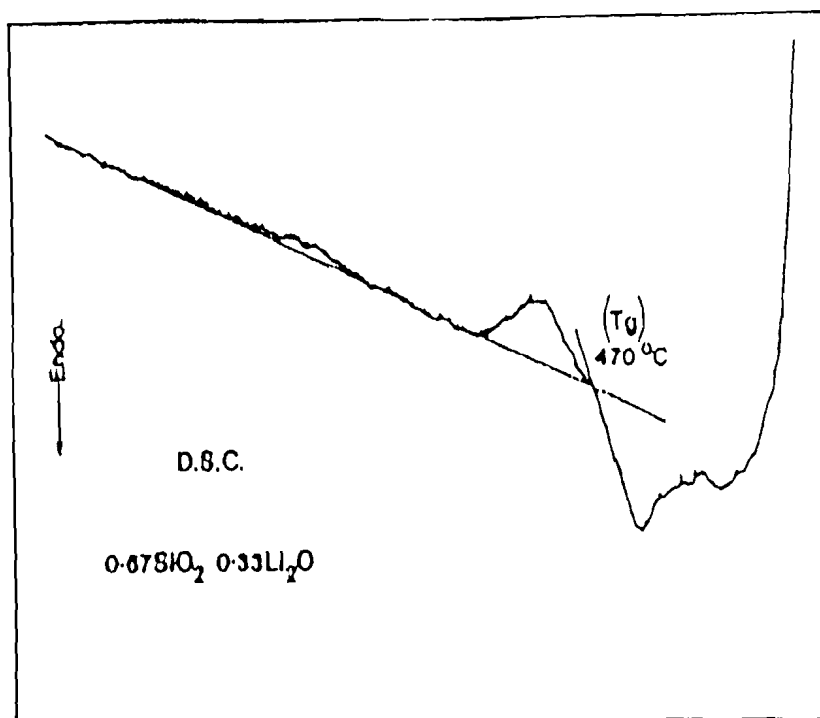
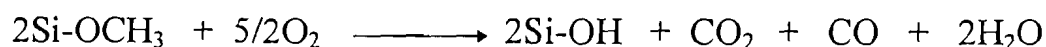


Figure 8 : Thermogramme du verre de composition $0,33\text{Li}_2\text{O}-0,66\text{SiO}_2$, obtenu par calorimétrie différentielle à balayage avec une vitesse de balayage de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$ ^[44].

Les figures 9 et 10 représentent les thermogrammes de xérogels de composition $0,30\text{Na}_2\text{O}-0,70\text{SiO}_2$ et $0,35\text{Na}_2\text{O}-0,65\text{SiO}_2$. Sur le diffractogramme de cette dernière, il apparaît un pic endothermique fortement énergétique entre 100°C et 180°C . Ce pic correspond probablement au départ progressif de l'eau et à l'évaporation du solvant c'est-à-dire l'éthanol piégé dans les pores. Le pic exothermique apparaissant entre 600°C et 700°C peut être attribué au phénomène de recristallisation du verre. Le décrochement de la ligne de base enregistré entre 370°C et 500°C recouvre très probablement le phénomène de transition vitreuse. Un effet thermique apparaît autour de 300°C . Il s'agit comme le suggère certains auteurs^[45] de l'oxydation de radicaux organiques liés au silicium provenant du tétraéthyle orthosilicate qui n'ont pas réagi lors de la réaction d'hydrolyse.



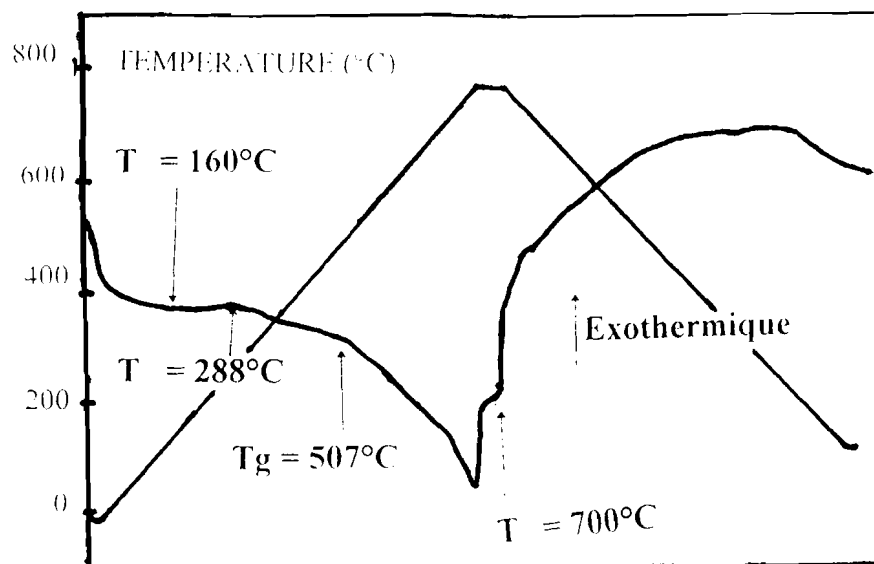


Figure 9 : Thermogramme du verre de composition $0,30\text{Na}_2\text{O}-0,70\text{SiO}_2$.

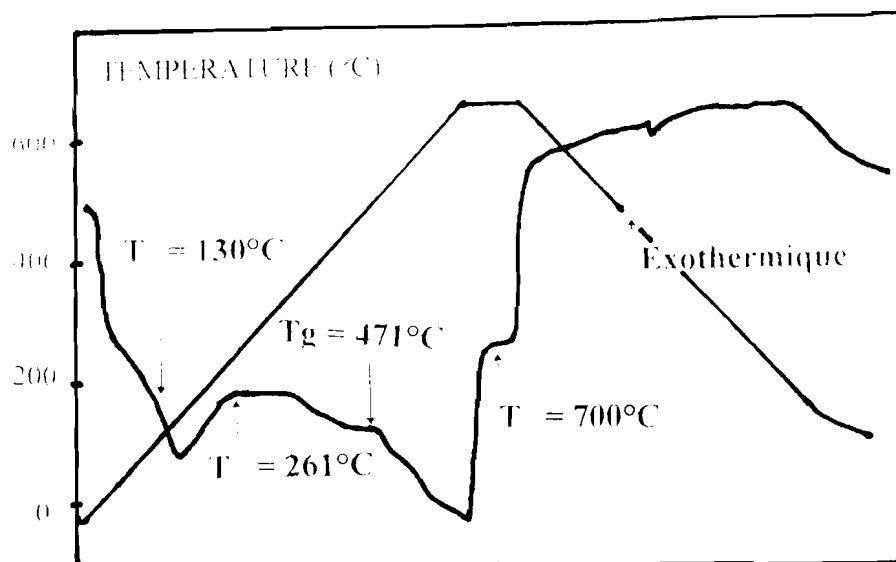


Figure 10 : Thermogramme du verre de composition $0,35\text{Na}_2\text{O}-0,65\text{SiO}_2$.

II.3. Etude des résultats bibliographiques.

Dans cette partie du travail, nous proposons d'analyser la conduction ionique en fonction de la température de transition vitreuse. Nous rappelons pour cela les résultats des mesures de conductivité et de température de transition vitreuse obtenus par d'autres auteurs sur des verres synthétisés par voie de fusion et trempe.

II.3.1. Résultats bibliographiques.

Le tableau V rassemble les valeurs obtenues sur des systèmes binaires formateur - modificateur^[46-51].

Tableau V: Conductivité ionique à 25°C et température de transition vitreuse de verres binaires formateur - modificateur.

Systèmes	x	$\sigma_{25}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	Tg (°C)	Références
$x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	0,30	$4,4 \cdot 10^{-7}$	316	[46]
	0,35	$1,4 \cdot 10^{-6}$	314	
	0,40	$3,2 \cdot 10^{-6}$	313	
	0,45	$1,5 \cdot 10^{-5}$	311	
	0,50	$4 \cdot 10^{-5}$	310	
$x\text{Na}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	0,33	10^{-8}	278	[46][47]
	0,42	$2,2 \cdot 10^{-7}$	271	
	0,50	10^{-6}	266	
	0,60	$7,3 \cdot 10^{-6}$	265	
$x\text{Ag}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	0,10	$2,35 \cdot 10^{-5}$	324	[48]
	0,20	$4,2 \cdot 10^{-5}$	321	[48]
	0,30	$6,7 \cdot 10^{-5}$	316	[46][49]
	0,40	$1,44 \cdot 10^{-4}$	312	[46][49]
	0,50	$4,36 \cdot 10^{-4}$	301	[46][49]
	0,55	$1,35 \cdot 10^{-3}$	294	[46][49]
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	0,265	$2,5 \cdot 10^{-10}$	455	[50]
	0,322	$2,5 \cdot 10^{-9}$	457	[50]
	0,349	$7,5 \cdot 10^{-9}$	425	[50]
	0,447	$7,6 \cdot 10^{-8}$	396	[50]
	0,480	$1,35 \cdot 10^{-7}$	390	[51]

Dans les verres d'alcalins mixtes^[47], les mesures de conductivité et de température de transition vitreuse donnent les résultats indiqués dans le tableau VI. ΔT_g désigne l'écart à la linéarité des variations expérimentales de la température de transition vitreuse en fonction de la composition. A titre d'exemple, nous indiquons sur la figure 11 la technique de détermination de celui-ci pour le système $2\text{SiO}_2(x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{O})$. Nous indiquons également l'expression mathématique correspondante à ΔT_g pour ce même système :

$$\Delta T_g(K) = (-50x+743) - T_g$$

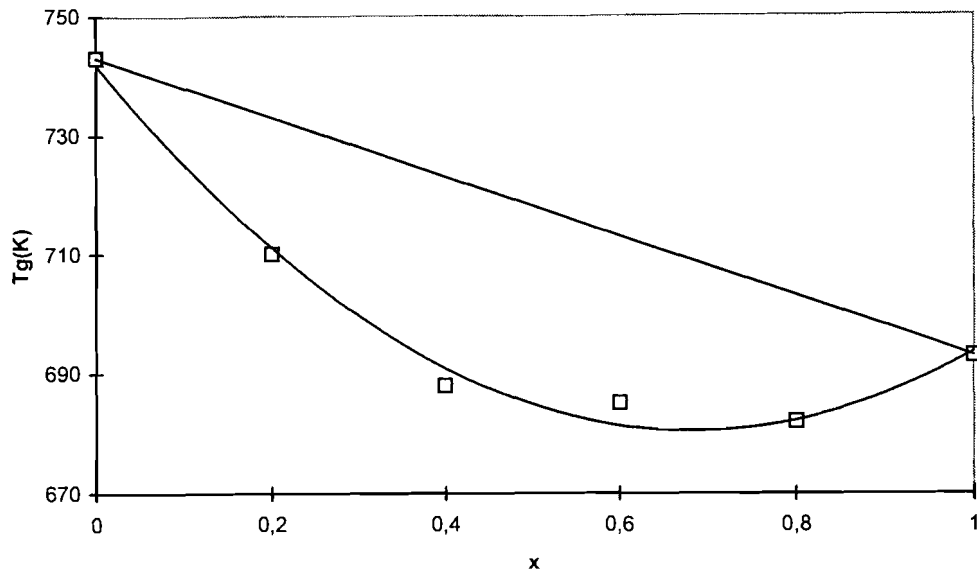


Figure 11 : Détermination de l'écart à la linéarité ΔT_g à partir de la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition pour le verre de composition $2SiO_2(xNa_2O.(1-x)Li_2O)$.

Tableau VI : Conductivité ionique à 25°C et température de transition vitreuse de verres à alcalins mixtes.

Systèmes	x	σ_{25} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	Tg (°C)	ΔT_g (°C)	Référence
$2SiO_2(xNa_2O.(1-x)Li_2O)$	0	$2,9 \cdot 10^{-9}$	470	0	[47]
	0,2	$4 \cdot 10^{-12}$	437	23	
	0,4	$1,2 \cdot 10^{-13}$	415	35	
	0,6	$2,85 \cdot 10^{-13}$	412	28	
	0,8	$1,15 \cdot 10^{-11}$	409	21	
	1	$5,05 \cdot 10^{-10}$	420	0	
$3B_2O_3(xNa_2O.(1-x)Li_2O)$	0	$9,8 \cdot 10^{-13}$	522	0	[47]
	0,2	$7 \cdot 10^{-16}$	503	17	
	0,4	$4,1 \cdot 10^{-17}$	480	38	
	0,6	$3,6 \cdot 10^{-17}$	482	34	
	0,7	$1,5 \cdot 10^{-16}$	488	27	
	0,8	$8,3 \cdot 10^{-16}$	494	20	
	1	$5 \cdot 10^{-13}$	512	0	

Dans les systèmes de formateurs mixtes^[44], les mesures de conductivité électrique et de température de transition vitreuse conduisent aux résultats indiqués dans le tableau VII.

II.3.2. Notre analyse.

Comme nous l'avons déjà signalé, il existe un lien entre les phénomènes de conduction ionique et de transition vitreuse. L'objectif dans ce travail est de proposer une relation quantitative entre les deux phénomènes.

Tableau VII : Conductivité ionique à 25°C et température de transition vitreuse de verres à formateurs mixtes.

Système	x	σ_{25} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Tg (°C)	ΔT_g (°C)	Référence
(xB ₂ O ₃ (1-x)P ₂ O ₅)- 0,70Na ₂ O	0	$\approx 10^{-12}$	189	0	[44]
	0,2	$3,4 \cdot 10^{-12}$	328	-78	
	0,4	$7,15 \cdot 10^{-10}$	422	- 115,4	
	0,5	$3,44 \cdot 10^{-10}$	431	-95	
	0,6	$1,5 \cdot 10^{-10}$	435	-70	
	0,8	$1,9 \cdot 10^{-11}$	437	-12,8	
	0,9	$1,52 \cdot 10^{-11}$	452	1,6	
	1	$8,81 \cdot 10^{-12}$	483	0	

Pour les binaires formateur - modificateur, la représentation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse est donnée par les figures 12, 13, 14 et 15. $\log \sigma$ décroît linéairement lorsque la température de transition vitreuse augmente, c'est-à-dire lorsque le taux de sel modificateur diminue. La conductivité obéit donc à une loi du type :

$$\sigma = Z \exp\left(-WT_g\right) \quad (12)$$

Cette évolution est probablement à rapprocher de celle représentant la variation de conductivité en fonction du taux de modificateur. En effet, lorsque le taux de modificateur augmente, les

longueurs moyennes de chaînes macromoléculaires diminuent et la distance moyenne de saut des porteurs de charge diminue (la conductivité augmente). Cette diminution de longueur moyenne entraîne une plus grande facilité de mouvement des chaînes les unes par rapport aux autres et la température de transition vitreuse diminue.

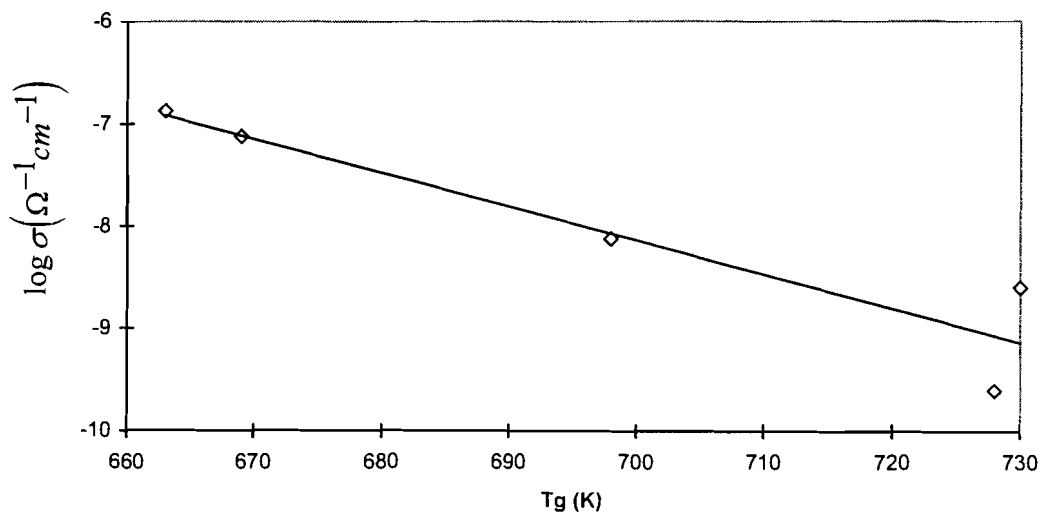


Figure 12 : Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$.

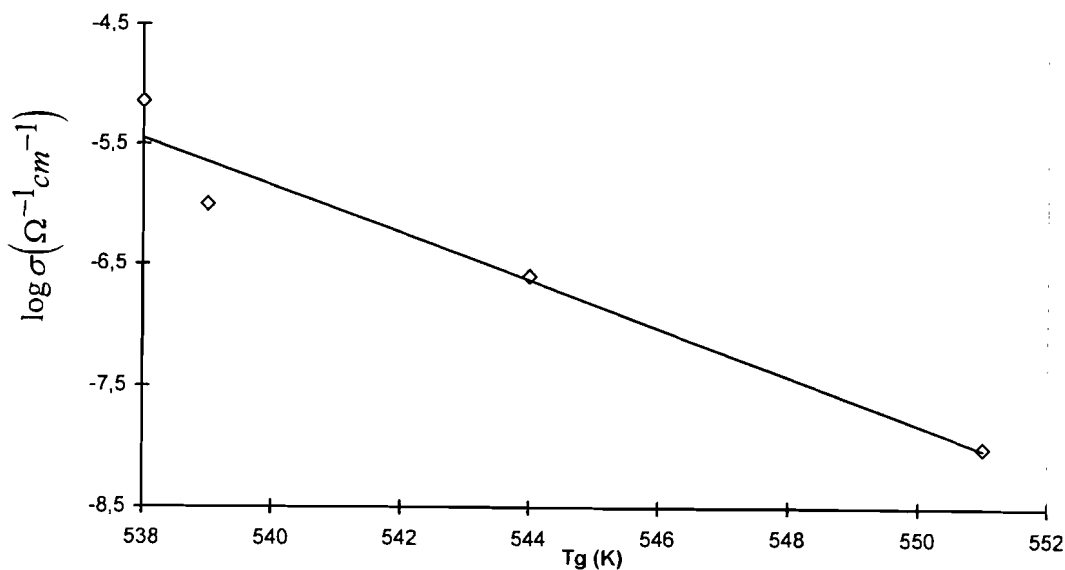


Figure 13 : Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$.

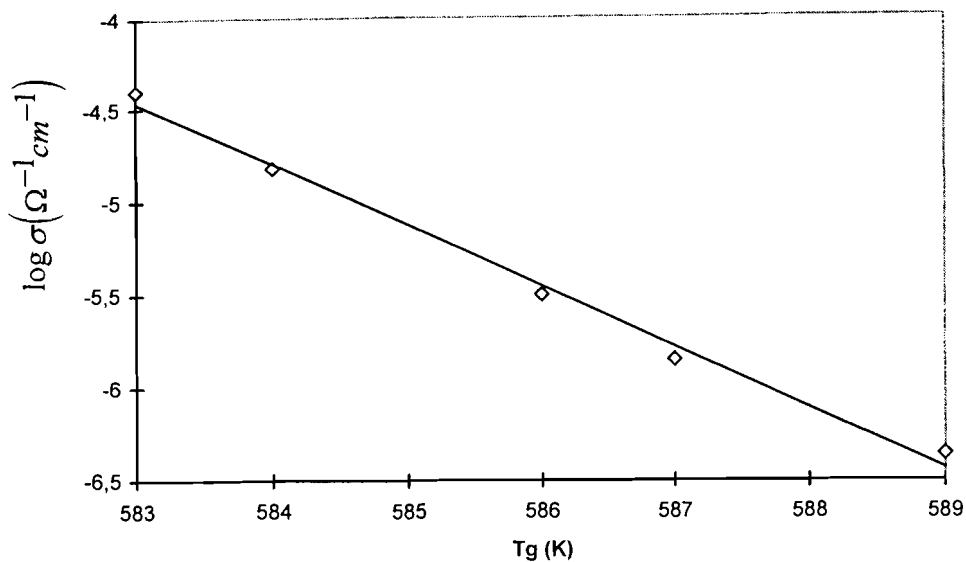


Figure 14 : Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $x\text{Na}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$.

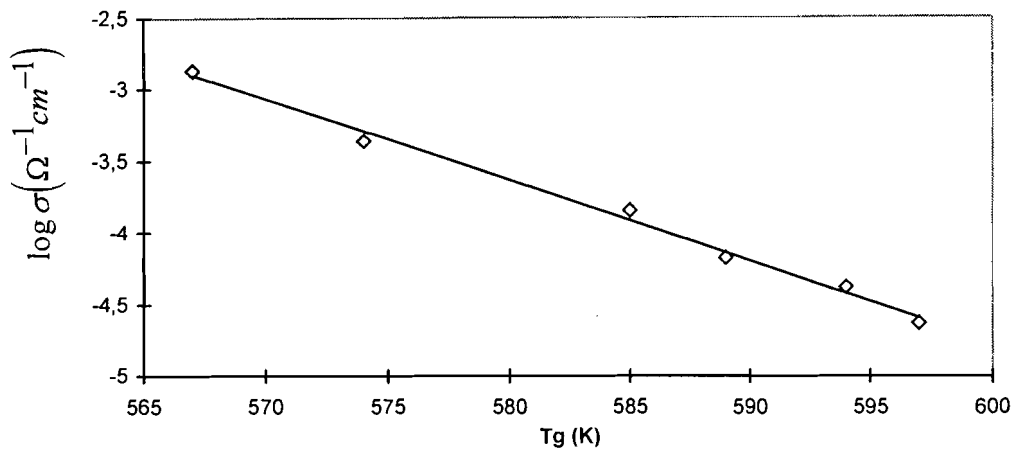


Figure 15 : Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $x\text{Ag}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$.

Le tableau VIII rassemble les valeurs des paramètres Z et W à 25°C pour les systèmes étudiés.

Pour les verres d'alcalins mixtes, nous avons représenté sur les figures 16, 17 et 18, les variations de la conductivité en fonction de la température de transition vitreuse. Contrairement au cas précédent, on enregistre un écart à la linéarité. Afin d'obtenir une loi simple décrivant la variation de la conductivité électrique avec la température

de transition vitreuse, $\log \sigma$ a été représenté en fonction de l'écart à la linéarité (ΔT_g). Les points expérimentaux représentatifs de $\log \sigma$ en fonction de ΔT_g s'alignent sensiblement sur une droite décroissante (Figures 19 et 20). Il en est de même des systèmes à formateurs mixtes (Figure 21).

Tableau VIII : Paramètres Z et W à 25°C pour différents systèmes binaires.

Systèmes	Z	W
$x\text{Ag}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	$1,06 \cdot 10^{29}$	0,130
$x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	$3 \cdot 10^{186}$	0,754
$x\text{Na}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	$3,28 \cdot 10^{100}$	0,454
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	$1,18 \cdot 10^{15}$	0,076

La conductivité obéit par conséquent dans les deux cas à une loi du type :

$$\sigma = Z' \exp(-W' \Delta T_g) \quad (13)$$

Les valeurs des paramètres Z' et W' pour ces systèmes sont regroupées dans le tableau IX.

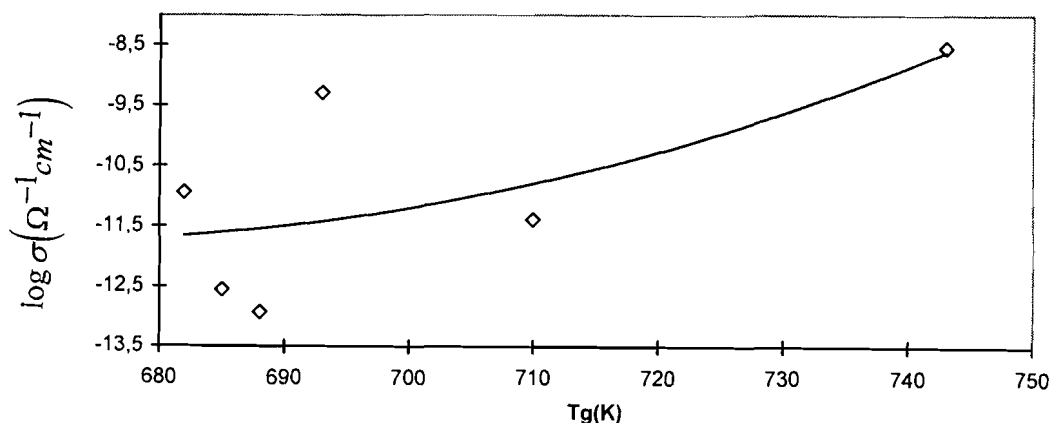


Figure 16 : Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $2\text{SiO}_2(x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{O})$.

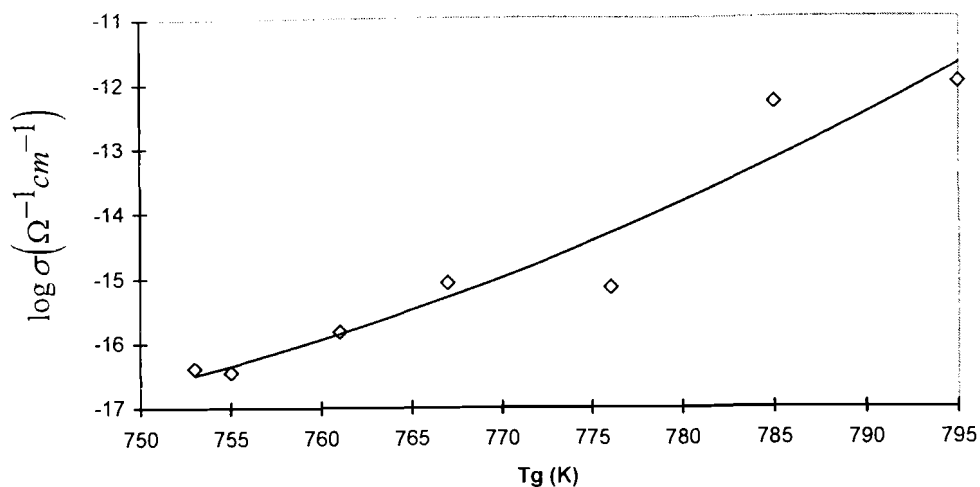


Figure 17 : Variation de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $3B_2O_3(xNa_2O.(1-x)Li_2O)$.

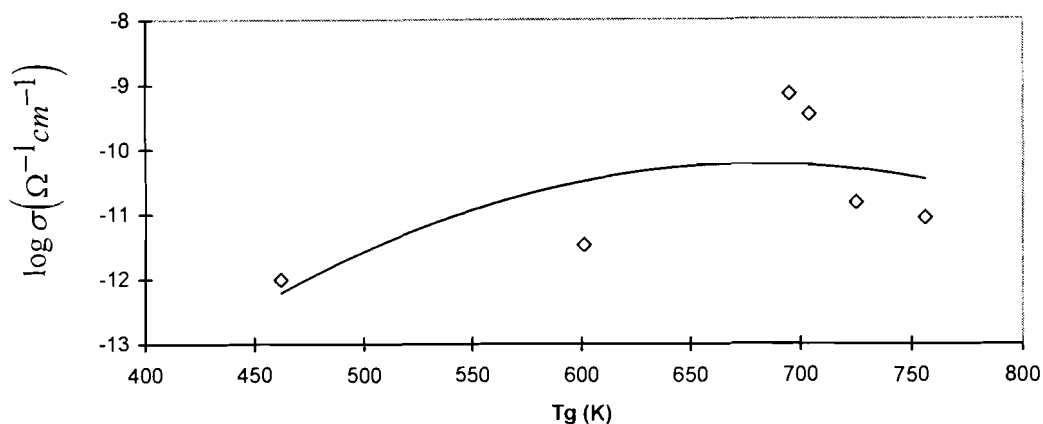


Figure 18 : Variation de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $(xB_2O_3(1-x)P_2O_5)-0,70Na_2O$.

Tableau IX : Paramètres Z' et W' à 25°C pour différents systèmes ternaires.

Systèmes	Z'	W'
$2SiO_2(xNa_2O.(1-x)Li_2O)$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	0,268
$3B_2O_3(xNa_2O.(1-x)Li_2O)$	$4,24 \cdot 10^{-13}$	0,278
$(xB_2O_3(1-x)P_2O_5)-0,70Na_2O$	$2,13 \cdot 10^{-12}$	0,042

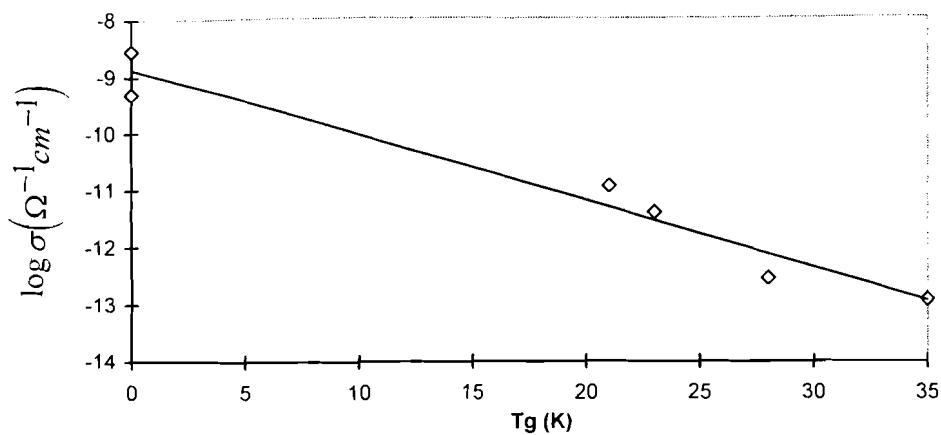


Figure 19 : Variation de la conductivité à 25°C en fonction de l'écart à la linéarité ΔT_g pour le système $2SiO_2(xNa_2O.(1-x)Li_2O)$.

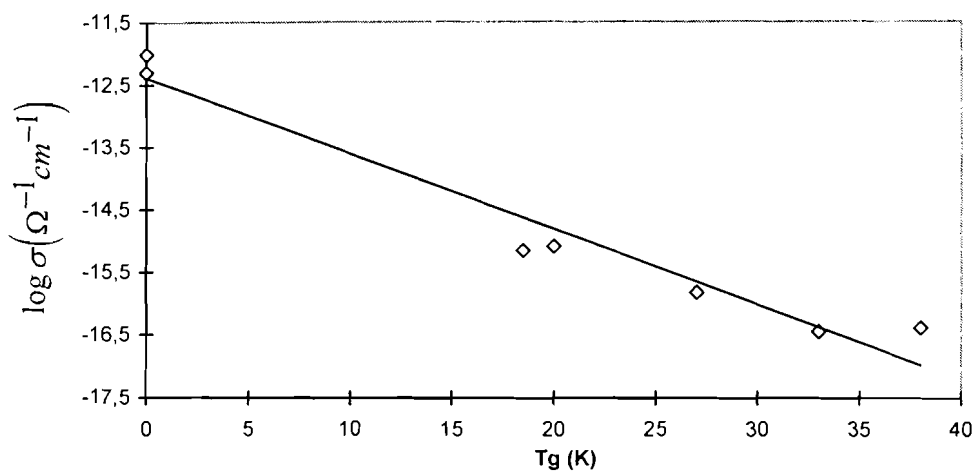


Figure 20 : Variation de la conductivité à 25°C en fonction de l'écart à la linéarité ΔT_g pour le système $3B_2O_3(xNa_2O.(1-x)Li_2O)$.

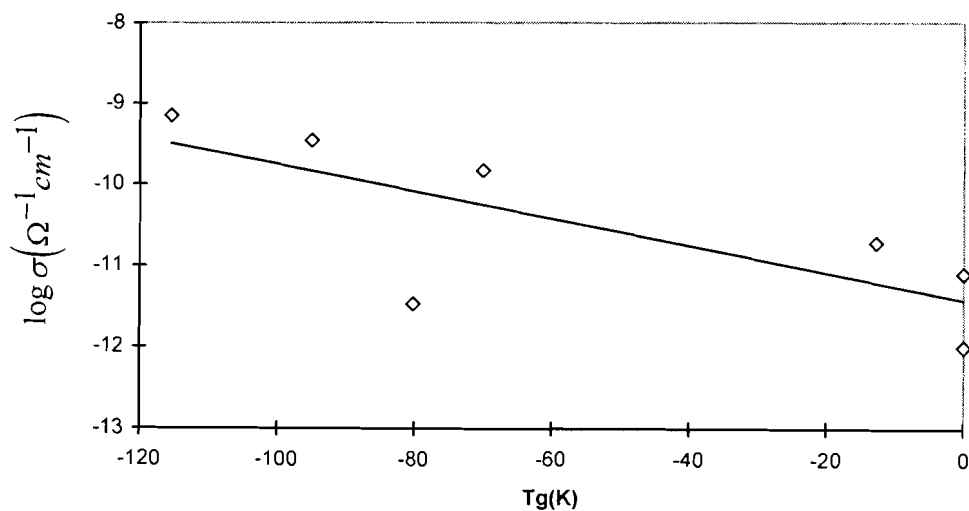


Figure 21 : Variation de la conductivité à 25°C en fonction de l'écart à la linéarité ΔT_g pour le système $(xB_2O_3(1-x)P_2O_5)-0,70Na_2O$.

II.4. Conclusion.

La conductivité électrique des binaires " formateur - modificateur " a été étudiée en fonction de la température de transition vitreuse. Les résultats montrent que pour ces systèmes le logarithme de la conductivité électrique est une fonction décroissante de la température de transition vitreuse. Ce n'est pas un phénomène activé en diagramme d'Arrhénius.

A titre de comparaison le même développement a été conduit sur les systèmes ternaires, en particulier ceux à deux modificateurs de réseau caractérisés par l'effet d'alcalins mixtes^[47] et ceux à deux formateurs de réseau caractérisés par l'effet d'anions mixtes^[44]. Dans ces deux cas on enregistre un écart à la linéarité dans la représentation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de la température de transition vitreuse. Par contre la représentation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'écart à la linéarité est une droite.

L'ensemble de ces résultats est à approfondir pour trouver une signification physique aux termes intervenant dans les expressions de la conductivité électrique en fonction de la température de transition vitreuse.

CHAPITRE III

CONDUCTIVITES ELECTRIQUES DES GELS DESSECHES

III.1. Principe de la mesure de conductivité.

Une différence de potentiel continue imposée aux bornes d'une cellule, peut se décomposer de la manière suivante :

$$\Delta V = RI + R_c I + \eta_a + \eta_c + \Delta E + \Delta \Phi$$

où :

- RI est la chute ohmique dans l'échantillon. C'est le terme à isoler pour accéder à la conductivité du matériau ;
- R_c est la résistance de contact entre les électrodes et l'électrolyte ;
- η_a et η_c sont respectivement les surtensions anodique et cathodique. Elles sont caractéristiques des cinétiques de réaction de transfert de charges aux électrodes et des gradients de concentration des espèces intervenant dans les réactions d'électrodes ;
- ΔE est la force électromotrice lorsque les réactions électrochimiques aux électrodes ne sont pas symétriques ;
- $\Delta \Phi$ est la différence de potentiel créée par les charges d'espace au sein de l'électrolyte.

Pour des systèmes électrochimiques rapides comme Na^+/Na , les surtensions anodique et cathodique sont négligeables.

Pour des réactions électrochimiques aux électrodes, symétriques, ΔE est nulle et $\Delta \Phi$ est négligeable.

Quant à la résistance de contact, elle est rendue négligeable par une bonne métallisation des surfaces de l'électrolyte.

Dans ces conditions la connaissance de $R = \Delta V/I$ permet d'accéder à la conductivité selon la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S} \quad (14)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon et S la surface de chaque électrode. Cette technique est applicable à des échantillons fortement résistants.

Dans le cas contraire, la méthode la mieux indiquée est celle des impédances complexes. C'est une méthode qui permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes. La technique de mesure consiste à déterminer à haute fréquence - généralement supérieure à 500 Hertz - l'impédance du système " électrolyte vitreux / électrodes ".

Si en première approximation on assimile ce dernier à un circuit de résistance R et de capacité C en parallèle, l'impédance Z de l'électrolyte s'écrit :

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad (15)$$

et

$$\text{Re}(Z) = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (16)$$

$$\text{Im}(Z) = \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (17)$$

où $\text{Re}(Z)$ et $\text{Im}(Z)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance.

En éliminant la pulsation ω des expressions (16) et (17), on aboutit à :

$$\left[\text{Re}(Z) - \frac{R}{2} \right]^2 + [\text{Im}(Z)]^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2$$

qui est l'équation d'un cercle de rayon $R/2$ centré sur l'axe des réels. La résistance est donnée par le point d'intersection du cercle avec l'axe des réels.

Remarque :

Si la pulsation ω est très grande devant le produit RC , le milieu est semblable à un circuit capacitif. C'est le cas des isolants. Par contre, lorsque la pulsation ω est très faible devant le produit RC , le milieu équivaut à une résistance ohmique ; c'est par conséquent un milieu très conducteur. Enfin, le milieu est semblable à une résistance et une capacité en parallèle au cas où la pulsation avoisine le produit RC .

Le produit RC est le temps de relaxation de conduction :

$$RC = \tau_0 = \frac{1}{\omega_0} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma}$$

ω_0 représente la pulsation au sommet de l'arc de cercle.

ϵ_0 et ϵ_r représentent respectivement la permittivité diélectrique du vide et la permittivité diélectrique relative.

Expérimentalement, on constate généralement un décentrage du cercle représentatif de la résistance de la masse de l'échantillon par rapport à l'axe des abscisses (Figure 22)^[52]. Le centre se déplace sur une droite située en dessous de l'axe des réels et formant avec celui-ci un angle $\alpha\pi/2$. α est associé à une faible dispersion de la valeur locale de la conductivité due à des fluctuations de composition dans la masse de l'échantillon, autour d'une valeur moyenne de la conductivité^{[53][54]}.

Dans ces conditions, une meilleure expression de l'impédance de l'électrolyte est donnée par :

$$Z = Z_\infty + \frac{Z_0 - Z_\infty}{1 + \left(j \frac{\omega}{\omega_0} \right)^{1-\alpha}} \quad (18)$$

où Z_0 et Z_∞ sont respectivement les abscisses des points d'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des réels à fréquence nulle et à fréquence infinie. $Z_0 - Z_\infty = R$ permet de déterminer la conductivité électrique du matériau. A une température donnée et pour une gamme de fréquences limitée par l'appareillage, on n'observe souvent qu'une partie de l'expression de l'impédance. On extrapole alors l'arc de cercle jusqu'à définir son intersection avec l'axe des réels aux basses fréquences.

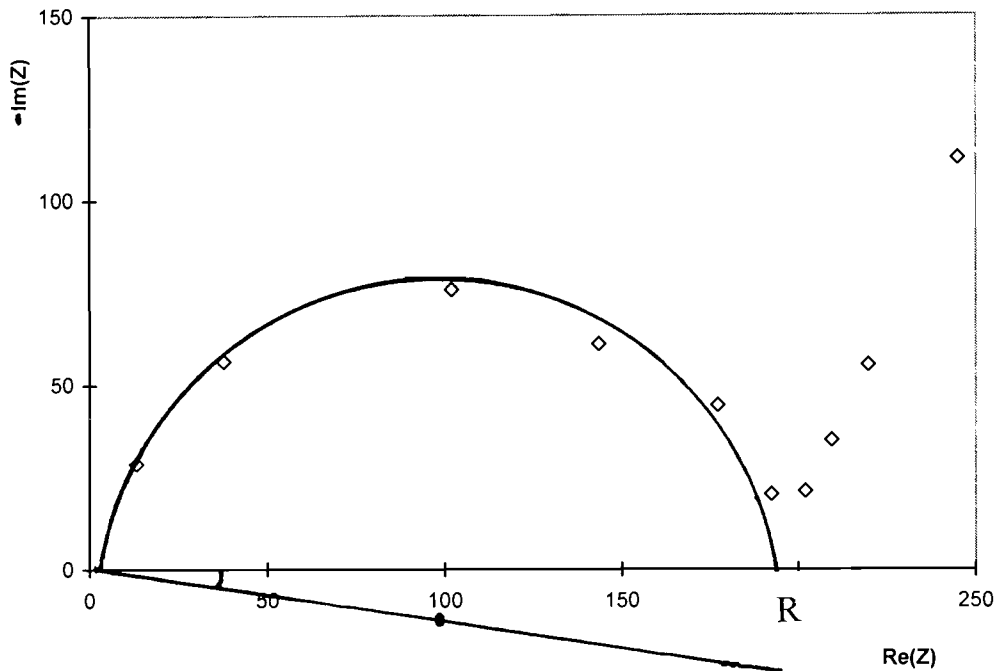


Figure 22 : Courbe représentative du diagramme expérimental de l'échantillon de composition $0,42\text{Na}_2\text{S}-0,58\text{GeS}_2$ ^[52].

III.2. Préparation des échantillons et appareillage de mesure.

III.2.1. Réalisation des électrodes.

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons généralement de 1 à 2 mm d'épaisseur. Compte tenu des multiples fractures observées au séchage du gel, l'échantillon est analysé sous diverses formes géométriques, l'essentiel étant que ses faces soient parallèles. Pour cela un usinage est souvent nécessaire.

Les électrodes sont réalisées par un dépôt d'une couche de laque de platine sur les faces de l'échantillon ou en plaçant celui-ci entre des feuilles de polyéthylène chargé de graphite. Dans les deux

cas, il faut absolument éviter les court-circuits qui peuvent survenir soit par un dépôt de laque sur les tranches de l'échantillon soit par contact direct des feuilles chargées de graphite.

III.2.2. Cellule de mesure.

La cellule de mesure est celle décrite par Ravaine et Souquet^[55]. Elle est représentée sur la figure 23. Elle permet la mesure d'impédances, dans les mêmes conditions de température et d'atmosphère de trois échantillons différents ou non. Le gel est placé entre une plaque et un disque en acier inoxydable, soudés à des fils d'acier inoxydable situés à l'intérieur de tubes d'alumine. Un thermocouple Pt - Pt 10% Rh placé à environ 3 mm de l'échantillon permet de mesurer la température à un degré près. Le tube d'alumine principal est entouré d'un grillage métallique mis à la masse, qui protège le circuit électrique des courants parasites dus essentiellement au four. Les connexions entre la cellule et l'appareillage de mesure sont réalisées à l'aide de câbles coaxiaux ($Z = 50 \Omega$) dont le blindage est mis à la masse.

III.2.3. Appareillage électrique.

a) Le thermocouple est relié à un millivoltmètre numérique "AOIP" muni d'une compensation de soudure froide ou à un indicateur numérique "Mupe" de Manumasure.

b) La stabilité en température du four est assurée par un régulateur "Thermel" à actions "P.I.D." ou un régulateur/programmeur 902 de marque "Eurotherm automation", commandé par un thermocouple de régulation Pt - Pt 10% Rh.

c) Les impédances sont mesurées à l'aide d'un pont de mesure "R.L.C. Sefelec" type PM 610A. Cet appareil possède un générateur interne dont la gamme de fréquences varie entre 20 Hertz et 150000 Hertz.

III.3. Résultats.

III.3.1. Diagramme d'impédance complexe.

Le domaine de température étudié est compris entre les températures de 25°C et 400°C.

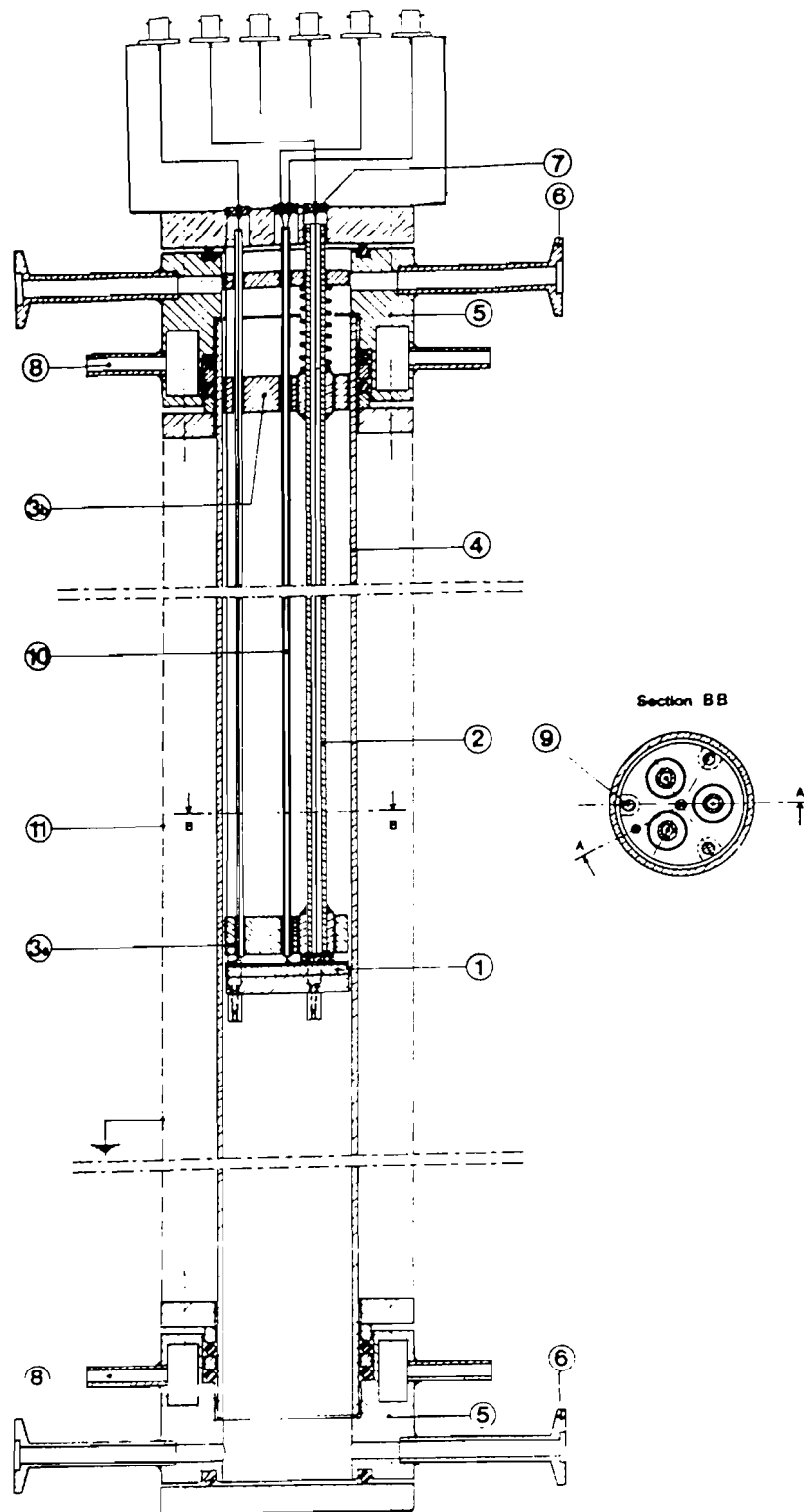


Figure 23 : Cellule de mesure.

(1) Porte - échantillon : la partie supérieure est une plaque de platine isolée électriquement du support en acier inoxydable par un disque d'alumine. (2) Amenée supérieure de courant et ressort de pressage. (3) Pièces en alumine (a) et en acier inoxydable (b) assurant le guidage des amenées de courant. (4) Gaine d'alumine. (5) Tête en acier inoxydable. (6) Circuit de gaz. (7) Passages électriques étanches. (8) Circuit d'eau de refroidissement. (9) Tiges support en acier inoxydable. (10) Thermocouple. (11) Ecran électrique.

Nous avons représenté à chaque température, les variations de $Im(Z)$ en fonction de $Re(Z)$. Les courbes (Figure 24) sont typiques des résultats obtenus dans cette représentation où les points se distribuent sur un arc de cercle passant au voisinage de l'origine et dont le centre est situé en dessous de l'axe des réels. L'angle $\alpha\pi/2$ est proche de 12° dans les différents cas étudiés.

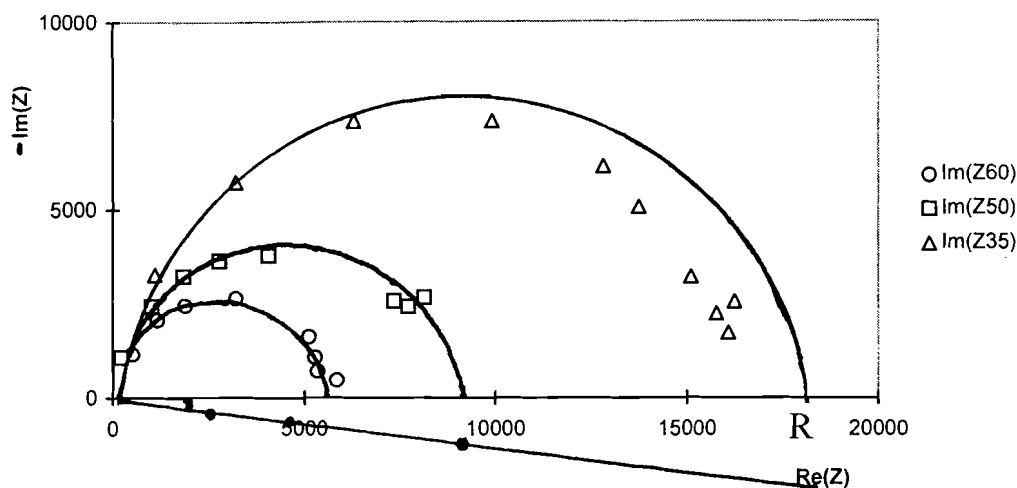


Figure 24 : Courbes expérimentales obtenues à 35°C , 50°C et 60°C pour l'échantillon de composition $0,15\text{Na}_2\text{O}-0,85\text{SiO}_2$.

Les arcs de cercles sont caractéristiques des propriétés électriques en volume de l'échantillon et sont par conséquent dus à un phénomène de relaxation de conduction. En effet, la capacité électrique du gel de composition $0,20\text{Na}_2\text{O}-0,80\text{SiO}_2$ déduite de la relation $RC\omega_b = 1$ au sommet de l'arc de cercle est de l'ordre de 22 picoFarad qui correspond à une permittivité diélectrique relative de 55. On remarquera que la valeur de la permittivité diélectrique obtenue sur un gel non traité thermiquement est élevée ; non seulement elle tient compte de la capacité des fils, mais elle rend très certainement compte la présence de l'eau dont la constante diélectrique est égale à $78^{[56]}$.

III.3.2. Propriétés électriques avant traitement thermique.

Les mesures électriques sont réalisées sur des échantillons de compositions suivantes en fraction molaire : $0,15\text{Na}_2\text{O}-0,85\text{SiO}_2$ et $0,20\text{Na}_2\text{O}-0,80\text{SiO}_2$. Les températures étudiées sont comprises entre 25°C et 80°C . Les valeurs de la conductivité électrique des gels étudiés dépendent de la température et de la composition. Les courbes

représentatives en diagramme d'Arrhénius sont des droites comme l'indique la figure 25. Les conductivités vérifient donc la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{RT}\right)$$

où σ_0 et E_σ sont respectivement le terme préexponentiel de la conductivité et l'énergie d'activation de conduction du gel.

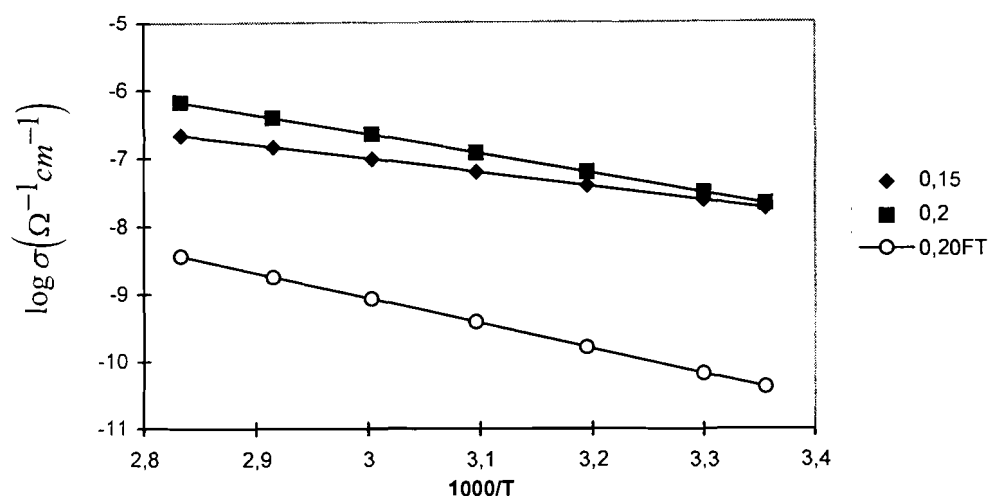


Figure 25 : Variation de la conductivité électrique en diagramme d'Arrhénius pour les gels desséchés de composition $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ (FT est le verre obtenu par fusion et trempé).

Le tableau X regroupe les valeurs de la conductivité à 25°C et de l'énergie d'activation pour les deux compositions étudiées.

Tableau X : Valeurs de la conductivité électrique à 25°C et de l'énergie d'activation pour les xérogels et les verres obtenus par fusion et trempé (verre classique) du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$.

x	Xérogel		Verre classique	
	0,15	0,20	0,15	0,20
$\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$
$E_\sigma (\text{kcal/mol})$	9,4	13,1	16,8	17,1

En général, les conductivités obtenues sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur (environ 4 ordres de grandeur) à celles des verres de mêmes compositions, obtenus par fusion et trempe [55](Tableau X). Par ailleurs, les mesures de conductivités sur les gels de compositions $0,15\text{Na}_2\text{O}-0,85\text{SiO}_2$ et $0,20\text{Na}_2\text{O}-0,80\text{SiO}_2$ à basse température (25°C à 80°C) donnent des valeurs comprises entre 10^{-8} ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 10^{-6} ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ces valeurs sont proches de la conductivité de l'eau à pH 7. Cela suggère une conduction assurée par l'humidité résiduelle encore importante ; ce qui permet de penser à une conduction protonique due à la présence du solvant et de l'eau à l'intérieur des pores du gel. Ce résultat confirme celui auquel, on aboutit à partir de l'estimation de la permittivité diélectrique. Les énergies d'activation sont inférieures à celles obtenues sur les verres de mêmes compositions obtenus par fusion et trempe (Tableau X).

III.3.3. Propriétés électriques après traitement thermique.

Pour effectuer le traitement thermique, la température de l'échantillon est portée par paliers jusqu'à 400°C où elle est maintenue pendant six heures. Les courbes représentatives en diagramme d'Arrhénius sont des droites parfaitement reproductibles (Figure 26). Le tableau XI regroupe les valeurs de la conductivité à 300°C et de l'énergie d'activation obtenue sur le gel desséché et le verre obtenu par fusion et trempe de composition $0,20\text{Na}_2\text{O}-0,80\text{SiO}_2$.

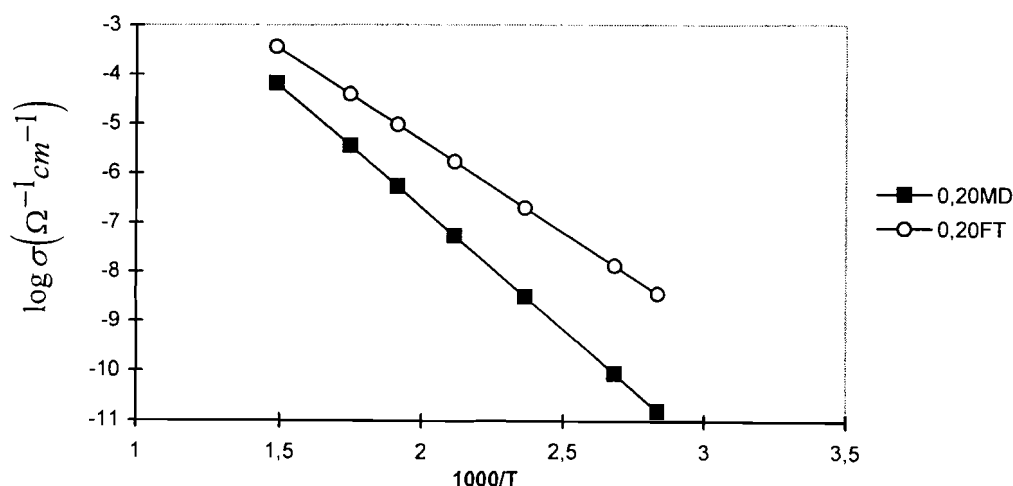


Figure 26 : Variation de la conductivité électrique en diagramme d'Arrhénius pour le gel desséché et traité thermiquement et le verre classique correspondant de composition $0,20\text{Na}_2\text{O}-0,80\text{SiO}_2$ (MD = Matériau desséché et FT = Fusion et trempe).

Tableau XI : Valeurs de la conductivité électrique à 300°C et de l'énergie d'activation pour le gel desséché et traité thermiquement et le verre obtenu par fusion et trempe (verre classique) de composition 0,20 Na₂O-0,80 SiO₂.

	Gel desséché	Verre classique
σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$3,55 \cdot 10^{-6}$	$3,98 \cdot 10^{-5}$
E_{σ} (kcal/mol)	22,6	17,1

L'énergie d'activation obtenue sur le gel desséché est plus importante comparativement au verre de même composition obtenu par fusion et trempe. Par ailleurs, après le traitement thermique, la conductivité est inférieure à celle du verre obtenu par fusion et trempe, particulièrement à basse température. Cette baisse de conductivité peut être attribuée d'une part au départ d'une quantité importante d'eau (réduction de la conduction protonique) et d'autre part à une densification incomplète du gel.

III.4. Conclusion.

A basse température et particulièrement avant tout traitement thermique, la conductivité du gel est très supérieure à celle du verre de même composition obtenu par fusion et trempe. Elle est proche de celle de l'eau. Cela suggère que l'humidité résiduelle dans les pores contribue de façon significative à la conduction (conduction protonique).

A haute température, le traitement thermique a pour effet à la fois de faire partir le solvant et l'eau résiduelle et de densifier l'échantillon. La conductivité tout en se rapprochant de celle du verre obtenu par fusion et trempe est inférieure à cette dernière. Cette baisse de conductivité peut être attribuée d'une part au départ d'une quantité importante d'eau (réduction de la conduction protonique) et d'autre part à une densification incomplète du gel.

CHAPITRE IV

CONDUCTION IONIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES ELECTROLYTES VITREUX DANS LES SYSTEMES BINAIRES FORMATEUR-MODIFICATEUR

IV.1. Rappels.

IV.1.1. Théorie des électrolytes faibles.

La théorie des électrolytes faibles a été proposée par Ravaine et Souquet^[22] pour rendre compte des fortes variations de conductivité observées dans les systèmes binaires formateur - modificateur en fonction de la teneur en oxyde alcalin.

Le raisonnement adopté est le suivant :

La conductivité est proportionnelle au produit du nombre de porteurs de charges N_i par la mobilité u_i :

$$\sigma \propto N_i u_i$$

Compte tenu des fortes variations de conductivité enregistrées en fonction de la composition^{[22][57]} (Figure 27), la démarche consiste à corréliser le nombre de porteurs de charge N_i non pas au nombre total d'ions M^+ mais à l'activité thermodynamique du sel M_2O .

La seconde hypothèse de la théorie suppose qu'à température constante et pour un formateur donné, la mobilité u_i est constante.

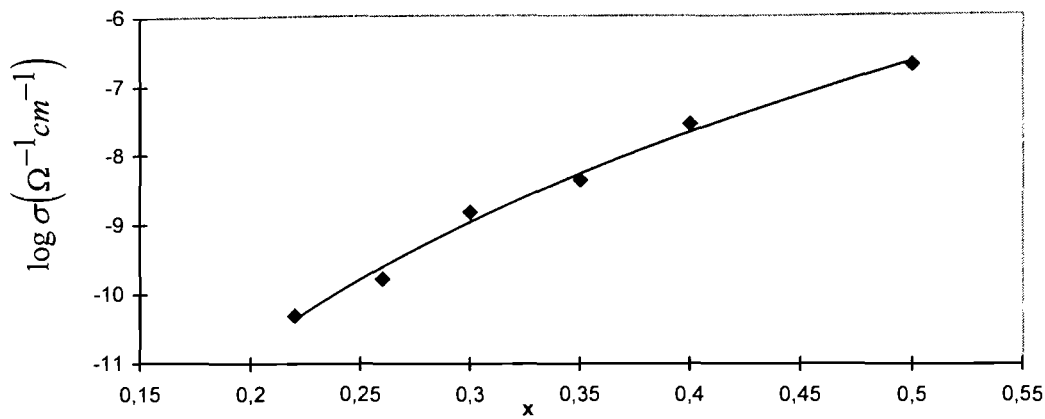
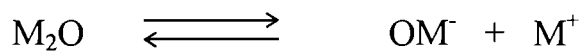
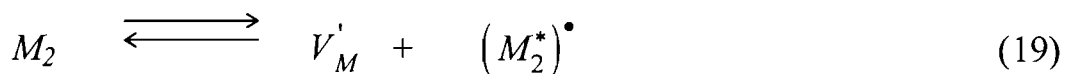


Figure 27 : Variation de la conductivité électrique à 25°C en fonction de la composition pour le système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$.

Dans ces conditions, si nous nous plaçons dans le cas d'un binaire formateur - modificateur la constante diélectrique des verres étant généralement faible (inférieure à 10)^{[25][58]}, le sel se dissocie peu :



ou en utilisant une notation^[59] dérivant de celle de Kröger^[60]

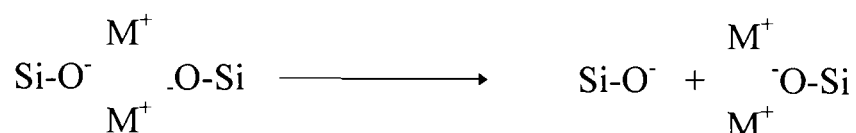


M_2 représente une paire de cations alcalins en position normale, c'est-à-dire au voisinage de deux oxygènes non pontants.

$(M_2^*)^\bullet$ représente une paire interstitielle, c'est-à-dire deux cations alcalins au voisinage d'un oxygène non pontant. L'ensemble est chargé une fois positivement.

V_M' est une lacune chargée une fois négativement ; elle correspond à un oxygène non pontant "isolé".

La réaction de dissociation précédente est équivalente à :



Cette notation repose sur le modèle de conduction par paires interstitielles développé par Koné^[61] et Ingram^[62].

Ravaine et Souquet déduisent de ses hypothèses la relation quantitative simple suivante :

$$[M^+] = ka \frac{1}{M_2 O}$$

soit par analogie

$$\left[(M_2^*)^\bullet \right] = ka \frac{1}{M_2 O} \quad (20)$$

Or l'activité thermodynamique du sel a_{M_2O} est fonction de l'enthalpie libre de mélange $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$. Si l'enthalpie de mélange ΔH_m peut se mesurer par calorimétrie, l'expression de l'entropie de mélange ΔS_m suppose un modèle de solution.

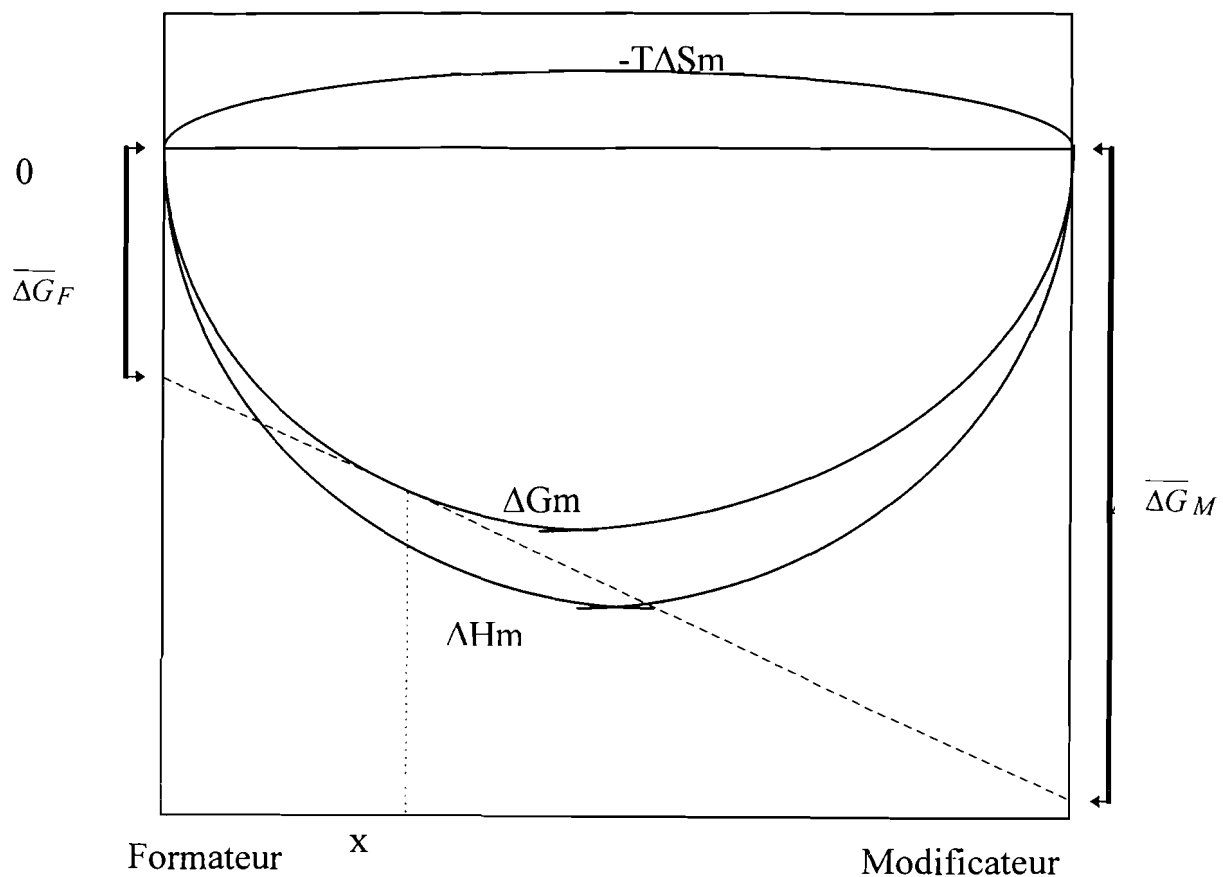


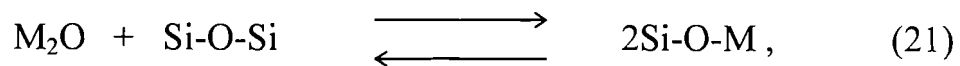
Figure 28 : Variations théoriques de ΔG_m , ΔH_m et $(-T\Delta S_m)$.

Connaissant l'enthalpie libre de mélange à partir des mesures calorimétriques (ΔH_m) et d'un modèle de solution ($T\Delta S_m$), les équations de Gibbs - Duhem permettent d'accéder aux grandeurs partielles $\overline{\Delta G}_F$ et $\overline{\Delta G}_M$ (Figure 28).

IV.1.2. Le modèle quasi-chimique.

Les très fortes enthalpies de mélange de la silice (SiO_2) et de l'oxyde alcalin et la mise en évidence d'une véritable réaction chimique entre ces deux composés^{[27][29]} suggèrent à première vue un caractère non idéal du mélange. Le modèle quasi-chimique proposé par Ravaine et Souquet^[28] permet à partir d'hypothèses de calculer les activités de la silice et de l'oxyde alcalin en fonction de la composition du mélange vitreux.

Si l'on désigne par ΔG_m , ΔH_m et ΔS_m respectivement l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange de x mole d'oxyde alcalin avec $(1-x)$ mole de silice liquide pour former un silicate liquide, selon la réaction :



il se forme (2α) mole de groupements Si-O-M et il reste $(x-\alpha)$ mole de M_2O et $[2(1-x)-\alpha]$ mole de groupements Si-O-Si. Pour définir leur modèle, les auteurs utilisent deux étapes :

- La première exprime la variation d'enthalpie de mélange ΔH_m en fonction des énergies $H_{\text{Si-O-Si}}$, $H_{\text{Si-O-M}}$ et $H_{\text{M}_2\text{O}}$ qui représentent pour chaque groupement correspondant, la somme des énergies de liaison de l'oxygène avec ses deux voisins métalliques. Dans ces conditions :

$$\Delta H_m = [(x - \alpha)H_{\text{M}_2\text{O}} + [2(1 - x) - \alpha]H_{\text{Si-O-Si}} + (2\alpha)H_{\text{Si-O-M}}] - [xH_{\text{M}_2\text{O}} + 2(1 - x)H_{\text{Si-O-Si}}]$$

soit

$$\Delta H_m = \alpha [2H_{\text{Si-O-M}} - (H_{\text{M}_2\text{O}} + H_{\text{Si-O-Si}})] \quad \text{que l'on posera égal à } \alpha\Delta H^0.$$

- La seconde étape suppose que la variation d'entropie de mélange est uniquement configurationnelle. Elle dépend donc du nombre de manières de disposer les groupements constituant l'oxyde alcalin, la silice et le silicate. Or, chaque groupement ne comporte qu'un seul atome d'oxygène et l'entropie configurationnelle résultera directement du nombre de façons Ω dont il est possible de répartir les groupements constituant chaque composé sur le nombre d'atomes d'oxygène disponibles. Cette hypothèse entraîne l'idéalité de la solution par rapport aux constituants M_2O , $Si-O-Si$ et $Si-O-M$. Les réactions (21) étant supposées possibles, n'importe quel groupement peut se dissocier pour donner les deux autres et :

$$\Omega = \frac{(2-x)!}{(x-\alpha)!(2(1-x)-\alpha)!(2\alpha)!}$$

La variation d'entropie accompagnant la formation du silicate peut alors s'exprimer selon la relation de Boltzmann :

$$\Delta S_m = R \ln \frac{(2-x)!}{(x-\alpha)!(2(1-x)-\alpha)!(2\alpha)!}$$

En utilisant l'approximation de Stirling,

$$\Delta S_m = -R \left[(x-\alpha) \ln \frac{(x-\alpha)}{(2-x)} + (2(1-x)-\alpha) \ln \frac{(2(1-x)-\alpha)}{(2-x)} + (2\alpha) \ln \frac{(2\alpha)}{(2-x)} \right]$$

La variation d'enthalpie libre due au mélange de x mole d'oxyde alcalin avec $(1-x)$ mole de silice s'écrit alors :

$$\Delta G_m = \alpha \Delta H^0 + RT \left[(x-\alpha) \ln \frac{(x-\alpha)}{(2-x)} + (2(1-x)-\alpha) \ln \frac{(2(1-x)-\alpha)}{(2-x)} + (2\alpha) \ln \frac{(2\alpha)}{(2-x)} \right]$$

La condition d'équilibre de la phase liquide s'écrit :

$$\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial \alpha} = 0$$

soit

$$\Delta H^0 = RT[\ln(x - \alpha) + \ln(2(1-x) - \alpha) - 2\ln(2\alpha)]$$

ou encore, en posant la constante d'équilibre

$$K = \frac{(2\alpha)^2}{(x - \alpha)(2(1-x) - \alpha)} = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (22)$$

En remplaçant ΔH^0 par son expression, l'enthalpie libre de mélange ΔG_m devient :

$$\Delta G_m = RT \left[x \ln \frac{(x - \alpha)}{(2 - x)} + (1 - x) \ln \frac{(2(1-x) - \alpha)^2}{(2 - x)^2} \right] \quad (23)$$

Les enthalpies libres partielles $\overline{\Delta G}_{((M2O))}$ et $\overline{\Delta G}_{((SiO2))}$ s'obtiennent par les relations classiques de Gibbs - Duhem :

$$\overline{\Delta G}_{((SiO2))} = \Delta G_m - x \frac{d(\Delta G_m)}{dx}$$

$$\overline{\Delta G}_{((M2O))} = \Delta G_m + (1 - x) \frac{d(\Delta G_m)}{dx},$$

on écrit que

$$\Delta G_m = x \overline{\Delta G}_{((M2O))} + (1 - x) \overline{\Delta G}_{((SiO2))} \quad (24)$$

Par conséquent par identification des équations (23) et (24) on en déduit que

$$\overline{\Delta G}_{((SiO2))} = RT \ln \frac{(2(1-x) - \alpha)^2}{(2-x)^2}$$

et

$$\overline{\Delta G}_{((M2O))} = RT \ln \frac{(x - \alpha)}{(2 - x)}$$

soient

$$a_{((SiO2))} = \frac{(2(1-x) - \alpha)^2}{(2-x)^2} \quad (25)$$

et

$$a_{((M2O))} = \frac{(x - \alpha)}{(2 - x)} \quad (26)$$

N.B. : Le calcul rigoureux des activités passe par celui de

$$\frac{d(\Delta G_m)}{dx} = \left(\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial x} \right)_\alpha + \left(\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial \alpha} \right)_x \frac{d\alpha}{dx}$$

En conclusion ces travaux aboutissent aux résultats résumés dans le tableau XII.

ΔH^0 estimé à partir des données thermodynamiques pour les oxydes du système Na_2O-SiO_2 est égal à -58 kcal/mol.

Tableau XII : Enthalpies de mélange à 25°C du système $xNa_2O.(1-x)SiO_2$ selon Ravaine et Souquet.

x	ΔH_m (kcal/mol)
0	0
0,1	-5,8
0,2	-11,6
0,3	-17,4
0,4	-23,2
0,5	-29,0
0,6	-34,8
0,7	-34,8
0,8	-23,2
0,9	-11,6
1	0

Comme on le voit l'enthalpie de mélange est négative contrairement aux binaires de formateurs ainsi que l'ont montré les travaux de Souquet et al ^[63], confirmés par Hervig et Navrotsky^[64]. ΔH_m est comprise entre -23,2 kcal/mol et 0 pour les verres homogènes que l'on obtient dans le système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 0,4$).

Au total les travaux de Souquet poursuivis par ceux de Ravaine ont établi que la conductivité est proportionnelle à la racine carrée de l'activité de l'oxyde alcalin dont l'expression s'appuie sur le modèle quasi-chimique. Par ailleurs, les enthalpies de mélange sont estimées à partir des données thermodynamiques.

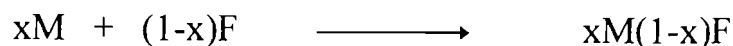
IV.2. Théorie des électrolytes faibles et modèle de Bragg-Williams.

Le modèle de Bragg-Williams appliqué aux systèmes ternaires^[65] a permis de rendre compte de façon satisfaisante des variations de conductivité ionique avec la composition. Il s'agit ici d'utiliser ce même modèle comme base de formalisme pour décrire les binaires formateur - modificateur. Plus simple que le modèle quasi-chimique, le modèle de Bragg - Williams devrait permettre une estimation plus facile des grandeurs de mélange à partir des variations de conductivité et non des données thermodynamiques.

IV.2.1. Les mesures calorimétriques de Hervig et Navrotsky.

a) Principe de la mesure par calorimétrie de dissolution.

La mesure des enthalpies de formation des mélanges par référence aux constituants purs consiste à déterminer l'effet thermique accompagnant la dissolution dans un même solvant (S) du mélange et de chacun des constituants. Dans le cas présent, il s'agit de mesurer l'enthalpie de mélange correspondant à la réaction :



où M et F désignent respectivement le modificateur et le formateur de réseau du binaire étudié.

L'enthalpie de réaction est donnée par

$$\Delta H_m = H_{xM(1-x)F} - [xH_M + (1-x)H_F]$$

où H_i est l'enthalpie de formation de l'espèce i .

Si nous admettons que

$$H_{xM(1-x)F_{dissous}} = xH_{M_{dissous}} + (1-x)H_{F_{dissous}}$$

en raison de la forte dilution des espèces dissoutes, nous obtenons :

$$\Delta H_m = [xH_{M_{diss}} + (1-x)H_{F_{diss}}] - [xH_M + (1-x)H_F] - [H_{xM(1-x)F_{diss}} - H_{xM(1-x)F}]$$

Nous pouvons considérer un cycle thermodynamique comportant plusieurs étapes où il s'agit de dissoudre séparément dans un même solvant S, le mélange $xM(1-x)F$ et chacun des constituants M et F :



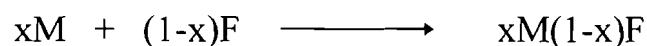
Pour que la somme des produits des réactions (28) et (29) soit identique à celui de la réaction (27), il faut et il suffit que ^{[66][67]} :

- les interactions entre M et F en solution résultant de la réaction (27) soient nulles ;

- les concentrations en M et F en solution (27) soient les mêmes que celles des solutions (28) et (29) après réaction et faibles.

Ces conditions sont remplies si l'on effectue la mesure des enthalpies des trois réactions précédentes à dilution infinie (ΔH_{diss}^∞).

En général, on effectue les mesures d'enthalpie de dissolution en fonction de la concentration en soluté et on extrapole à concentration nulle. L'enthalpie de la réaction :



s'écrit :

$$\Delta H_m = \Delta H_{28diss}^\infty + \Delta H_{29diss}^\infty - \Delta H_{27diss}^\infty$$

soit

$$\Delta H_m = x\Delta H_{diss}^{\infty}(M) + (1-x)\Delta H_{diss}^{\infty}(F) - \Delta H_{diss}^{\infty}(xM(1-x)F)$$

L'enthalpie de mélange est donc la différence entre les enthalpies de dissolution des réactifs M et F en proportions convenables et celles du produit $xM.(1-x)F$.

b) Résultats.

Dans l'étude menée par Hervig et Navrotsky^[64] sur le système $xNa_2O.(1-x)SiO_2$, l'enthalpie est de la forme :

$$\Delta H_m = - (64 + 92x)x(1 - x) \text{ kcal/mol.}$$

Nous l'avons représentée sur la figure 29. Nous avons également en première approximation, déterminé graphiquement sur la même figure, la valeur de θ telle que l'expression simplifiée de l'enthalpie de mélange $-\theta x(1 - x)$ coïncide avec les résultats de Hervig et Navrotsky, dans le domaine des fractions molaires étudiées ($0 \leq x \leq 0,4$). Pour ce domaine, aucune phase cristallisée n'est observée lors des synthèses. θ obtenu est égal à 85 kcal/mol.

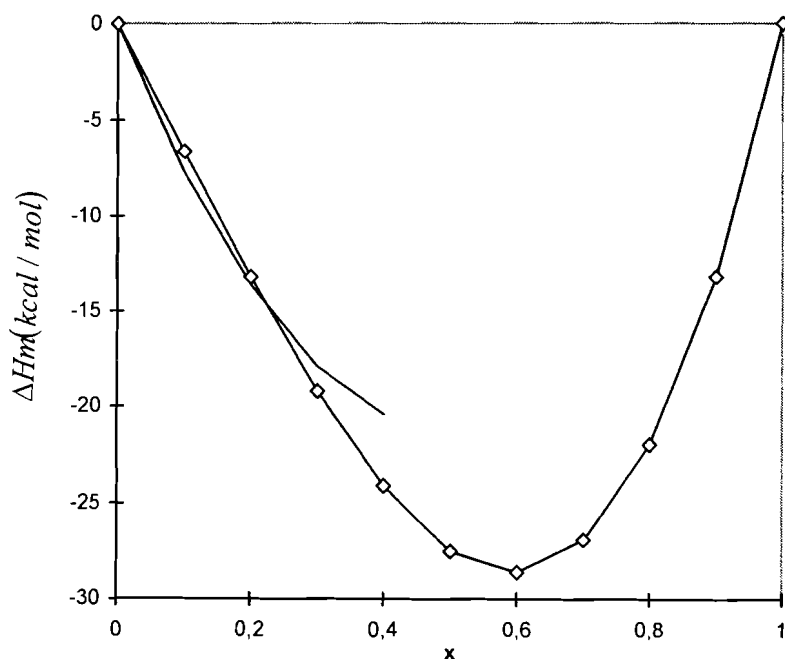


Figure 29 : Variations expérimentale de l'enthalpie de mélange selon Hervig-Navrotsky et théorique selon Bragg-Williams ($\theta = 85\text{kcal/mol}$) pour le système $xNa_2O.(1-x)SiO_2$.

Les enthalpies de mélange correspondantes sont représentées dans le tableau XIII. Ces valeurs sont voisines de celles prévues par Ravaine et Souquet^[28] à partir des données thermodynamiques. Il reste maintenant à partir de l'hypothèse d'une solution régulière comme le suggère les résultats de Hervig et Navrotsky, à analyser les courbes de conductivité.

Tableau XIII: Enthalpies de mélange à 25°C déduites de l'expression simplifiée $\Delta H_m = -\theta x(1-x)$ à partir des résultats de Hervig-Navrotsky pour le système $xNa_2O.(1-x)SiO_2$.

x	ΔH_m (kcal/mol)
0	0
0,1	-7,7
0,2	-13,6
0,3	-17,9
0,4	-20,4

IV.2.2. Modèle de Bragg - Williams et conductivité électrique.

Une propriété d'excès d'une solution X^E est la différence entre la propriété effective de mélange X et la propriété correspondante de la solution idéale X^{id} dans les mêmes conditions de température, de pression et de composition. Soit :

$$X^E = X - X^{id}$$

Naturellement la valeur numérique d'une propriété d'excès dépend du choix des états standard pour tous les constituants. Par association de fonctions d'excès on peut écrire :

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R}$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$$

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x}$$

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x}$$

où G^E , H^E , S^E et V^E sont respectivement l'enthalpie libre d'excès, l'enthalpie d'excès, l'entropie d'excès et le volume d'excès. Bien que la thermodynamique classique impose certaines contraintes générales sur les équations exprimant G^E en fonction de la température, de la pression et de la composition, elle ne donne aucune indication quant aux formes fonctionnelles que de telles équations pourraient prendre : celles-ci doivent par conséquent provenir de l'expérience entre autre.

On a proposé de nombreuses expressions donnant G^E en fonction de la composition. Ainsi pour les solutions binaires et les états standard reposant sur la règle de Lewis - Randall, les équations les plus simples sont d'ordinaire des cas particuliers des relations suivantes :

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (30)$$

où x_1 et x_2 sont les fractions molaires des constituants 1 et 2. B, C, D, ... dépendent de la température et de la pression. Pour les mélanges liquides la fonction d'excès de Gibbs correspond à $C = D = \dots = 0$. Soit :

$$\frac{G^E}{RT} = Bx_1x_2$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad \text{devient}$$

$$\frac{H^E}{RT} = -Tx_1x_2 \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_P \quad \text{c'est-à-dire}$$

$$\frac{HE}{RT} = -x_1x_2 \left[\frac{\partial B}{\partial \ln T} \right]_P$$

et $\frac{SE}{R} = \frac{HE}{RT} - \frac{GE}{RT}$ devient

$$\frac{SE}{R} = -Tx_1x_2 \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_P - Bx_1x_2,$$

$$\frac{SE}{R} = -x_1x_2 \left[B + \left(\frac{\partial B}{\partial \ln T} \right)_P \right]$$

Lorsque l'entropie d'excès est nulle :

$$x_1x_2 \left[B + \left(\frac{\partial B}{\partial \ln T} \right)_P \right] = 0$$

soit $\left(\frac{\partial B}{\partial \ln T} \right)_P = -B$ équivaut à $\left(\frac{\partial \ln B}{\partial \ln T} \right)_P = -1$

Par intégration $B = B'/T$ et B' est uniquement fonction de la pression.

$$\frac{GE}{RT} = Bx_1x_2 \text{ devient } \frac{GE}{RT} = \frac{B'}{T}x_1x_2,$$

et GE est de la forme βx_1x_2 .

Les solutions telles que l'entropie d'excès SE est nulle sont dites solutions de Bragg - Williams ou solutions régulières et β est une constante indépendante de la température. L'enthalpie libre d'excès GE n'est alors fonction que de la composition.

Les solutions régulières supposent des interactions par paires c'est-à-dire que l'énergie potentielle de configuration de la solution est la somme des énergies des paires formées par chaque entité avec ses voisins immédiats dont la composition moyenne est celle de la solution. Le nombre de paires mixtes est proportionnel au produit des fractions molaires de chacun des constituants et l'enthalpie de mélange :

$$\Delta H_m = -\theta x_1x_2$$

Le paramètre θ appelé facteur chimique traduit l'affinité réciproque des différents constituants du mélange. Par ailleurs, la composition du matériau étant supposée uniforme, l'entropie de mélange se réduit au seul terme d'entropie de configuration idéale.

$$\Delta S_m = -R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

La connaissance de l'enthalpie libre de mélange,

$$\Delta G_m = -\theta x_1 x_2 + RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

permet de calculer les grandeurs partielles à partir des relations de Gibbs - Duhem :

$$\overline{\Delta G}_{((M2O))} = RT \ln a_{M2O} = -\theta(1-x)^2 + RT \ln x$$

$$\overline{\Delta G}_{((SiO2))} = RT \ln a_{SiO2} = -\theta x^2 + RT \ln(1-x)$$

soient

$$a_{M2O} = \exp\left(\frac{\overline{\Delta G}_{((M2O))}}{RT}\right) = x \exp\left(-\frac{\theta(1-x)^2}{RT}\right) \quad (31)$$

et

$$a_{SiO2} = \exp\left(\frac{\overline{\Delta G}_{((SiO2))}}{RT}\right) = (1-x) \exp\left(-\frac{\theta x^2}{RT}\right) \quad (32)$$

La théorie des électrolytes faibles permet d'exprimer la conductivité en fonction de la composition :

$$\sigma = kx^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\theta(1-x)^2}{2RT}\right) \quad (33)$$

Par ailleurs

$$\sigma = zFu[M^+]$$

où zF est la charge du cation.

La mobilité u est de la forme :

$$u = A \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$

où E_m est l'énergie de migration des porteurs de charge.

En tenant compte de la relation

$$[(M_2^*)^\bullet] = ka_{M_2O}^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{Ka_{M_2O}}{\gamma_{(M_2^*)^\bullet} \gamma_{(V'_M)}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où $K = \exp\left(-\frac{\Delta H_{diss}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{diss}^0}{R}\right)$ est la constante d'équilibre,

$\gamma_{(M_2^*)^\bullet}$ et $\gamma_{(V'_M)}$ les coefficients d'activités. En supposant qu'ils

varient peu à température constante, la conductivité électrique s'exprime par :

$$\sigma = \frac{zFA}{\left[\gamma_{(M_2^*)^\bullet} \gamma_{(V'_M)} \right]^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{\Delta S_{diss}^0 - \overline{\Delta S}((M_2O))}{2R} \right) \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta H_{diss}^0 - \overline{\Delta H}((M_2O))}{2RT} \right)$$

Si l'on suppose la mobilité constante, c'est-à-dire l'énergie de migration des porteurs de charge constante, les variations de

conductivité et de l'énergie d'activation sont dictées par les seules variations de $\overline{\Delta H}_{((M2O))}$.

D'après les données expérimentales^{[26][68]}, σ_0 varie peu avec la composition et $\overline{\Delta S}_{((M2O))}$ est indépendant de la composition :

$$E_{\sigma} = C^{ste} - \frac{\overline{\Delta H}_{((M2O))}}{2}$$

En tenant compte du modèle des solutions régulières, l'énergie d'activation s'exprime en fonction de la composition :

$$E_{\sigma} = C^{ste} + \frac{\theta(1-x)^2}{2} \quad (34)$$

IV.2.3. Détermination des grandeurs de mélange à partir des courbes de conductivité et d'énergie d'activation.

En partant des travaux de Hervig et Navrotsky, nous admettrons par hypothèse que tous les binaires vitreux formateur - modificateur sont descriptibles selon le modèle de Bragg - Williams. Il reste maintenant à estimer les grandeurs de mélange à partir des variations de conductivité et d'énergie d'activation en fonction de la composition. Nous venons de rappeler que le modèle des électrolytes faibles et la description des verres sur la base des solutions régulières, permet d'établir une expression de la conductivité σ et de l'énergie d'activation E_{σ} en fonction de la fraction molaire x et du facteur chimique θ .

Sur les figures 30 et 31 sont représentés quelques points expérimentaux du logarithme de la conductivité en fonction de la fraction molaire en sel modificateur. Dans les différents cas envisagés, nous avons déterminé la valeur du paramètre θ qui permet d'obtenir un bon accord entre les variations expérimentale et théorique prévues par la relation (33).

Sur les figures 32 et 33 sont représentés aussi quelques points expérimentaux de l'énergie d'activation en fonction de la fraction

molaire en sel modificateur. Comme précédemment, dans les différents cas envisagés, nous avons déterminé la valeur du paramètre θ qui permet d'obtenir un accord satisfaisant entre les variations expérimentale et théorique selon la relation (34).

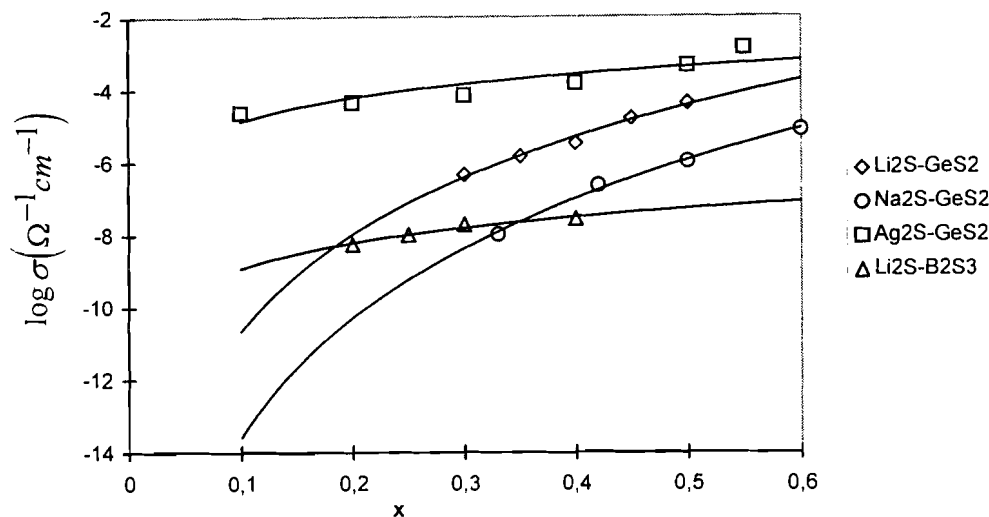


Figure 30 : Variation de la conductivité ionique à 25°C de verres binaires à base de sulfures en fonction de la fraction molaire du sel modificateur.

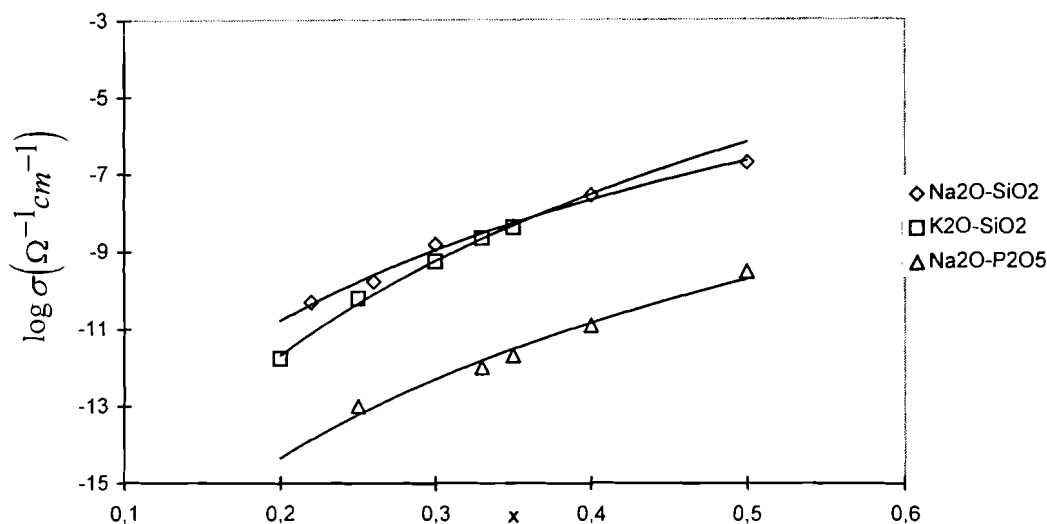


Figure 31 : Variation de la conductivité ionique à 25°C de verres à base d'oxydes en fonction de la fraction molaire du sel modificateur.

Les valeurs de θ trouvées pour les systèmes étudiés sont reportées dans les tableaux XIV et XV.

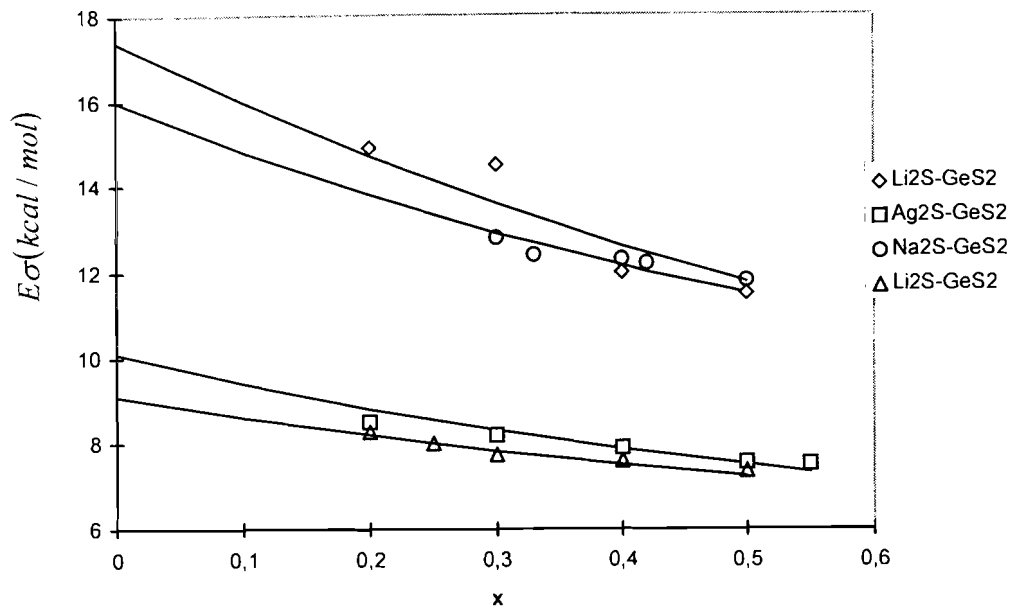


Figure 32 : *Variation de l'énergie d'activation de verres à base de sulfures en fonction de la fraction molaire du sel modificateur.*

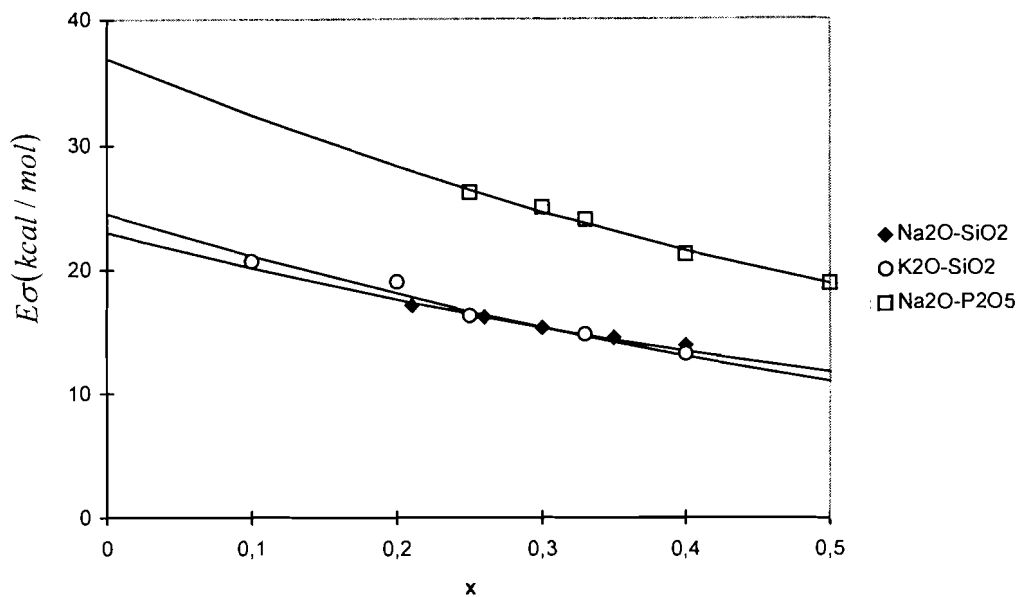


Figure 33 : *Variation de l'énergie d'activation de verres à base d'oxydes en fonction de la fraction molaire du sel modificateur.*

On remarque que lorsque l'on passe d'un cation mobile à un autre, pour un même formateur de réseau θ varie dans le même sens que l'énergie d'activation (Tableaux XIV et XV). Ceci peut se justifier par le fait que plus l'enthalpie de mélange est négative, plus l'édifice est stable et plus la barrière de potentiel à franchir pour l'ion mobile est élevée.

Tableau XIV : Energies d'activation et valeurs de θ déterminées à partir des variations de conductivité (θ_c) et d'énergie d'activation (θ_E) de verres à base de sulfures en fonction de la composition en sel modificateur.

Systèmes	θ_c (kcal/mol)	θ_E (kcal/mol)	$E\sigma$ (kcal/mol) ($x = 0,3$)
$x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{S}_3$	5	5	7,7
$x\text{Ag}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	7	7	8,2
$x\text{Na}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	15	12	12,6
$x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	19	15	14,5

Tableau XV : Energies d'activation et valeurs de θ déterminées à partir des variations de conductivité (θ_c) et d'énergie d'activation (θ_E) de verres à base d'oxydes en fonction de la composition en sel modificateur.

Systèmes	θ_c (kcal/mol)	θ_E (kcal/mol)	$E\sigma$ (kcal/mol) ($x = 0,35$)
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	30	30	14,5
$x\text{K}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	38	36	14,6
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$	48	48	23,4

Remarques :

Il existe très peu de données calorimétriques pour ce type de système. Les seules mesures dont on dispose sont celles de Hervig et Navrotsky sur le système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$. Pour x compris entre 0 et 0,4 correspondant à peu près au domaine de vitrification, la courbe moyenne des enthalpies de mélange obtenues par Hervig et Navrotsky est représentée sur la figure 34. Sur la même figure, nous avons représenté la courbe théorique d'enthalpies de mélange prévue par les relations que nous proposons (relations (33) et (34)). Les valeurs déduites des courbes expérimentales de Hervig et Navrotsky et nos

valeurs théoriques déduites des courbes de conductivité ou d'énergie d'activation en fonction de la composition sont représentées dans le tableau XVI.

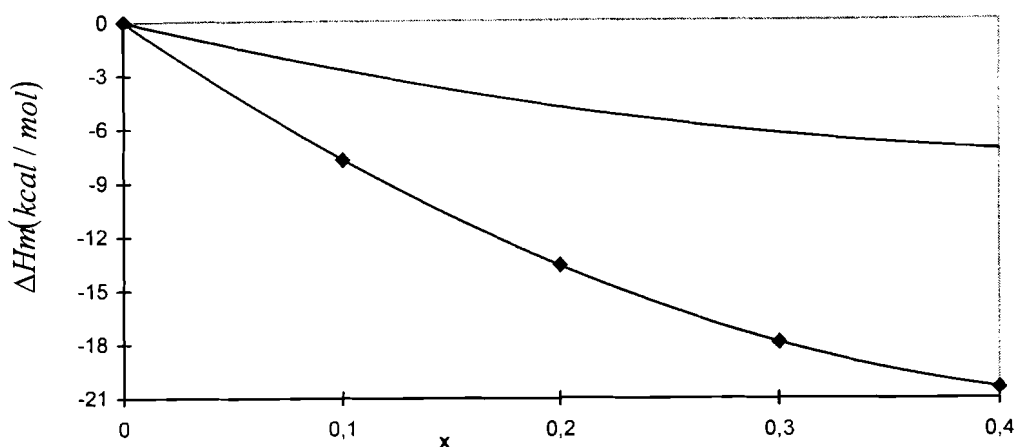


Figure 34 : Variation des enthalpies de mélange à 25°C selon Hervig - Navrotsky et selon notre approche théorique pour le système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$.

Tableau XVI : Enthalpies de mélange à 25°C déduites des données calorimétriques de Hervig et Navrotsky et de nos valeurs théoriques déduites des courbes de conductivité ou d'énergie d'activation en fonction de la composition.

Fraction molaire du sel modificateur	$\Delta H_m(\sigma)$ (kcal/mol)	$\Delta H_m(E\sigma)$ (kcal/mol)	$\Delta H_m(\text{exp})$ (kcal/mol)
0	0	0	0
0,1	-2,7	-2,7	-7,7
0,2	-4,8	-4,8	-13,6
0,3	-6,3	-6,3	-17,9
0,4	-7,2	-7,2	-20,4

En attendant que d'autres travaux apportent des données supplémentaires, notons que les résultats présentés dans ce travail appellent les remarques suivantes :

- Premièrement les valeurs expérimentales confirment le caractère exothermique des mélanges formateur - modificateur prévu par notre approche théorique.

- Les valeurs d'enthalpies de mélange déduites des courbes de conductivité se situent dans la plage définie par les mesures calorimétriques c'est-à-dire entre -20,4 kcal/mol et 0. Le rapport entre valeurs expérimentales et théoriques est de l'ordre de 3. En terme d'ordre de grandeur les valeurs théoriques sont comparables aux valeurs expérimentales.

Si l'on se réfère aux mesures obtenues sur d'autres systèmes (Figures 35 et 36)^{[64][67]}, on se rend compte que la dispersion des points expérimentaux est souvent importante dans ce type de mesure. Aussi les résultats étant du même ordre de grandeur, en tenant compte de l'approximation de la théorie des électrolytes faibles et de Bragg-Williams, ils peuvent être considérés comme satisfaisants. Cependant ceci devrait être confirmé par un plus grand nombre de calorimétriques.

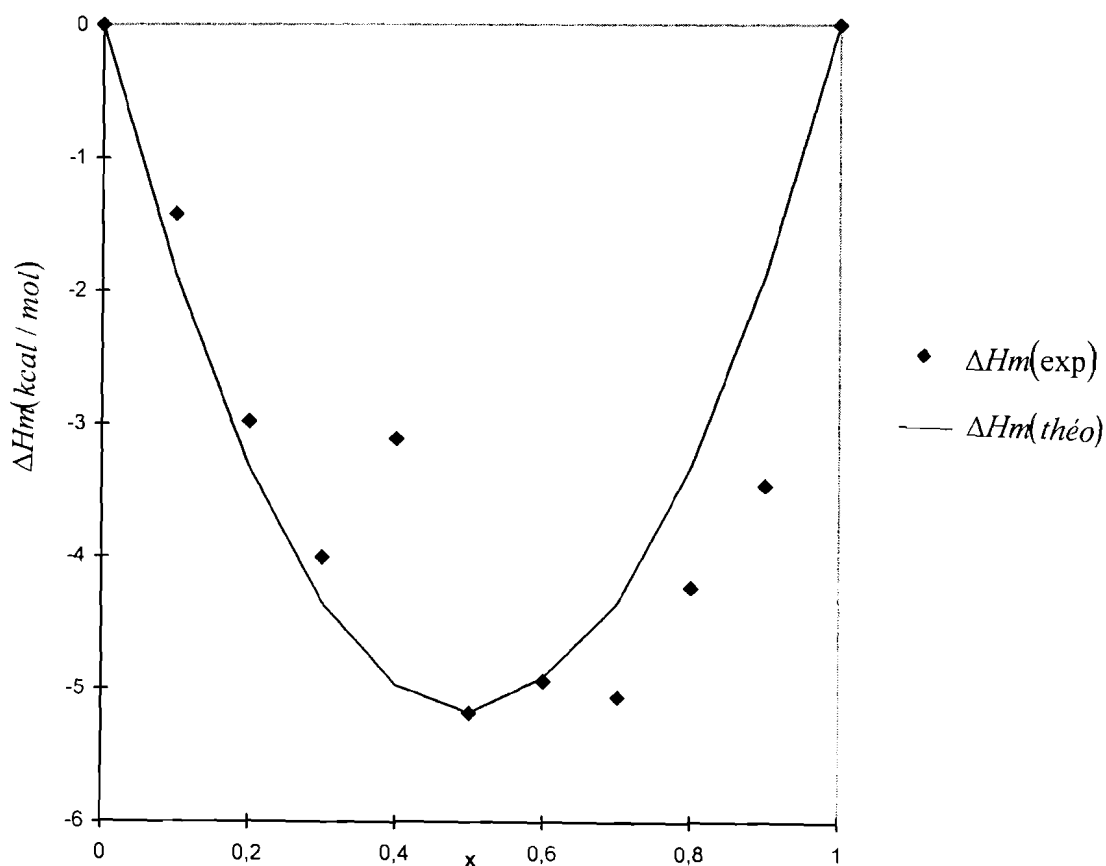


Figure 35 : Enthalpie de mélange à 25°C pour les verres du système $2B_2O_3(xNa_2O.(1-x)LiO_2)$ par calorimétrie de dissolution ($\Delta H_m(\text{exp})$) et selon le modèle de Bragg-Williams ($\Delta H_m(\text{Théo})$)^[67].

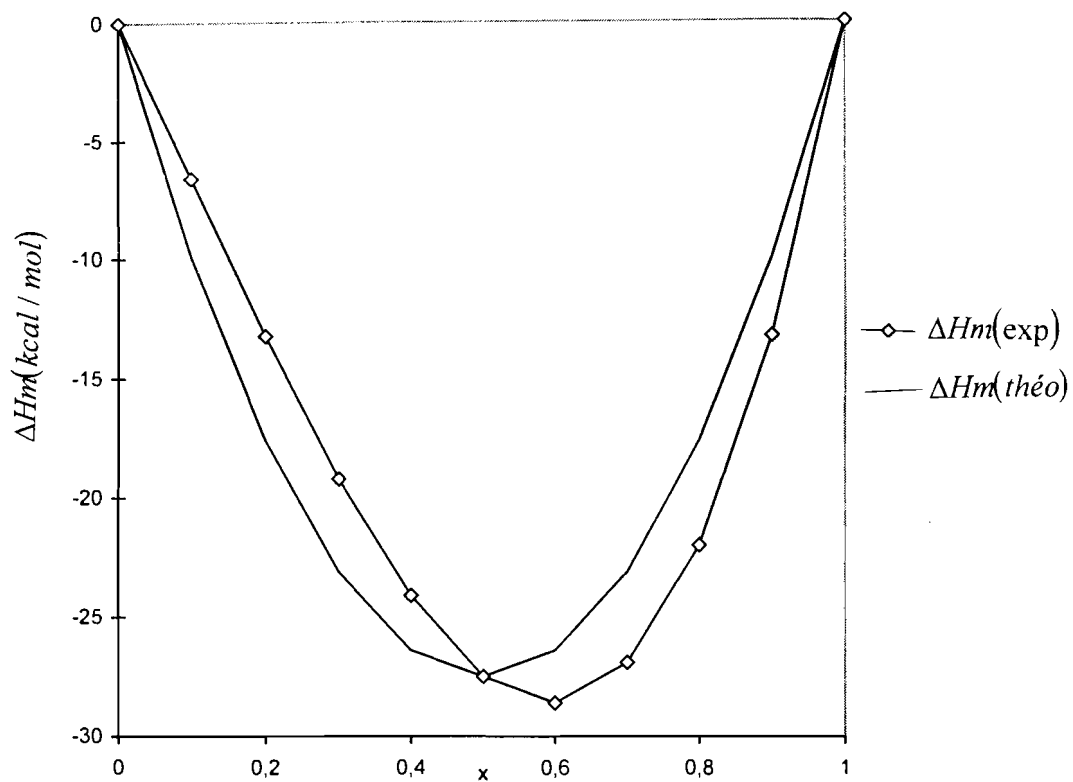


Figure 36 : Enthalpie de mélange à 25°C pour les verres du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ par calorimétrie de dissolution ($\Delta H_m(\text{exp})$) et selon le modèle de Bragg-Williams ($\Delta H_m(\text{théo})$)^[64].

CONCLUSION GENERALE

Des verres appartenant au système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ ont été synthétisés par la technique "sol-gel". Les diffractogrammes de poudre réalisés sur les différentes compositions préparées confirment que les spectres ne présentent pas de pics caractéristiques de phase cristallisée lorsque la technique de synthèse est celle que nous avons utilisée. Les temps de gélification augmentent avec la teneur en sel modificateur. Les matériaux obtenus ont une porosité qui augmente avec le taux de sodium ; ce qui se traduit par des densités faibles, comparativement aux verres de mêmes compositions obtenus par fusion et trempe.

A basse température (25°C à 80°C) et particulièrement avant tout traitement thermique, la conductivité des gels desséchés est largement supérieure à celle des verres de mêmes compositions préparés par les méthodes traditionnelles de fusion et trempe. Cette conductivité, proche de celle de l'eau suggère une conduction protonique importante apportée par l'humidité résiduelle.

A plus haute température, le traitement thermique fait partir le solvant et l'humidité résiduelle et densifie l'échantillon. La conductivité est alors faible et tend vers celle du matériau obtenu par fusion et trempe. Ceci est à rapprocher à la fois du départ d'une quantité importante d'eau et d'une densification incomplète du gel.

Afin de trouver une corrélation entre les conductivités des verres appartenant à cette famille de binaire (formateur - modificateur) et les températures de transition vitreuse, une analyse a été entreprise. Elle conduit à une variation linéaire entre le logarithme de la conductivité électrique et la température de transition vitreuse. Néanmoins la signification physique des coefficients de proportionnalité reste à définir.

Enfin l'objet de la dernière partie de ce travail n'était pas de tester la validité du modèle des électrolytes faibles dans les binaires formateur - modificateur (travail déjà effectué par d'autres auteurs) mais d'estimer les grandeurs de mélange à partir des courbes de conductivité électrique.

Pour estimer les variations d'activité du sel modificateur, le formalisme des solutions régulières est une bonne approximation. Les variations de la conductivité ainsi que celles de l'énergie d'activation en fonction de la composition peuvent ainsi être interprétées. Il est alors possible d'accéder aux enthalpies de mélange à partir de mesures de conductivité. Les valeurs obtenues ($\theta \sim 30$ à 80 kcal/mol) sont plus importantes que celles attendues dans une addition de sel dopant^{[69][70]} (θ varie entre 10 et 15 kcal/mol pour les oxydes dopés).

Ce travail vient compléter une étude entreprise depuis quelques années par différents auteurs sur l'application de la théorie des électrolytes faibles aux conducteurs ioniques amorphes, couplée avec le formalisme des solutions régulières. Une amélioration de l'accord entre grandeurs théoriques de mélange déduites des courbes de conductivité et les mesures calorimétriques est envisageable en adoptant d'autres modèles de solution.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. KAUZMANN
Chem. Rev., 1948, 43, 219.
- [2] C. A. ANGELL
J. Chem. Phys., 1966, 70, 2793.
- [3] C. A. ANGELL
J. Chem. Phys., 1970, 47, 583.
- [4] C. A. ANGELL and J. WONG
J. Chem. Phys., 1970, 53, 2053.
- [5] J. H. GIBBS and E. A. DI MARZIO
J. Chem. Phys., 1958, 28, 373.
- [6] E. A. DI MARZIO and J. H. GIBBS
J. Chem. Phys., 1958, 28, 807.
- [7] G. ADAM and J. H. GIBBS
J. Chem. Phys., 1965, 43, 139.
- [8] J. L. SOUQUET and A. KONE
Materials for Solid State Batteries, B. V. R. Chowdari and S.
Radhakrishna, Singapore 1986, 241.
- [9] J. ZARZYCKI
Les verres et l'état vitreux, Masson Paris, 1982.
- [10] H. SASABE and C. T. MOYNIHAN
J. Polym. Sci., 1978, 16, 1447.

- [11] C. A. ANGELL
Solid State Ionics, 1983, 9-10, 3.
- [12] R. SYED, D. L. GAVIN and C. T. MOYNIHAN
Comm. of J. of Am. Ceram. Soc., 1982, 129.
- [13] M. H. COHEN and D. TURNBULL
J. Chem. Phys., 1959, 31, 1164.
- [14] M. H. COHEN and D. TURNBULL
J. Chem. Phys., 1961, 34, 120.
- [15] R. SYED, D. L. GAVIN and C. T. MOYNIHAN
Comm. of the Am. Ceram. Soc. , August 1982, C129-C130.
- [16] E. SCHOULER
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1979.
- [17] J. P. MALUGANI, R. MERCIER, G. ROBERT, J. P. DUCHANGE, S. BAUDRY, M. BROUSSELY and J. P. GABANO
4th International Conference on Solid State Ionics, Grenoble, July 1983.
- [18] G. ROBERT, J. P. MALUGANI and A. SAIDA
Solid State Ionics, 1981, 3-4, 311.
- [19] A. MAGISTRIS, G. CHIODELLI and A. SCHIRALDI
Electrochim. Acta, 1979, 24, 203.
- [20] B. CARETTE, E. ROBINEL and M. RIBES
Glass Technology, 1983, 24, N°3, 157.
- [21] E. WARBURG
Ann. Phys., 1884, 21, 622.
- [22] D. RAVAINÉ and J. L. SOUQUET
Phys. Chem. Glasses, 1977, 18, N°2, 27.
- [23] Y. KAWAMOTO and M. NISHIDA
J. of Non-Cryst. Solids, 1976, 20, 393.

- [24] A. LEVASSEUR, R. OLAZCUAGA, M. KBALA, M. ZAHIR
and P. HAGENMULLER
C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, 1981, 293, 563.
- [25] A. LEVASSEUR, J. BRETOUS, J. M. REAU et P.
HAGENMULLER
Mater. Res. Bull., 1979, 14, 921.
- [26] A. KONE and J. L. SOUQUET
Solid State Ionics, 1986, 18-19, 454.
- [27] A. KONE, J. C. REGGIANI and J. L. SOUQUET
Solid State Ionics, 1988, 28-30, 693.
- [28] D. RAVAINÉ and J. L. SOUQUET
Phys. Chem. Glasses, 1978, 19, N°5, 115.
- [29] J. LIVAGE, M. HENRY and C. SANCHEZ
Solid State Chemistry, 1988, 18, 259.
- [30] C. J. BRINKER and G. W. SCHERER
The Phys. and Chem. of Sol-gel Processing, Acad. Press, 1990.
- [31] F. DEVREUX, J. P. BOILOT, F. CHAPUT and A. LECOMPTE
Phys. Rev. A, 1990, 41, 6901.
- [32] J. D. MACKENZIE
The International Society for Optical Engineering, 1992, 1758.
- [33] M. CANVA, P. GEORGES, G. LESAUX, A. BRUN, F. CHAPUT
and J. P BOILOT
J. of Non-Cryst. Solids, 1992, 147-148, 627.
- [34] J. P. FLORY
Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, New York,
1953.
- [35] C. J. BRINKER, K. D. KEEFER, D. W. SCHAEFER and C. S.
ASHLEY
J. of Non-Cryst. Solids, 1982, 48, 47.

- [36] C. J. BRINKER, K. D. KEEFER, D. W. SCHAEFER and C. S. ASHLEY
J. of Non-Cryst. Solids, 1984, 63, 45.
- [37] S. SAKKA and K. KAMIYA
J. of Non-Cryst. Solids, 1980, 42, 403.
- [38] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI, V. GOTTARDI and M. GUGLIEMI
J. of Non-Cryst. Solids, 1982, 48, 117.
- [39] J. TRAORE
DEA, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1983.
- [40] J. D. MACKENZIE
J. of Non-Cryst. Solids, 1982, 48, 1.
- [41] D. RAVAINÉ, M. AUDIER et J. L. SOUQUET
J. Chim. Phys., 1976, N°1, 75.
- [42] S. SAKKA and K. KAMIYA
J. of Non-Cryst. Solids, 1982, 48, 31.
- [43] R. TERAJ
J. of Non-Cryst. Solids, 1971, 6, 121.
- [44] A. KONE
Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1986.
- [45] L. L. HENCH, M. PRASSAS and J. PHALIPPOU
J. of Non-Cryst. Solids, 1982, 53, 183.
- [46] J. L. SOUQUET, E. ROBINEL, B. BARRAU and M. RIBES
Solid State Ionics, 1981, 3, N°4, 317.
- [47] A. KONE and J. L. SOUQUET
J. of Non-Cryst. Solids, 1980, 37, 1.
- [48] F. SALAM, J. Ch. GIUNTINI, S. Sh. SOULEYMAN et J. V. ZANCHETTA
Appl. Phys. A, 1995, 60, 309.

- [49] E. ROBINEL, B. CARETTE and M. RIBES
J. of Non-Cryst. Solids, 1983, 57, 49.
- [50] E. SEDDON, E. J. TIPPET and W. S. TURNER
J. Soc. Glass. Technology, 1932, 16, 450.
- [51] O. V. MAZURIN and E. S. BORISOVSKII
Soviet Phys. Tech. Phys., 1957, 2, 243.
- [52] B. BARRAU, M. RIBES, M. MAURIN, A. KONE and J. L. SOUQUET
J. of Non-Cryst. Solids, 1980, 37, 1.
- [53] C. DEPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT et J.L. SOUQUET
Electrochimie des Solides, Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- [54] K. S. COLE et R. H. COLE
J. Chem. Phys., 1941, 9, 341
- [55] D. RAVAINÉ et J. L. SOUQUET
J. Chim. Phys., 1974, 71, N°5, 693.
- [56] P. ARNAUD
Cours de Chimie Physique, Dunod, 3^e édition, 1993.
- [57] J. C. REGGIANI, J. P. MALUGANI et J. BERNARD
J. Chim. Phys., 1978, 75, 849.
- [58] G. CHIODELLI, A. MAGISTRIS, M. VILLA and J. L. BJORKSTAM
J. of Non-Cryst. Solids, 1982, 51, 143.
- [59] A. KONE and J. L. SOUQUET
African Journal of Chemical and Biochemical Research, 1995, 1, N°1, 17.
- [60] F. A. KRÖGER and H. J. VINK
Solid State Physics, 1956, 3, 307.

- [61] A. KONE, J. C. REGGIANI and J. L. SOUQUET.
Solid State Ionics, 1983, 9-10, 709.
- [62] M. D. INGRAM
Solid State Comm., 1981, 37, 791.
- [63] J. L. SOUQUET, A. KONE and M. LEVY
Solid State Microbatteries, Ed. J. R. AKRIDGE and M.
BALKANSKI Plenum Press, New York, 1990.
- [64] R. L. HERVIG and A. NAVROTSKY
J. Am. Ceram. Soc., 1985, 68, N°6, 314.
- [65] A. C. M. RODRIGUES, A. KONE and M. J. DUCLOT
6th RisΦ International Symposium on Metallurgy and Materials
Science, 1985, 249.
- [66] J. ROGEZ, R. CHASTEL, C. BERGMAN, C. BROUSSE, R.
CASTANET et J. C. MATHIEU
Bull. Minéral, 1983, 106, 119.
- [67] A. KONE, J. C. REGGIANI and J. L. SOUQUET
Proceeding of the Tenth RisΦ International Symposium on
Metallurgy and Materials Science 1989.
- [68] K. PATMANATHAN, R. MLACK and G. P. JOHARI
Phys. Chem. Glasses, 1989, 30, 180.
- [69] J. L. SOUQUET and W. G. PERERA
Solid State Ionics, 1990, 40-41, 595.
- [70] B. V. R. CHOWDARI and R. GOPALAKRISHNAN
J. of Non-Cryst. Solids, 1988, 105, 269.

LISTE DES FIGURES

	Page
<u>Figure 1</u> : Variation des grandeurs thermodynamiques (Volume V, enthalpie H, capacité calorifique Cp, coefficient de dilatation α) au cours du refroidissement d'un liquide (T_g et T_f sont respectivement la température de transition vitreuse du verre et la température de fusion du cristal).....	2
<u>Figure 2</u> : Paradoxe de Kauzmann.	4
<u>Figure 3</u> : Traitement thermique des gels de 40°C à 800°C.....	14
<u>Figure 4</u> : Diffractogramme de poudre de l'échantillon de composition 0,15Na ₂ O-0,85SiO ₂	19
<u>Figure 5</u> : Photographie en microscopie électronique de la silice vitreuse.....	20
<u>Figure 6</u> : Photographie en microscopie électronique du verre de composition 0,15Na ₂ O-0,85SiO ₂	20
<u>Figure 7</u> : Photographie en microscopie électronique du verre de composition 0,40Na ₂ O-0,60SiO ₂	21
<u>Figure 8</u> : Thermogramme du verre de composition 0,33Li ₂ O-0,66SiO ₂ , obtenu par calorimétrie différentielle à balayage avec une vitesse de balayage de 20°C/mn.	24
<u>Figure 9</u> : Thermogramme du verre de composition 0,30Na ₂ O-0,70SiO ₂	25

<u>Figure 10</u> :	Thermogramme du verre de composition $0,35\text{Na}_2\text{O}-0,65\text{SiO}_2$	25
<u>Figure 11</u> :	Détermination de l'écart à la linéarité ΔT_g à partir de la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition pour le verre de composition $2\text{SiO}_2(x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{LiO}_2)$	27
<u>Figure 12</u> :	Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	29
<u>Figure 13</u> :	Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	29
<u>Figure 14</u> :	Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $x\text{Na}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	30
<u>Figure 15</u> :	Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $x\text{Ag}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	30
<u>Figure 16</u> :	Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $2\text{SiO}_2(x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{LiO}_2)$	31
<u>Figure 17</u> :	Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $2\text{B}_2\text{O}_3(x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{LiO}_2)$	32
<u>Figure 18</u> :	Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de la température de transition vitreuse pour le verre du système $(x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 0,70\text{Na}_2\text{O}$	32
<u>Figure 19</u> :	Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de l'écart à la linéarité ΔT_g pour le système $2\text{SiO}_2(x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{LiO}_2)$	33
<u>Figure 20</u> :	Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de l'écart à la linéarité ΔT_g le système	

$2B_2O_3(xNa_2O.(1-x)LiO_2)$	33
<u>Figure 21</u> : Variation du logarithme de la conductivité à 25°C en fonction de l'écart à la linéarité ΔT_g pour le système $(xB_2O_3.(1-x)P_2O_5)-0,70Na_2O$	33
<u>Figure 22</u> : Courbe représentative du diagramme expérimental de l'échantillon $0,42Na_2S-0,58GeS_2$	38
<u>Figure 23</u> : Cellule de mesure.....	40
<u>Figure 24</u> : Courbes expérimentales obtenues à 35°C, 50°C et 60°C pour l'échantillon de composition $0,15Na_2O-0,85SiO_2$	41
<u>Figure 25</u> : Variation de la conductivité électrique en diagramme d'Arrhénius pour les gels desséchés de composition $xNa_2O.(1-x)SiO_2$ (FT est le verre obtenu par fusion et trempe).....	42
<u>Figure 26</u> : Variation de la conductivité électrique en diagramme d'Arrhénius pour le gel desséché et traité thermiquement et le verre classique correspondant de composition $0,20Na_2O-0,80SiO_2$ (MD = matériau desséché et FT = fusion et trempe).....	43
<u>Figure 27</u> : Variation de la conductivité électrique à 25°C en fonction de la composition pour le système $xNa_2O.(1-x)SiO_2$	46
<u>Figure 28</u> : Variations théoriques de ΔG_m , ΔH_m et $(-T\Delta S_m)$	47
<u>Figure 29</u> : Variations expérimentale de l'enthalpie de mélange selon Hervig-Navrotsky et théorique selon Bragg-Williams ($\theta = 85$ kcal/mol) pour le système $xNa_2O.(1-x)SiO_2$	54
<u>Figure 30</u> : Variation de la conductivité ionique à 25°C de verres à base de sulfures en fonction de la fraction molaire du sel modificateur pour le système $xNa_2O.(1-x)SiO_2$	61
<u>Figure 31</u> : Variation de la conductivité ionique à 25°C de verres à base d'oxydes en fonction de la fraction molaire du sel modificateur.....	61

<u>Figure 32</u> :	Variation de l'énergie d'activation de verres à base de sulfures en fonction de la fraction molaire du sel modificateur.....	62
<u>Figure 33</u> :	Variation de l'énergie d'activation de verres à base d'oxydes en fonction de la fraction molaire du sel modificateur.....	62
<u>Figure 34</u> :	Variation des enthalpies de mélange à 25°C selon Hervig-Navrotsky et selon notre approche théorique pour le système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	64
<u>Figure 35</u> :	Enthalpie de mélange à 25°C pour les verres du système $2\text{B}_2\text{O}_3(x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{LiO}_2)$ par calorimétrie de dissolution ($\Delta\text{Hm}(\text{Exp})$) et selon le modèle de Bragg-Williams ($\Delta\text{Hm}(\text{Théo})$).....	65
<u>Figure 36</u> :	Enthalpie de mélange à 25°C pour les verres du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ par calorimétrie de dissolution ($\Delta\text{Hm}(\text{Exp})$) et selon le modèle de Bragg-Williams ($\Delta\text{Hm}(\text{Théo})$).....	66

LISTE DES TABLEAUX

	Page
<u>Tableau I</u> :	Comparaison de la technique de synthèse "sol-gel" à celle par voie de fusion et trempé..... 15
<u>Tableau II</u> :	Quantités de produits utilisés pour différentes compositions du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ 17
<u>Tableau III</u> :	Caractéristiques des produits de départ..... 18
<u>Tableau IV</u> :	Temps de gélification..... 19
<u>Tableau V</u> :	Conductivité ionique à 25°C et température de transition vitreuse des verres binaires formateur - modificateur..... 26
<u>Tableau VI</u> :	Conductivité ionique à 25°C et température de transition vitreuse des verres à alcalins mixtes..... 27
<u>Tableau VII</u> :	Conductivité ionique à 25°C et température de transition vitreuse des verres à formateurs mixtes..... 28
<u>Tableau VIII</u> :	Paramètres Z et W à 25°C pour différents systèmes binaires..... 31
<u>Tableau IX</u> :	Paramètres Z' et W' à 25°C pour différents systèmes ternaires..... 32
<u>Tableau X</u> :	Valeurs de la conductivité électrique à 25°C, et de l'énergie d'activation pour les xérogels et les verres obtenus par fusion et trempé (verre classique) du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ 42

<u>Tableau XI</u> :	Valeurs de la conductivité électrique à 300°C, de $\log \sigma_0$ et de l'énergie d'activation pour le gel desséché et traité thermiquement et le verre obtenu par fusion et trempe (verre classique) de composition $0,20\text{Na}_2\text{O}-0,80\text{SiO}_2$	44
<u>Tableau XII</u> :	Enthalpies de mélange à 25°C du système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ selon Ravaine et Souquet.....	51
<u>Tableau XIII</u> :	Enthalpies de mélange à 25°C déduites de l'expression simplifiée $\Delta H_m = -\theta x(1-x)$ à partir des résultats de Hervig-Navrotsky pour le système $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	55
<u>Tableau XIV</u> :	Energies d'activation et valeurs de θ déterminées à partir des variations de conductivité (θ_c) et d'énergie d'activation (θ_E) de verres à base de sulfures en fonction de la composition sel modificateur.....	63
<u>Tableau XV</u> :	Energies d'activation et valeurs de θ déterminées à partir des variations de conductivité (θ_c) et d'énergie d'activation (θ_E) de verres à base d'oxydes en fonction de la composition en sel modificateur.....	63
<u>Tableau XVI</u> :	Enthalpies de mélange à 25°C déduites des données calorimétriques de Hervig - Navrotsky et de nos valeurs théoriques déduites des courbes de conductivité ou d'énergie d'activation en fonction de la composition.....	64

RESUME

Des verres appartenant au binaire $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ ont été synthétisés par la technique "sol-gel". L'étude des temps de gélification montre que ceux-ci augmentent avec la teneur en sel modificateur.

Les mesures de conductivité ont mis en évidence une conduction protonique apportée par l'humidité résiduelle présente dans les gels desséchés. Elles montrent également que le traitement thermique a pour effet de réduire considérablement cette humidité tout en densifiant le gel.

De manière générale, les binaires formateur-modificateur ont été décrits en adoptant la théorie des électrolytes faibles associée au formalisme des solutions régulières. Le modèle ainsi développé permet d'estimer à partir des courbes de conductivité électrique les grandeurs thermodynamiques de mélange. Le modèle des solutions régulières s'applique donc avec succès aux verres à un formateur et un modificateur de réseau.

MOTS CLES

Sol-gel ; Xérogel ; Conduction ionique ; Température de transition vitreuse ; Théorie des électrolytes faibles ; Modèle quasi-chimique ; Modèle de Bragg-Williams.