

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES
CORRELATIONS
PROPRIETE PHYSIQUE - COMPOSITION
DU VERRE

Proposé par :

Mme F.YAGOUB

Etudiée par :

Melle K. BENCHABIRA

Dirigé par :

Mme F.YAGOUB

PROMOTION

Juillet 1992

DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A

- La mémoire de mon père.
- Ma mère.
- Mes soeurs.
- Mes frères.
- Mes amis.

Membres du Jury

| | | |
|------------|---------------------------|-----------------------------|
| président | M ^E Kerbachi | Professeur à E.N.P |
| Examineurs | M ^F Bendjama | chargé de cours à l'ENP |
| | M ^E Zanache | Directeur général à l'ENAVA |
| | M ^E Benfedda | Maître assistant à l'ENP |
| promotrice | M ^{me} F. YAGOUB | Maître assistante à l'ENP. |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| PARTIE THEORIQUE | |
| CHAPITRE I : I/ Généralités sur le verre | 2 |
| I.1/ Définition | |
| I.2/ Composition | |
| I.3/ Propriétés des verres | |
| I.4/ fabrication du verre | |
| I.4.1/ Elaboration | |
| I.4.1.1/ Fusion | |
| I.4.1.2/ Affinage | |
| I.4.1.3/ Braise | |
| I.4.2/ Procédés d'élaboration du verre plat | |
| CHAPITRE II : Propriétés calculées à partir de la composition | |
| II.1/ Viscosité | |
| II.2/ Dilatation thermique | |
| II.3/ Masse volumique | |
| II.4/ Indice de réfraction | |
| II.5/ Chaleur massique | |
| II.6/ Tension superficielle | |
| PARTIE CALCUL : | |
| Introduction | |
| CHAPITRE III : Calcul des propriétés à partir de la composition | |
| III.1/ Calculs et résultats | |
| III.2/ Interpretations | |
| III.3/ Relation entre propriétés | |
| CONCLUSION | 82 |
| BIBLIOGRAPHIE | 84 |
| ANNEXE 1 | |
| ANNEXE 2 | |

TABLE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tab 1 : Composition (en % pondéraux) de quelques verres industriels | 4 |
| Tab 2 : Coefficients de dilatation linéaire moyenne (K^{-1}) pour un verre sodocalcique de composition molaire : 15Na ₂ O, 10 CaO et 75 SiO ₂ | 18 |
| Tab 3 : Longueurs d'onde pour la caractéristique des verres optiques | 25 |
| Tab 4 : Chaleur massique moyenne et chaleur molaire moyenne de quelques verre | 30 |
| Tab 5 : Les équations empiriques utilisées pour le calcul des propriétés : viscosité - dilataton thermique - masse volumique | 35 |
| Tab 6 : Les équations empiriques utilisées pour le calcul des propriétés : Indice de réfraction - chaleur massique - Tension superficielle | 36 |
| Tab 7 : Les valeurs des différents facteurs pour le calcul des propriétés pour le "verre à vitre" | 37 |
| Tab 8 : Les valeurs des différents facteurs pour le calcul des propriétés ^{pour le} Borosilicate "type pyrex" | 38 |
| Tab 9 : Les valeurs des différents facteurs pour le calcul des propriétés ^{pour le} silicosodocalcique "verre à vitre " | 39 |
| Tab 10 : Les valeurs des différents facteurs pour le calcul des propriétés ^{pour le} Borosilicate "type pyrex" | 40 |
| Tab 11 : Les valeurs de Nsi pour les deux verres | 45 |
| Tab 12 : Les valeurs de viscosité et les températures correspondantes pour les deux verres calculées à patir de l'équation n°9 | 58 |
| Tab 13 : Les valeurs du coefficient de dilatation thermique calculées à partir du programme DILTHERM.PAS | 61 |

| | |
|--|----|
| Tab 14 : Les valeurs de la masse volumique calculées et mesurées des trois verres | |
| Tab 15 : Valeurs de l'indice de réfraction calculées à partir des équations n°23 et 26 | 70 |
| Tab 17 : Les valeurs de la chaleur massique issus du programme CHALMAS1.PAS et CHALMAS2.PAS | 72 |
| Tab 18 : Les valeurs de la tension superficielle issus du programme Tension.pas et les équations N°42 et 43 | 77 |
| Tab 19 : Les valeurs de la chaleur massique et viscosité calculées à partir du programme composit.pas | 78 |
| Tab 20 : Chaleur massique en fonction de la composition du ternaire (SiO ₂ - Na ₂ O - CaO) | 80 |
| Tab 21 : l'indice de réfraction en fonction de la composition du ternaire (SiO ₂ - Na ₂ O - CaO) | 80 |

TABLE DES FIGURES

- Fig 1 : Diffraction des rayons X dans les substances en divers états d'agrégation
- Fig 2 : Représentation schématique de la différence de structure d'un cristal de SiO_2
 Représentation schématique de la texture d'un verre de silicate de soude ^{d'après} WARREN - BISCOA
- Fig 3 : Schématisation du procédé de fabrication du verre flotté
- Fig 4 : Fabrication du verre
- Fig 5 : Variation de la viscosité d'un verre silico-sodo-calcique industrie en fonction de la température
- Fig 6 : Courbes théoriques de la viscosité en fonction de la température
- Fig 7 : Viscosité mesurées des trois verres en fonction de T
- Fig 8 : La détermination de la température T_g d'après le procédé d'allongement dilatométrique
- Fig 9 : Chaleurs molaires normées des deux verres
- Fig 10 : Chaleur massique théorique des 3 verres
- Fig 11 : viscosité - température équation n°5 verre à vitre
- Fig 12 : viscosité - température équation n°5 verre type pyrex
- Fig 13 : Température viscosité équation n°3 verre à vitre
- Fig 14 : Température viscosité équation n°9 des deux verres
- Fig 15 : Chaleurs massiques calculées équation N°36
- Fig 16 : Courbes chaleur massique - viscosité à partir des calculs
- Fig 17 et 18: représentation tridimensionnelle de deux propriétés : chaleur massique et l'indice de refraction.

TABLE DES SYMBOLES

η : viscosité
 δ : différence de marche
 E : module d'élasticité
 μ : coefficient de poisson
 C : constante photoélastique
 d : épaisseur
 α : coefficient de dilatation thermique
 γ : constante de GRUNEISEN
 C_v : chaleur molaire
 κ : compressibilité
 v : volume molaire
 ρ : masse volumique
 α_L : coefficient moyen d'augmentation de longueur
 β_V : coefficient moyen d'augmentation de volume
 σ : tension superficielle
 r : rayon du capillaire
 ρ_{vf} : masse volumique du verre fondu
 T_g : température de transformation
 M : masse molaire
 L : longueur
 n : indice de réfraction
 θ : l'angle du rayon lumineux dans l'air
 β : l'angle du rayon lumineux dans le verre
 V_e : nombre d'ABBE
 n_e : l'indice de réfraction de base
 $n_F, -n_C$: dispersion principale
 δ : l'angle de déviation du rayon
 φ : l'angle dièdre
 R : réfraction molaire
 $d = n_F - n_C$: dispersion moyenne

n : réfraction spécifique

ϕ : chaleur massique

C_p : chaleur molaire

H_T : l'enthalpie

\bar{C}_p : chaleur massique moyenne

W : valeur en eau du calorimètre

R : constanté des gaz

T : Température en °C

T_c : température de contrainte

T_t : température de ramolissement (Littleton) T_R : température de recuisson

T_f : température de fusion

V : fréquence d'un mode de vibration propre.

INTRODUCTION :

L'étude de propriétés des verres a été la préoccupation de la majorité des auteurs pour qu'ils trouvent des explications à l'évolution de ces propriétés en fonction de la composition du verre lors de sa fabrication.

Ceci est le but de notre projet consistant à établir des logiciels qui permettent le calcul des propriétés à partir des équations empiriques proposées par divers auteurs.

Notre choix s'est porté sur six propriétés à savoir : viscosité , dilatation thermique , masse volumique , indice de réfraction , chaleur massique et tension superficielle, ces dernières vont être calculés à partir de la composition des verres parmi lesquels nous avons choisi deux types de verres d'oxydes à savoir : silicosodocalcique ^{verre à vitre} "type pyrex", à cause de leur grande importance dans l'industrie. ^{Borosilicate}

Les valeurs calculées seront comparées avec celles trouvées par l'expérience "valeurs mesurées", et interprétées suivant le rôle de chaque oxyde.

Ensuite, nous avons établis une relation entre deux propriétés étudiées, viscosité et la chaleur massique

Enfin nous essayerons de montrer l'évolution de deux propriétés en fonction de la variation de la composition du ternaire , $SiO_2 - Na_2O - CaO$.

Chapitre I

GENERALITES

INTRODUCTION :

Le verre est un matériau, dont la place dans notre civilisation matérielle moderne est telle que la connaissance des problèmes généraux, scientifiques, techniques et économiques qui le concernent fait tout naturellement partie d'une culture générale adaptée à notre époque. [1]

Ce matériau est parfaitement maîtrisé dans certains domaines de la mécanique, et de la construction électrique (éclairage, isolation, électronique).

Pour son utilisation en Radiologie, la conductibilité suffisante du verre est recherchée pour que les charges puissent s'éliminer et une bonne transparence au rayon X. [2]

Par ailleurs, son grand emploi courant dans les grandes appareillages de la chimie n'a été possible qu'en raison des solutions d'assemblage.

La transparence est l'un des facteurs décisifs pour le choix du verre, il permet le contrôle visuel à l'intérieur des enceintes où des conduites en conditions difficiles : chaleur, corrosion, pression en particulier.

Le verre est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, il peut donc être utilisé comme isolant, lorsqu'il est porté à une température élevée, il devient un matériau plastique qui se prête aux déformations.

En se solidifiant, il perd cette propriété mais acquiert une élasticité relative. [3]

Pour ces différents domaines d'application du verre , le calcul de ses propriétés nécessite l'emploi des méthodes de mesure , néanmoins ces dernières sont utilisées pour une gamme limitée.

1- DEFINITION :

Parmi les définitions possibles, nous pouvons donner la définition suivante :

" Le verre est un solide non cristallin (amorphe) ou encore une solution solide isotrope présentant le phénomène de transition vitreuse " [5]

Cette définition est valable pour tous les types de verres métalliques, organiques...

Dans notre travail, nous nous limitons aux verres d'oxydes .

2- COMPOSITION :

La majorité des verres fabriqués industriellement sont des verres d'oxydes.

Nous distinguons trois groupes qui conditionnent par leurs genres et leurs qualités les propriétés caractéristiques du verre.

1er groupe : Oxydes formateurs :

Ce sont les oxydes qui en se solidifiant à l'état vitreux provoquent la solidification vitreuse de la matière fondue .

L'oxyde formateur par excellence dans l'industrie verrière est l'oxyde de silicium SiO_2 .

La présence de SiO_2 diminue le coefficient de dilatation thermique, et améliore de ce fait la tenue mécanique.

D'autres oxydes formateurs telsque l'anhydride borique B_2O_3 , GeO_2 , l'anhydride phosphorique P_2O_5 qui entre dans la composition des verres spéciaux .

- L'oxyde de bore (B_2O_3) confère aux verres de , nombreuses propriétés importantes tellesque l'amélioration de la fusibilité,

l'augmentation de la résistance thermique, et une diminution de la tension superficielle.

- L'oxyde de phosphore (P_2O_5) est utilisé en optique, en raison de sa forte dispersion moyenne. Il élève la température dans l'ultra-violet et abaisse celle-ci dans l'infra-rouge, diminue la résistance chimique du verre.

2eme groupe : Les oxydes modificateurs :

Ils agissent comme des fondants et abaissent la température de fusion du verre. Ce sont les oxydes d'éléments alcalins et alcalino-terreux, tel que l'oxyde de sodium Na_2O , qui est le plus employé car c'est un bon affineur en petites quantités, son introduction abaisse la viscosité, augmente le coefficient de dilatation thermique et la conductivité électrique, par contre il diminue la résistance chimique.

Il existe encore les oxydes qui modifient certaines propriétés du verre tels que le CaO et MgO .

Par exemple, en ajoutant CaO , MgO , ou BaO la solubilité des verres d'oxydes dans l'eau est réduite.

L'oxyde de calcium CaO améliore la résistance chimique. Le remplacement de CaO par MgO facilite la fusion.

L'oxyde de barium agit d'une manière semblable à CaO , en outre il élève l'indice de réfraction du verre, d'où son utilisation dans les verres d'optique.

Certains oxydes ont un comportement amphotère, ils agissent soit comme formateurs de réseau, soit comme modificateurs selon l'indice de coordinance, par exemple :

pour $[AlO_4]$ son indice de coordinance est 4, ce verre agit comme formateur. Pour $[AlO_6]$ son indice de coordinance est 6, ce verre agit comme modificateur.

3eme groupe : Oxydes secondaires (intermédiaires) ou additifs :

Quelques constituants dont la proportion n'excède pas 1 %, sont

ajoutés pour modifier la teinte ou les conditions d'élaboration du verre. Exemple : CuO , CoO , Sb_2O_3 , As_2O_3 . *Les compositions moyennes de quelques verres courants se trouvent dans le tableau N° 1.*

Parmi les verres d'oxydes qui existent, notre choix s'est porté sur deux types de verre à savoir : le SILICOSODOCALCIQUE "verre à vitre", car il est facile à fondre, et en raison de ses caractéristiques de viscosité, il peut être travaillé commodément au chalumeau air-gaz et recuit sans difficulté à la flamme.

Le 2ème type de verre est le borosilicate "pyrex", dont l'utilisation réside pour la verrerie de laboratoire, les canalisations, les miroirs astronomiques de grandes dimensions, et ceci à cause de son faible coefficient de dilatation, entraînant une grande résistance au choc thermique, une très bonne résistance à l'eau et aux acides et de bonnes caractéristiques électrique [2].

3- PROPRIETES DES VERRES :

Malgré leur structure non-cristalline, les verres possèdent un certain nombre de propriétés Caractéristiques.

Les propriétés sont de deux types principaux :

celles qui sont liées à la structure et celles qui dépendent seulement de la composition [5]

Avant de donner ces propriétés, il est nécessaire de définir la structure du verre, car elle intervient lors de l'interprétation des résultats

Des travaux exécutés à l'aide des rayons X ont montré que l'ordre moléculaire dans les verres est d'une façon générale irrégulier analogue à celui d'un liquide (figure 1) [6].

Les idées actuelles sur la structure des verres reposent sur les travaux de ZACKARIASEN et WARREN [7] qui voient dans le verre aussi bien fondu que solide un ordre rapproché des tétraédres de SiO_4

TABLEAU N° 1 :

COMPOSITION (EN % PONDERAUX) DE QUELQUES VERRRES INDUSTRIELS [5]

| Composants | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | Li ₂ O | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | BaO | MgO | PbO | ZnO | Fe ₂ O ₃ |
|--|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------|-----|------|-----|-----|--------------------------------|
| Verre plat (à glace à vitre) | 72.5 | - | 1.5 | - | - | 13 | 0.3 | 9.3 | - | 3 | - | - | 0.1 |
| Verre à bouteille | 73 | - | 1 | - | - | 15 | - | 10 | - | - | - | - | 0.05 |
| Verre pour ampoules électriques | 73 | - | 1 | - | - | 16 | 0.6 | 5.2 | - | 3.6 | - | - | - |
| Borosilicate (Fyrex) | 80.6 | 12.6 | 2.2 | - | - | 4.2 | - | 0.1 | - | 0.05 | - | - | 0.05 |
| Alumino- silicate (fibre) ou verre E | 54.6 | 8.0 | 14.8 | - | - | 0.6 | 0.6 | 17.4 | - | 4.5 | - | - | - |
| Verre cristal | 55.5 | - | - | - | - | 11 | - | - | - | - | 33 | - | - |
| Verre d'optique (flint lourd) | 28 | - | - | - | 1 | 1 | - | - | - | - | 70 | - | - |
| Verre pour lampe à sodium | - | 36 | 27 | - | - | - | - | - | 27 | 10 | - | - | - |
| Verre pour protection contre les radiations | 29 | - | - | - | - | - | - | - | 9 | - | 62 | - | - |
| Verre résistant à HF | - | - | 18 | 7.2 | - | - | - | - | - | - | - | 10 | - |
| Verre pour stockage des dechets nucléaires | 58.2 | 17.9 | 6.3 | - | 2.5 | 6.8 | - | 5.1 | - | - | - | 3.2 | - |

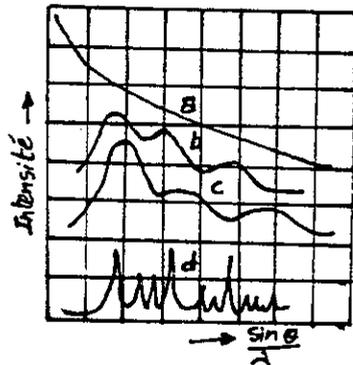


fig. 1 - Diffraction des rayons X dans les substances en divers états d'aggrégation [6]
 a) Gaz c) Verre
 b) Liquide d) Cristal

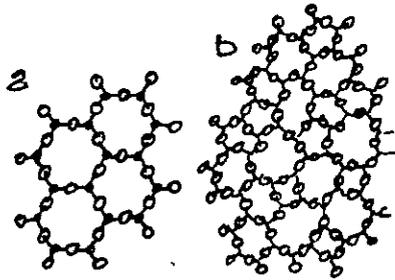
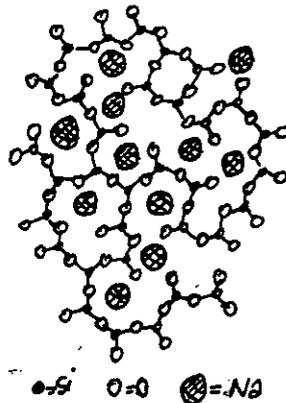


fig. 2 - Représentation schématique de la différence de structure d'un cristal de SiO₂ (a) et d'un verre de SiO₂ (b) d'après Zachariasen) [6]



Représentation schématique de la texture d'un verre de silicate de soude (d'après Warren et Bischoff) [6]

formateurs de verres reliés par des ponts d'oxygènes [6].

La différence essentielle entre les verres et les substances cristallines, est que dans les cristaux il existe un ordre plus général, cet ordre n'existe pas dans le cas des verres (figure 2) [6].

Parmi les propriétés sensibles à la structure et aux impuretés, on peut citer en particulier : la viscosité, les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique et les différentes pertes (diélectrique viscoélastiques).

* Celles non-liées à la structure dépendent en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les atomes voisins. Comme propriétés on peut citer : La densité, les constantes élastiques, la chaleur spécifique, la permittivité diélectrique.

Pour les propriétés insensibles à la structure, des relations d'additivité ont été proposées en traitant le verre comme un mélange de composants qui contribuent indépendamment à la propriété.

Cette pratique est courante dans le cas des verres d'oxydes, ou pour des raisons pratiques on cherche à prévoir par les calculs des propriétés d'un verre complexe à partir de la composition.

exemple une propriété x est exprimée sous la forme :

$$X = \sum_i C_i X_i \quad \dots\dots(1)$$

Avec :

C_i : coefficient de pondération qui détermine la proportion de chaque composant ;

X_i : facteur représentant la contribution à la propriété X d'un composé donné.

Les relations d'additivités ont surtout une valeur technologique mais ne nous apprennent rien sur la nature des phénomènes [5].



FABRICATION DU VERRE

I-4-1- Elaboration du verre :

L'élaboration du verre s'effectue dans des fours en matière réfractaires, divisé en trois compartiments ou se succèdent les trois phases de la vitrification .

1.1/ fusion :

La fusion des matières premières sont réalisées à haute température (1450°C à 1550°C) , la composition est réduite à un état pâteux, puis liquide .

1.2/ Affinage et homogénéisation :

On procède à l'affinage pour éliminer les bulles de gaz issus de la dissociation des composants 


Au cours de cette opération le verre est maintenue à une température élevée .

1.3/ Braise :

Le verre est refroidi pour augmenter sa viscosité à une température permettant la mise en forme (1000°C à 1200°C) pour les verres courants .

Les trois étapes de l'élaboration : fusion, affinage et homogénéisation, Braise sont sous la dépendance de la viscosité .

Les techniques décrites permettant d'éliminer les inclusions (bulles) visibles et d'atteindre un degré d'homogénéité élevé (écart de l'indice de réfraction inférieur à $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ pour les verres courants , de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} pour les verres d'optique [5] .

I-4-2- PROCÉDES D'ÉLABORATION DU VERRE PLAT :

Parmi les procédés d'élaboration du verre , nous pouvons citer le procédé Float car c'est le plus récent, il date de 1959 .

L'avantage principal de ce procédé est de permettre d'atteindre une quantité optique élevée, de plus la vitesse de sortie est 5 à 10 fois plus élevée que celle de l'étirage du verre à vitre la figure N°3 schématisé le procédé [6]

La figure 4 montre la chaîne de fabrication du verre.

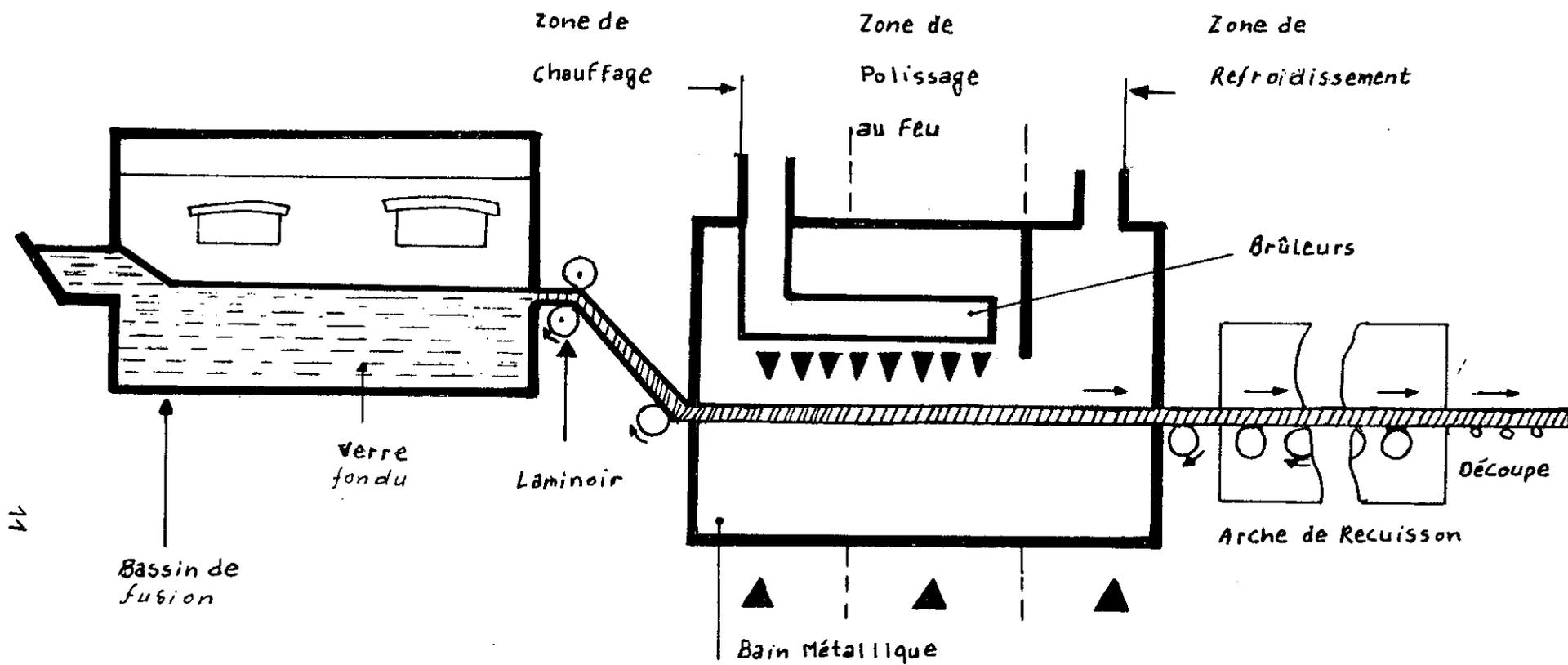
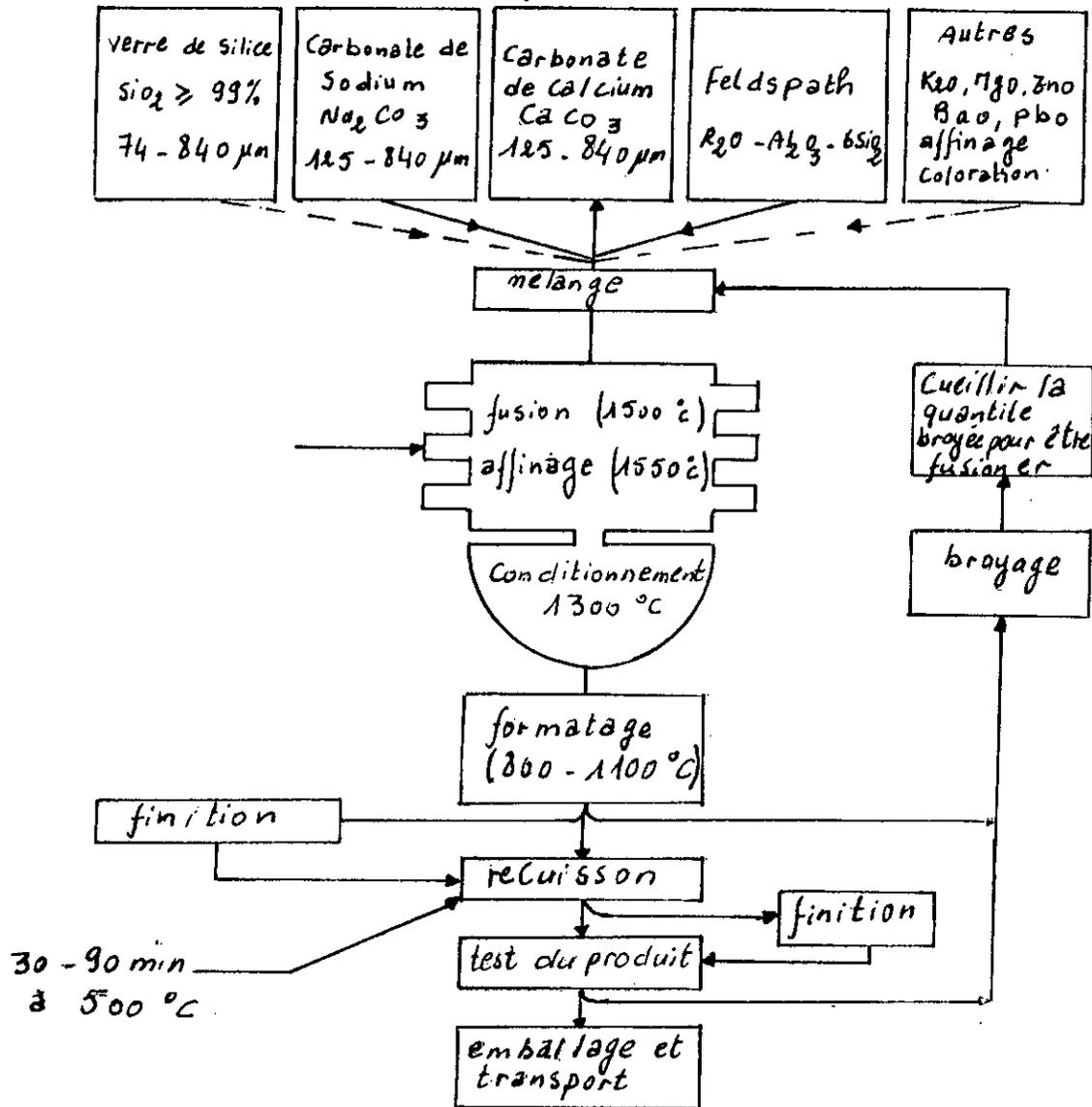


Figure 3. Schématisation du Procéde de fabrication du verre flotté [5]

Figure 4- Fabrication du verre [11]

les températures données sont pour le verre à vitre
 les autres verres exigent différentes températures.



Chapitre II:

PROPRIETES CALCULEES A PARTIR DE LA COMPOSITION

Parmi les propriétés qui peuvent être calculées à partir de la composition, nous citons :

- 1- Viscosité
- 2- Dilatation thermique
- 3- Masse volumique
- 4- Propriétés optiques - Réfraction
- 5- Propriétés mécaniques - Propriétés élastiques
- 6- Propriétés électriques
 - Conductivité électrique
 - Permittivité
 - Pertes diélectriques
- 7- Tension superficielle
- 8- Durabilité chimique
- 9- Propriétés thermiques
 - Chaleur massique
 - Transfert de chaleur

Notre choix s'est porté sur six propriétés, qui nous semblent les plus importantes parmi d'autres pour le verre lors de la fusion ainsi que lors du refroidissement :

viscosité, dilatation thermique, masse volumique, indice de réfraction, chaleur massique et la tension superficielle.

1- VISCOSITE :

La viscosité est la propriété la plus importante pour la fabrication et le travail des verres lors de la fusion, en plus de nombreux processus en dépendent, donc elle sera traitée en premier lieu.

Elle peut être définie comme étant le frottement interne des fluides [3], elle est désignée par la lettre grecque η mesurée en dPas = 1 Poise "décipascal seconde".

La viscosité dépend étroitement de la nature et de la structure des verres fondus.

Souvent on n'a pas besoin de toute la courbe de viscosité, mais seulement d'un domaine déterminé ou même de points donnés.

Le point le plus important est la température de transformation T_g . on a donc pris l'habitude de caractériser le comportement visqueux des verres par des points fixes, parmi ces points on se limite à trois seulement [7]

* Température de transformation T_g : elle correspond à la viscosité $\eta = 10^{13}$ dPas.s pour laquelle beaucoup de propriétés du verre étudiées en fonction de la température présentent une modification à T_g .

* Température de Littleton : correspond au domaine de la viscosité entre $\log \eta = 6$ et $\log \eta = 9$, dont lequel il est possible de travailler le verre;

Dans ce domaine nous définissons la température de ramolissement pour une valeur de $\log \eta = 7.6$ à laquelle on peut courber les tubes au chalumeau.

* Température d'enfoncement : ce point fixe se situe pratiquement au voisinage du domaine de fusion correspondant à la valeur de la viscosité entre $\log \eta = 3$ et 4. (figure - 5 -) et (figure - 6 -)

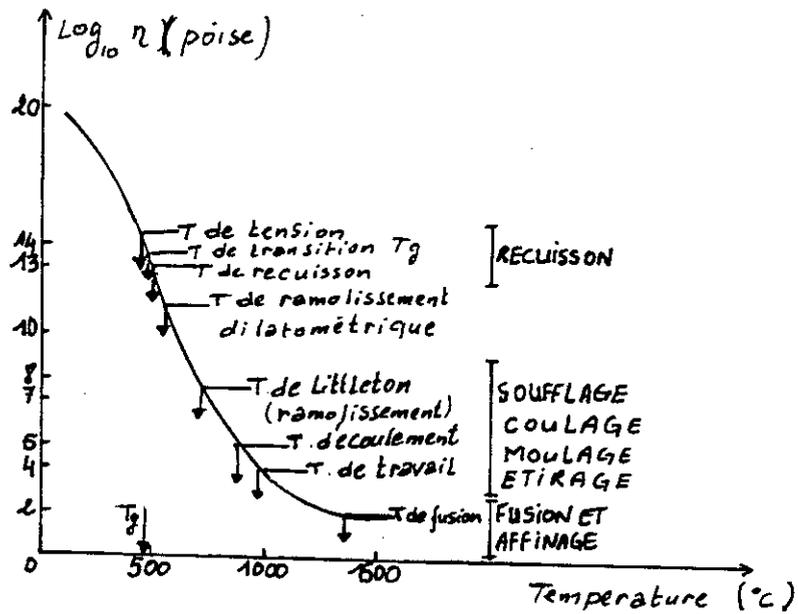


Figure.5. variation de la viscosité d'un verre silico.sodo.calcique industriel en fonction de la température
 On a indiqué la position des points fixes et les différents domaines des opérations techniques [5]

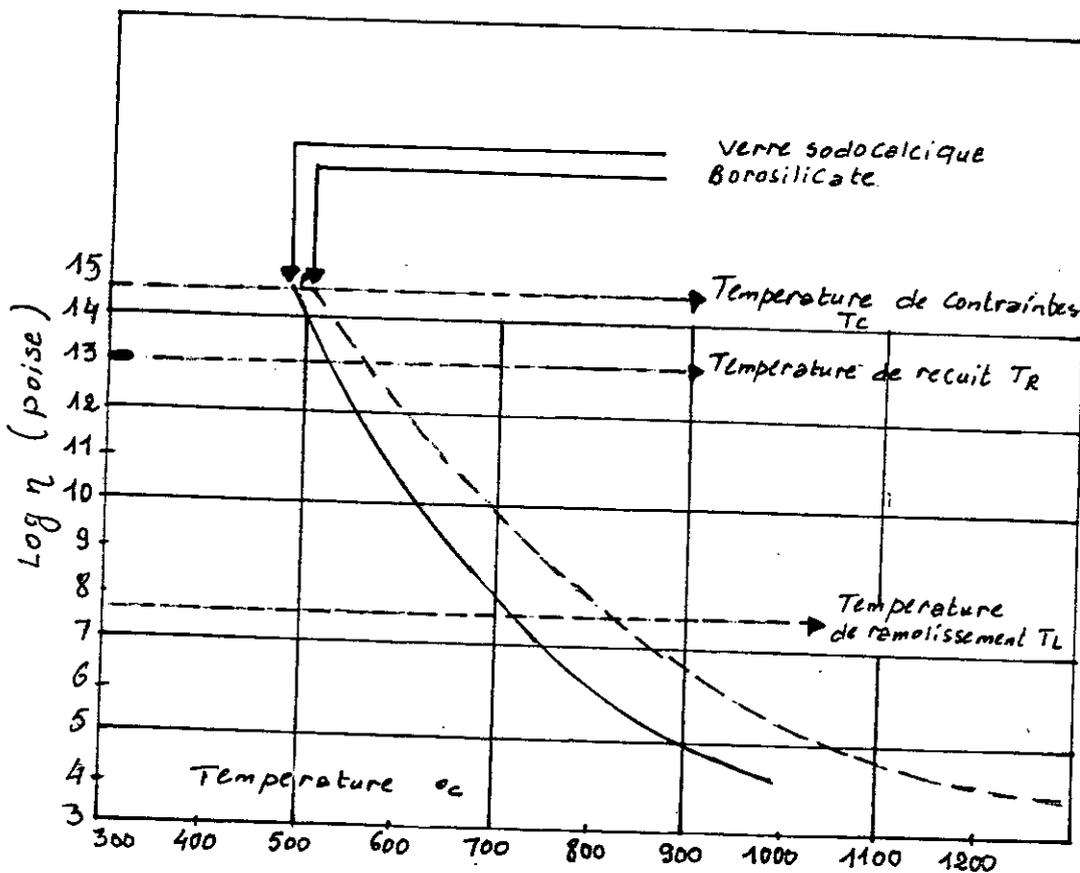


Figure .6. Courbes théoriques de la viscosité en fonction de la température. [3]

Methode de mesure :

* Viscosimètre capillaire : utilisé pour les liquides, son application est limitée à cause des difficultés expérimentales propres aux fontes de verres [7].

* Viscosimètre à chute de bille : applicable dans le domaine de $\log \eta = 2$ à 7.

* Viscosimètre à oscillation : utilisé pour les viscosités très faible ($\log \eta < 1$).

* Viscosimètre à étirage de fil : utilisé pour les viscosité élevées, ou l'intervalle de mesure pour cette méthode est :

$$\log \eta = 8 - 15,5.$$

* Viscosimètre à pénétration : domaine de mesure s'entend de :

$$\log \eta = 9 \text{ à } 13.$$

Influence de la temperature :

La façon la plus simple de décrire l'influence de la température sur un processus cinétique est d'utiliser la loi de distribution de BOLZMANN [7].

$$\eta = K \exp (E_{\eta} / RT) \quad (2)$$

E_{η} : L'énergie d'activation de la viscosité représentant la grandeur du seuil d'énergie à vaincre.

Les courbes de viscosité représentant $\log \eta$ en fonction de la température en °C ont une forme hyperbolique [3]. A titre d'exemple la figure (4) donne la courbe de viscosité des deux verres étudiées.

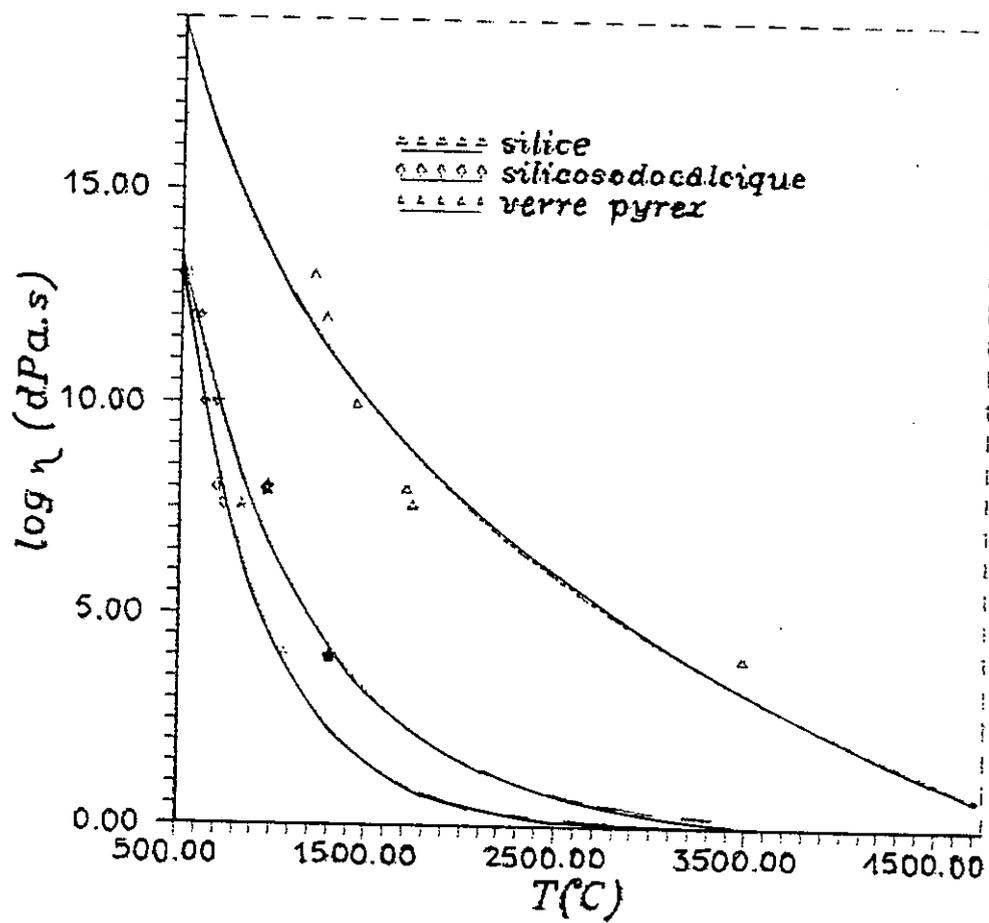
Calcul de la viscosite a partir de la composition :

L'objectif est de calculer soit la température soit la viscosité.

Le but essentiel de nombreux auteurs était de traduire numériquement l'influence des différents composants sur la viscosité et ceci à cause de la grande importance de cette propriété lors de l'élaboration du verre.

L'influence des oxydes sur la viscosité dépend non seulement de

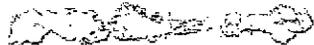
Figure .7. viscosite mesurées des
traix verres [5]



la température, mais aussi du reste de la composition.

Ceci ne pose pas de problèmes quand les compositions varient dans un domaine étroit, où il existe certaines régularités.

Cependant, il sera possible de déterminer l'influence de chacun des oxydes sur un type de verre spécifié. Ces calculs ne peuvent donner que des valeurs repères. ils reposent presque exclusivement sur des formules empiriques, qui se reconnaissent aussitôt que les compositions sont exprimées en pourcentage massique tandis que les quantités déterminantes d'ions sont en pourcentage molaire.

Pour le cas du verre silicosodocalcique "verre à vitre", ce problème n'existe pas car les masses molaires des oxydes déterminants sont voisines: SiO_2 : 60 g/mol; 

Na_2O : 62 g/mol

CaO : 56 g/mol

B_2O_3 : 69 g/mol

Relation viscosite en fonction de la composition :

Les équations données par OKMOTIN ^[7] citées par elles ont été mises par BRAGINSKII [7] sous la forme :

$$T = a_0 + a_1 \log \eta + a_2 (\log \eta)^2 + a_3 (\log \eta)^3 \quad (3)$$

ou

$$\begin{array}{l} T \text{ en } ^\circ\text{C} \\ \eta \text{ (dPa.s)} \end{array} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} a_0 = 2909.5 + \sum \eta_{0i} P_i \\ a_1 = - 543.76 + \sum \eta_{1i} P_i \\ a_2 = 46.580 + \sum \eta_{2i} P_i \\ a_3 = - 1.41402 + \sum \eta_{3i} P_i \end{array} \right. \quad (4)$$

P_i : representent les pourcentages massiques de Na_2O , CaO , rGO et Al_2O_3 .

η_{ji} : facteurs caractéristiques de chaque oxyde figurant dans les tableaux N° 7 et 8.

LAKATOS et al ~~suivent~~ suivent une autre voie et ce d'après FANTANA [8]

$$\log \eta = - A + B / (T - T_0) \quad (5)$$

T en °C

Les constantes A, B et T_0 de l'équation sont obtenues à partir des équations suivantes :

$$\begin{array}{l} A = 1.4550 + \sum a_i P_i \\ B = 5736.4 + \sum b_i P_i \\ T_0 = 198.1 + \sum t_i P_i \end{array} \quad (6)$$

ou les fractions P_i doivent se rapporter chacune à une mole de SiO_2 .

Les facteurs de cette équation ont été données par les tableaux N°7 et 8.

Il existe en plus l'équation de SASEK [7] que nous n'avons pas pu utilisé à cause de son domaine de validité de $\log \eta$ qui est restreint .

$$\log (\log \eta) = a + b \log T \quad (7)$$

avec :

$$\begin{array}{l} a = 3.698 + \sum a_i P_i \\ b = - 0.912 + \sum b_i P_i \end{array} \quad (8)$$

TABLEAU N° 5

EQUATION EMPIRIQUES UTILISEES POUR LE CALCUL DES PROPRIETES VISCOSITE, DILATATION THERMIQUE, MASSE volumique.

| Auteurs | LAKATOS et al HERBERT et al | OKHOTIN et BRAGINSKII | BRAGINSKII |
|--|---|---|--|
| Viscosité η en dPa.s | $\log \eta = -A+B/(T-T_0)$ $A = 1.4550 + \sum a_i P_i$ $B = 5736.4 + \sum b_i P_i$ $T_0 = 198.1 + \sum t_i P_i$ P_i : mole/mole de SiO_2 T en °C, domaine de validité (2-13) de $\log \eta$ | $T = a_0 + a_1 \log \eta + a_2 (\log \eta)^2 + a_3 (\log \eta)^3$ $a_0 = 2909.5 + \sum \eta_{0i} P_i$ $a_1 = -543.76 + \sum \eta_{1i} P_i$ $a_2 = 46.580 + \sum \eta_{2i} P_i$ $a_3 = -1.41402 + \sum \eta_{3i} P_i$ P_i : % massique T °C, domaine de validité (3-13) de $\log \eta$ | $T = a_0 + a_{Na_2O} \frac{P_{Na_2O}}{CaO} + a_{MgO} \frac{P_{MgO}}{MgO} + a_{Al_2O_3} \frac{P_{Al_2O_3}}{Al_2O_3}$ T °C, P_i : % massique domaine de validité de $\log \eta$ (3-13) |
| Auteurs | WINCKELMANN SCHOTT | | |
| Coefficient de dilatation thermique α en ($10^{-6} K^{-1}$) | 20/100 APPEN 20/400 $\alpha = \sum \alpha_i P_i$ P_i : % massique \rightarrow 20/100 de T P_i : % molaire \rightarrow 20/400 de T α_i : facteurs pour le calcul de α | | |
| Auteurs | WINCKELMANN et SCHOTT | HUGGINS et SUN | |
| Masse Volumique ρ en g/cm^3 | $1/\rho = 1/100 \sum P_i / \rho_i$ (15) P_i : fraction en % massique ρ_i : facteurs pour le calcul de ρ | $1/\rho = 1/100 \sum \rho_i P_i$ avec $N_{Si} = x_{Si} / \sum x_i n_i$ P_i : fraction en % massique où $N_{Si} = P_{Si}/60 / \sum P_i/M_i n_i$ ρ_i : facteurs pour le calcul de ρ donnés pour chaque domaine de N_{Si} où n_i : nombre d'oxygène dans l'oxyde P_i : %massique, M_i : masse molaire (g/mol) | |

TABLEAU N°7
 DES VALEURS DES DIFFERENTS FACTEURS POUR LE CALCUL DES
 PROPRIETES POUR LE VERRRE A VITRE
 Viscosité, Dilatation thermique, Masse volumique.

| oxydes | SiO ₂ | Na ₂ O | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ |
|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|---------|---------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Pi (%massique) | 72,5 | 13 | 9,3 | 3 | 1,5 | 0,3 | 0,1 |
| Mi (g/mole) | 60,0848 | 61,979 | 56,0794 | 40,3114 | 101,9612 | 94,2034 | 159,6922 |
| ai | - | -1,4788 | 1,6030 | 5,4936 | -1,5183 | 0,8350 | - |
| bi | - | -6039,7 | -3919,3 | 6285,3 | 2253,4 | -1439,6 | - |
| ti | - | -25,07 | 544,3 | -384,0 | 294,4 | -321,0 | - |
| noi | - | -44,86 | -38,32 | -22,75 | 8,58 | - | - |
| nii | - | 9,902 | 9,601 | 6,796 | -0,754 | - | - |
| nzi | - | -0,9306 | -0,7421 | -0,5705 | 0,0114 | - | - |
| nxi | - | 0,03054 | 0,01921 | 0,01365 | 0,00138 | - | - |
| ai 20/100 10 ⁻⁸ | 2,67 | 33,33 | 16,67 | 0,33 | 16,67 | 28,33 | - |
| ai 20/400 10 ⁻⁸ | 3,25 (0,5 à 3,8) ⁽⁹⁾ | 39,5 (41) ⁽¹⁾ | 13 | 6 | - 3 | 46,5 (49) ⁽¹⁾ | - (5,5) ⁽¹⁾ |
| ρi | 2,3 | 2,6 | 3,3 | 3,8 | 4,1 | 2,8 | - |
| ξi | 0,4409 | 0,324 | 0,231 | 0,322 | 0,372 | 0,357 | - |

TABEAU N°8

DES VALEURS DES DIFFERENTS FACTEURS POUR LE CALCUL DES
 PROPRIETES POUR LE VERRE PYREX
 Viscosité, Dilatation thermique, Masse volumique.

| oxydes | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ |
|--|------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------|---------|--------------------------------|
| Pi (%massique) | 80,6 | 12,6 | 4,2 | 2,2 | 0,1 | 0,05 | 0,05 |
| Mi (g/mole) | 60,0848 | 69,626 | 61,979 | 101,9612 | 56,0794 | 40,3114 | 159,6922 |
| a _i | - | 15,88 | -1,4788 | -1,5183 | 1,6030 | 5,4936 | - |
| b _i | - | 7272,1 | -6039,7 | 2253,4 | -3919,3 | 6285,3 | - |
| t _i | - | 521,4 | -25,07 | 294,4 | 544,3 | -384,0 | - |
| no _i | - | - | -44,86 | 8,58 | -38,32 | -22,75 | - |
| ni _i | - | - | 9,902 | -0,754 | 9,601 | 6,796 | - |
| n _{2i} | - | - | -0,9306 | 0,0114 | -7421 | -0,5705 | - |
| n _{3i} | - | - | 0,03054 | 0,00138 | 0,01921 | 0,01365 | - |
| α _i 20/100 10 ⁻⁸ | 2,67 | 0,33 | 33,33 | 16,67 | 16,67 | - | - |
| α _i 20/400 10 ⁻⁸ | 2,44 | -5 à 0 ⁽²⁾ | 39,5 | -3 | 13 | 6 | - |
| ρ _(i) ⁽¹⁵⁾ | 2,3 | 1,9 | 2,6 | 4,1 | 3,3 | 3,8 | - |
| ρ _(i) ⁽¹⁶⁾ | 0,4409 | 0,460 (0,661) | 0,324 | 0,372 | 0,231 | 0,322 | - |

* la valeur entre parenthèse correspond à la coordinance de B 3; si elle est de 4 la valeur est 0,460.

ou :

Pi : pourcentage massique, et T en K.

BRAGINSKII a donné à l'équation n° 3 une autre forme en gardant toujours le domaine de validité de $\log \eta$ (3-13).

$$T = a_0 + a_{\text{Na}_2\text{O}} P_{\text{Na}_2\text{O}} + a_{\text{CaO}} P_{\text{CaO}} + a_{\text{MgO}} P_{\text{MgO}} + a_{\text{Al}_2\text{O}_3} P_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (9)$$

avec :

T en °C

Pi : % massique .

2- DILATATION THERMIQUE :

La dilatation thermique devient plus importante lors du refroidissement, dans le but de déterminer la température de transformation. Cette propriété a donc été étudiée immédiatement après la viscosité.

La dilatation thermique est caractérisée par le coefficient de dilatation thermique α (coefficient moyen d'augmentation de longueur) ou encore par le coefficient β (coefficient moyen d'augmentation de volume).

Avec :

$$\Delta\alpha_{\Delta T} = 1/L_0 \Delta L/\Delta T \quad \text{ou} \quad \beta_{\Delta V} = 1/v_0 \Delta v/\Delta T \quad (10)$$

L_0 : longueur initiale de l'échantillon

v_0 : volume initial

En général l'approximation $\beta \cong 3\alpha$ est valable [7]

Méthode de mesure :

Le coefficient de dilatation thermique se détermine d'après la norme 52328 à l'aide d'un dilatomètre ou le type de verre n'est pas défini, on exige seulement que la longueur initiale L_0 de l'échantillon soit mesurée avec une précision de 0.1 % et possède une valeur au moins égale à $5 \cdot 10^4$ fois la valeur de l'incertitude sur la mesure .

ΔL l'allongement doit être déterminé avec une précision de 0.002 %
 Pour une précision de la mesure de température de ± 2 K , il faut
 que la constante de la température soit assurée à ± 3 K sur la
 longueur totale de l'échantillon.

Le coefficient de dilatation thermique α est toujours donné pour un
 domaine de température bien déterminé, sinon il est donné entre la
 température ambiante est 300°C .

Autre méthodes de mesure :

Mesure du coefficient α en se reposant sur le principe de la
 confusion d'un verre donné avec un verre étalon .

* Méthode du double fil :

dans laquelle les deux verres sont soudés
 parallèlement et étudie pour former une
 seule fibre. de cette façon. il se crée un
 système analogue à une bilame, qui se
 courbe s'il existe une différence de
 coefficient de dilatation des deux verres

Cette méthode est très sensible , mais elle ne permet des
 déterminations quantitatives que dans des cas limités .

* Une autre méthode consiste a souder le long d'un plan deux
 morceaux de verre assez gros , qu'on refroidit ensuite avec
 précaution. Il apparait à l'interface des tensions dues à la
 différence des coefficients de dilatation , qui engendrent une
 biréfringence. Cette dernière peut être mesurée optiquement, par un
 compensateur de Berek, la relation est alors :

$$\Delta\alpha = 2 \delta (1-\mu) / (cdE \Delta T) \dots(11)$$

où : δ : différence de marche

E : module d'élasticité

u : coefficient de poisson

C : constante photoelastique

d : epaisseur de l'echantillon

ΔT : difference de température entre la température de transformation T_g et la température ambiante .

Pour les verres sodocalciques :

$$E \cong 7.10^4 \text{ mPa} \quad C \cong 27 \text{ nm/cm mPa}$$

$$\mu \cong 0.22 \quad \Delta t \cong 500 \text{ K}$$

L'équation devient alors $\Delta\alpha = 1.65 \cdot 10^{-9} \delta/d \text{ (K}^{-1}\text{)}$

où δ/d represente la biréfringence en nm/cm .

Influence de la temperature :

Cette figure represente la determination de la température de transformation T_g d'après le procédé d'allongement dilatométrique [7] .

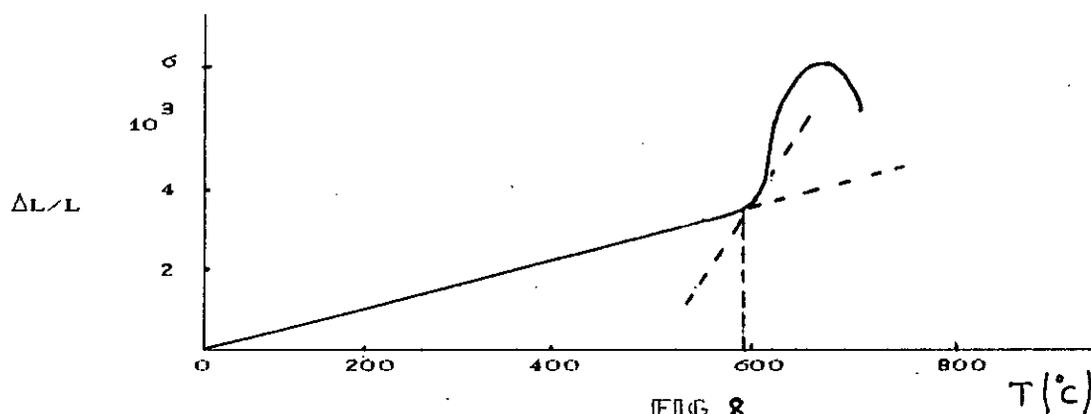


FIG 8

Suivant cette courbe on pourra croire que la dilatation thermique est constante jusqu'a la T_g , mais si l'on considère les valeurs données dans le tableau N°2 suivant pour un verre special, on remarque que α augmente avec la température , ceci est valable pour la plupart des verres , c'est pourquoi on doit toujours preciser le domaine de température dont lequel la dilatation a été déterminée.

Tableau N°2 coefficients de dilatation lineaire moyen (α) pour un verre sodocalcique de composition molaire :

15 Na₂O , et 10 CaO et 75 SiO₂

| $\alpha_{20/100}$ | $\alpha_{20/200}$ | $\alpha_{20/300}$ | $\alpha_{20/400}$ | $\alpha_{20/500}$ |
|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| $8,9 \cdot 10^{-6}$ | $9,1 \cdot 10^{-6}$ | $9,35 \cdot 10^{-6}$ | $9,6 \cdot 10^{-6}$ | $9,85 \cdot 10^{-6}$ |

La variation de la dilatation en fonction de la température est étroitement liée à celle de la masse volumique en fonction de la température [7] .

Calcul a partir de la composition :

Comme la dilatation des verres est due à la non-harmonocité des vibrations atomiques, l'augmentation de volume avec la température est principalement déterminée par l'augmentation d'amplitude des vibrations atomiques autour d'une position moyenne [5].

On peut déduire que les différents composants apportent une contribution définie à l'effet de dilatation .

Il existe donc une possibilité de calculer au moyen de formules additives la dilatation en partant de la composition .

Mais cette conclusion n'est valable que dans un domaine de composition restreint, car il faut tenir compte des interactions entre les ions .

Dés le siècle dernier, WINKELMANN et SCHOTT [7] ont proposés l'équation :

$$\alpha = \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \dots + \alpha_n P_n = \sum \alpha_i P_i \dots(12)$$

P_i : represente les pourcentages massiques des differents oxydes .

α_i : facteurs caractéristique pour chaque oxyde , sont donnés dans les tableaux N° 5 et 6 .

En se basant sur la thermodynamique MAKISHIMA et MAKENZIE [7] ont proposés l'équation suivante :

$$\alpha = \gamma \times C_v / 3V \dots(13)$$

avec : γ : constante de Gruneisen

C_v : chaleur molaire

X : Compressibilité

V : volume molaire .

Nous ne pouvons pas utiliser cette équation , car α_{Cy} depend d'autres parametres qui sont difficile à determiner telque : frequence d'un mode de vibration propre .

D'après les valeurs du coefficient de dilatation thermique les verres sont classés comme suit :

$$\begin{aligned} \alpha < 6.10^{-6} \text{ K}^{-1} & \quad \text{pour les verres durs} \\ \alpha > 6.10^{-6} \text{ K}^{-1} & \quad \text{pour les verres tendres} \\ \alpha = 0.5.10^{-6} \text{ K}^{-1} & \quad \text{verre de silice} \end{aligned}$$

Les coefficients de dilatation les plus faibles correspondent aux verres à haute teneur en silice [3] .

Le coefficient de dilatation thermique est important surtout pour les soudures, dans le cas ou la difference des coefficients ne doit pas être superieure à $0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Remarques sur les tableaux N°7 et 8 :

1/ Les valeurs entre parenthèses se rapportent aux verres binaire R_2O , SiO_2 .

Le facteur de K_2O de 46.5 s'applique uniquement aux verres contenant plus de 1% Na_2O , sinon il est de 42 .

2/ Pour les verres contenant B_2O_3 , il faut d'abord calculer les relations ψ dans laquelle les expressions entre crochets correspondent aux concentrations respectives en mole % .

$$\psi = ([Na_2O] + [K_2O] + [BaO] + 0.7 ([CaO] + [SrO] + [CdO] + [BaO]) + 0.3 ([Li_2O] + [ZnO]) - [Al_2O_3]/[B_2O_3])$$

$$\begin{aligned} \text{Il en resulte : } \alpha_{B_2O_3} &= -1,25 \psi \\ \alpha_{B_2O_3} &= - 5 \text{ pour } \psi > 4 \end{aligned}$$

$$3/ \alpha_{\text{SiO}_2} = 10,5 - 0,1 P_{\text{SiO}_2} \quad \text{pour } 100 \geq P_{\text{SiO}_2} \geq 67$$

$$\alpha_{\text{SiO}_2} = 3,8 \quad \text{pour } P_{\text{SiO}_2} \leq 67$$

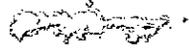


FIG. 2.1. - 1

3- MASSE VOLUMIQUE :

La masse volumique, bien qu'elle n'ait pas un intérêt pratique pour les applications, néanmoins elle est nécessaire pour calculer d'autres propriétés.

Par définition la masse volumique ρ est le rapport entre la masse et le volume donc elle s'exprime en g/cm^3 .

Méthode de mesure :

* Méthode du pycnomètre : la plus connue et permet de connaître la masse volumique et atteindre la quatrième décimale.

* Méthode de flottation : dans laquelle un morceau de verre est immergé dans un liquide organique de masse volumique à peu près égale.

Comme le coefficient de dilatation du liquide est plus grand que celui du verre on peut arriver à faire flotter le morceau de verre en faisant varier la température.

A l'aide de cette température et les valeurs de la dilatation correspondante, ainsi que de la masse volumique du liquide, on obtient la masse volumique du verre [7].

* Une méthode plus simple a été proposée par KNIGHT [7] qui a pu calculer la masse volumique à partir de cette équation :

$$\rho_x = \rho_e - 0,00171 (T_x - T_e) \quad (14)$$

ou :

ρ_x : masse volumique cherchée

ρ_e : masse volumique du verre étalon

T_x : Température mesurée pour le verre cherché

T_e : Température mesurée pour le verre étalon.

Cependant, la masse volumique à partir de cette methode ne peut être déterminée que pour des températures basses.

Il existe d'autres méthodes qui reposent sur le principe d'Archimède , parmi ces méthodes nous trouvons :

* Mesure de la poussé sur une bille de platine :

La bille sera immergée dans le verre fondu dont on cherche la masse volumique , néanmoins l'application de cette méthode est limitée aux fontes de verres très fluides.

* Principe de la pression de bulles : utilisant la tension superficielle ou la pression totale constante qui peut être déterminée par l'équation.

$$\rho = 2 \sigma / r + \rho_{VF} g.L \quad (15)$$

avec :

σ : tension superficielle

r : rayon du capillaire

ρ_{VF} : masse volumique du verre fondu

g : accélération de la pesanteur

L : longueur du capillaire dans la fonte

L'application se limite à des fontes dont la viscosité est telle $\log \eta < 2$.

Calcul de le masse volumique a partir de la composition :

En rendant compte de l'influence de la composition de verre sur la masse volumique , il est souvent apparu que les variations de celle-ci suivent des lois définies. d'ou l'application des équations empiriques c'est-à-dire essayer de calculer la masse volumique à partir de la composition .

L'équation qui a été proposée par WINKELMANN et SCHOT[17]

$$\rho = \frac{100}{P_1 / \rho_1 + P_2 / \rho_2 + \dots + P_n / \rho_n}$$

ou bien :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{100} \sum P_i / \rho_i \quad \dots(16)$$

Avec : P_i : pourcentage massique

Les facteurs ρ_i se trouvent dans les tableaux 5 et 6 qui sont valables pour les verres utilisés .

Une amélioration de l'équation (15) a été faite par HUGGINS et SUN [7] conduisent à l'équation suivante :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{100} \sum \rho_i P_i \quad \dots(17)$$

avec :

P_i : pourcentage massique .

ρ_i : facteur qui se trouvent dans les tableaux 5 et 6 qui dependent de N_{si} .

Ce dernier represente le nombre de mole du silicium si qui peut-être determiné par l'équation .

$$N_{si} = \frac{P_{si}}{60} / \sum \frac{P_i}{M_i} n_i \quad \dots(18)$$

P_i : pourcentage massique

M_i : masse molaire

n_i : nombre d'oxygène de l'oxyde .

APPEN [7] a proposé une équation qui exige un travail de calcul plus important, d'autant plus qu'elle est applicable pour quelque oxydes entrenant compte de l'influence de la composition .

$$\rho = \bar{M} / MV = \sum M_i P_i / \sum \mu_i P_i \quad \dots(19)$$

P_i : pourcentage massique

M_i : masse molaire

μ_i : Facteur donnés pour chaque oxyde .

Mais l'absence des facteurs pour certains oxydes nous a empêcher

de calculer la masse volumique a l'aide de cette équation .

4 - PROPRIETES OPTIQUES :

Il existe entre la masse volumique et la réfraction des liens étroits dus à la structure. c'est pourquoi que la réfraction sera traité avec les autres propriétés optiques .

4.1- Refraction :

Si un rayon lumineux passe d'un milieu à un autre , la lumière incidente sera refracté en faisant un angle avec la normale .

Dans le cas du passage du rayon lumineux de l'air vers le verre , il y'aura brisure de ce rayon au moment ou celui-ci pénètre dans le verre , ce phénomène peut être décrit par la loi de la réfraction .

[16]

$$n = \sin \theta / \sin \beta \quad \dots(20)$$

où θ et β désignent les angles du rayon lumineux avec la normale respectivement dans l'air et dans le verre ne représente l'indice de

refraction .

Pour caractériser les verres , on utilise les indices de réfraction correspondants à trois longueurs d'onde déterminées .

Sur le tableau (3) figurent les raies spectrales anciennement utilisées en regard de celles utilisées maintenant conformément à la norme DIN 58925 [7]

Tableau N°3 Longueurs d'onde pour la caractérisation des verres optiques .

| Anciennement | | | DIn 58925 | | |
|----------------------|-------------|----------------------------|-----------|-------------|---------------------|
| Longueur d'onde (nm) | designation | Raie spectrale | Longueur | designation | Raie spectrale |
| 486,13 | n_F | Raie bleue H_B de H | 479,99 | n'_F | Raie bleue de C_d |
| 587,56 | n_d | Raie jaune de He | 546,07 | n_e | Raie verte de Hg |
| 589,3 | n_D | Raie rouge de Na | 643,85 | n'_c | Raie rouge de C_d |
| 656,28 | n_c | Raie rouge M_α de H | | | |

n_c étant l'indice de réfraction de base et $n'_f - n'_c$ la dispersion principale .

On peut aussi à partir de l'indice de réfraction de base et de la dispersion principale , obtenir le nombre d'Abbe ν_e selon le rapport suivant :

$$\nu_e = \frac{n_e - 1}{n'_f - n'_c} \quad \dots\dots(21)$$

Les verres courants possèdent un indice de réfraction de l'ordre de $n = 1,5$.

Méthode de mesure :

* La déviation d'un rayon lumineux dans un prisme dont laquelle l'angle dièdre φ vaut 60° .

$$n = \frac{\sin [(\delta + \varphi) / 2]}{\sin (\varphi / 2)} \dots\dots(22)$$

δ : l'angle de deviation du rayon .

cette méthode est la plus précise, avec laquelle il est possible d'atteindre une précision de quelques unités sur la sixième décimale .

* Refractometrie : Dans cette méthode, un échantillon douci sur une face est maintenue sur le prisme du refractomètre par un liquide d'indice de réfraction élevé. n est obtenu avec une précision d'une unité à la 4ème décimale.

* Methode d'immersion : Elle n'est pas aussi précise, elle consiste à plonger de petits morceaux de verre dans des liquides dont les indices de réfractions sont connus .

Lorsqu'on ne voit plus le verre, l'indice de refraction , l'indice de réfraction du liquide est le même que celui du verre.

* Microscope interferentiel : On colle deux plaques de verre, pour obtenir des faces parallèles , on les doucit et pouli. Il apparait alors au microscope interferentiel des déplacements des raies à partir desquels on peut déterminer la différence des indices de réfraction.

Calcul a partir de la composition :

Les effets des ions doivent être additifs. c'est à dire que l'influence de la réfraction doit être calculée à partir de la contribution de chaque composant pris separement [7] suivant la formule :

$$n = 1/100 \sum n_i P_i \quad (23)$$

Dans les tableaux n° 9 et 10 sont présentés des facteurs de ce type pour n_D établi par APPEN [7].

TABEAU N° 6

DES EQUATIONS EMPIRIQUES UTILISEES POUR LE CALCUL DES PROPRIETES
 Indice de refraction, chaleur massique et la tension superficielle

| Auteurs | APPEN | HUGGIN et SUN | TOLD |
|----------------------------------|---|--|--|
| Indice de réfraction | $n = 1/100 \sum n_i P_i$ n_i : facteurs pour le calcul de n P_i : pourcentage molaire | $n_D = 1 + \rho/100 \sum r_{iD} P_i$ r_i : facteur pour le calcul de n_D P_i : pourcentage massique | $n_D = (\rho + 10.4) / 8.6$ n_D : indice de réfraction ρ : masse volumique |
| Auteurs | WINCKLMANN | SHARP et al | |
| Chaleur massique moyenne & vraie | $C_p = \sum C_{pi} \cdot P_i$ C_p : facteurs pour le calcul de C_p P_i : pourcentage massique | $C_p = \frac{0,00146T^2 \sum a_i P_i + 2T \sum a_i P_i + \sum c_i P_i}{(0,00146 T + 1)^2}$ a_i, c_i : facteurs pour le calcul de C_p P_i : pourcentage massique T en °C | $C_{p_{o-T}} = \frac{T \sum a_i P_i + T \sum c_i P_i}{0.00146 T + 1}$ a_i, c_i : facteurs figurant dans les tableaux 9 et 10 P_i : T massique et T°C |
| Auteurs | DIETZEL à T=900°C | LYON à T = 1200°C | SASEK et HOUSER |
| Tension superficielle | $\sigma = 1/100 \sum \rho_i P_i$ ρ_i : facteur pour le calcul de σ | $\sigma = 1/100 \sum \rho_i P_i$ ρ_i : facteur pour le calcul de σ P_i : pourcentage massique | $\sigma_{1200^\circ C} = 489,2 - 12,5P_{Na_2O} - 33P_{K_2O} + 2,75P_{MgO} + 2,33P_{CaO} + 1,4P_{Al_2O_3} + 3,33P_{Fe_2O_3}$ $\sigma_{1400^\circ C} = 371,0 - 6P_{Na_2O} - 20P_{K_2O} + 4P_{MgO} - 1,33P_{CaO} + 1,6P_{Al_2O_3} - 8,89P_{Fe_2O_3}$ |

TABLEAU N°9

DES VALEURS DES DIFFERENTS FACTEURS POUR LE CALCUL DES PROPRIETES INDICE DE REFRACTION CHALEUR MASSIQUE ET LA TENSION SUPERFICIELLE

| oxydes | SiO ₂ | Na ₂ O | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ |
|----------------------------------|------------------|-------------------|---------|---------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Pt (%massique) | 72,5 | 13 | 9,3 | 3 | 1,5 | 0,3 | 0,1 |
| Mt (g/mole) | 60,0848 | 61,979 | 56,0794 | 40,3114 | 101,9612 | 94,2034 | 159,6922 |
| ni | 1,47225 | 1,590 | 1,730 | 1,610 | 1,52 | 1,575 | 0 |
| ri | 0,20826 | 0,1941 | 0,2257 | 0,210 | 0,2038 | 0,2025 | 0,392 |
| Cp _i 10 ⁺⁶ | 1913 | 2674 | 1903 | 3439 | 2074 | 180 | 0 |
| ai 10 ⁺⁸ | 468 | 839 | 410 | 514 | 453 | 445 | 380 |
| Ci 10 ⁺⁶ | 1657 | 2229 | 1709 | 3143 | 1765 | 1756 | 1449 |
| σ _i (900°C) | 340 | 150 | 480 | 660 | 620 | 10 | 450 |
| σ _i (1200°C) | 325 | 127 | 492 | 577 | 598 | 0 | 450 |

TABLEAU N°10
 DES VALEURS DES DIFFERENTS FACTEURS POUR LE CALCUL DES
 PROPRIETES ^{l'indice} DE REFRACTION CHALEUR MASSIQUE ET LA TENSION
 SUPERFICIELLE POUR LE VERRE pyrex

| oxydes | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ |
|---------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------|---------|--------------------------------|
| Pi (%massique) | 80,6 | 12,6 | 4,2 | 2,2 | 0,1 | 0,05 | 0,05 |
| Mi (g/mole) | 60,0848 | 69,6202 | 61,979 | 101,9612 | 56,0794 | 40,3114 | 159,6922 |
| ni | 1,4682 | 1,470 | 1,590 | 1,520 | 1,730 | 1,610 | 0 |
| ri | 0,2086 | 0,215 0,253 | 0,1941 | 0,2038 | 0,2257 | 0,210 | 0,392 |
| Cp _i 10 ⁶ | 1913 | 2372 | 2674 | 2074 | 1903 | 3439 | 0 |
| ai 10 ⁸ | 468 | 598 | 829 | 453 | 410 | 514 | 380 |
| Ci 10 ⁶ | 1957 | 1935 | 2229 | 1765 | 1709 | 2143 | 1449 |
| αi (900°C) | 340 | 80 | 150 | 620 | 480 | 150 | 450 |
| αi (1200°C) | 325 | 23 | 127 | 598 | 492 | 577 | 450 |

$\alpha_{B2O3} = 0,215$ pour la coordinance de B4

$\alpha_{B2O3} = 0,253$ pour la coordinance de B3

Les essais empiriques de Goldstone et DALE [7], ainsi que les considérations théoriques de LORENTZ et LORENZ ont prouvé que la réfraction spécifique et l'indice de réfraction sont des propriétés additives.

$$r = 1/100 \sum r_{iD} P_i \quad (24)$$

r : réfraction spécifique

En se basant sur l'équation $r = (n_D - 1) / \rho$ (25)

On obtient l'indice de réfraction :

$$n_D = 1 + \rho r = 1 + \rho/100 \sum r_{iD} P_i \quad (26)$$

Pour un calcul approximatif, on peut se servir de la relation entre la masse volumique et l'indice de réfraction, lorsque la première est connue.

D'après [7] TOLD a vérifié que pour 200 verres optiques commerciaux environ 95 % de ceux-ci satisfait la formule :

$$n_D = (\rho + 10.4) / 8.6 \quad (27)$$

A partir des facteurs figurant dans les tableaux n° 9 et 10 concernant le calcul de l'indice de réfraction, on peut calculer l'influence de remplacement de 0,1 % en masse de SiO₂ par 0,1 % en masse de Na₂O dans un verre sodocalcique courant, on constate une augmentation de n de plus d'une unité de la quatrième décimale.

Un tel changement dans l'indice de réfraction n'est pas facile à mettre en évidence à moins que l'on possède une bonne méthode pour tester le contrôle de la constance de la composition.

Cette méthode fait ressortir d'autre part l'importance de la précision exigée sur la composition, lorsqu'un veut fabriquer un verre avec un indice de réfraction déterminé [7].

5- PROPRIETES THERMIQUES :

La fabrication du verre est un processus mettant en jeu des températures très élevés, si bien que les propriétés thermiques

jouent un rôle important .

La connaissance de la chaleur est particulièrement importante pour l'étude de la nature du verre [7] .

CHALEUR MASSIQUE :

Le comportement thermodynamique d'une substance est déterminé à partir de l'enthalpie H, de la chaleur massique Cp (à pression constante), des grandeurs qui en dépendent et de leur variation en fonction de la température .

La chaleur massique peut être définie, d'après l'équation :

$$H_T = H_{T=0} + \int_0^T Cp \, dT \quad \dots(28)$$

Comme la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température on a :

$$Cp = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P \quad \dots(29)$$

La grandeur Cp se rapporte à une quantité de 1 gramme. Le produit de la chaleur massique et de la masse molaire M s'appelle la chaleur molaire Cp .

$$Cp = M \cdot Cp \quad \dots(30)$$

Il faut distinguer dans les relations qui donnent la chaleur massique avec la température, la chaleur massique réelle "vraie", donnée pour une température déterminée Cp, de la chaleur massique valable pour un intervalle de température qui dite moyenne Cp [3].

$$\bar{Cp} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} Cp \, dt = \frac{\Delta H_{T_1}^{T_2}}{\Delta T} \quad \dots(31)$$

si les mesures sont effectuées entre T₁ et T₂ .

L'allure de la chaleur massique en fonction de la température est donnée par la figure suivante (figure N°9)

Methodes de mesure :

* Methode de melange : elle est la plus souvent utilisée. On chauffe l'échantillon de masse m jusqu'à une température T , puis on laisse tomber rapidement dans un calorimètre à liquide. Si l'augmentation de température est ΔT , et la température finale du calorimètre est T_f on a alors :

$$C_p = \frac{\Delta T W}{m (T_i - T_f)} \dots(32)$$

avec :

W : valeur en eau du calorimètre

pour avoir une précision dans les mesures, il faut appliquer la correction de REGNAULT-PFAUNDLER, plusieurs variantes de cette méthode sont possibles.

* Plusieurs auteurs ont proposé des calorimètres pour déterminer la chaleur massique pour des températures élevées, les plus connus ont été présentés par KUBASCHEWSKI et DENCH, ainsi que KINGERY.

Influence de la température :

Au zéro absolu, les valeurs de C_p sont nulles, croissent ensuite et atteignent pour toutes les substances la valeur :

$$C_p \cong n.3.R \cong n.26 \text{ (J/mole K) } \dots(33)$$

R : constante des gaz

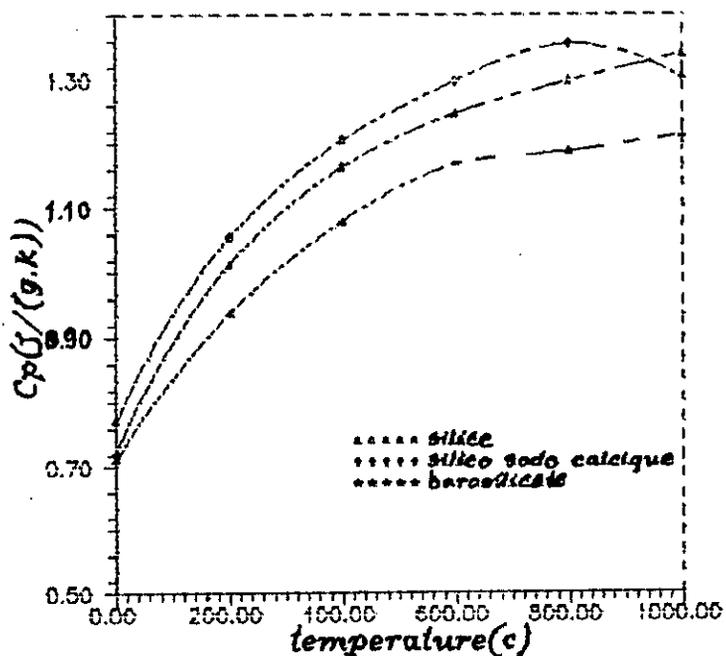
n : nombre d'atome du composé, ainsi $n=3$ pour le verre de SiO_2 .

La valeur limite donnée par l'équation (33) est obtenue à des températures d'autant plus basses que le composé contient des éléments plus lourds.

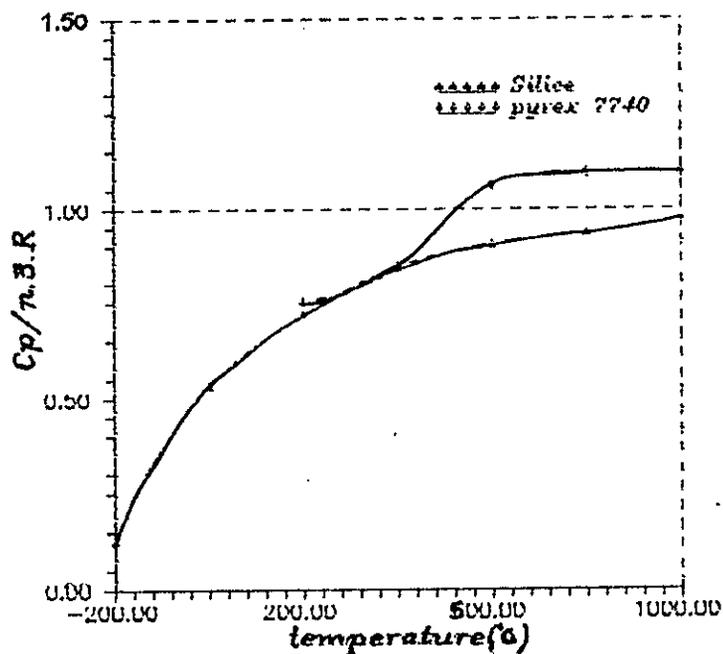
Comme le montre la figure N°7 cette limite n'est atteinte qu'à $1000^\circ C$ pour le verre de silice (figure N°10).

Calcul a partir de la composition :

Figure(6) chaleur massique en fonction de la temperature(theorie) [3]



Figure(7) chaleur molaires normees des deux verres[7]



En dessous de la temperature de transformation T_g ;, la chaleur molaire croit au même temps que la masse molaire moyenne, le tableau (N°6) montre cette dependance .

Cependant si l'on regarde la colonne de la chaleur massique C_p , l'ordre pour les verres binaires est inversé par suite de l'influence des masses molaires .

C'est pourquoi que les verres qui contiennent des constituants dont la masse atomique est plus élevée ont des chaleurs massiques plus faible .

L'influence de la temperature de la composition sur la chaleur massique, s'attenué quand les quantités d'oxydes sont exprimées en pourcentage molaire [7] .

Tableau N°4 Chaleur massique moyenne et chaleurs molaires moyennes de quelques verres (20-100°C) .

| composition (mol %) | | | | C_p J/(gK) | \bar{M} | C_p J/(mole.K) |
|-----------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------|---------------------|
| SiO ₂ | Li ₂ O | Na ₂ O | K ₂ O | | | |
| 100 | - | - | - | 0.76 | 60.0 | 45.5 |
| 75 | 25 | - | - | 1.00 | 52.5 | 52.5 |
| 75 | - | 25 | - | 0.87 | 60.5 | 52.7 |
| 75 | - | - | 25 | 0.79 | 68.5 | 54.2 |

WINCKEL MANN [7] a donné une approche empirique suivant la relation

$$\bar{C}_p = \sum \bar{C}_{p_i} \cdot P_i \quad \dots(34)$$

Les facteurs C_{pse} trouvent dans les tableaux N°9 et 10 où les valeurs de C_p obtenue de cette équation sont données entre 16 et 100°C , la chaleur massique est exprimée en cal/gK , pour les avoir en J/(gk) il suffit de multiplier par 4.187 .

SHARP et GINTHER [7] ont donnés des facteurs qui permettent de

calculer la chaleur moyenne entre 0 et 1300°C suivant l'équation

$$\overline{Cp}_{0-T} = \frac{T \sum a_i P_i + T \sum c_i P_i}{0.00146 T + 1} \dots(35)$$

Les facteurs a_i , c_i se trouvent également dans les tableaux 9 et 10 qui ont été améliorés par Moore et SHARP [7] :

Ces facteurs permettent aussi de calculer la chaleur massique vraie

$$Cp_T = \frac{0,00146 T^2 \sum a_i P_i + 2 T \sum a_i P_i + \sum c_i P_i}{(0,00146 T + 1)^2} \dots36$$

Les températures des équations (35) et (36) sont exprimées en °C.

6- TENSION SUPERFICIELLE :

La tension superficielle joue un rôle très important lors de la fusion du verre, et au cours des étapes de la fabrication le transport des particules qui se trouvent dans un liquide depuis l'intérieur vers la surface exige une dépense d'énergie .

L'énergie nécessaire pour former une nouvelle surface de $1m^2$ est dite "énergie libre superficielle", elle a pour unité (J/m^2).

Mais la notion de tension superficielle σ est mesurée en N/m est la plus courante.

1/ Methode de mesure :

* Methode de la goutte pesante :

Elle est très simple à réaliser , on fait écouler goutte à goutte la fonte hors d'un tube de platine taillé en pointe et de rayon r .

Si le poids de la goutte est P , on a alors :

$$\sigma = P / (\phi r) \quad (37)$$

ϕ prend des valeurs plus faibles car les gouttes sont toujours plus petites (cas idéal $\gamma = 2\pi$), dépendent des conditions de mesures (à partir des tables).

Pour obtenir des mesures plus précises, il faut tenir compte de la viscosité de la fonte.

* Methode de la pression des bulles :

Elle fait partie des mesures de la masse volumique .

La tension superficielle peut être déterminée à partir de l'équation :

$$\sigma = r (P - g L \rho) / 2 \quad (38)$$

avec :

- σ : tension superficielle
- r : rayon du tube en platine
- P : pression
- L : profondeur du tube
- ρ : masse volumique

* Methode du fil :

Cette méthode permet simultanément de déterminer la tension et la viscosité .

* La tension superficielle peut être mesurée à partir de l'indice de réfraction avec une erreur moyenne $\cong 3\%$ avec l'équation :

$$\sigma = \left[\frac{[P] n^2 - 1}{R_D n^2 + 1} \right]^4 \quad (39)$$

σ : est donnée en dyn/cm

[P] : valeur de la contribution du parachor

Quand la valeur experimental de l'indice de réfraction n'existe pas σ peut être estimée à partir de l'équation définitive du parachor comme suit :

$$\sigma = \left[\frac{[P] (\rho_L - \rho_V)}{M} \right]^4 \quad (40)$$

σ : en dyne/cm

ρ : g/cm³

ρ_v : masse volumique de la vapeur , peut être évaluée suivant les conditions saturées c'est à dire pour les données de la température et de la pression de vapeur [8]

Cette équation ne peut être applicable dans le cas du verre^Y, car il y a absence du parachor de certains oxydes sauf pour : complexe

Si 79,2

B 53,4

Al 96,7

O 36,2

3/ Calcul a partir de la composition :

Si la concentration des constituants est la même à l'intérieur et à la surface du verre, un calcul de la tension superficielle doit être possible.

La tendance d'une fonte à diminuer sa tension superficielle conduit cependant dans beaucoup de cas à un enrichissement de la surface en certains composants, un calcul est possible si la répartition est toujours la même.

Malheureusement ce n'est pas toujours le cas et c'est pourquoi APPEN [7] par exemple ne donne aucun facteur pour K₂O, PbO et B₂O₃ et les facteurs correspondants de DIETZEL et LYON ^{d'après Rawson [12]} ne sont valables que dans un domaine limité.

Les facteurs figurant dans les tableaux n°9 et 10 sont valables pour le calcul de σ suivant l'équation :

$$\sigma = 1/100 \sum \sigma_i P_i \quad (41)$$

SASEK et MOUSSER [7] ont donné pour le verre à vitres à différentes températures les formules de calcul suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_{1200^\circ\text{C}} = & 489,2 - 12,5 P_{\text{Na}_2\text{O}} - 33 P_{\text{K}_2\text{O}} + 2,75 P_{\text{MgO}} \\ & + 2,33 P_{\text{CaO}} + 1,4 P_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3,33 P_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \end{aligned} \quad (42)$$

$$\sigma_{1400^{\circ}\text{C}} = 371,0 - 6 P_{\text{Na}_2\text{O}} - 20 P_{\text{K}_2\text{O}} + 4 P_{\text{MgO}} - 1,33 P_{\text{CaO}} + 1,6 P_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 8,89 P_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (43)$$

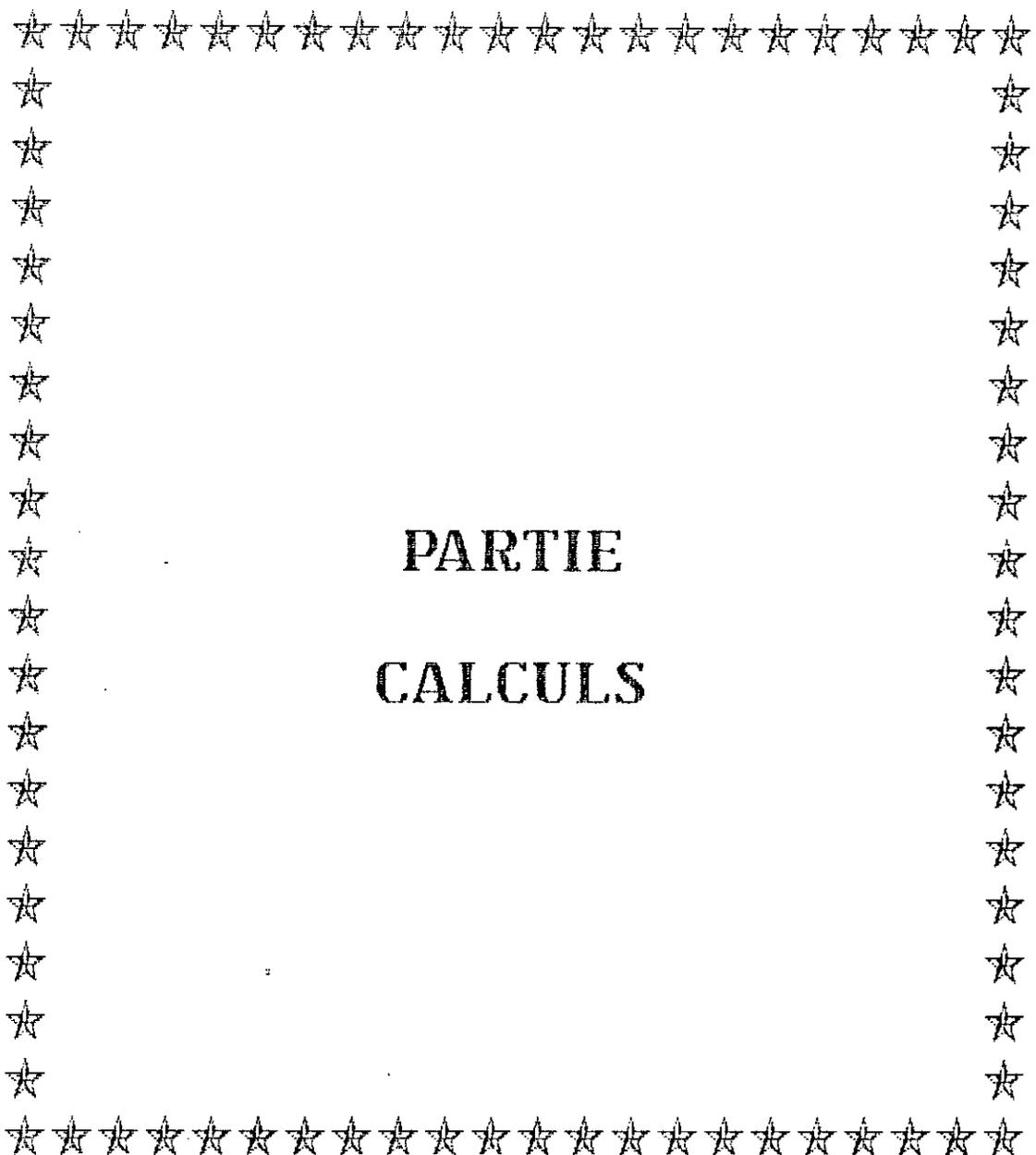
Pi : pourcentages massiques

La contribution de SiO₂ entre dans les constantes.

2/ Influence de la température :

Lorsque la température croît, les liaisons s'affaiblissent, ce qui agit dans le sens d'une diminution de la tension superficielle.

La plupart des verres commerciaux courants suivent cette loi, et en général une élévation de 100 K entraîne une diminution de la tension superficielle de 4 à 10. 10⁻⁹ N/m [7].



PARTIE
CALCULS

PARTIE CALCULS

INTRODUCTION :

Dans cette partie, notre travail consiste à établir des logiciels permettant de calculer les différentes propriétés à partir des équations empiriques données dans la partie théorique. en fonction de la composition des deux verrès que nous avons choisi à savoir : le Silicosodocalcique "verre à vitre", et le borosilicate "type pyrex".

En premier lieu, les calculs se feront avec un ternaire $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ pour le verre à vitre et $\text{SiO}_2 - \text{Ba}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ pour le verre pyrex ensuite un oxyde est ajouté au fur et à mesure pour avoir l'évolution de la propriété étudiée en fonction de l'oxyde ainsi introduit.

Chapitre III

1- CALCUL ET RESULTATS :

1.1 Viscosité : La propriété avec laquelle les calculs ont été faits est la viscosité, puisqu'elle est la plus importante lors de la fusion du verre. Pour cette propriété, nous avons appliqué les équations N°5, 3 et 9 parmi les quatre proposées par des auteurs, car leur domaine de validité de $\log \eta$ est comparable .

Pour pouvoir utiliser les programmes qui correspondent à cette propriété, il suffit de les appeler par leurs noms : viscl.pas et visc2.pas (voir annexe -1-) .

Ces deux derniers nous ont permis de calculer et tracer simultanément la viscosité en fonction de la température, dans le but de connaître pour chaque valeur de la viscosité, la valeur correspondante de la température et inversement .

Les résultats sont donnés sous forme de courbes $\log \eta = f(\text{température})$ et $\text{température} = f(\log \eta)$ pour les programmes viscl.pas et visc2.pas respectivement, ainsi que celles données par la théorie correspond aux trois verres : Silice, verre à vitre et le pyrex .

La silice vitreuse a été choisi comme verre de base pour toutes les propriétés, pour comparer sa valeur avec celles des des deux verres .

Come nous l'avons dit auparavant concernant le programme visc2.pas que la courbe représente $\text{température} = \text{fonction}(\log \eta)$, ceci revient à l'absence du facteur de l'oxyde de bore B_2O_3 pour le calcul de la température, dans le cas du verre pyrex ;

En ce qui concerne l'application de l'équation N°9, les calculs ont été faits comme suit :

L'équation est : $T = a_0 + a_{Na_2O} P_{Na_2O} + a_{CaO} P_{CaO} + a_{MgO} P_{MgO} + a_{Al_2O_3} P_{Al_2O_3}$
avec :

P_i : % massique

T en °C

Les facteurs, les pourcentages massiques correspondant à chaque oxyde et les résultats obtenus sont donnés par le tableau N°11 .

Exemple de calcul :

Cas du verre à vitre : pour $\log \eta = 3$ dp.a.s.

la température $T = 1659,2 + (-22,70 \times 13) + (-15,68 \times 9,3) + (-7,13 \times 3) + (6,46 \times 15)$.

d'où $T = 1207$ °C

1.2- Dilatation thermique :

Comme nous l'avons déjà dit dans la partie théorique, la dilatation thermique vient juste après la viscosité car elle est importante lors du refroidissement du verre .

Pour cette propriété nous retenons une seule équation parmi deux équations empiriques, car elle répond à la propriété d'additivité .

$$\alpha = \sum \alpha_i P_i \quad (12)$$

α_i : facteur pour le calcul du coefficient de dilatation figurant dans les tableaux N°7 et 8 pour deux gammes de température correspondant aux deux verres .

P_i : % massique et molaire ^{pour} des deux gammes de température

Les résultats trouvés à partir du programme DILTHERM.PAS (annexe 1) sont donnés dans le tableau N°12 .

1.3- Masse volumique :

A partir de la théorie, nous avons pu relever

trois équations empiriques parmi lesquelles deux seulement sont applicables, car la troisième équation a été donnée pour un domaine de composition bien précis qui diffère à celui des deux verres étudiés .

Les équations qui sont applicables sont N°16 et 17 lesquelles répondent à la propriété d'additivité .

Les facteurs de l'équation N°17 dépendent du domaine de nombre de mole de silicium N_{Si} .

Avant d'entamer les calculs de la masse volumique pour l'équation N°17, il faut d'abord calculer le nombre de mole N_{Si} suivant l'expression :

$$N_{Si} = x_{Si} / \sum x_i n_i \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_i : \text{nombre de mole d'oxygène} \\ \text{dans l'oxyde} \\ x_i : \text{fraction molaire} \end{cases}$$

où bien :

$$N_{Si} = \frac{P_{Si}}{60} / \frac{P_i}{M_i} n_i \quad (18)$$

avec : p_i : pourcentage massique

M_i : masse molaire g/mole

A partir de l'expression (18) les calculs se feront comme suit :

Cas du verre a vitre :

Si nous prenons la composition du ternaire:

| | SiO ₂ | Na ₂ O | CaO |
|--------------------|------------------|-------------------|---------|
| P_i (% massique) | 72.5 | 13 | 9.3 |
| M_i (g/mole) | 60.0848 | 61.979 | 56.0794 |

$$\text{Alors } N_{Si} = \frac{72.5}{60} / \left(\frac{72.5}{60.0848} \times 2 + \frac{13 \times 1}{61.979} + \frac{9.3}{56.0794} \right)$$

$$\text{d'où } N_{Si} = 0.433274 .$$

Cette valeur appartient au domaine (0.400 - 0.4375)

En faisant les mêmes calculs pour le reste des oxydes, ainsi que pour l'autre verre, nous constatons que toutes les valeurs

de N_{Si} appartiennent au même domaine qui est (0.400 - 0.4375)

Les facteurs correspondants à ce domaine pour le calcul de la masse volumique se trouvent dans les tableaux N°7 et 8 "partie théorique" .

Le tableau N°11 montre les valeurs de N_{Si} pour les deux verres :

TABLEAU N°11 des valeurs de N_{Si} pour les deux verres

| nombre d'oxydes | N_{Si} (mole) verre à vitre | N_{Si} (mole) verre à pyrex | Domaine de N_{Si} |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| 3 oxydes | 0.4333 | 0.4079 | 0.400-0.4375 |
| 4 oxydes | 0.4220 | 0.4000 | 0.400-0.4375 |
| 5 oxydes | 0.4156 | 0.3998 | 0.400-0.4375 |
| 6 oxydes | 0.4151 | 0.3996 | 0.400-0.4375 |
| 7 oxydes | 0.4150 | 0.3996 | 0.400-0.4375 |

Les calculs de la masse volumique ont été faits à l'aide des deux programmes MassVOL1.pas et Massvol2.pas (annexe 1) pour les faire exécuter il faut les appeler par leur noms .

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau N°14, ce dernier contient également les valeurs mesurées de cette propriété pour les verre de silice, verre à vitre ainsi que le verre pyrex .

1.4- Indice de refraction :

Les équations N°23, 26 et 27 ont été retenues pour le calcul de l'indice de refraction parmi d'autres, car elles sont liées à la composition, de plus elles répondent à la propriété d'additivité .

Comme les équations N°23, 26 et 27 dépendent de la masse

volumique, nous avons utilisé les valeurs calculées de la masse volumique à partir des deux programmes cités auparavant .

L'équation N°27 a été appliquée pour confirmer les résultats trouvés par les deux programmes IndRef1.pas et IndRef2.pas (annexe2) concernant les équations N°23 et 26 .

$$n_D = (10.4 + \rho) / 8,6$$

avec n_D : indice de refraction

ρ : masse volumique en g/cm^3

Exemple de calcul :

Cas du verre a vitre : pour le système ternaire:SiO₂ - Na₂O - CaO la masse volumique $\rho = 2.542 g/cm^3$

$$\text{d'où } n_D = 1.5049$$

En faisant le reste des calculs pour ce verre ainsi que l'autre verre, nous avons pu construire le tableau n° 15.

Les valeurs de l'indice de réfraction issues des deux programmes sont regroupées dans le tableau n° 16.

1.5- Chaleur massique :

Parmi les équations empiriques qui existent , nous avons appliqué les équations n° 34, 36 et 35 figurant dans le tableau n°6 Parmi ces trois équations , il y a celles qui déterminent la chaleur massique moyenne, et celle qui donnent la chaleur massique vraie.

Par l'établissement des programmes correspondant à chaque équation , nous avons pu obtenir des résultats comparables à partir des équations n° 34 et 36.

Concernant les résultats issus de l'équation n°35 , nous avons obtenu des valeurs de la chaleur massique erronées à partir du programme chalmass3.pas (annexe.2)

A l'aide des programmes chalmas1.pas et chalmas2.pas (voir annexe 2), nous avons pu obtenir des résultats de la chaleur

massique en fonction de la température figurant dans le tableau n°17.

1.6- Tension superficielle :

Pour le calcul de cette propriété, nous avons appliqué les équations n°41, 42 et 43, dont chacune détermine la tension superficielle pour une température fixe.

Les facteurs de l'équation n°41 sont donnés pour trois températures à savoir : 900 , 1200 et 1300° C.

La détermination de la tension superficielle à 1300°C est impossible à cause de l'absence des facteurs concernant certains oxydes.

A partir des équations n°42 et 43, nous avons pu calculer cette propriété rien que pour le verre à vitre , car pour le verre pyrex la teneur de l'oxyde de bore B2O3 ne figure pas dans les deux équations.

Le programme Tension.pas (annexe.2) concernant l'équation n°41 donne les valeurs de la tension superficielle figurant dans le tableau n°18.

Les calculs à partir des équations n°42 et 43 sont les suivants :

$$\sigma_{1200^{\circ}\text{C}} = 489,2 - 12,5 P_{\text{Na}_2\text{O}} - 33P_{\text{K}_2\text{O}} + 2,75 P_{\text{MgO}} + 2,33 P_{\text{CaO}} + 1,4 P_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3,33 P_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (42)$$

$$\sigma_{14200^{\circ}\text{C}} = 371,0 - 6 P_{\text{Na}_2\text{O}} - 20P_{\text{K}_2\text{O}} + 4 P_{\text{MgO}} - 1,33 P_{\text{CaO}} + 1,6 P_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 8,89 P_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Exemple de calcul :

Cas du verre à vitre : la composition est la suivante :

| | Na2O | K2O | MgO | CaO | Al2O3 | Fe2O3 |
|---------------|------|-----|-----|-----|-------|-------|
| pi(%massique) | 13 | 0,3 | 3 | 9,3 | 1,5 | 0,1 |

$$\sigma_{1200^{\circ}\text{C}} = 489,2 - 12,5*13 - 33*0,3 + 2,75*3 + 2,33*9,3 + 1,4*1,5 + 3,33*0,1$$

d'où :

$$\sigma_{1200^{\circ}\text{C}} = 349,152 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$$

Les résultats trouvés à partir de ces deux équations sont regroupés dans le tableau n°18 avec ceux donnés par le programme ainsi établi

2- INTERPRETATION DES RESULTATS DES DIFFERENTES PROPRIETES :

Introduction :

Les résultats trouvés concernant les six propriétés étudiées , à partir des différentes équations empiriques appliquées seront interprétés de telle façon à donner des explications aux phénomènes observés lors de la fabrication du verre.

2.1- Viscosité :

2.1.1- Interpretation des courbes issues du programme VISC1.PAS :

Le domaine de la température pour la détermination de la viscosité a été divisé en plusieurs domaines , ceci après avoir obtenu des courbes superposées , dans le but de bien interpréter le rôle de chaque oxyde ainsi que son influence sur la viscosité , dans les deux types de verres.

1/ Cas du verre à vitre : voir série des courbes concernant le verre.

Courbe 1. Systeme ternaire SiO₂- Na₂O- CaO :

La viscosité élevée de la silice est due à un réseau pratiquement complet à basse température avec des liaisons Si-O fortes, ce n'est qu'à des températures élevées que quelques une de ces liaisons se rompent.

Donc, l'introduction de l'oxyde de sodium Na₂O joue entre autre le rôle de fondant c'est à dire diminue la température de travail puisqu'il possède un point de fusion plus faible (T_f = 920°C) que celui de la silice (T_f = 1470°C) et de plus , il sert à augmenter

le nombre de coupures du réseau lorsque la teneur en Na_2O augmente, ce qui se traduit par une diminution de la viscosité [7].

De même l'introduction de CaO "oxyde de calcium" entraîne une diminution de la viscosité pour des températures élevées, et une augmentation pour les basses températures, car cet oxyde coupe le réseau donc fait changer la structure du verre.

Donc l'allure obtenue lors de notre étude pour le ternaire du verre à vitre répond bien à ces indications qui ont été données par la littérature.

Courbe 2 : Systeme SiO_2 - Na_2O - CaO - MgO :

Après l'introduction de l'oxyde de magnésium (MgO), il apparaît une tendance à des coordinances plus faibles lorsque la température croît, ainsi pour l'ion Mg^{2+} la coordinance tend vers 4.

Mais, il tend à devenir formateur du réseau, si bien que cet oxyde n'a pas une influence aussi forte sur la viscosité, l'allure de la courbe reste la même que la précédente.

Courbe 3 Systeme SiO_2 - Na_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 :

L'introduction de l'alumine (Al_2O_3) a pour conséquence une fermeture des coupures, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité.

En parlant de la structure du verre, il a été dit qu'en présence d'alumine, il existe des ions alcalins au voisinage desquels il ne se trouve aucune coupure du réseau, donc Al_2O_3 agit de la même façon lorsqu'on diminue la teneur en oxyde alcalins, ce qui correspond à une élévation de la viscosité.

Cet effet n'est possible que lorsqu'il y a suffisamment d'ions alcalins pour satisfaire les valences de l'ion Al^{3+} dans les groupements $[\text{AlO}_4]$, mais si la teneur en Al_2O_3 s'élève les ions Al^{3+} supplémentaires vont passer à l'état de coordinance 6, et par conséquent avoir un comportement différent puisque la viscosité

diminue.

Pour de très faibles teneurs en Al_2O_3 , la coordinance de Al n'est pas certains depuis que YOLDAS [7] a constaté que pour quelques verres alcalins une addition jusqu'à 0,15 % mole de Al_2O_3 provoque dans le domaine de T_g "temperature de transformation" un faible abaissement de la viscosité, dont l'ion Al^{3+} avec une coordinance 6, est rendu responsable [7].

D'après l'allure de cette courbe, nous constatons une augmentation de la viscosité comparée aux deux précédentes, dans ce cas l'alumine possède la coordinance 4 sous forme des groupements $[AlO_4]$ donc agit comme formateur du réseau.

Courbe 4 Systeme: SiO_2 - Na_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - K_2O :

Comme tous les modificateurs, l'ajout de l'oxyde de potassium (K_2O) provoque un abaissement de la température de fusion du verre ce qui correspond à une diminution de la viscosité.

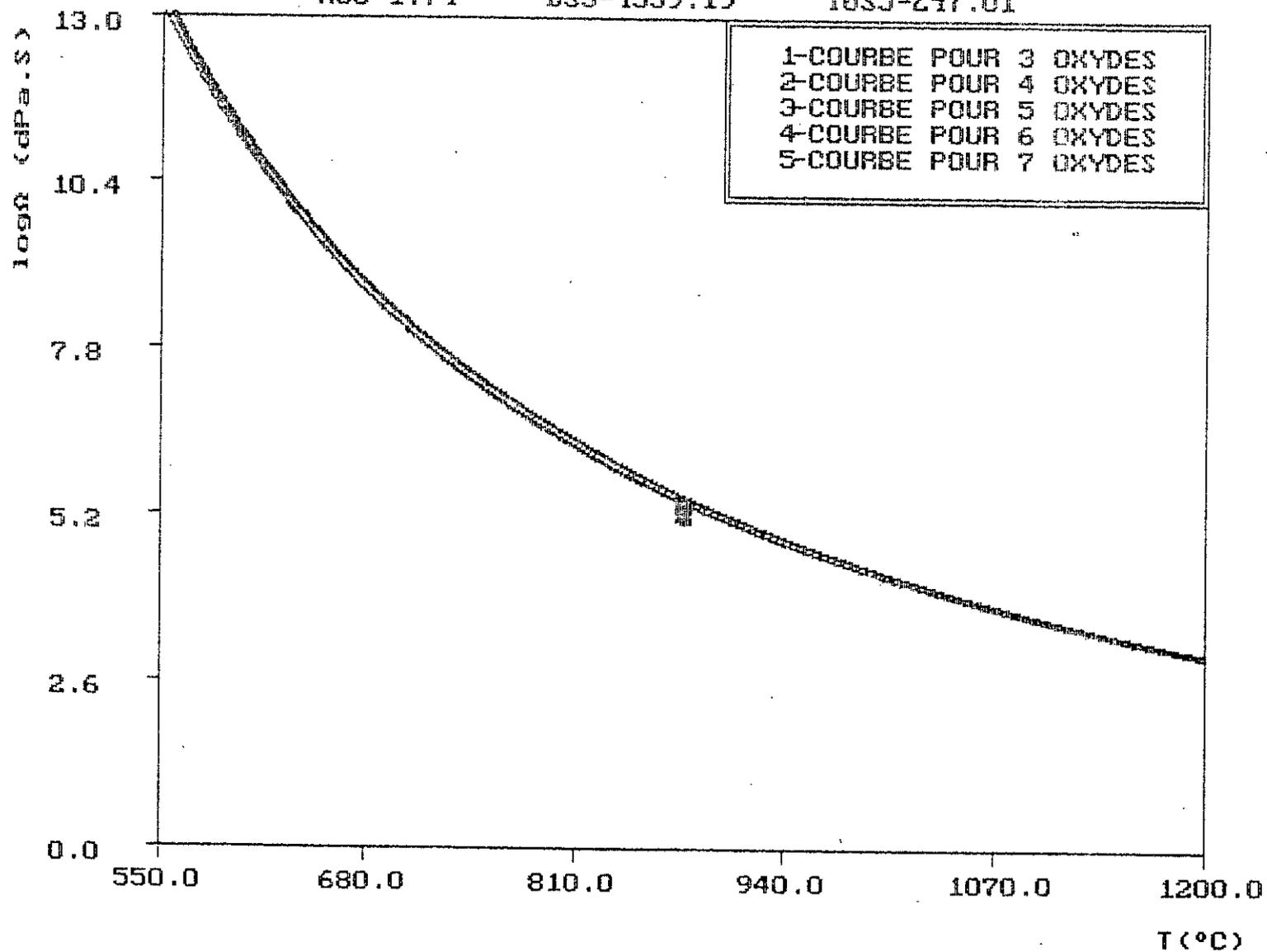
Courbe 5 Systeme: SiO_2 - Na_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - K_2O - Fe_2O_3 :

Après l'ajout de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) la courbe obtenue est confondue avec la précédente car cet oxyde participe dans ce verre avec une teneur faible de 0,1 % massique, de plus les facteurs correspondants à cet oxyde pour le calcul de la viscosité sont nuls

choix=1
verre à vitre

| | | |
|----------|-------------|-------------|
| As1=1.42 | Bs1=4147.85 | T0s1=268.55 |
| As2=1.76 | Bs2=4535.51 | T0s2=244.87 |
| As3=1.74 | Bs3=4562.99 | T0s3=248.45 |
| As4=1.74 | Bs4=4559.19 | T0s4=247.61 |
| As5=1.74 | Bs5=4559.19 | T0s5=247.61 |

95



viscosite_temperature equation n°5

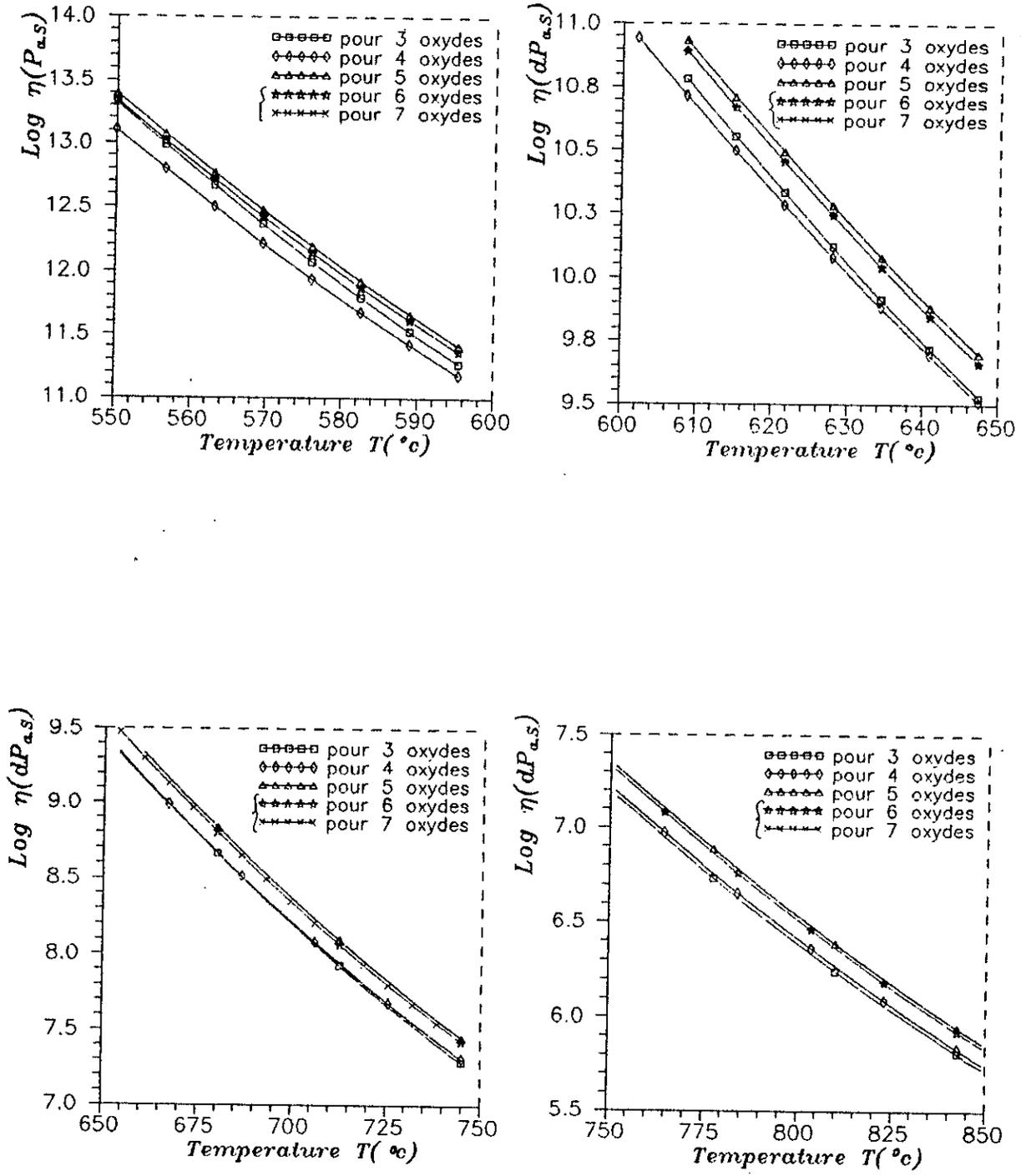


fig (11) viscosité - température Equation N° 5
"verre à vitre."

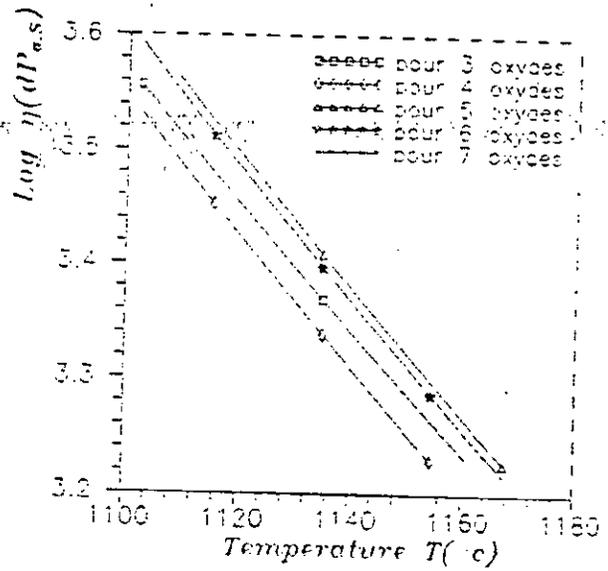
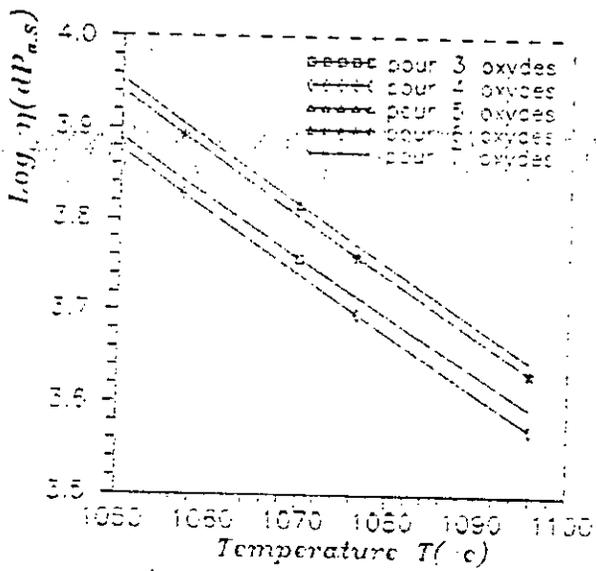
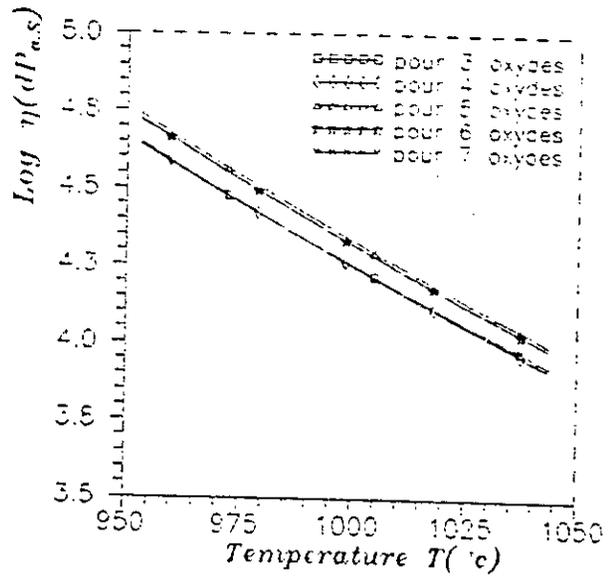
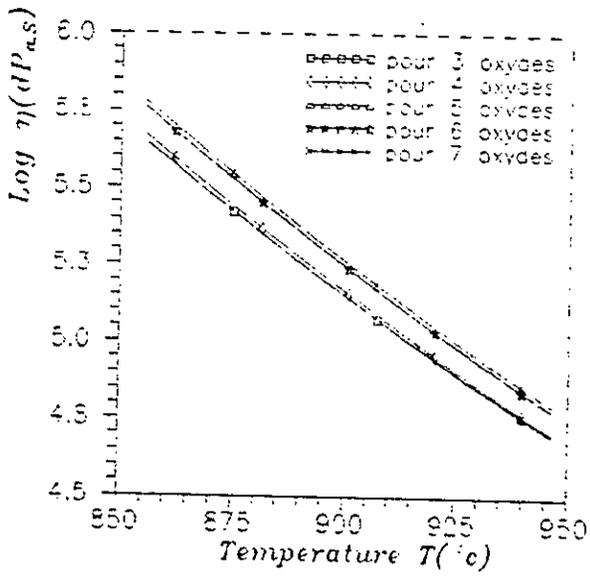


fig (11) 50-12

2/ Verre pyrex : voir série de courbes obtenues pour le cas de ce verre.

Courbe 1 : Systeme ternaire SiO₂- Na₂O- B₂O₃

La silice est l'oxyde le plus dominant, possédant une viscosité élevée, dont les explications ont été données précédemment dans le cas du verre à vitre.

L'oxyde de bore (B₂O₃) fondu présente par rapport au verre de silice la différence essentielle suivante : la liaison des divers polyèdres se produit suivant trois directions seulement, la structure est donc plus lâche et ce verre peut déjà se ramolir aux températures basses.

D'après des mesures de DIETZEL et BRUCKNER ^[7] d'après son remarque que les viscosités sont plus faibles que celles de la silice fondue.

La cause de la faible viscosité des fontes de B₂O₃ réside dans le pouvoir polarisant élevé des ions B³⁺, ce qui avec une coordination incomplète augmente l'effet d'écran.

De plus, les forces des liaisons R-O sont un peu plus grandes dans B₂O₃ (460 KJ/mole) que dans SiO₂ (444 KJ/mole).

Donc l'influence de B₂O₃ réside dans la diminution du nombre de coupure du réseau aux basses températures par la formation des groupements [BO₄], ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité.

A température élevées, l'ion B³⁺ présente la coordinance 3 et agit par conséquent comme fondant, c'est le cas de Na₂O.

Donc le mélange des trois oxydes conduit à une diminution de la viscosité quand la température croît, ce qui est montré par la courbe 1 dans le cas de ce verre.

Courbe 2 : Systeme SiO₂- B₂O₃- Na₂O- Al₂O₃

Cette courbe correspond à l'ajout de Al₂O₃ dont le rôle a été cité

précédement dans le cas du verre à vitre.

En général, l'introduction de cet oxyde augmente la viscosité dans tous les domaines de la température [5], ceci illustre l'allure de la courbe qui a été tracé après introduction de cet oxyde.

Courbe 5 Systeme: SiO₂- B₂O₃- Na₂O- Al₂O₃- CaO :

L'introduction de l'oxyde de calcium (CaO) engendre des ruptures des liaisons dans le reseau. En comparant la liaison Ca-O à celle de Na-O, la première est plus forte à cause de la bivalence de l'ion Ca²⁺, de sorte que les deux oxygènes non-portants formés après la rupture des liaisons se trouvent en quelque sorte liées à travers l'ion Ca²⁺, d'où la diminution de la viscosité, cette dernière n'a pas été observée lors du tracé de cette courbe, puisque nous obtenons une courbe superposée avec la précédente

courbe 4 : systeme SiO₂ - B₂O₃ Na₂O - Al₂O₃ - CaO - MgO :

L'influence de MgO est moins importante, donc il engendre une faible diminution de la viscosité, si bien qu'elle n'est pas observée lors de la construction des courbes .

Concernant l'influence de Fe₂O₃; la courbe correspondante est superposée avec la précédente pour les mêmes raisons qui ont été données précédement .

choix=2

verre type pyrex

As1=3.52

Bs1=6260.88

T0s1=267.18

As2=3.50

Bs2=6297.13

T0s2=271.92

As3=3.50

Bs3=6291.92

T0s3=272.64

As4=3.51

Bs4=6297.73

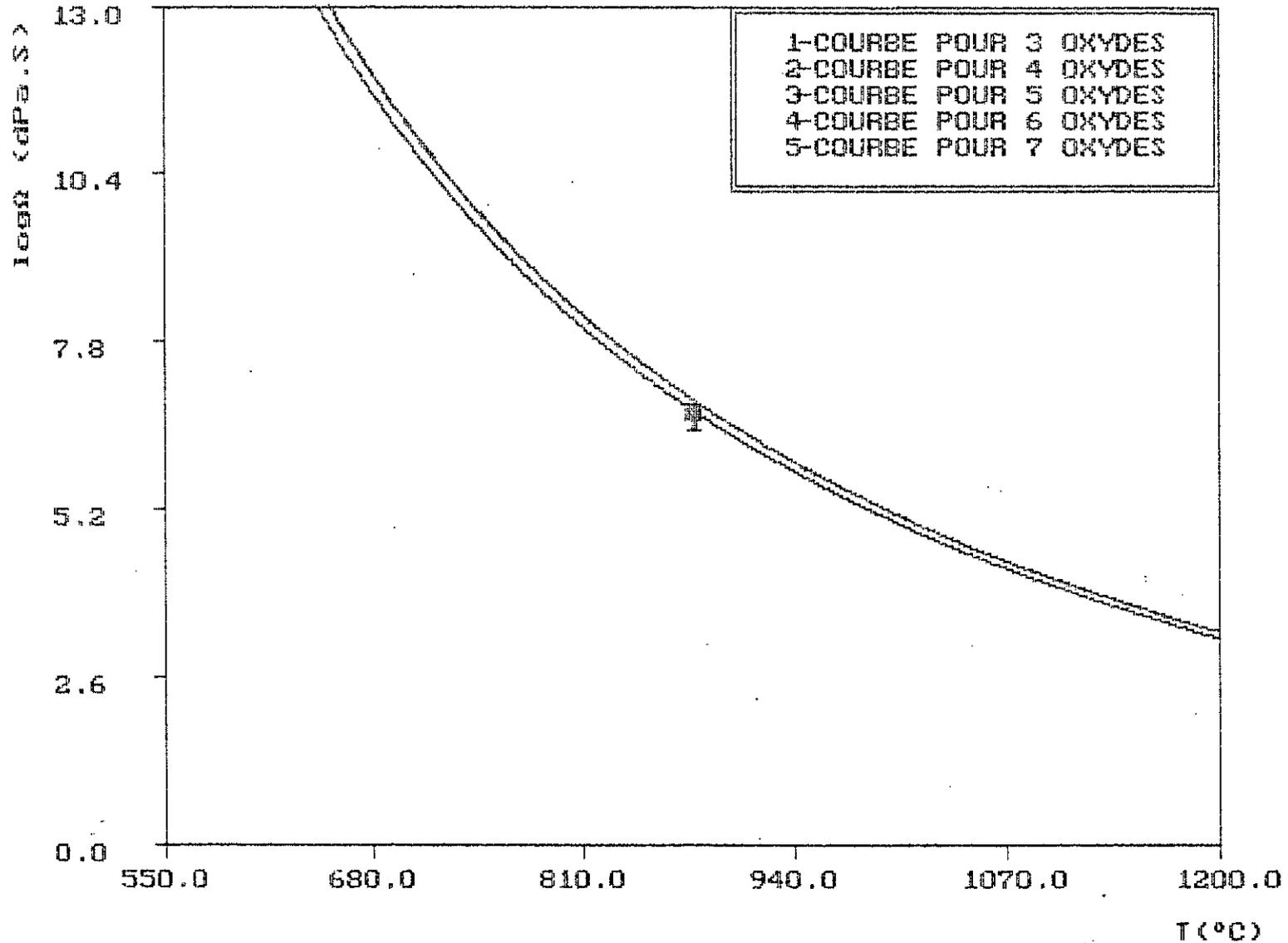
T0s4=272.28

As5=3.51

Bs5=6297.73

T0s5=272.28

64



viscosite_temperature equation n°5

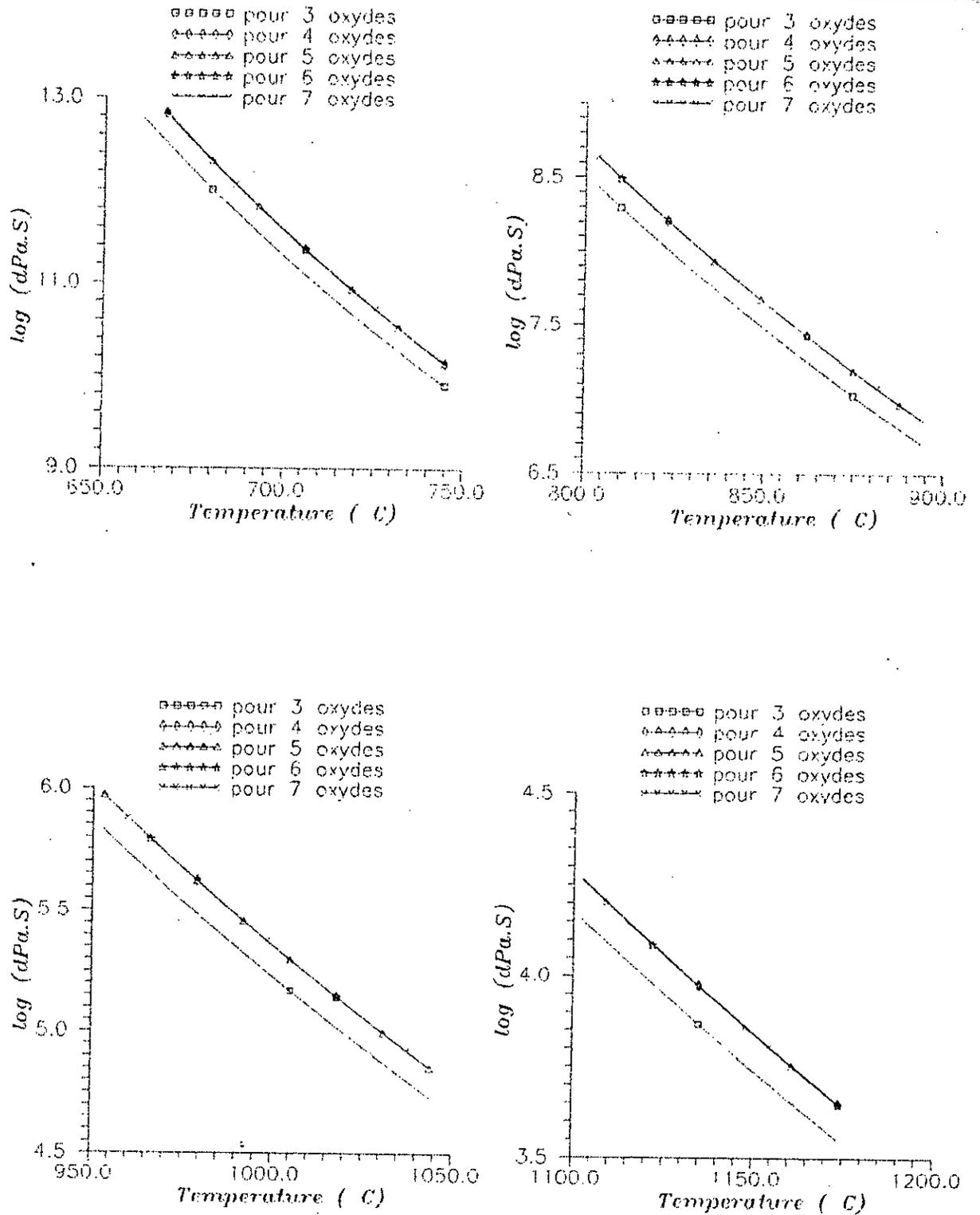


fig (12) viscosité - temperature Equation n° 5

verre type pyrex

2.1.2- Interpretation la courbe issue du programme Visc2.pas :

La courbe obtenue à partir de ce programme répond à l'allure de la viscosité en fonction de la température, malgré que nous avons représenté la température en fonction de la viscosité .

Le fait que nous avons obtenue une seule courbe, ceci revient à l'équation N°3 appliquée puisqu'elle a été donnée pour certains oxydes et celle ne sera applicable que pour ces derniers, ceci nous a empêcher d'avoir l'influence de chaque oxyde, cette équation n'est applicable que pour le verre ^{à vitre} seulement, puisque le facteur de l'oxyde de bore caractérisant le verre pyrex ne figure pas dans les tableaux N°7 et 8 (voir courbe $T = f(\log \eta)$) .Figure N°13 .

79

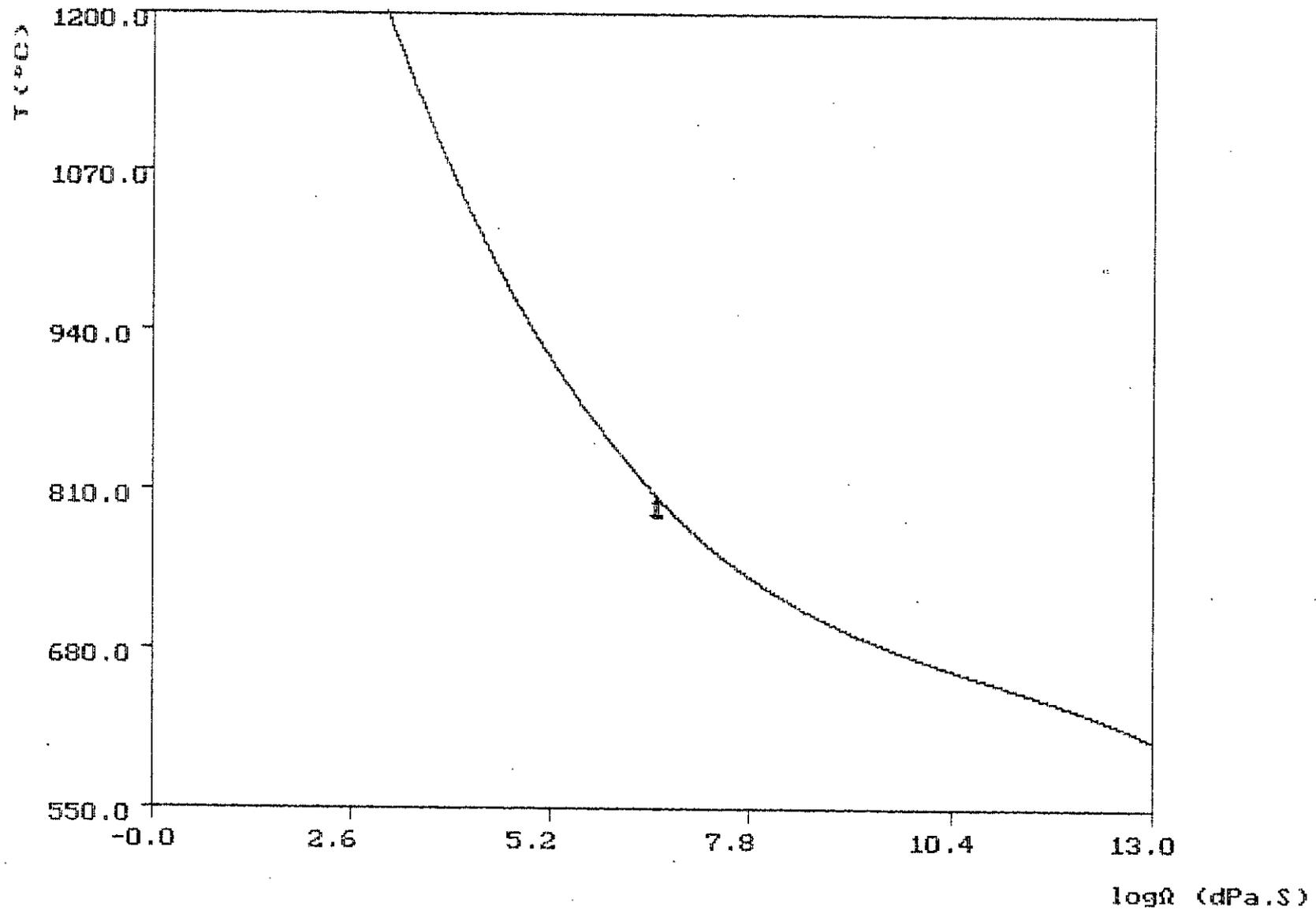


Figure.13. Temperature - viscosite.

equation n°3

2.1.3 Interpretation des resultats de l'equation N°9 :

En appliquant cette équation, nous avons constaté que l'allure des courbes des deux verres est analogue à celle donnée par la figure N°14 .

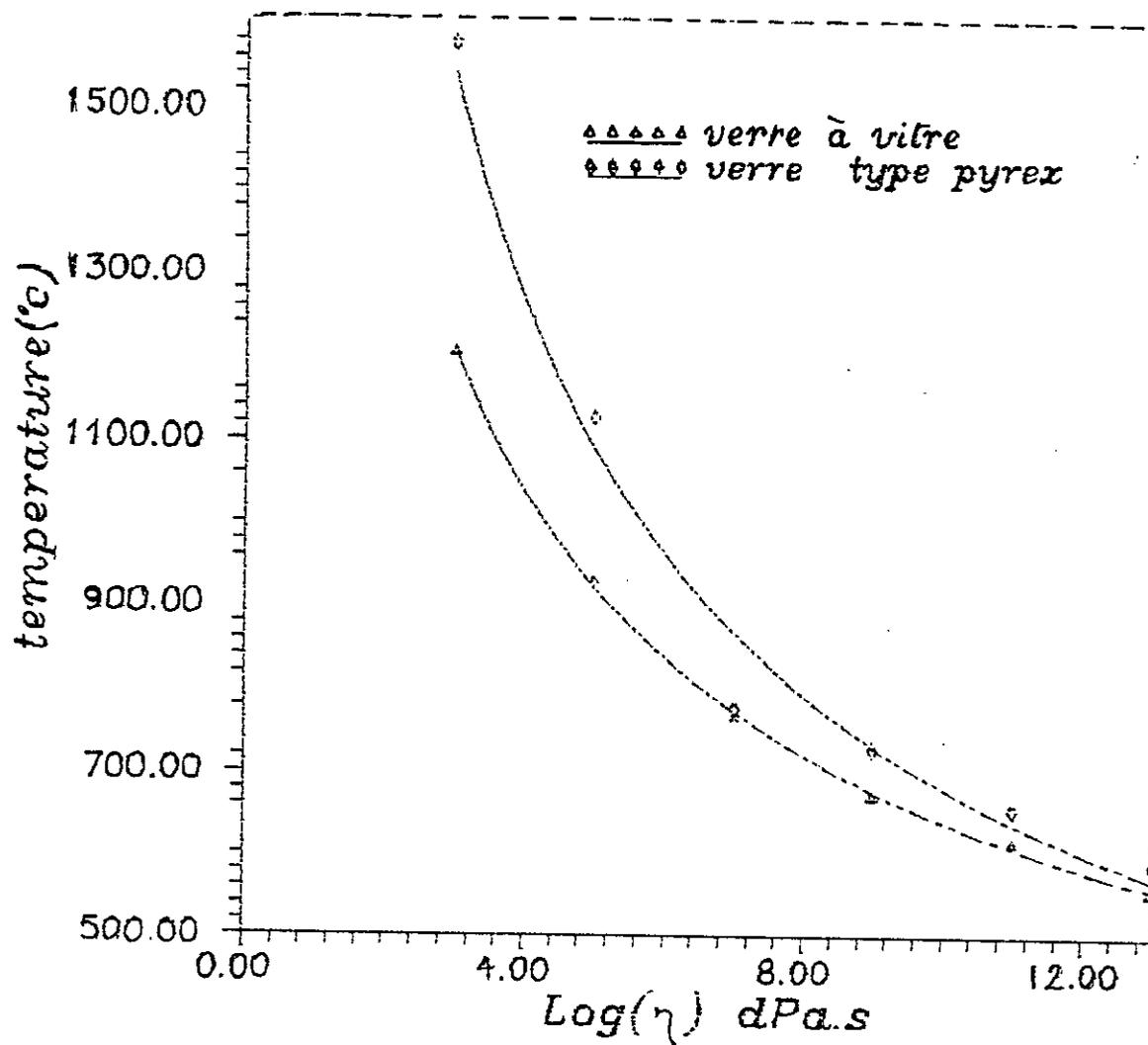
La seule difference qui existe, c'est que les courbes obtenues à partir de cette équation donnent la temperature en fonction de la viscosité des deux types de verres.

Tableau N°12

LES VALEURS DE LA VISCOSITE ET LES TEMPERATURES CORRESPONDANTES POUR LES DEUX VERRES CALCULEES A PARTIR DE L'EQUATION N° 9

| Pi % massique verre à vitre | 13 9.3 3 1.5 | | | | | temperature °C | |
|--------------------------------|---------------------------------|--------|--------|-------|---------------------------------|---------------------|----------------|
| Pi massique verre pyrex | 4.2 0.1 0.05 2.2 | | | | | | |
| log(η) (dpa.S) | ao | a NazO | a CaO | a MgO | aAl ₂ O ₃ | verre à vitre | verre pyrex |
| 3 | 1659,2 | -22,70 | -15,68 | -7,13 | 6,46 | 1207 | 1576 |
| 5 | 1178,4 | -14,79 | -6,47 | -1,33 | 5,26 | 930 | 127 |
| 7 | 900,6 | -10,67 | -0,89 | 1,55 | 4,33 | 765 | 771 |
| 9 | 757,5 | -8,88 | 1,98 | 2,15 | 3,72 | 673 | 729 |
| 11 | 682,2 | -7,89 | 3,06 | 1,14 | 3,49 | 617 | 657 |
| 13 | 606 | -6,31 | 3,27 | -0,83 | 3,72 | 557 | 588 |

Figure(14) temperature viscosite equation n°9
des deux verres



2.2. Dilatation Thermique.

Verre à vitre.

Système $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$

Vu la valeur de SiO_2 donnée par la littérature qui est de $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre $20 - 300^\circ\text{C}$, nous remarquons que cette valeur a été augmentée en ajoutant du Na_2O et CaO . Ces derniers ont contribué avec un facteur important. L'exemple de Na_2O qui possède un facteur $\alpha_{\text{Na}_2\text{O}} = 33,33$ ainsi que celui du CaO qui est de 16,67.

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO}$

L'ajout de MgO . Le coefficient de dilatation augmente légèrement vu que cette oxyde contribue avec un facteur moins important (0,33).

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O}$.

Comme le facteur de K_2O est important, il est de 28,33 sa présence va entraîner une augmentation importante ceci a été confirmé par la valeur trouvée.

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

La valeur trouvée après l'ajout de Al_2O_3 est de 8,079 qui a été augmentée par rapport à la précédente, car le facteur de Al_2O_3 est plus important en le comparant à celui de MgO .

Puisque le facteur de Fe_2O_3 est nul, ceci explique par le fait que nous n'avons pas obtenu de valeur après l'ajout de cet oxyde.

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Après l'introduction du Fe_2O_3 la valeur du coefficient de dilatation n'a pas été modifiée puisque cet oxyde participe avec un facteur nul, donc la valeur trouvée est identique à la précédente.

Nous remarquons d'après les résultats trouvés pour les deux gammes de température que le coefficient de dilatation croît avec ce paramètre, jusqu'à la T_g "température de transformation" c'est pourquoi que nous devons toujours tenir compte du domaine de température dans lequel le coefficient doit être déterminé.

Verre Pyrex

Nous commençons par le ternaire $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, les mêmes remarques restent valables pour la silice et le Na_2O , le seul changement réside dans l'influence de B_2O_3 . Le coefficient de dilatation du ternaire $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ est inférieur à celui du ternaire du verre à vitre, car l'oxyde de B_2O_3 possède un facteur faible (0.33).

En introduisant les autres oxydes, nous constatons qu'il y a toujours une augmentation du coefficient pour les mêmes raisons qui ont été mentionnées auparavant jusqu'à atteindre la valeur du coefficient de dilatation pour le biosilicate (type pyrex) $\alpha_{20/100} = 3.977 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et $\alpha_{20/400} = 3.103 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$

cette dernière peut être comparée à celle donnée par la théorie qui est $\alpha_{20/300} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, bien que le domaine de température des deux valeurs ne soit pas le même néanmoins elles sont comparables dans une certaine mesure ceci est vérifié par les valeurs obtenues dans le domaine 20/400. Il a été dit précédemment que l'augmentation de la température engendre une augmentation du coefficient de dilatation ce qui n'est pas le cas pour ce type de verre, car en élargissant le domaine de la température, nous avons un abaissement de cette propriété ceci explique par ce fait que les facteurs correspondant à chaque oxyde sont plus faibles pour le domaine 20/400 que 20/100.

Tableau N°13 Les valeurs du coefficient de dilatation thermique calculées à partir du Programme Diltherm. Pas

| verres nombre l'oxyde | verre à vitre | | | verre pyrex | | |
|-----------------------------|--|--|---|--|--|---|
| | $\alpha_{20/100}$ $10^{-6}(\text{K}^{-1})$ calculé | $\alpha_{20/400}$ $10^{-6}(\text{K}^{-1})$ calculé | $\alpha_{20/300}$ $10^{-6}(\text{K}^{-1})$ mesuré | $\alpha_{20/100}$ $10^{-6}(\text{K}^{-1})$ calculé | $\alpha_{20/400}$ $10^{-6}(\text{K}^{-1})$ calculé | $\alpha_{20/300}$ $10^{-6}(\text{K}^{-1})$ mesuré |
| 3 | 7,819 | 8,70 | | 3,59 | 3,17 | |
| 4 | 7,828 | 8,88 | | 3,96 | 3,089 | |
| 5 | 8,079 | 8,83 | 8,7 ^[3] | 3,977 | 3,099 | 3,2 ^[3] |
| 6 | 8,164 | 8,97 | | 3,977 | 3,103 | |

Mass volumique.

Interprétation des résultats issus des programmes.

Mass vol. 1. Pas, Mass vol. 2. Pas (Annexe 1).

1 - Verre à vitre.

Concernant les équations N° 16 et 17

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$: les valeurs trouvées figurant dans le tableau n° 14 en comparant la valeur mesurée de la silice et celle calculée ce ternaire, nous remarquons une augmentation de la masse volumique, cette augmentation est due à l'ajout de Na_2O et CaO ;
Comme cette propriété est additive, la contribution de chaque oxyde justifie soit une augmentation soit une diminution de la masse volumique selon l'oxyde étudié.

Système : $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO}$: l'oxyde de MgO se comporte de la même façon que CaO à cause de sa faible masse molaire, donc les verres contenant cette oxyde ont une masse volumique plus faible que les verres contenant du CaO .

De plus l'influence de cet oxyde réside dans son facteur de contribution pour le calcul de cette propriété (3,8).

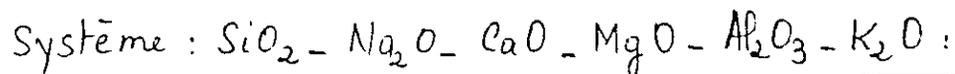
Donc d'après la valeur trouvée pour ce système, nous remarquons qu'elle est légèrement inférieure à celle du ternaire, ceci à cause de la faible teneur du MgO .

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

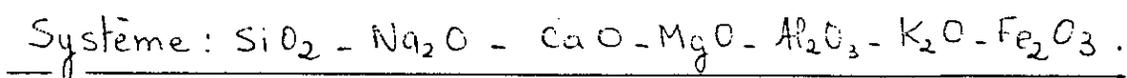
Après l'ajout du Al_2O_3 , nous constatons que la valeur de la masse volumique pour ces systèmes a diminué légèrement. Mais nous devrions nous attendre à une augmentation de la masse volumique car cet oxyde a un facteur important en le comparant avec ceux des autres oxydes.

Donc la diminution de la masse volumique peut s'expliquer par le fait que lorsque le rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$

est inférieur à 1 l'alumine Al_2O_3 est sous forme de formateur et par conséquent il faut diminuer la masse volumique



L'ajout de K_2O ne provoque pas une grande différence de la masse volumique, nous avons presque la même valeur à une différence de 0.006 ceci revient à la faible teneur de cet oxyde ; malgré que son facteur est important (2,8)



Après l'introduction de Fe_2O_3 , nous n'avons pas obtenu de valeurs car cet oxyde participe avec un facteur nul. En l'introduisant dans l'équation n° 16 nous avons une valeur infini

Toutes les indications et les explications qui ont été données pour l'équation n° 16 pour le cas du verre à vitre, peuvent être conservées pour l'équation, la seule différence réside dans l'ajout de Fe_2O_3 à partir duquel nous avons obtenu une valeur identique à la précédente, car cet oxyde participe avec un facteur nul. La valeur trouvée de la masse volumique pour ce verre en appliquant l'équation n° 17 est en accord avec celle donnée pour la thèse (Tableau n° 14).

Verre Pyrex. - Les équations n° 16 et 17.

Pour le cas de ce verre l'influence des oxydes précitée restera valable, de plus nous avons l'influence de l'oxyde de bore (B_2O_3) qui caractérise ce type de verre, pour le système ternaire $SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O$, puisque la silice a une masse

volumique faible de $2,22 \text{ g/cm}^3$, après l'ajout de Na_2O , ce dernier provoque une augmentation de cette propriété car elle possède un facteur important (2,6), en le comparant à celui de B_2O_3 qui provoque aussi une augmentation mais elle est moins importante à celle engendrée par le Na_2O . En suite par l'ajout des autres oxydes, nous constatons une diminution de la masse volumique ; de plus en plus jusqu'à atteindre la valeur du verre pyrex qui s'approche de la valeur mesurée d'après [3] en appliquant l'équation n° 16 que l'équation n° 17.

Tableau n°14 :

LES VALEURS DE LA MASSE VOLUMIQUE CALCULEES ET MESUREES
DE TROIS VERRES

| N° d'équation | 16 | 17 | |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| verres | $\rho(\text{g/cm}^3)$ calculée | $\rho(\text{g/cm}^3)$ calculée | $\rho(\text{g/cm}^3)$ mesurée |
| Verre à vitre | | | |
| 3 oxydes | 2,542 | 2,609 | 2,51 ^[3] |
| 4 oxydes | 2,492 | 2,545 | |
| 5 oxydes | 2,469 | 2,5094 | |
| 6 oxydes | 2,463 | 2,5027 | |
| 7 oxydes | | 2,5027 | |
| Verre pyrex | | | |
| 3 oxydes | 2,309 | 2,34 (2,211) | 2,27 ^[3] |
| 4 oxydes | 2,2817 | 2,298 (2,172) | |
| 5 oxydes | 2,280 | 2,2978 (2,1707) | |
| 6 oxydes | 2,279 | 2,296 (2,1699) | |
| 7 oxydes | | 2,296 (2,1699) | |
| silice | | | 2,20-2,22 ^[7] |

2.4 Indice de réfraction

2.4.1 Interprétation des résultats issus des programmes: IndRef1.Pas et IndRef2.Pas (Annexe 2)

Concernant les équations n° 23 et 26 (Tableau n° 16). Ces résultats seront comparés à ceux obtenus en appliquant l'équation n° 27 (Tableau n° 15)

1. Verre à vitre

Système ternaire: $SiO_2 - Na_2O - CaO$.

Puisque la silice entre en grande proportion dans la fabrication de ce verre, donc son effet est important dans le verre de silice, il n'y a que des oxygènes pontants lesquels possèdent une polarisabilité faible, de ce fait ce verre a un indice de réfraction faible $n_D = 1.4589$ [7]. Comme les équations appliqués répondent à la propriété d'additivité, les interprétations se feront suivant l'influence des facteurs de contributions de chaque oxyde.

Puisque la silice seule possède un faible indice de réfraction, après l'ajout de Na_2O , lequel possède un facteur important (1.590) qui va provoquer une augmentation de cette propriété, de même l'ajout de CaO qui entraîne une augmentation importante vu que son facteur est important (1.730). Donc le système ternaire ($SiO_2 - Na_2O - CaO$) possède la valeur de l'indice de réfraction donné par le tableau n° 16 pour ce type de verre.

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO}$.

Comme l'oxyde de magnésium (MgO) participe avec un facteur important (1.610) donc, il provoque une augmentation de l'indice de réfraction, ceci a été confirmé par la valeur trouvée lors des calculs de cette propriété.

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Après l'ajout de Al_2O_3 , nous devrions nous attendre à une valeur plus grande que celle trouvée pour le système précédent, car le facteur de Al_2O_3 est grand (1.52). Mais comme cet oxyde est un amphotère c'est à dire qu'il s'agit sous forme de formateur (AlO_4) ou modificateur [AlO_6]; il a été montré que lorsque le rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ est inférieur à 1 "ce qui est notre cas".

L'alumine est sous forme de formateur de réseau, donc il fait diminuer l'indice de réfraction.

Néanmoins, la valeur trouvée ne répond pas à ces indications, car nous avons une valeur presque identique à celle du système précédent avec un écart de 0.0001.

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$.

Comme le facteur de K_2O est presque égal à celui de l'alumine Al_2O_3 , la valeur trouvée de l'indice de réfraction est identique au système précédent (1.5192).

Malgré que l'indice de réfraction est une propriété additive, l'influence des oxydes ne réside pas seulement sur leur facteur, mais aussi à partir de la structure.

Comme tout les modificateurs, l'ajout de K_2O provoque

des ruptures des liaisons Si-O forte, en créant des oxygènes non-potant avec une polarisabilité grande, ceci engendre une augmentation de l'indice de réfraction. Ceci ne répond pas à la valeur trouvée après introduction de K_2O , puisque nous avons une valeur identique à la précédente.

Pour expliquer les valeurs trouvées après l'ajout de K_2O et Na_2O , nous avons l'équation de Lorentz (1906) [12] qui relie la polarisabilité à l'indice de réfraction

$$n^2 = \epsilon = 1 + 4\pi c \alpha \quad (44)$$

Avec

n : indice de réfraction.

ϵ : constante diélectrique.

α : polarisabilité.

Comme α de K_2O est plus grande à celle de Na_2O suivant l'ordre de la polarité Li - Na - K, ceci implique que l'indice de réfraction de K_2O est plus important à celui de Na_2O .

D'après le tableau n° 16, nous avons la valeur de n après l'ajout de Na_2O est (1.5149)...

Systeme $SiO_2 - Na_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - K_2O - Fe_2O_3$.

L'oxyde de fer Fe_2O_3 est un additif en petite proportion sert à colorer le verre, par l'ajout de cet oxyde le verre va perdre sa transparence, ceci entraîne une faible réfraction donc un faible indice de réfraction. Comme le facteur de Fe_2O_3 est nul, nous devrions s'attendre à une valeur identique à la précédente, mais elle a été diminuée, et elle est de (1.5187).

Verre type pyrex.

Système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$

Malgré que le facteur de la silice est plus faible en le comparant aux deux oxydes; la valeur trouvée pour ce système s'approche de celle de la silice seule, car celle dernière participe avec une teneur plus importante. (80.6%).

Pour le reste des autres oxydes, l'influence des facteurs de chaque oxyde explique les résultats trouvés puisque la propriété est additive.

Concernant l'influence de Fe_2O_3 , reste valable pour ce type de verre, la seule différence qui existe, c'est que Fe_2O_3 dans ce cas contribue avec un facteur différent de zéro qui va entraîner une diminution de l'indice de refraction. nous confirmons ceci pour les résultats trouvés (Tableau n°16). La différence entre l'application des équations n°23, et 26 reside dans les pourcentages molaire et massique respectivement, sachons que lorsque les pourcentages sont exprimés en moles les valeurs calculées s'approchent plus à celle numériques.

L'application de l'équation n°27 dont les résultats sont données par le tableau n°15, a été faite dans le but de confirmer les résultats trouvés à partir des deux programmes correspondant aux équations n°23 et 26.

| verres | silicosodocalcique (verre à vitre) | | | |
|--------|---|--|---------------------------|--|
| | nombre d'oxyde | ρ (g/cm ³) calculée équation N°16 | l'indice de refraction | ρ (g/cm ³) calculée équation N°16 |
| 3 | 2.542 | 1.5049 | 2.609 | 1.5127 |
| 4 | 2.492 | 1.4990 | 2.545 | 1.5052 |
| 5 | 2.469 | 1.4964 | 2.5094 | 1.5011 |
| 6 | 2.463 | 1.4957 | 2.5027 | 1.5003 |
| 7 | | | 2.5027 | 1.5003 |

| verres | Borosilicate (type pyrex) | | | |
|--------|--------------------------------|--|---------------------------|---|
| | nombre d'oxyde | ρ (g/cm) calculée équation N°1 | l'indice de refraction | ρ (g/cm) calculée équation N°16 |
| 3 | 2.309 | 2.34(2.211) | 1.4778 | 1.4814(1.4664) |
| 4 | 2.2817 | 2.298(2.172) | 1.4746 | 1.4765(1.4618) |
| 5 | 2.280 | 2.297(2.1707) | 1.4744 | 1.4764(1.4617) |
| 6 | 2.279 | 2.296(2.1699) | 1.4743 | 1.4763(1.4616) |

TABLEAU N° 16
VALEURS DE L'INDICE DE REFRACTION A PARTIR DES
EQUATIONS N° 23 ET 24

| numero d'équation | 23 | | 26 | | silice |
|----------------------|------------------|----------------|------------------|----------------|--------|
| | verre à vitre | verre pyrex | verre à vitre | verre pyrex | |
| 3 oxydes | 1.5149 | 1.4736 | 1.5145 | 1.4871 | 1.4589 |
| 4 oxydes | 1.5191 | 1.4742 | 1.5179 | 1.4887 | |
| 5 oxydes | 1.5192 | 1.4745 | 1.5184 | 1.4890 | |
| 6 oxydes | 1.5192 | 1.4746 | 1.5185 | 1.4890 | |
| 7 oxydes | 1.5187 | 1.4736 | 1.5195 | 1.4882 | |

2.5 - Chaleur massique:

2.5.1. Interpretation des resultats issus des programmes: chal mas1. pas et chal mas2. pas (annexe 2) concernant les equations N° 34, 36 et 35:

les resultats sont donneés dans le tableau N° 17

A partir de ces valeurs, nous avons pu tracer les courbes representant la chaleur massique en fonction de la temperature des verres. SiO_2 , verre vitre et le verre type pyrex, dont les quelles la courbe de la silice se trouve au dessous des deux courbes, ceci montre que la silice possede une chaleur massique faible pour toutes les temperatures. par l'ajout des oxydes entrant dans la fabrication des deux verres, nous avons remarqué que la chaleur massique augmente d'une facon continue, avec l'augmentation de la temperature. Donc nous avons constaté, par l'application de l'equation N° 36, et apres l'etablissement du programme chal mas 2. pas, nous avons pu tracer les courbes de la chaleur massique en fonction de la temperature (fig 15) qui sont en bon accord avec celles donneés par la litterature (fig N° 9)

Programme chal mas 2. pas:

L'equation correspondante est l'equation N° 34 donnant la chaleur massique entre 16 - 100°C qui répond a la propriété d'additivité, donc les resultats trouvés seront interpretés en fonction de l'influence des facteurs de chaque oxyde

exemple pour le cas du ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$
(verre à vitre) nous avons $c_p = 0.800 \text{ J/gK}$,
après l'ajout de MgO qui possède un
facteur important (3433) nous avons une
augmentation de la chaleur massique; et
par la suite des ajouts des autres oxydes,
nous avons remarqué que c_p est constant
ceci est expliqué par le fait que le changem-
ent de la chaleur massique n'est pas apparent
puisque le domaine de la température est
restreint. Cette interprétation est valable
pour le cas du verre type pyrex.

TABLEAU N° 17 DES VALEURS DE LA CHALEUR MASSIQUE ISSUES DES PROGRAMMES CHALMAS1.MAS ET CHALMAS2.PAS

| verres | CpJ (gk) entre 16-100 | CpJ (gk) à 100 °C | CpJ (gk) 200 °C | CpJ (gk) 400 °C | CpJ (gk) 600 °C | CpJ (gk) 800 °C | CpJ (gk) 1000 °C | CpJ (gk) 1300 °C |
|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| verre à vitre | | | | | | | | |
| 3 oxydes | 0.800 | 0.8580 | 0.9718 | 1.1122 | 1.2284 | 1.2424 | 1.2757 | 1.3080 |
| 4 oxydes | 0.831 | 0.8690 | 1.0056 | 1.1496 | 1.2534 | 1.2829 | 1.3171 | 1.3502 |
| 5 oxydes | 0.844 | 0.9021 | 1.0201 | 1.1657 | 1.2545 | 1.3006 | 1.3351 | 1.3687 |
| 6 oxydes | 0.844 | 0.9047 | 1.0229 | 1.1689 | 1.2551 | 1.3041 | 1.3387 | 1.3723 |
| 7 oxydes | 0.844 | 0.9054 | 1.0237 | 1.1698 | 1.2556 | 1.3051 | 1.3397 | 1.3734 |
| verre pyrex | | | | | | | | |
| 3 oxydes | 0.812 | 0.9439 | 1.0407 | 1.1602 | 1.1924 | 1.2709 | 1.2992 | 1.3267 |
| 4 oxydes | 0.832 | 0.9631 | 1.0619 | 1.1838 | 1.2317 | 1.2969 | 1.3258 | 1.3538 |
| 5 oxydes | 0.832 | 0.9639 | 1.0628 | 1.1848 | 1.2488 | 1.2979 | 1.3269 | 1.3550 |
| 6 oxydes | 0.833 | 0.9644 | 1.0633 | 1.1854 | 1.2522 | 1.2986 | 1.3275 | 1.3557 |
| 7 oxydes | 0.833 | 0.9648 | 1.0637 | 1.1859 | 1.2531 | 1.2991 | 1.3281 | 1.3562 |
| Silice [3] (valeur mesurées) | | 0.8374 | 0.938 | 1.080 | 1.168 | 1.189 | 1.214 | |

suite TABLEAU N° 17 DES VALEURS DE LA CHALEUR MASSIQUE ISSUES DES PROGRAMMES CHALMAS3.MAS

| verres | Cp (j/gk) à 130°C | Cp (j/gk) à 260°C | Cp (j/gk) à 390°C | Cp (j/gk) à 520°C | Cp (j/gk) à 780°C | Cp (j/gk) à 1040°C |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| verre à vitre | | | | | | |
| 3 oxydes | 75.7077 | 130.5842 | 172.1874 | 204.8135 | 252.6940 | 286.1404 |
| 4 oxydes | 78.6545 | 135.6670 | 178.8896 | 212.7856 | 262.5298 | 297.2780 |
| 5 oxydes | 79.8668 | 137.7615 | 181.6514 | 216.0707 | 266.5828 | 301.8675 |
| 6 oxydes | 80.1104 | 138.1782 | 182.2009 | 216.7243 | 267.3892 | 302.7807 |
| 7 oxydes | 80.1769 | 138.2929 | 182.3520 | 216.9041 | 267.6111 | 303.0318 |
| verre pyrex | | | | | | |
| 3 oxydes | 87.8199 | 151.4760 | 199.7352 | 237.5810 | 293.1217 | 331.9191 |
| 4 oxydes | 89.6009 | 154.5479 | 203.7857 | 242.3991 | 299.0661 | 338.6503 |
| 5 oxydes | 89.6792 | 154.6830 | 203.9640 | 242.6111 | 299.3277 | 338.9465 |
| 6 oxydes | 89.7283 | 154.7677 | 204.0757 | 242.7440 | 299.4916 | 339.1321 |
| 7 oxydes | 88.7616 | 154.8251 | 204.1513 | 242.8339 | 299.6026 | 339.2577 |

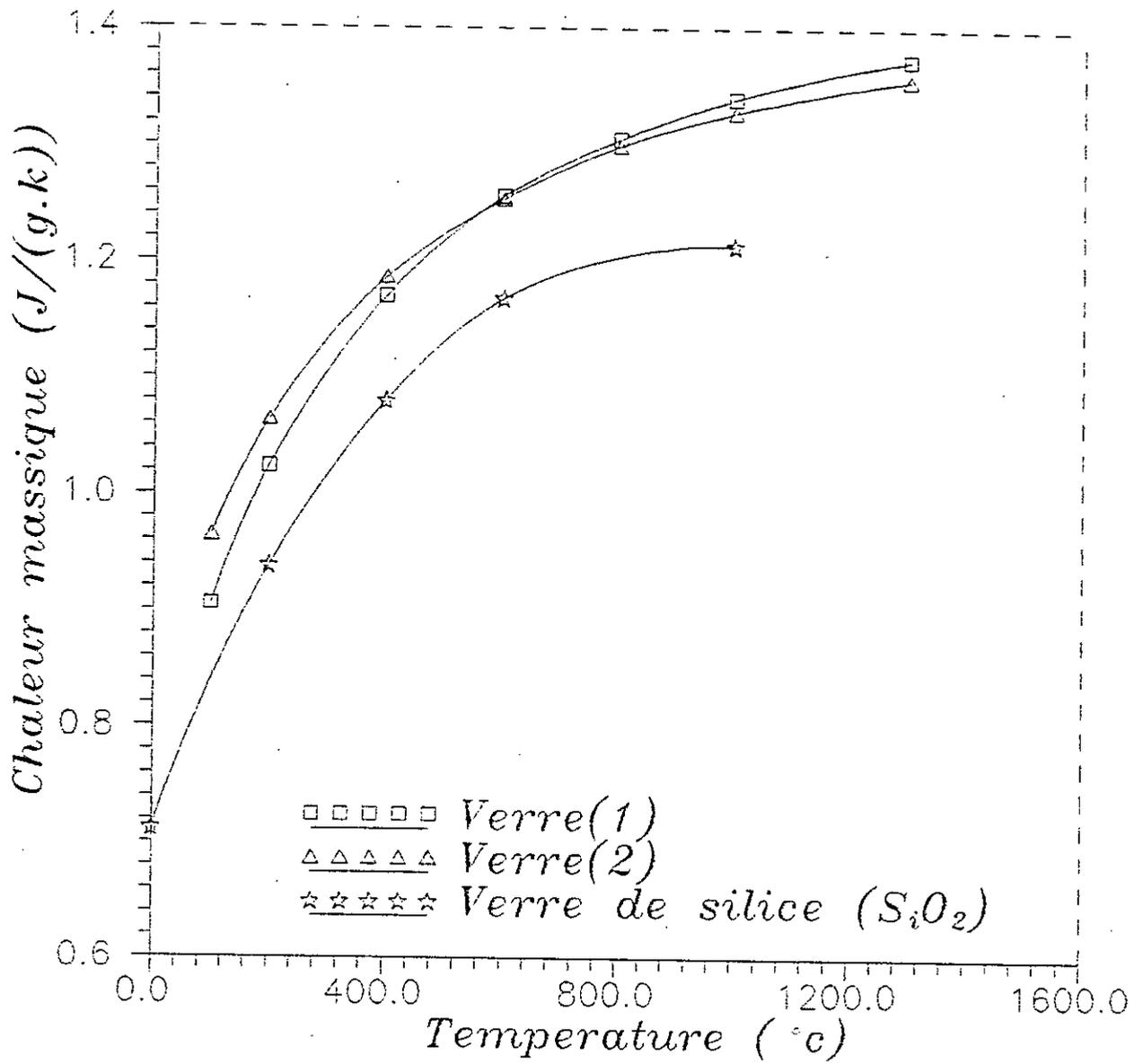


fig (15) chaleurs massiques calculées Equation N° 36

2.6 Tension superficielle:

2.6.1 - Interpretation des résultats issus du programme Tension-Pas (Equation N°41) ainsi que les équations N° 42 et 43 (Tableau N° 18)

1. Verre à vitre (Equation N° 41):

Système ternaire $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$:

La tension superficielle sera d'autant plus faible, que les forces d'attraction seront plus faibles, c'est pourquoi quelques alcalins ne fournissent qu'une contribution minimale à la tension superficielle, qui diminuera d'autant plus, que la polarisabilité sera grande. De ce fait le verre silice pur devrait avec comme cation Si^{4+} , avoir une tension superficielle élevée, si toutefois la formation des anions n'était pas importante à cause de cette formation, il n'apparaît pas d'ions Si^{4+} à la surface, mais des ions oxygènes provenant du tétraèdre $[\text{SiO}_4]$. [7]

La forte polarisabilité détermine alors la tension superficielle, elle est de $280 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ à 1200°C dans le cas du verre de silice [7]:

Il a été montré que dans le verre, ce sont les ions qui sont capables de former le réseau dans la structure de ce verre.

Probablement ces ions ont une forte tendance toujours s'entourer sur soi même complètement avec les ions O^{2-} , soit à la surface ou à l'intérieur du verre, donc contributeurs à l'énergie de la surface

est relativement faible [10].

Par introduction du Na_2O , il apparaît à la surface des ions Na^+ , des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$, d'après des mesures qui ont été faites par des auteurs, il ne se produit à 1300°C pratiquement aucun changement de la tension superficielle, car le facteur du Na_2O diminue lorsque la température croît (Tableau N° 9) Ceci est montré par la valeur trouvée à partir de l'équation N° 43 à 1400°C qui s'approche à celle de la silice. Par contre l'introduction de CaO provoque une augmentation de la tension superficielle, puisque cet oxyde contribue avec un facteur important ($430 \cdot 10^3 \text{ N/m}$) De plus, Comme la préparation de la composition d'un verre n'est pas homogène à la surface et à l'intérieur du verre, il a été montré par les analyses à l'aide des rayons-X que les concentrations de Na_2O et CaO sont plus faibles à la surface qu'à l'intérieur du verre, donc les valeurs élevées des concentrations de SiO_2 à la surface sont les résultats de l'épuisement des autres constituants [15] Nous confirmons, tous ce qui a été indiqué par la littérature, par la valeur trouvée dans le cas de ce ternaire.

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{N}_2\text{O}_3$:

l'influence de MgO et Al_2O_3 est identique sur la tension superficielle puisque leurs facteurs se rapprochent; de plus ils sont importants donc ils font augmenter cette propriété

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$

Par l'ajout de l'oxyde de K_2O , la tension doit diminuer, puisque son facteur est faible. Mais ceci ne coïncide pas avec la valeur trouvée, car nous avons une valeur presque identique que celle trouvée précédemment augmentée de 0.03.

Système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Malgré que la teneur de Fe_2O_3 est faible, nous avons constaté qu'après l'ajout de cet oxyde la tension superficielle augmente, car son facteur est important ceci peut s'expliquer aussi par le fait que la tension superficielle est inversement proportionnelle à la concentration.

Concernant l'équation N° 41 la tension superficielle a été déterminée à deux températures différentes à 900°C et 1200°C dans le but d'avoir l'influence de ce paramètre sur cette propriété ainsi nous avons constaté que par élévation de la température, la tension superficielle diminue car les liaisons s'affaiblissent.

La valeur trouvée à partir de l'équation N° 42 à 1200°C ne coïncide pas avec celle trouvée en appliquant l'équation N° 41 à la même température. Concernant l'application de l'équation N° 43 qui donne une valeur plus faible par rapport aux précédentes. Ceci est cause de l'augmentation de la température (1400°C).

2. Verre type pyrex :

Tous ce qui a été déjà dit sur l'influence des oxydes entrant dans la fabrication du verre se verra resteront valables; pour ce type de verre, la différence qui existe réside dans l'influence de B_2O_3 . Caractérisant ce verre.

Le verre de B_2O_3 présente avec le groupement $[BO_3]$, un motif structural plan, dont les forces perpendiculaires à ce plan sont faibles, c'est pourquoi les groupements $[BO_3]$ se disposent parallèlement à la surface, si bien qu'une pente de B_2O_3 avec $80 \cdot 10^3 N/m$ à $900^\circ C$ possède une tension superficielle faible [7]. Puisque le facteur de B_2O_3 est faible à 900 et $1200^\circ C$, l'ajout de cet oxyde provoque toujours une diminution.

Pour confirmer, DIETZEL [10] a indiqué que B_2O_3 additionné au verre avec une composition particulière en petite quantité, provoque toujours une diminution régulière de la tension superficielle et ne montre pas d'anomalies, qui sont observées avec les autres propriétés physiques. Il a suggéré la simple explication, c'est que sur la surface du verre le bore est toujours à la coordination 3 avec l'oxygène quoique l'état de coordination de bore peut être 3 ou 4 à l'intérieur de la fonte [10]. Les explications précitées, nous confirme les résultats obtenus pour ce type de verre. Nous remarquons que lorsque la température croît la tension superficielle diminue à cause de l'affaiblissement des liaisons

TABLEAU N° 18
DES VALEURS SUPERFICIELLES ISSUES DU PROGRAMME TENSION.PAS
ET LES EQUATIONS N 42 ET 43

| verres | verres à vitre | | | |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|---|--|
| | $\sigma 10^{-9}$ (N/m) à 900°C | $\sigma 10^{-9}$ (N/m) à 1200°C | $\sigma 10^{-9}$ (N/m) à 1200°C équation 42 | $\sigma 10^{-9}$ (N/m) à 1400 °C équation 43 |
| 3 | 310.640 | 294.891 | | |
| 4 | 330.440 | 315.201 | | |
| 5 | 339.740 | 324.171 | 349.152 | 288.142 |
| 6 | 339.770 | 324.171 | | |
| 7 | 340.220 | 324.621 | | |

| verres | verre pyrex | | silice |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|--|
| | $\sigma 10^{-9}$ (N/m) à 900°C | $\sigma 10^{-9}$ (N/m) à 1200°C | $\sigma 10^{-9}$ (N/m) à 1200°C mesuré |
| 3 | 290.420 | 270.182 | |
| 4 | 304.060 | 283.838 | |
| 5 | 304.540 | 284.830 | 280 |
| 6 | 304.870 | 284.118 | |
| 7 | 305.095 | 284.343 | |

3- Relation entre propriétés :

Après avoir étudié les six propriétés choisies, nous avons pensé à trouver une relation entre ces propriétés. Notre choix s'est porté sur deux propriétés à savoir : la viscosité et la chaleur massique : car elles sont liées directement à la température, qui n'est pas le cas des autres propriétés soit qu'elles ne s'expriment pas en fonction de ce paramètre, ou bien elles sont déterminées pour des températures

fixes .

A partir de la viscosité, nous avons pris l'équation N°5 (Tableau N°5); en ce qui concerne la chaleur massique, l'équation retenue est l'équation N°36 (TABLEAU N°6) .

Les équations sont :

$$\log \eta = -A + B/(T-T_0) \quad (5)$$

et

$$C_{p_T} = \frac{0.00146 T^2 \sum a_i p_i + 2T \sum a_i p_i + \sum c_i p_i}{(0.00146T + 1)^2} \quad (36)$$

A partir de (5) nous éliminons la temperature et nous remplaçant dans (36) nous trouvons l'équation suivante (équation N°44)

$$C_{p_T} = \frac{0.00146 \left(T_0 + \frac{B}{\log \eta + A} \right) \sum a_i p_i + 2 \left(T_0 + \frac{B}{\log \eta + A} \right) \sum a_i p_i + \sum c_i p_i}{\left[0.00146 \left(T_0 + \frac{B}{\log \eta + A} \right) + 1 \right]^2}$$

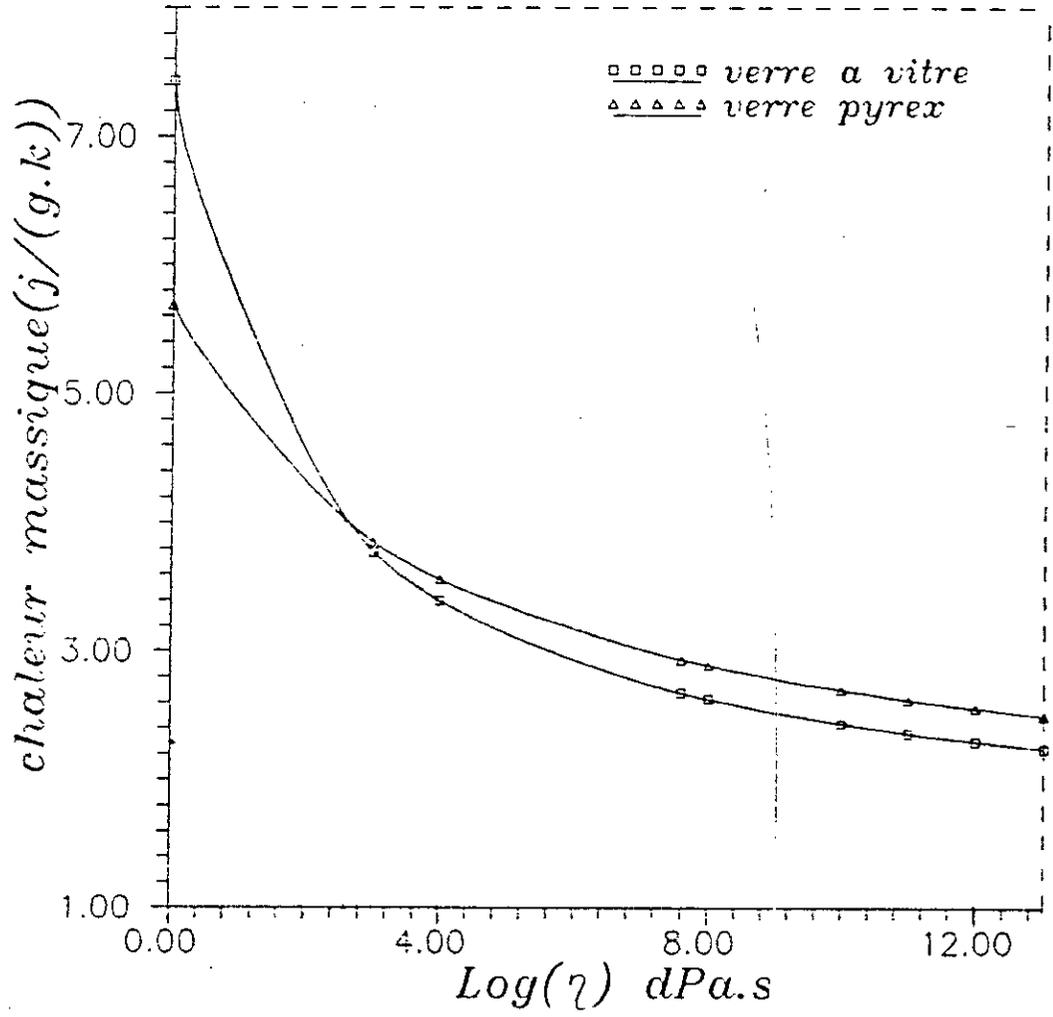
Les differentes constantes et facteurs ont été définie auparavant puisque les calculs de cete équation sont longs, pour trouver la chaleur massique en fonction de la viscosité (logη), nous avons obtenus les resultats donés par le tableau N°19 .

TABLEAU N°19

LES RESULTATS ISSUS DU PROGRAMME COMPOSIT.PAS
DE LA CHALEUR MASSIQUE EN FONCTION DE LA VIZCOSITE (logη)c

| logη (d Pas) | chaleur massique Cp J/(g.K) | |
|-----------------|-----------------------------|-------------|
| | verre à vitre | verre pyrex |
| 13 | 2.455 | 2.5022 |
| 12 | 2.3006 | 2.5604 |
| 11 | 2.3641 | 2.6264 |
| 10 | 2.4380 | 2.7019 |
| 8 | 2.6295 | 2.8910 |
| 7.6 | 2.6772 | 2.9367 |
| 4 | 3.3919 | 3.5593 |
| 3 | 7.4306 | 5.6851 |

Fig(16) courbes chaleur massique-viscosite
à partir des calculs



A partir de ces résultats, nous avons tracé les courbes des deux verres, représentant la chaleur massique = fonction($\log\eta$); (fig 10) dont laquelle nous constatons que la chaleur massique est inversement proportionnelle à la viscosité .

Nous pouvons dire que les verres lors du refroidissement ont une viscosité élevée, donc des chaleurs massiques faibles .

En faisant intervenir la tension superficielle, qui est inversement proportionnelle et puisque la chaleur massique augmente avec la température ceci implique que lorsque la chaleur massique croît, la tension superficielle diminue ; cette démonstration peut être donnée par des équations

$$C_p = \frac{K}{\sigma \log\eta} \quad ; K : \text{constante de proportionnalité}$$

$$C_p = \frac{K'}{\sigma} \quad \Rightarrow \frac{K}{\log\eta} = \frac{K'}{\sigma} \quad \Rightarrow \sigma = \frac{K'}{K} \log\eta = K'' \log\eta$$

nous pouvons déduire que la tension superficielle est proportionnelle à la viscosité :

$$\sigma = K'' \log\eta$$

Relation composition-propriété :

Pour trouver une relation entre les teneurs des oxydes avec les propriétés, nous avons trouvé une méthode de calcul consistant de tracer le ternaire d'un verre :

exemple : SiO_2 - Na_2O - CaO pour le verre à vitre: en fixant la teneur de SiO_2 et en faisant varier les deux autres :

Comme propriété, nous avons choisi la chaleur massique et l'indice de refraction .

1/ Chaleur massique : à partir du programme chalmas1.pas (annexe2) nous avons relevé les résultats figurant dans le tableau N°20 en faisant varier la teneur des oxydes Na_2O et CaO pour avoir l'évolution de cette propriété; en fonction des volumes des trièdes

(pyramide à base triangulaire) ainsi construits (figure 17)

TABLEAU N°20
CHALEUR MASSIQUE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU TERNAIRE
(SiO₂ - Na₂O - CaO)

| trièdes | trait plein | pointillé | discontinu |
|---------------------|-------------|-----------|------------|
| % Na ₂ O | 10 | 13 | 15 |
| % CaO | 1.3 | 9.3 | 7.3 |
| Cp J (g.K) | 0.835 | 0.844 | 0.851 |
| volume (cm) | 4.783 | 13.226 | 21.793 |

Avec le volume triède = $1/3 (axbxc)$

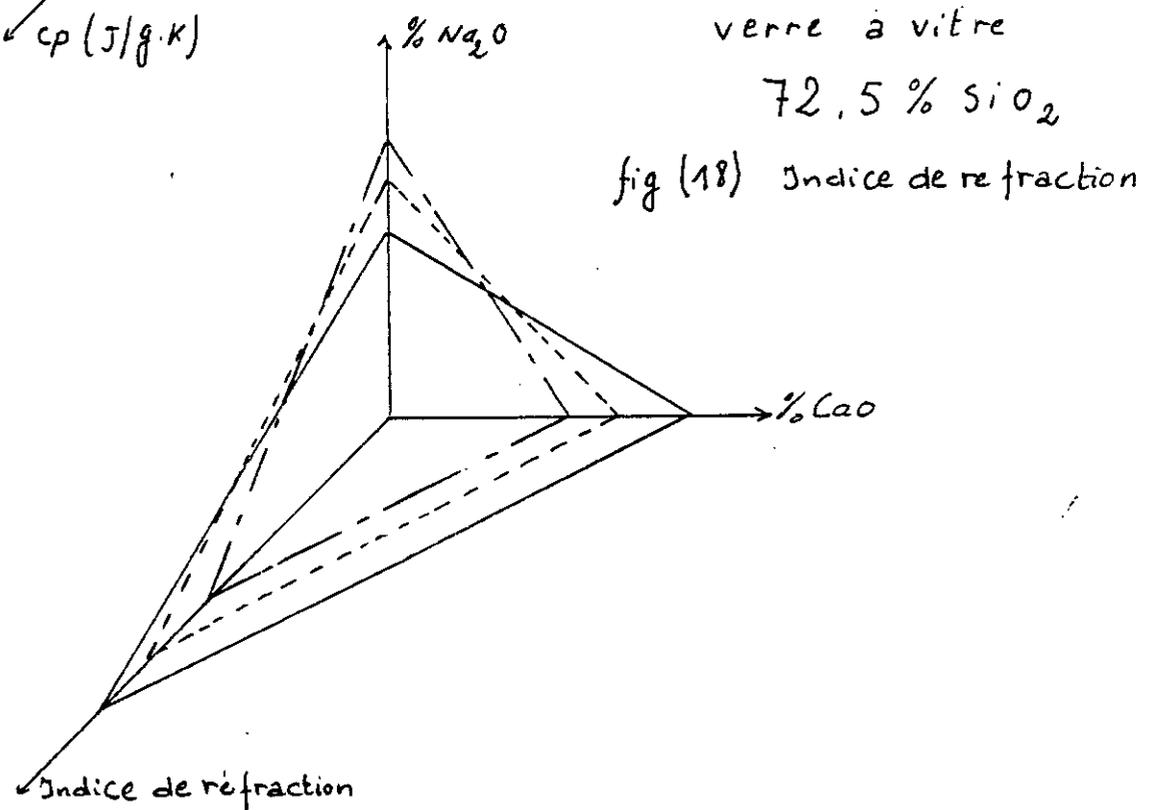
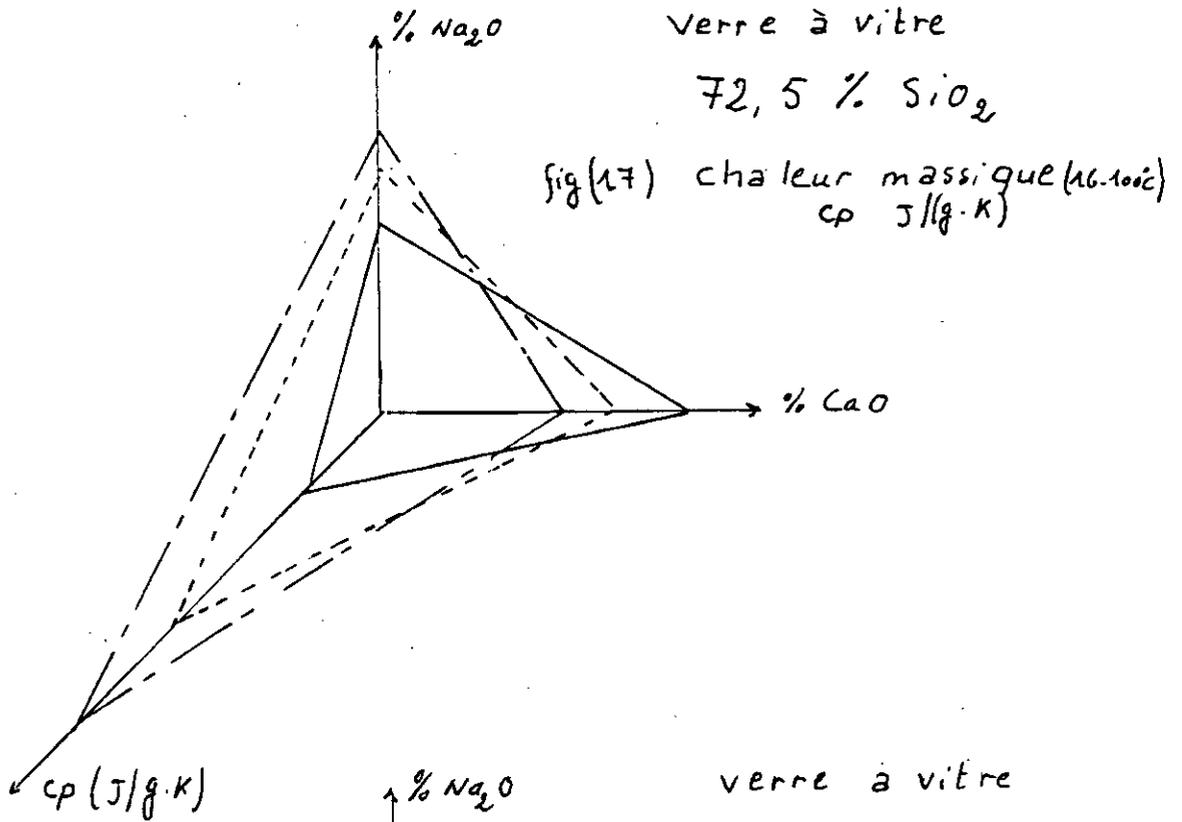
Nous remarquons que la teneur en Na₂O augmente le volume des trièdes augmente ceci provoque de même une augmentation de la chaleur massique .Par contre lorsque la teneur en CaO diminue, la chaleur massique augmente

2/ Indice de refraction : En procédant de la même manière que précédemment et à l'aide du programme indref1.pas (annexe2) nous avons pu avoir l'indice de refraction pour les mêmes teneurs en Na₂O et CaO figurant dans le tableau N°20

Après construction des trièdes (figure 18), nous avons calculé les volumes correspondants se trouvant dans le tableau N°21.

| | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|
| % Na ₂ O | 10 | 13 | 15 |
| % CaO | 12.3 | 9.3 | 7.3 |
| indice de refraction | 1.5233 | 1.5187 | 1.5155 |
| volume (cm ³) | 18.79 | 11.904 | 10.36 |

Nous constatons à partir de ces résultats, que lorsque la teneur en Na₂O augmente, le volume diminue, et par conséquent l'indice de réfraction diminue.



Par contre lorsque la teneur en Ca diminue, le volume diminue, ce qui induit que l'indice de réfraction diminue avec la diminution de la teneur en CaO .

CONCLUSION

Dans cette étude, nous nous sommes fixés comme but le calcul de quelques propriétés des verres en fonction de leurs composition et ceci à partir des équations empiriques données par la littérature, par l'établissement de logiciels appropriés .

Das une première étape, ces calculs ont porté sur un ternaire $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ pour le verre à vitre et $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ pour le verre type pyrex .

Dans un deuxième temps un oxyde différent est introduit au fur et à mesure pour avoir l'évolution de chaque propriété en fonction de la nature et de la quantité d'oxyde ainsi ajouté exemple MgO .

Des courbes ont aussi été tracées dans les domaines de validité considéré .

Une première remarque est que du fait que certains de ces oxydes présentent des changements dans la coordination, donc il n'a pas été possible d'évaluer certains de ces oxydes en fonctions des propriétés étudiées .

Certains de ces oxydes en fonctions des propriétés étudiées. Nous avons donné l'exemple de l'alumine (Al_2O_3) qui se présente sous forme de groupement (AlO_4) agissant comme formateur, et (AlO_6) comme modificateur du réseau, ceci est observé dans le cas de l'indice de refraction par lequel la valeur trouvée après l'introduction de cet oxyde est de $n = 1.5192$ pour le système ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$) comparée à celle du système ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO}$) qui est pratiquement la même soit $n = 1.5191$.

Nous devrions normalement nous s'attendre à une augmentation importante de cette propriété, car dans ce cas , les ions Al^{+3} inversement comme modificateur sous forme de groupement (AlO_6).

Il en est autrement pour l'oxyde de bore B_2O_3 qui présente également les mêmes changements de la coordination, lors de son insertion dans le réseau sous forme de groupement $[\text{BO}_4]$ ou $[\text{BO}_3]$, par changement de coordination de B de 3 à 4 , nous avons constaté

ici par contre que la masse volumique et l'indice de refraction augmentent .

Nous avons de même remarqué que l'influence des oxydes sur la tension superficielle n'est pas évidente du fait que la répartition de la composition d'un verre n'est pas homogène. De ce fait la tension superficielle n'est pas la même à la surface et à l'intérieur du verre .

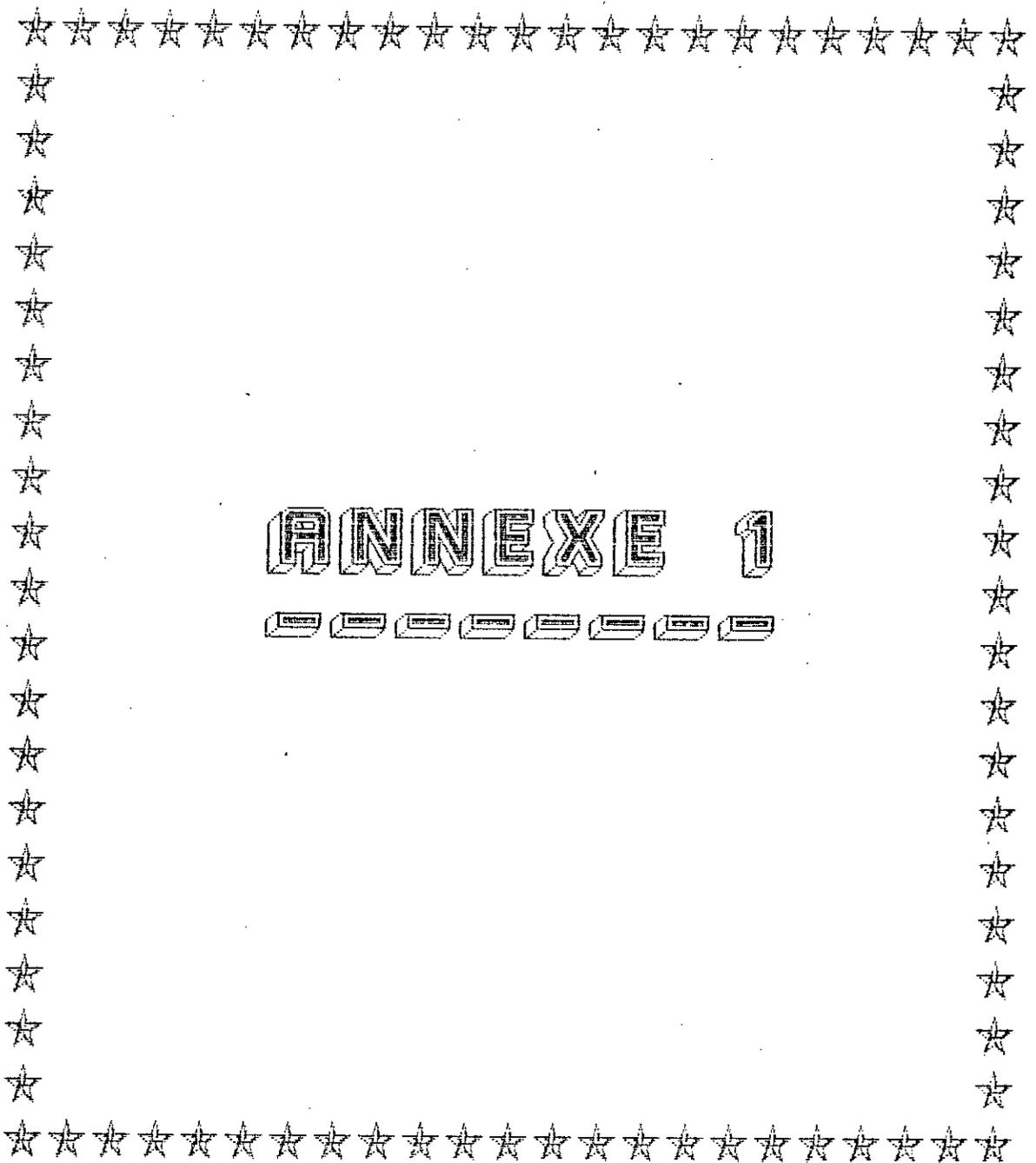
Elle pourrait dépendre entre autre de la cinétique de refroidissement au même titre que les autres propriétés .

D'une façon générale cette première tentative de corrélation propriété - composition présente plusieurs difficultés, en ce sens certaine fois les propriétés varient brutalement, et que souvent elles ne sont pas reproductibles, ce qui incite à penser que le recensement de toutes les propriétés qui interviennent n'est pas exhaustif. De plus il a été constaté que l'ordre d'ajout et la quantité d'oxyde pouvant influencer sur la composition, une suite donc de ce travail serait de "balayer" les concentrations des oxydes dans différents ordres, de pouvoir mesurer expérimentalement certaines de ces propriétés en fonction de la composition et de la cinétique de fusion de verre .

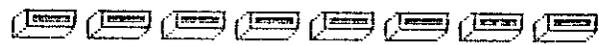
BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. PIGANIOL
"les industries verrières, Paris 1966 "
- [2] P. COLNOT, G. GALLET
"Le verre et la ceramique dans la technique
du vide"; edition Eyrolles Paris 1962
- [3] Pierre DANE
" Guide pratique pour l'utilisation du verre
dans les ensembles mécaniques" Dunod Paris, 1971
- [4] B. LONG
" Technique de l'ingénieur", A2110, 1968
- [5] J. ZARZYCKI
" Les verres à l'état vitreux", MASSON , Paris, 1982
- [6] K. WINNACKER
" Technologie minérale" Tome IV
Ed EYROLLES, Paris 1965
- [7] H. SCHOLZE
" Le verre, nature, structure et propriétés " 2eme Edition
Paris 1980
- [8] E.H. FONTANA and W.A. PLUMMER
"Journal of Am. Ceram. Soc., 62, 368, 1978
- [9] Robert H. Perry
"Chemical engineering Hand book", fifth edition, (1973)
- [10] E. STANXORTH
" Nomographs on the physics and chemistry of materials"
Oxford of the clarendon Press, 1950
- [11] ^{John Wiley et sons,} "Encyclopidia of chemical technology"
third edition vol 11, 847, 1980
- [12] H. RAWSON
" Proprietes and applications of glass glass science and
technology

- [13] R. DUPREE, D. HOLLAN
" Journal of non-crystalline solids " 68 (1984) 3999-410
- [14] A. WILLIAMS
Physics and chemistry of glasses vol 16 n°2 april 1975
- [15] JOHN S. SIEGER
"Journal of non-crystalline solids" 19 (1975) 213-220
- [16] C.K Bamford
"Journal of non-crystalline solids " 47.1 (1982) 1-20



ANNEXE 1



```

program visc(input,output);
uses graph ,crt;
CONST
n=7;
type vect=array[1..n] of real;

var
  i,k,choix :integer;
  T,v :real;
  ai,bi,bi,pi,A/B,TO,nmi,pmi,mi:vect;
  netha,rt:vect;
  As,Bs,TOs:real;
  Gd, Gm : Integer; xp,yp:real;
  Xrmax,Xrmin,Yrmin,Yrmax,Tg,a1,a2,k1,k2:real;
  Nbs,tn:integer;
  xae:array[1..10]of integer;
  yae:array[1..10]of integer;
  xemax,xemin,yemax,yemin,xaer,yaer:integer;
  courbe:real;
  procedure initialvect(var a:vect);
  var i:integer;
  BEGIN
  for i:=1 to n do
  ai[i]:=0;
  END;
  procedure parametre;
  var i:integer;
  BEGIN
  xemax:=getmaxx-80;
  xemin:=80;
  yemax:=getmaxy-80;
  yemin:=80;
  tg:=(xrmax-xrmin)/nbs;
  a1:=(xemax-xemin)/(xrmax-xrmin);
  k1:=xemax-a1*xrmax;
  a2:=-(yemax-yemin)/(yrmax-yrmin);
  k2:=yemax-a2*yrmin;
  for i:=1 to 10 do begin
    xae[i]:=trunc(a1*xrmin+k1);
    yae[i]:=trunc(a2*yrmin+k2);
  end;
  xaer:=trunc(a1*rt[1]+k1);
  yaer:=trunc(a2*netha[1]+k2);
  END;
  procedure axes;
  const
    nbsc=5;
    nbsl=5;
  var
    colpas,linepas,xe,ye:real;
    i,xc,yc:integer;
    c:string[20];
    xra,yra:real;
  BEGIN
  rectangle(xemin,yemin,xemax,yemax);
  if (trunc(k1)<=xemax) and (trunc(k1)>=xemin) then

```

```

if (trunc(k1)<=xemax) and (trunc(k1)>=xemin) then
line(trunc(k1),yemin,trunc(k1),yemax);
if (trunc(k2)<=yemax) and (trunc(k2)>=yemin) then
line(xemin,trunc(k2),xemax,trunc(k2));
xc:=(xemax-xemin) div 2;          yc:=(yemax-yemin) div 2;
outtextxy(xc+30,yemax+50,'viscosite_temperature equation nx1');
outtextxy(xemax-20,yemax+30,'T(xC)');
setttextstyle(0,1,0);
outtextxy(xemin-60,yemin+5,'logj (dPa.S)');
setttextstyle(0,0,1);
colpas:=(xemax-xemin)/nbsc;
linepas:=(yemax-yemin)/nbsl;
for i:=0 to nbsc do begin
xe:=colpas*i+xemin; if (i=3) then courbe:=(xe+xemin)/2+100;
xra:=(xe-k1)/a1;
line(trunc(xe),yemax, trunc(xe),yemax+5);
str(xra:1:1,c);outtextxy(trunc(xe)-20,yemax+10,c);
end;
for i:=0 to nbsl do begin
ye:=-linepas*i+yemax;
yra:=(ye-k2)/a2;
line(xemin,trunc(ye),yemin-5,trunc(ye));
str(yra:1:1,c);outtextxy(xemin-50,trunc(ye),c);
end;
rectangle(xemax-220,yemin,xemax,yemin+70);
rectangle(xemax-218,yemin+2,xemax-2,yemin+68);

END;
procedure affichage(k:integer);
var c2:string[11];
    chaine:string[30];
    echelle:integer;
BEGIN
    str(k,c2);
    case k of 1:chaine:='-COURBE POUR 3 OXYDES';
              2:chaine:='-COURBE POUR 4 OXYDES';
              3:chaine:='-COURBE POUR 5 OXYDES';
              4:chaine:='-COURBE POUR 6 OXYDES';
              5:chaine:='-COURBE POUR 7 OXYDES';
    end;outtextxy(xemax-195,yemin+10*k,c2);
    outtextxy(xemax-190,yemin+10*k,chaine);
END;
procedure dessiner(p:integer;xr,yr:real;var xa,ya:integer);
var
c1:string[11];
xe,ye:real;
BEGIN
xe:=a1*xr+k1;
ye:=a2*yr+k2;
if (trunc(ye)<=yemax) and (trunc(ye)>=yemin) and
(trunc(xe)<=xemax) and (trunc(xe)>=xemin)
then
( begin
line(xa,ya,trunc(xe),trunc(ye));
xa:=trunc(xe);ya:=trunc(ye)
end;
begin
if (xe>=courbe-0.8) and (xe<=courbe+0.8) then begin

```

```

        end; if (xe>=courbe-0.8) and (xe<=courbe+0.8) then begin
str(p,c1);
outtextxy(round(xe)-5,round(ye),c1);
end;
line(xa,ya,trunc(xe),trunc(ye));
xa:=trunc(xe);ya:=trunc(ye)
{ line(xa,ya,trunc(xe),ya);
line(trunc(xe),ya,trunc(xe),trunc(ye));
xa:=trunc(xe);ya:=trunc(ye);}
end
else begin
xa:=trunc(xe);ya:=trunc(ye);
end;
END;

```

```

procedure lecture;

```

```

BEGIN

```

```

clrscr;

```

```

write('votre choix 1 ou 2 ');readln(choix);

```

```

writeln('tmax,tmin,Umax,Umin');

```

```

readln(xrmax,xrmin,yrmax,yrmin);

```

```

writeln('nbs');readln(nbs);

```

```

clrscr;

```

```

END;

```

```

procedure initial(choix:integer);

```

```

BEGIN

```

```

initialvect(netha);

```

```

netha[1]:=13;

```

```

netha[2]:=7.6;

```

```

netha[3]:=4;

```

```

netha[4]:=3;

```

```

(*****silicosodocalcique*****

```

```

case choix of 1: begin

```

```

ai[1]:=0;

```

```

ai[2]:=-1.4788;

```

```

ai[3]:=1.603;

```

```

ai[4]:=5.4936;

```

```

ai[5]:=-1.5183;

```

```

ai[6]:=0.8350;

```

```

ai[7]:= 0;

```

```

mi[1]:=60.0855;

```

```

mi[5]:=101.9612;

```

```

bi[1]:=0;

```

```

bi[2]:=-6039.7;

```

```

bi[3]:=-3919.30;

```

```

bi[4]:=6285.3;

```

```

bi[5]:=2253.4;

```

```

bi[6]:=-1439.6;

```

```

bi[7]:=0;

```

```

mi[2]:=61.97954;

```

```

mi[6]:=94.2034;

```

```

initialvect(rt);

```

```

rt[1]:=1227;

```

```

rt[2]:=1871;

```

```

rt[3]:=3477;

```

```

rt[4]:=4727;

```

```

ti[1]:=0 ; pi[1]:=72.5;

```

```

ti[2]:=-25.07; pi[2]:=13;

```

```

ti[3]:=544.3; pi[3]:=9.3 ;

```

```

ti[4]:=-384.0; pi[4]:=5;

```

```

ti[5]:=294.4; pi[5]:=1.5;

```

```

ti[6]:=-321.0; pi[6]:=0.3;

```

```

ti[7]:=0; pi[7]:=0.1;

```

```

mi[3]:=56.08; mi[4]:=40.3114;

```

```

mi[7]:=159.6922;

```

```

end;

```

```
(*borosilicate*)
```

```
2: begin
```

```
ai[1]:=0;          bi[1]:=0;          ti[1]:=0;          pi[1]:=80.6;
ai[2]:=15.88;     bi[2]:=-232.1;      ti[2]:=521.4;     pi[2]:=12.6;
ai[3]:=-1.4788;  bi[3]:=-6039.7;    ti[3]:=-25.07;   pi[3]:=4.2;
ai[4]:=-1.5183;  bi[4]:=2253.4;      ti[4]:=294.4;    pi[4]:=2.2;
ai[5]:=1.6030;   bi[5]:=-3919.3;    ti[5]:=544.3;    pi[5]:=0.1;
ai[6]:=5.4936;   bi[6]:=6285.3;    ti[6]:=-384.0;   pi[6]:=0.05;
ai[7]:=0;        bi[7]:=0;          ti[7]:=0;        pi[7]:=0.05;
mi[1]:=60.0848;  mi[3]:=61.979;    mi[5]:=56.08;    mi[6]:=40.3114;
mi[4]:=101.9612; mi[2]:=69.6202;    mi[7]:=159.6922;
end;
```

```
end;
```

```
END;
```

```
procedure molecule(pi,mi:Vect;var nmi,pmi:Vect);
```

```
var i:integer;
```

```
begin
```

```
for i:=1 to n do begin
```

```
nmi[i]:=pi[i]/mi[i];
```

```
pmi[i]:=nmi[i]/nmi[1];
```

```
end;
```

```
end;
```

```
(*programme principal*)
```

```
BEGIN
```

```
DIRECTVIDEO:=false;
```

```
lecture;
```

```
Gd := Detect; InitGraph(Gd, Gm, '');
```

```
IF GraphResult <> grOk THEN Halt(1);
```

```
parametre;
```

```
axes;
```

```
initial(choix);
```

```
molecule(pi,mi,nmi,pmi);
```

```
for i:=1 to n do
```

```
begin
```

```
A[i]:=ai[i]*pmi[i];
```

```
B[i]:=bi[i]*pmi[i];
```

```
T[i]:=ti[i]*pmi[i];
```

```
end;
```

```
for k:=1 to n-2 do begin
```

```
As:=1.4550; bs:=5736.4; T0s:=198.1;
```

```
for i:=1 to 2+k do begin
```

```
As:=As+A[i];
```

```
Bs:=Bs+B[i];
```

```
T0s:=T0s+T[i];
```

```
end;
```

```
gotoxy(20,k);writeln('As',k,'=',as:4:2);
```

```
gotoxy(33,k);writeln('Bs',k,'=',bs:4:2);
```

```
gotoxy(49,k);writeln('T0s',k,'=',T0s:4:2);
```

```
tn:=0;
```

```
repeat
```

```

begin
    A[i]:=aiV[i]*pMi[i];
    B[i]:=biV[i]*pMi[i];
    T0[i]:=tiV[i]*pMi[i];
end;
As:=1.4550; bs:=5736.4; T0s:=198.1;
for i:=1 to n do
    begin
        As:=As+A[i];
        Bs:=Bs+B[i];
        T0s:=T0s+T0[i];
    end;
    Di:=0; Bi:=0;
for i:=1 to n do
    begin
        Bi:= bi+aiC[i]*pi[i];
        Di:= Di+ci[i]*pi[i];
    end;

    (***** l'equation *****)
    cp:=(0.00146*sqr(T0s+Bs/(As+U))*Bi+2*(T0s+Bs/(As+U))*Bi+
        Di)/(0.00146*(T0s+Bs/(As+U))+1);
    cp:=cp*4.187;
    affichage(choix);
    readln;

end;
END.

```

```
repeat
  affichage(k);
  xr:=xrmin+tn*tg;
  yr:=-As+Bs/(xr-T0s);
  dessiner(k,xr,yr,xae[k],yae[k]);
  tn:=tn+1;
  until tmax;
  IF K=5 THEN begin
    for i:=1 to 4 do
      dessiner(k+1,rth[i],reth[i],xaer,yaer);end;
    readln;
  end;

  readln;
  cleardevice;
  closeGraph;
  END.
```

243. (*****PROGRAMME VISCOSITE EQUATION N°3*****)

Visc.2 . PAS

```
program visc(input,output);
uses graph, crt;
CONST
N=4;
type vect=array[1..n] of real;
var
c:string[20];
i :integer;
T,u,v0,v1,v2,v3 :real;
eta0,eta1,eta2,eta3,pi,A,B,E,D:vect;

Gd, Gm : Integer; xr,yr:real;
Xrmax,Xrmin,Yrmin,Yrmax,Tg,a1,a2,k1,k2:real;
Nbs,tn:integer;
xae:array[1..10]of integer;
yae:array[1..10]of integer;
xemax,xemin,yemax,yemin:integer;
courbe:real;
procedure parametre;
var i:integer;
BEGIN
xemax:=getmaxx-80;
xemin:=80;
yemax:=getmaxy-80;
yemin:=80;
tg:=(xrmax-xrmin)/nbs;
a1:=(xemax-xemin)/(xrmax-xrmin);
k1:=xemax-a1*xrmax;
a2:=- (yemax-yemin)/(yrmax-yrmin);
k2:=yemax-a2*yrmin;
for i:=1 to 10 do begin
xae[i]:=trunc(a1*xrmin+k1);
yae[i]:=trunc(a2*yrmin+k2);
end;
END;
procedure axes;
const
nbsc=5;
nbsl=5;
var
colpas,linepas,xe,ye:real;
i,xc,yc:integer;
c:string[20];
```

```

    end else begin
        xa:=trunc(xe);ya:=trunc(ye);
        end;
END;
procedure lecture;
begin
writeLn('umax,umin,tmax,tmin');
readLn(xrmax,xrmin,yrmax,yrmin);
writeLn('nbs');readLn(nbs);
clrscr;
end;

procedure initial;
BEGIN
    eta0[1]:=-44.86;    eta1[1]:=9.902;    eta2[1]:=-0.9306 ; pi[1]:=13;
    eta0[2]:=-38.32;    eta1[2]:=9.601;    eta2[2]:=-0.7121; pi[2]:=9.3;
    eta0[3]:=-22.75;    eta1[3]:=6.796;    eta2[3]:=-0.5705; pi[3]:=3;
    eta0[4]:=8.58;    eta1[4]:=-0.754;    eta2[4]:=0.0114; pi[4]:=1.5;
    eta3[1]:=0.03054; eta3[2]:=0.019210; eta3[3]:=0.01365; eta3[4]:=0.0013
END;
(*****x.p*****p*****x)
BEGIN
directvideo:=false;
clrscr;
initial;
for i:=1 to n do
    begin
        A[i]:=ETA0[i]*pi[i];
        B[i]:=ETA1[i]*pi[i];
        E[i]:=ETA2[i]*pi[i];
        D[i]:=eta3[i]*pi[i];
    end;

v0:=2909.5+A[1]+A[2]+A[3]+A[4];
v1:=-543.76+B[1]+B[2]+B[3]+B[4];
v2:=46.580+E[1]+E[2]+E[3]+E[4];
v3:=-1.4140+d[1]+d[2]+d[3]+d[4];
clrscr;
lecture;
gd:=detect;initgraph(gd,gm,'');
if graphresult<> grok then halt(1);
parametre; axes;

gotoxy(30,1);writeLn('U0=',v0:4:2);
gotoxy(30,2);writeLn('U1=',v1:4:2);
gotoxy(30,3);writeLn('U2=',v2:4:2);
gotoxy(30,4);writeLn('U3=',v3:4:2);

tn:=0;
repeat
xr:=xrmin+tn*tg; v:=xr;
yr:=v0+U1*v+U2*(v*v)+U3*(v*v*v);
dessiner (1,xr,yr,xae[1],yae[1]);tn:=tn+1;
until tn=nbs;
readLn;
cleandevice;
closegraph;
END.

```

(*****PROGRAMME DILATATION_THERMIQUE EQUATION NX12*****)

Diltherm.PAS

```
program dilath(input,output);
uses crt;
const
n:=7;
type vect=array[1..n] of real;
var i:integer;
choix:integer;
alpha,alphaam ,nmt:real;
alphai,alphami,pi,pmi,mi,nmi :vect;
procedure parametre(choix:integer);
begin
case choix of
1:begin
alphai[1]:=2.67e-8;    pi[1]:=72.5;  mi[1]:=60.0848;  alphami[1]:=3.25e-8;
alphai[2]:=33.33e-8;  pi[2]:=13;    mi[2]:=61.979;  alphami[2]:=39.5e-8;
alphai[3]:=16.67e-8;  pi[3]:=9.3;   mi[3]:=56.0794; alphami[3]:=13e-8;
alphai[4]:=0.33e-8;   pi[4]:=3;     mi[4]:=40.3114; alphami[4]:=6e-8;
alphai[5]:=16.67e-8;  pi[5]:=1.5;   mi[5]:=101.9612; alphami[5]:=-3e-8;
alphai[6]:=28.33e-8;  pi[6]:=0.3;   mi[6]:=94.2034; alphami[6]:=46.5e-8;
alphai[7]:=0;         pi[7]:=0.1;    mi[7]:=159.6922; alphami[7]:=0;
end;
2:begin -
alphai[1]:=2.67e-8;  pi[1]:=80.6;   mi[1]:=60.0848;  alphami[1]:=2.44e-8;
alphai[2]:=0.33e-8;  pi[2]:=12.6;   mi[2]:=69.6202;  alphami[2]:=-5e-8;
alphai[3]:=33.33e-8; pi[3]:=4.2;    mi[3]:=61.979;  alphami[3]:=39.5e-8;
alphai[4]:=16.67e-8; pi[4]:=2.2;    mi[4]:=101.9612; alphami[4]:=-3e-8;
alphai[5]:=16.67e-8; pi[5]:=0.1;    mi[5]:=56.0794;  alphami[5]:=13e-8;
alphai[6]:=0.33e-8;  pi[6]:=0.05;   mi[6]:=40.3114;  alphami[6]:=6e-8;
alphai[7]:=0;        pi[7]:=0.05;   mi[7]:=159.6922; alphami[7]:=0;
end;
end;
alpha:=0;  alphaam:=0;
end;
procedure molecule (pi,mi:vect;var pmi,pmi:vect);
var i:integer;
begin
for i:=1 to n do
nmi[i]:=pi[i]/mi[i];
nmt:=0;
for i:=1 to n do
nmt:=nmt+nmi[i];
for i:=1 to n do
pmi[i]:=(nmi[i]/nmt)*100;
end;
procedure DILATATION(n:integer;p,av:vect;var ar:real);
var i:integer;
BEGIN
for i:=1 to n do
ar:=ar+av[i]*p[i];
end;
```

```
END; (*****p.g*****)
BEGIN
choix:=1;
clrscr;
parametre(choix);
molecule(pi,mi,nmi,pmi);

(***** tx 20-100 *****);
DILATATION(n,pi,alphai,alpha);
write('dilatation thermique pour une plage de tx 20-100',' alpha=',alpha);

(***** tx 20-400 *****);
DILATATION(n,pmi,alphami,alpham);
write('dilatation thermique pour une plage de tx 20-400',' alpham=',alpham);
readln;
END.
```

end.MASSVOL1.PAS

(*****PROGRAMME MASSE_VOLUMIQUE EQUATION Nx16*****)

program massvoi(input,output);

uses crt;

const

n:=6;

type vect=array[1..n] of real;

var i:integer;

rho:real;

rhoi,Ai,pi:vect;

procedure parametre;

begin

(*****silicosodocalcique*****)

rhoi[1]:=2.3; pi[1]:=72.5;

rhoi[2]:=2.6; pi[2]:=13;

rhoi[3]:=3.3; pi[3]:=9.3;

rhoi[4]:=3.8; pi[4]:=3;

rhoi[5]:=4.1; pi[5]:=1.5;

rhoi[6]:=2.8; pi[6]:=0.3;

(rhoi[7]:=0; pi[7]:=0.1;)

(*****borosilicate*****)

(rhoi[1]:=2.3; pi[1]:=80.6;

rhoi[2]:=1.9; pi[2]:=12.6;

rhoi[3]:=2.6; pi[3]:=4.2;

rhoi[4]:=4.1; pi[4]:=2.2;

rhoi[5]:=3.3; pi[5]:=0.1;

rhoi[6]:=3.8; pi[6]:=0.05;)

(rhoi[7]:=0; pi[7]:=0.05;)

end;

(*****p.g*****)

BEGIN

clrscr;

parametre;

for i:=1 to n do

begin

Ai[i]:=pi[i]/rhoi[i];

end;

rho:=100/(Ai[1]+Ai[2]+Ai[3]+Ai[4]+Ai[5]+Ai[6]);

write('la masse volumique','rho=',rho);readln;

END.

MASSVOL 2. PAS

```

end.(*****PROGRAMME MASSE VOLUMIQUE EQUATION Nx17*****

program massvol(input,output);
uses crt;
const
n=7;
type vect=array[1..n] of real;
var i:integer;
rho:real;
rhoi,Ai,pi:vect;
procedure parametre ;
begin
(***** verre_silicosodocalcique*****

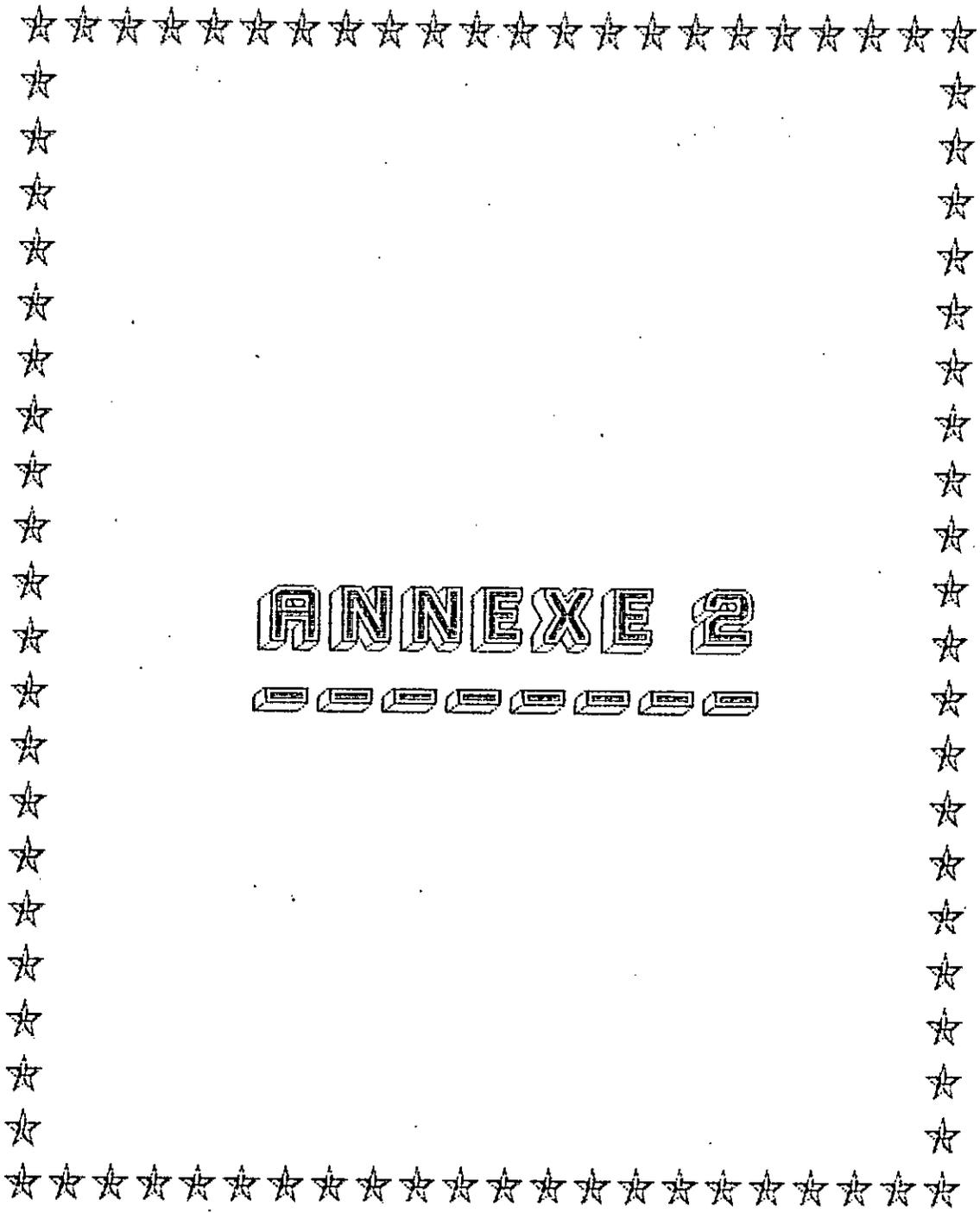
rhoi[1]:=0.4409;   pi[1]:=74;
rhoi[2]:=0.324;   pi[2]:=10;
rhoi[3]:=0.231;   pi[3]:=11;
rhoi[4]:=0.322;   pi[4]:=2.5;
rhoi[5]:=0.372;   pi[5]:=1.5;
rhoi[6]:=0.357;   pi[6]:=1;
rhoi[7]:=0;       pi[7]:=0;

(*****verre_ borosilicate*****

( rhoi[1]:=0.4409;   pi[1]:=80.6; )
( rhoi[2]:=0.460;   pi[2]:=12.6; )
( rhoi[3]:=0.324;   pi[3]:=4.2; )
( rhoi[4]:=0.372;   pi[4]:=2.2; )
( rhoi[5]:=0.231;   pi[5]:=0.1; )
( rhoi[6]:=0.322;   pi[6]:=0.05; )
( rhoi[7]:=0;       pi[7]:=0.05; )

end;
(*****p.p*****
BEGIN
clrscr;
parametre;
for i:=1 to n do begin
Ai[i]:=pi[i]*rhoi[i];
end;
rho:=100/(Ai[1]+Ai[2]+Ai[3]+Ai[4]+Ai[5]+Ai[6]+Ai[7]);
write('la masse volumique','rho=',rho);readln;
END.

```



ANNEXE 2



IndRef1.PAS

(*****INDICE DE REFRACTION EQUATION Nx23*****)

```
program ind_ref(input,output);
uses crt;
const
  n=7;
type vect=array[1..n] of real;
var i,k:integer;
    choix:integer;
    ni,pi,Ai,pmi,nmi,mi,As,nd,nmt:vect;
```

(***** PROCEDURES *****)

```
procedure initialvect(var a:vect);
var
  i:integer;
BEGIN
  for i:=1 to n do
    a[i]:=0;
END;
procedure parametre(choix:integer);
```

```
begin
  initialvect(ai);
  initialvect(pi);
  initialvect(ni);
  initialvect(mi);
  initialvect(nmt);
  case choix of
    1:
      begin
        ni[1]:=1.47225;
        ni[2]:=1.590;
        ni[3]:=1.730;
        ni[4]:=1.610;
        ni[5]:=1.52;
        ni[6]:=1.560;
        ni[7]:=0;
        end;
        pi[1]:=72.5;
        pi[2]:=13;
        pi[3]:=9.3;
        pi[4]:=3;
        pi[5]:=1.5;
        pi[6]:=0.3;
        pi[7]:=0.1;
        mi[1]:=60.085;
        mi[2]:=61.979;
        mi[3]:=56.0794;
        mi[4]:=40.3114;
        mi[5]:=101.9612;
        mi[6]:=94.2034;
        mi[7]:=159.6922;
    2:
      begin
        ni[1]:=1.4682;
        ni[2]:=1.470;
        ni[3]:=1.590;
        ni[4]:=1.520;
        ni[5]:=1.730;
        ni[6]:=1.610;
        ni[7]:=0;
        end;
        pi[1]:=80.6;
        pi[2]:=12.6;
        pi[3]:=4.2;
        pi[4]:=2.2;
        pi[5]:=0.1;
        pi[6]:=0.05;
        pi[7]:=0.05;
        mi[1]:=60.085;
        mi[2]:=69.6202;
        mi[3]:=61.979;
        mi[4]:=101.9612;
        mi[5]:=56.0794;
        mi[6]:=40.3114;
        mi[7]:=159.6922;
  end;
end;
```

```

END; procedure molecule (k:integer; pi,mi:vect; var pmi:vect);
var i:integer;

begin

    nmt[k]:=0;
    for i:=1 to k+2 do
        nmt[k]:=nmt[k]+nmi[i];

        for i:=1 to n do
            pmi[i]:=(nmi[i]/nmt[k])*100;
end;
procedure lecture;
BEGIN
    write('donner votre choix 1 ou 2 ');
    readln(choix);
    clrscr;
END;
procedure affichage(choix:integer);
var k:integer;
BEGIN
    if choix<>2 then
        begin
            gotoxy(20,2);writeln(' INDICE DE REFRACTION ');
            gotoxy(18,4);writeln('verre 1');
            gotoxy(36,4);writeln('verre 2');

            for k:=1 to n-2 do begin
                gotoxy(15,5+k);writeln('nd(',k,')=',nd[k]:7:4); end;
            end
        else begin
            for k:=1 to n-2 do begin
                gotoxy(32,5+k);writeln('nd(',k,')=',nd[k]:7:4); end;
            end;
        END;

    (***** PRINCIPAL *****)
BEGIN
    clrscr;
    ( lecture; )
    for choix:=1 to 2 do
        begin
            parametre(choix);
            for i:=1 to n do
                nmi[i]:=pi[i]/mi[i];

            for k:=1 to n-2 do
                begin
                    molecule (k,pi,mi,pmi);
                for i:=1 to n do

```

```
Ai[i]:=ni[i]*pmi[i];for i:=1 to n do
Ai[i]:=ni[i]*pmi[i];

    for i:=1 to k+2 do
        As[k]:=As[k]+Ai[i];
        ad[k]:=AS[k]/100;
    end;
affichage(choix);
end;
readln;

END.
```

END. (*****INDICE DE REFRACTION EQUATION Nx26*****)

```

program ind_ref(input,output);
uses crt;
const
    n=7;
type vect=array[1..n] of real;
var i,k,coorination:integer;
    choix:integer;
    ri,pi,Ai,As,nd,rot:vect;

```

(***** PROCEDURES *****)

```

procedure initialvect(var a:vect);

```

var

i:integer;

BEGIN

for i:=1 to n do

a[i]:=0;

END;

```

procedure parametre(choix:integer);

```

begin

initialvect(ai); initialvect(as);

initialvect(pi); initialvect(ri);

initialvect(nd);

case choix of

1:

begin

| | | |
|-----------------|--------------|-----------------|
| ri[1]:=0.20826; | pi[1]:=72.5; | rot[1]:=2.609; |
| ri[2]:=0.1941; | pi[2]:=13; | rot[2]:=2.545; |
| ri[3]:=0.2257; | pi[3]:=9.3; | rot[3]:=2.5094; |
| ri[4]:=0.210; | pi[4]:=3; | rot[4]:=2.5027; |
| ri[5]:=0.2038; | pi[5]:=1.5; | rot[5]:=2.5027; |
| ri[6]:=0.2025; | pi[6]:=0.3; | |
| ri[7]:=0.392; | pi[7]:=0.1; | |

end;

2:

begin

| | | |
|-----------------------|--------------|----------------|
| ri[1]:=0.2086; | pi[1]:=80.6; | rot[1]:=2.34; |
| if coorination=4 then | | |
| ri[2]:=0.215 | | |
| else ri[2]:=0.253; | pi[2]:=12.6; | rot[2]:=2.298; |
| ri[3]:=0.1941; | pi[3]:=4.2; | rot[3]:=2.297; |
| ri[4]:=0.2038; | pi[4]:=2.2; | rot[4]:=2.296; |
| ri[5]:=0.2257; | pi[5]:=0.1; | rot[5]:=2.29; |
| ri[6]:=0.210; | pi[6]:=0.05; | |
| ri[7]:=0.392; | pi[7]:=0.05; | |

end;

end;

END; 2:

begin

| | | |
|-----------------------|--------------|---------------|
| ri[1]:=0.2086; | pi[1]:=80.6; | rot[1]:=2.34; |
| if coorination=4 then | | |
| ri[2]:=0.215 | | |

```

    else ri[2]:=0.253;      pi[2]:=12.6;      rot[2]:=2.298;
    ri[3]:=0.1941;        pi[3]:=4.2;      rot[3]:=2.297;
    ri[4]:=0.2038;        pi[4]:=2.2;      rot[4]:=2.296;
    ri[5]:=0.2257;        pi[5]:=0.1;      rot[5]:=2.29;
    ri[6]:=0.210;         pi[6]:=0.05;
    ri[7]:=0.392;         pi[7]:=0.05;
end; 2;
begin

```

```

    ri[1]:=0.2086;        pi[1]:=80.6;      rot[1]:=2.34;
    if coordination=4 then
    ri[2]:=0.215
    else ri[2]:=0.253;      pi[2]:=12.6;      rot[2]:=2.298;
    ri[3]:=0.1941;        pi[3]:=4.2;      rot[3]:=2.297;
    ri[4]:=0.2038;        pi[4]:=2.2;      rot[4]:=2.296;
    ri[5]:=0.2257;        pi[5]:=0.1;      rot[5]:=2.29;
    ri[6]:=0.210;         pi[6]:=0.05;
    ri[7]:=0.392;         pi[7]:=0.05;
end;begin

```

```

    ri[1]:=0.2086;        pi[1]:=80.6;      rot[1]:=2.34;
    if coordination=4 then
    ri[2]:=0.215
    else ri[2]:=0.253;      pi[2]:=12.6;      rot[2]:=2.298;
    ri[3]:=0.1941;        pi[3]:=4.2;      rot[3]:=2.297;
    ri[4]:=0.2038;        pi[4]:=2.2;      rot[4]:=2.296;
    ri[5]:=0.2257;        pi[5]:=0.1;      rot[5]:=2.29;
    ri[6]:=0.210;         pi[6]:=0.05;
    ri[7]:=0.392;         pi[7]:=0.05;

```

```

end;
end;

```

```

END;

```

```

procedure affichage(choix:integer);

```

```

var k:integer;

```

```

BEGIN

```

```

    if choix<>2 then

```

```

    begin

```

```

        gotoxy(20,2);writeln(' indice de refraction');

```

```

        gotoxy(18,4);writeln('verre 1');

```

```

        gotoxy(37,4);writeln('verre 2');

```

```

        ( gotoxy(19,5);writeln('rot=2.5');

```

```

        gotoxy(38,5);writeln('rot=2.25');)

```

```

        for k:=1 to n-2 do begin

```

```

            gotoxy(15,6+k);writeln('nd(',k,')=',nd[k]:7:4); end;

```

```

        end

```

```

    else

```

```

    begin

```

```

        for k:=1 to n-2 do begin

```

```

            gotoxy(34,6+k);writeln('nd(',k,')=',nd[k]:7:4); end;

```

```

        end;

```

```

END;

```

```

(***** P-PRINCIPAL *****)

```

```

BEGIN

```

```

    clrscr;

```

```

    coordination:=3;

```

```

    for choix:=1 to 2 do

```

```
begin
parametre(choix);
for i:=1 to n do
  Ai[i]:=ri[i]*pi[i];
for k:=1 to n-2 do
begin for choix:=1 to 2 do
begin
parametre(choix);
for i:=1 to n do
  Ai[i]:=ri[i]*pi[i];
for k:=1 to n-2 do
begin
  for i:=1 to k+2 do
    As[k]:= As[k]+Ai[i];
  nd[k]:=1+not[k]*As[k]/100;
end;
affichage(choix);
end;
readln;
END.
```

(*****CHALEUR_MASSIQUE EQUATION N°34*****)

```
program chal_mass(input,output);
uses crt;
const
  n:=7;
type vect=array[1..n] of real;
var i,k:integer;
    choix:integer;  T:INTEGER;
    pi,Ai,As,cp,cpi:vect;
```

(***** PROCEDURES *****)

```
procedure initialvect(var a:vect);
var
  i:integer;
BEGIN
  for i:=1 to n do
    a[i]:=0;
  END;
procedure parametre(choix:integer);
begin
  initialvect(ai);      initialvect(As);
  initialvect(pi);      initialvect(cpi);
  initialvect(cp);
  case choix of-
  1:
  begin
    pi[1]:=72.5;      cpi[1]:=1913e-6;
    pi[2]:=13;        cpi[2]:=2674e-6;
    pi[3]:=9.3;       cpi[3]:=1903e-6;
    pi[4]:=3;         cpi[4]:=2439e-6;
    pi[5]:=1.5;       cpi[5]:=2074e-6;
    pi[6]:=0.3;       cpi[6]:=180e-6;
    pi[7]:=0.1;       cpi[7]:=0;
  end;
  2:
  begin
    pi[1]:=80.6;      cpi[1]:=1913e-6;
    pi[2]:=12.6;      cpi[2]:=2272e-6;
    pi[3]:=4.2;       cpi[3]:=2674e-6;
    pi[4]:=2.2;       cpi[4]:=2074e-6;
    pi[5]:=0.1;       cpi[5]:=1903e-6;
    pi[6]:=0.05;      cpi[6]:=2439e-6;
    pi[7]:=0.05;      cpi[7]:=0;
  end;
end;
END;
```

```
procedure affichage(choix:integer);
```

```

var k:integer;
  BEGIN
  if choix<>2 then
  begin
  gotoxy(15,2);writeln('chaleur massique en j/(g.k)');
  gotoxy(18,6);writeln('verre 1');
  gotoxy(36,6);writeln('verre 2');
  gotoxy(16,4);writeln('domaine de Tx:16-100(xC)');

  for k:=1 to n-2 do begin
  gotoxy(12,8+k);writeln('cp(',k,')=',cp[k]:7:3); end;
  end
  else
  begin
  for k:=1 to n-2 do begin
  gotoxy(32,8+k);writeln('cp(',k,')=',cp[k]:7:3); end;
  end;
  END;

(***** P. DECHAMP/PAI *****);
BEGIN
  clrscr;

  for choix:=1 to 2 do
  begin
  parametre(choix);

  for i:=1 to n do
  A[i]:=cp[i]*pi[i];
  for k:=1 to n-2 do
  begin
  for i:=1 to k+2 do
  As[k]:=As[k]+A[i];
  cp[k]:=As[k];
  cp[k]:=cp[k]*4.187;
  end;
  affichage(choix);
  end;
  readln;
  END.

```

(*****CHALEUR_MASSIQUE EQUATION N°36*****)

```

program chal_mass(input,output);
uses crt;
const
  n=7;
type vect=array[1..n] of real;
var i,k:integer;
    choix;sortie:integer; T:real;
    pi,Ai,bi,BS,ci,dS,cp,di:vect;

(***** PROCEDURES *****)
procedure initialvect(var a:vect);
var
  i:integer;
BEGIN
  for i:=1 to n do
    a[i]:=0;
  END;
procedure parametre(choix:integer);
begin
  initialvect(ai);      initialvect(bs);  initialvect(ds);
  initialvect(pi);     initialvect(ci);
  initialvect(cp);     initialvect(bi);  initialvect(di);
  case choix of
  1:
  begin
    ai[1]:=468e-8;    pi[1]:=72.5;    ci[1]:=1657e-6;
    ai[2]:=829e-8;    pi[2]:=13;      ci[2]:=2229e-6;
    ai[3]:=410e-8;    pi[3]:=9.3;      ci[3]:=1709e-6;
    ai[4]:=514e-8;    pi[4]:=3;        ci[4]:=2142e-6;
    ai[5]:=453e-8;    pi[5]:=1.5;      ci[5]:=1765e-6;
    ai[6]:=445e-8;    pi[6]:=0.3;      ci[6]:=1756e-6;
    ai[7]:=380e-8;    pi[7]:=0.1;      ci[7]:=1449e-6;
  end;
  2:
  begin
    ai[1]:=468e-8;    pi[1]:=80.6;      ci[1]:=1957e-6;
    ai[2]:=590e-8;    pi[2]:=12.6;     ci[2]:=1935e-6;
    ai[3]:=829e-8;    pi[3]:=4.2;      ci[3]:=2229e-6;
    ai[4]:=453e-8;    pi[4]:=2.2;      ci[4]:=1765e-6;
    ai[5]:=410e-8;    pi[5]:=0.1;      ci[5]:=1709e-6;
    ai[6]:=514e-8;    pi[6]:=0.05;     ci[6]:=2142e-6;
    ai[7]:=380e-8;    pi[7]:=0.05;     ci[7]:=1449e-6;
  end;
end;
END;

procedure affichage(choix:integer);

```

```

procedure affichage(choix:integer);
var k:integer;
BEGIN
  if choix<>2 then
  begin
    gotoxy(15,2);writeln('chaleur massique en j/(g k)');
    gotoxy(20,4);writeln(' Pour i (x=1,0:7.2)');
    gotoxy(18,4);writeln('verre 1');
    gotoxy(36,4);writeln('verre 2');

    for k:=1 to n-2 do begin
      gotoxy(12,8+k);writeln('cp(',k,')=',cp[k]:7:4); end;
    end
  else
  begin
    for k:=1 to n-2 do begin
      gotoxy(32,8+k);writeln('cp(',k,')=',cp[k]:7:4); end;
    end;
    if choix=2 then begin
      gotoxy(50,22);write('tapez 0 pour sortir ');
      readln(sortie);end;
  END;
procedure lecture;
BEGIN
  clrscr;
  write(' donner la temperature TxC ');
  readln(t);
  clrscr;
  END;

  (***** P-PRINCIPAL *****)
BEGIN
  clrscr;
  repeat
  lecture;
  for choix:=1 to 2 do
  begin
    parametre(choix);
    for i:=1 to n do
    begin
      Bi[i]:=ai[i]*pi[i];
      DI[i]:=ci[i]*pi[i];
    end;
    for k:=1 to n-2 do
    begin
      for i:=1 to k+2 do
      begin
        Bs[k]:= Bs[k]+Bi[i];
        ds[k]:= ds[k]+di[i];
      end;

      cp[k]:=((0.00146*T*T*BS[K])+2*T*BS[K]+dS[K])/((0.00146*T+1)*(0.00146
      cp[k]:=cp[k]*4.187;
    end;
    affichage(choix);
  end;
  until sortie=0;
  END.

```

CHALMAS 3 . PAS

(*****CHALEUR_MASSIQUE EQUATION Nx35*****)

```
program chal_mass(input,output);
uses crt;
const
  n:=7;
type vect=array[1..n] of real;
var i,k:integer;
    choix,sortie:integer;    T,tmax,nbs,pas:real;
    pi,Ai,bi,BS,ci,dS,cp,di:vect;
```

(***** PROCEDURES *****)

```
procedure initialvect(var a:vect);
```

```
var
```

```
  i:integer;
```

```
  BEGIN
```

```
    for i:=1 to n do
```

```
      a[i]:=0;
```

```
  END;
```

```
procedure parametre(choix:integer);
```

```
begin
```

```
  initialvect(ai);
```

```
  initialvect(bs);
```

```
  initialvect(ds);
```

```
  initialvect(pi);
```

```
  initialvect(ci);
```

```
  initialvect(cp);
```

```
  initialvect(bi);
```

```
  initialvect(di);
```

```
  case choix of
```

```
    1:
```

```
  begin
```

```
    ai[1]:=468e-8;
```

```
    pi[1]:=72.5;
```

```
    ci[1]:=1657e-6;
```

```
    ai[2]:=829e-8;
```

```
    pi[2]:=13;
```

```
    ci[2]:=2229e-6;
```

```
    ai[3]:=410e-8;
```

```
    pi[3]:=9.3;
```

```
    ci[3]:=1709e-6;
```

```
    ai[4]:=514e-8;
```

```
    pi[4]:=3;
```

```
    ci[4]:=2142e-6;
```

```
    ai[5]:=453e-8;
```

```
    pi[5]:=1.5;
```

```
    ci[5]:=1765e-6;
```

```
    ai[6]:=445e-8;
```

```
    pi[6]:=0.3;
```

```
    ci[6]:=1756e-6;
```

```
    ai[7]:=380e-8;
```

```
    pi[7]:=0.1;
```

```
    ci[7]:=1449e-6;
```

```
  end;
```

```
  2:
```

```
  begin
```

```
    ai[1]:=468e-8;
```

```
    pi[1]:=80.6;
```

```
    ci[1]:=1957e-6;
```

```
    ai[2]:=598e-8;
```

```
    pi[2]:=12.6;
```

```
    ci[2]:=1935e-6;
```

```
    ai[3]:=829e-8;
```

```
    pi[3]:=4.2;
```

```
    ci[3]:=2229e-6;
```

```
    ai[4]:=453e-8;
```

```
    pi[4]:=2.2;
```

```
    ci[4]:=1765e-6;
```

```
    ai[5]:=410e-8;
```

```
    pi[5]:=0.1;
```

```
    ci[5]:=1709e-6;
```

```
    ai[6]:=514e-8;
```

```
    pi[6]:=0.05;
```

```
    ci[6]:=2142e-6;
```

```
    ai[7]:=380e-8;
```

```
    pi[7]:=0.05;
```

```
    ci[7]:=1449e-6;
```

```
  end;
```

```
end;
```

```

END, procedure affichage(choix:integer);
var k:integer;
BEGIN
  if choix<>2 then
  begin
    gotoxy(15,2);writeln(' chaleur massique en j/(g k)');
    gotoxy(20,6);writeln(' Pour TxC=',t:7:2);
    gotoxy(18,4);writeln('verre 1');
    gotoxy(36,4);writeln('verre 2');

    for k:=1 to n-2 do begin
      gotoxy(12,8+k);writeln('cp(',k,')=',cp[k]:7:4); end;
    end
  else
  begin
    for k:=1 to n-2 do begin
      gotoxy(32,8+k);writeln('cp(',k,')=',cp[k]:7:4); end;
    end;
  end;
END;
procedure lecture;
BEGIN
clrscr;
write(' donner la temperature Tmax,nbs ');
readln(tmax,nbs);
pas:=(tmax/nbs);
clrscr;
END;

```

```

(***** P-PRINCIPAL *****)
BEGIN
  clrscr;
  t:=0;
  lecture;
  repeat

  for choix:=1 to 2 do
  begin
    parametre(choix);
    for i:=1 to n do
    begin begin
      Bi[i]:=ai[i]*pi[i];
      Di[i]:=ci[i]*pi[i];
    end;
    for k:=1 to n-2 do
    begin
      for i:=i to k+2 do
      begin
        Bs[k]:= Bs[k]+Bi[i];
        ds[k]:= ds[k]+di[i];
      end;

      cp[k]:=((T*Bs[k]+t*ds[k])/(0.00146*T+1));
      cp[k]:=cp[k]*4.187;
    end;
  affichage(choix);
  end;
  t:=t+pas; readln;
  until t=tmax
END.

```

ed. (*****TENSION_SUPERFICIELLE EQUATION Nx41*****)
Tension.PAS

```
program tension_sup(input,output);
uses crt;
const
  n=7;
type vect=array[1..n] of real;
      mat=array[1..n,1..2] of real;
var i,k:integer;
    choix,indice:integer;
    pi,Ai,As,sigma:vect;
    sigmai:mat;

(***** PROCEDURES *****)
procedure initialvect(var a:vect);
var
  i:integer;
BEGIN
  for i:=1 to n do
    a[i]:=0;
  END;
  procedure initialmat(var a:mat);
var
  i,j:integer;
BEGIN
  for i:=1 to n do begin
    for j:=1 to 2 do
      a[i,j]:=0;
    end;
  END;
  procedure parametre(choix:integer);
begin
  initialvect(ai);          initialvect(As);
  initialvect(pi);         initialmat(sigmai);
  initialvect(sigma);
  case choix of
  1:
  begin
  pi[1]:=72.5;          sigmai[1,1]:=340;          sigmai[1,2]:=325;
  pi[2]:=13;           sigmai[2,1]:=150;          sigmai[2,2]:=127;
  pi[3]:=9.3;          sigmai[3,1]:=480;          sigmai[3,2]:=492;
  pi[4]:=3;            sigmai[4,1]:=660;          sigmai[4,2]:=577;
  pi[5]:=1.5;          sigmai[5,1]:=620;          sigmai[5,2]:=598;
  pi[6]:=0.3;          sigmai[6,1]:=10;          sigmai[6,2]:=0;
  pi[7]:=0.1;          sigmai[7,1]:=450;          sigmai[7,2]:=450;
  end;
  2:
  begin
  pi[1]:=80.6;          sigmai[1,1]:=340;          sigmai[1,2]:=325;
  pi[2]:=12.6;          sigmai[2,1]:=80;          sigmai[2,2]:=23;
  pi[3]:=4.2;           sigmai[3,1]:=150;          sigmai[3,2]:=127;
  pi[4]:=2.2;           sigmai[4,1]:=620;          sigmai[4,2]:=598;
  pi[5]:=0.1;           sigmai[5,1]:=480;          sigmai[5,2]:=492;
  pi[6]:=0.05;          sigmai[6,1]:=660;          sigmai[6,2]:=577;
  pi[7]:=0.05;          sigmai[7,1]:=450;          sigmai[7,2]:=450;
  end;
end;
```

```

end;
END; procedure affichage(choix:integer);
var k:integer;
BEGIN
  if choix<>2 then
  begin
    gotoxy(14,2);writeln(' Tension superficielle en e-3 N/m ');
    if indice=1 then begin
      gotoxy(18,6);writeln('verre 1');
      gotoxy(36,6);writeln('verre 2');
      gotoxy(23,4);writeln(' Tx:900(xC)');
      for k:=1 to n-2 do begin
        gotoxy(12,7+k);writeln('sigma(',k,')=',sigma[k]:7:3); end;
      end
    else
    begin
      gotoxy(18,16);writeln('verre 1');
      gotoxy(36,16);writeln('verre 2');
      gotoxy(23,14);writeln(' Tx:1200(xC)');
      for k:=1 to n-2 do begin
        gotoxy(12,17+k);writeln('sigma(',k,')=',sigma[k]:7:3); end;
      end;
    end
  else
  begin
    if indice=1 then begin
      for k:=1 to n-2 do begin
        gotoxy(32,7+k);writeln('sigma(',k,')=',sigma[k]:7:3); end;
      end
    else
    begin
      for k:=1 to n-2 do begin
        gotoxy(32,17+k);writeln('sigma(',k,')=',sigma[k]:7:3); end;
      end;
    end;
  end;
END; (***** P-PRINCIPAL *****)
BEGIN
  clrscr;

  for choix:=1 to 2 do
  begin
    for indice:=1 to 2 do begin
      parametre(choix);

      for i:=1 to n do
        affi:=sigma[i, indice]*p[i];
      for k:=1 to n-2 do
      begin
        for i:=1 to k+2 do
          affi:=affi+sigma[i,k]*p[i];
        affi:=affi/100;
      end;
      affi:=af(choix);
    end;
  end;

```

COMPOSIT.PAS

(*****CHALEUR MASSIQUE_VISCOSITE EQUATION Nx36 ET 5*****)

```
program visc_chalmas(input,output);
uses graph ,crt;
CONST
n=7;
type vect=array[1..n] of real;

var
i,k,choix :integer;
v ,cp:real;
aic,ci,Eiv:vect;
aiv,biv,tiv,pi,A,B,T0,nmi,pmi,mi:vect;
As,Bs,T0s,bi,di:real;
procedure initialvect(var a:vect);
var i:integer;
begin
for i:=1 to n do a[i]:=0;
end;

procedure initial(choix:integer);
BEGIN
initialvect(Eiv);
initialvect(A);          initialvect(B);          initialvect(T0);
initialvect(nmi);       initialvect(pmi);       initialvect(mi);

(*****silicosodocalcique*****  


case choix of 1:
begin
aiv[1]:=0;          biv[1]:=0;          tiv[1]:=0 ;          pi[1]:=72.5;
aiv[2]:=-1.4788;   biv[2]:=-6039.7;   tiv[2]:=-25.07;     pi[2]:=13;
aiv[3]:=1.603;     biv[3]:=-3919.30;  tiv[3]:=544.3;      pi[3]:=9.3 ;
aiv[4]:=5.4936;    biv[4]:=6285.3;    tiv[4]:=-384.0;     pi[4]:=3;
aiv[5]:=-1.5183;   biv[5]:=2253.4;    tiv[5]:=294.4;      pi[5]:=1.5;
aiv[6]:=0.8350;    biv[6]:=-1439.6;   tiv[6]:=-321.0;     pi[6]:=0.3;
aiv[7]:= 0;        biv[7]:=0;          tiv[7]:=0;          pi[7]:=0.1;

mi[1]:=60.0855;
mi[2]:=61.97954;
mi[3]:=56.08;
mi[4]:=40.3114;
mi[5]:=101.9612;
mi[6]:=94.2034;
mi[7]:=159.6922;

aic[1]:=468e-8;    ci[1]:=1657e-6;
aic[2]:=829e-8;    ci[2]:=2229e-6;
aic[3]:=410e-8;    ci[3]:=1709e-6;
aic[4]:=514e-8;    ci[4]:=2142e-6;
aic[5]:=453e-8;    ci[5]:=1765e-6;
aic[6]:=445e-8;    ci[6]:=1756e-6;
aic[7]:=380e-8;    ci[7]:=1449e-6;

end;end;
```

end;

(*****borosilicate*****)

2: begin

| | | | |
|------------------|------------------|-----------------|--------------|
| aiV[1]:=0; | biV[1]:=0; | tiV[1]:=0 ; | pi[1]:=80.6; |
| aiV[2]:=15.88; | biV[2]:=7272.1; | tiV[2]:=521.4; | pi[2]:=12.6; |
| aiV[3]:=-1.4788; | biV[3]:=-6039.7; | tiV[3]:=-25.07; | pi[3]:=4.2 ; |
| aiV[4]:=-1.5183; | biV[4]:=2253.4; | tiV[4]:=294.4; | pi[4]:=2.2; |
| aiV[5]:=1.6030; | biV[5]:=-3919.3; | tiV[5]:=544.3; | pi[5]:=0.1; |
| aiV[6]:=5.4936; | biV[6]:=6285.3; | tiV[6]:=-384.0; | pi[6]:=0.05; |
| aiV[7]:= 0; | biV[7]:=0; | tiV[7]:=0; | pi[7]:=0.05; |

mi[1]:=60.0848;
mi[2]:=69.6202;
mi[3]:=61.979;
mi[4]:=101.9612;
mi[5]:=56.08;
mi[6]:=40.3114;
mi[7]:=159.6922;

| | |
|-----------------|-------------------|
| aic[1]:=468e-8; | ci[1]:=1957e-6; |
| aic[2]:=598e-8; | ci[2]:=1935e-6; |
| aic[3]:=829e-8; | ci[3]:=2229e-6; - |
| aic[4]:=453e-8; | ci[4]:=1765e-6; |
| aic[5]:=410e-8; | ci[5]:=1709e-6; |
| aic[6]:=514e-8; | ci[6]:=2142e-6; |
| aic[7]:=380e-8; | ci[7]:=1449e-6; |

end;

end;

END;end;

(*****borosilicate*****)

2: begin

| | | | |
|------------------|------------------|-----------------|--------------|
| aiV[1]:=0; | biV[1]:=0; | tiV[1]:=0 ; | pi[1]:=80.6; |
| aiV[2]:=15.88; | biV[2]:=7272.1; | tiV[2]:=521.4; | pi[2]:=12.6; |
| aiV[3]:=-1.4788; | biV[3]:=-6039.7; | tiV[3]:=-25.07; | pi[3]:=4.2 ; |
| aiV[4]:=-1.5183; | biV[4]:=2253.4; | tiV[4]:=294.4; | pi[4]:=2.2; |
| aiV[5]:=1.6030; | biV[5]:=-3919.3; | tiV[5]:=544.3; | pi[5]:=0.1; |
| aiV[6]:=5.4936; | biV[6]:=6285.3; | tiV[6]:=-384.0; | pi[6]:=0.05; |
| aiV[7]:= 0; | biV[7]:=0; | tiV[7]:=0; | pi[7]:=0.05; |

mi[1]:=60.0848;
mi[2]:=69.6202;
mi[3]:=61.979;
mi[4]:=101.9612;
mi[5]:=56.08;
mi[6]:=40.3114;
mi[7]:=159.6922;

| | |
|-----------------|-----------------|
| aic[1]:=468e-8; | ci[1]:=1957e-6; |
| aic[2]:=598e-8; | ci[2]:=1935e-6; |
| aic[3]:=829e-8; | ci[3]:=2229e-6; |
| aic[4]:=453e-8; | ci[4]:=1765e-6; |

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

DES OXYDES

| Oxydes | Etat | point de fusion (°C) | point d'ébullition | Densité g/cm ³ | Viscosité | volume spécifique $v \times 10^{-6}$ m ³ /kg | chaleur de fusion Kcal/mole | Coefficient de dilatation linéaire $\alpha \cdot 10^{-5}$ (K ⁻¹) | Module de Young (E) 10^{-8} (N/m ²) | Capacité calorifique cp J kg ⁻¹ K ⁻¹ | Conductibilité thermique Kt 10^{-3} W m ⁻¹ K ⁻¹ | chaleur de formation DH à 25°C KCal/mole | Energie libre de formation DH à 25°C KCal/mole | Tension de vapeur mm Hg | Dureté |
|--------------------------------|--|--|---|--|-----------------------------|---|------------------------------------|--|---|--|---|---|--|-------------------------|-----------------------|
| SiO ₂ | Cristal quartz = cristobalite | 1470 1700 | - | 2,651 à 0°C 2,649 à 20°C (Sasman) 2,53 à 901 | - | 4,35 | 1,835 (Kraček) | 2,67 | 7,0 | 8,00 | 12,85 | -203,55 -202,62 à 1000°C -202,46 à 1100°C | 190,4 | - | 6 1/2 |
| B ₂ O ₃ | Cristal | 577 (Cornell) 580 (Tiede et Birnbrauer) | 1500 (Mott) 2400 (Souten et Margroske) | 1,142 (Wulf et Majumdar) 3,9 à 4 (E) | [17] 436 à 750°C (Arndt) | 5,26 | 6,72 à 723°C | 0,33 | - | 9,51 | 6,66 | -302,0 | -28,29 | 170 1546 | [17] 4 McLu Hou |
| Al ₂ O ₃ | Cristal | 2045 2043 (Brewer et Warbenberg) | 3500 (Brewer et Warbenberg) | 3,98 (Steman) | | 2,44 | 26 | 16,67 | 18,0 | 8,68 | 15,57 | -399,09 à 298,16°C | -376,87 | | [17] 9 (Mohs) |
| N ₂ O | Cristal | 920 | 1600 | 2,27 (Kengardt) 2,39 (Zintt et Baumh) | | 3,85 | 10 | 33,3 | 6,1 | 11,2 | -5,40 | -99,45 | -90,06 | | |
| K ₂ O | Cristal | - | - | 2,32 à 0°C (Kengardt) | | 3,57 | - | 28,33 | 4,0 | 7,78 | 2,44 | -86,2 | | | |
| CaO | Cristal | 2707 | 2850 Ruff et Schmidt) | 3,4 (Moissan) 3,32 (Day et Shepherd) | | 3,03 | - | 16,67 | 7,0 | 7,96 | 13,27 | -151,7 | -144,3 | | |
| MgO | espece naturel Cristaux artificiel à amorphe | 2642 | 3600 (Mott) | 3,674 3,466 à 3,636 2,74 à 3,577 | | 2,63 | 28,224 (Washburne) | 0,33 | 4,0 | 10,21 | 24,79 | -143,84 | -136,17 | 0,1 à 20°C Borison | 4 (Mohs) |
| Fe ₂ O ₃ | Cristal | 1457 (Dorcken et Gurny) | - | 5 à 5,17 (Moissan) | | - | - | - | - | - | 14,63 à 302°C (Königsberger et Weiss) | 198,5 | -179,1 | | |
| As ₂ O ₃ | Cristal | 275 | - | 3,695 (Guibout) | | - | 15,099 (Smith) 18,058 (Ruhston) | 3700 à 28°C (Straumanns et Goll) | - | - | - | -20 | -20 | 1,000266 à 100°C | |