50376
1956
11

50376
1956
11

EFFET THERMOELECTRIQUE
DANS LES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Calcul des entropies absolues de transport

---

présenté à la FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de LILLE
pour l'obtention du DIPLOME d'ETUDES SUPERIEURES de SCIENCES PHYSIQUES

par Gérard LEMAN

licencié ès sciences physiques et mathématiques

soutenu en février 1956 devant la commission d'examen:

M.M. ROIG Président

GERMAIN
BROCHARD Examinateurs

Le sujet de ce travail m'a été proposé par Monsieur l'abbé LEPOUTRE. Il a été effectué dans son Laboratoire de Chimie Physique aux Facultés Catholiques de Lille.

Je remercie Monsieur ROIG de ses encouragements et de son aide effective au cours de ce travail. Je remercie Monsieur LEPOUTRE qui m'a constamment guidé de ses conseils, et Monsieur MOREAU pour son active collaboration.

Je tiens à souligner enfin l'accueil favorable que j'ai toujours rencontré auprès de Monsieur SEGARD et dans le Laboratoire de Physique des Facultés Catholiques.

EFFET THERMOELECTRIQUE
DANS LES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

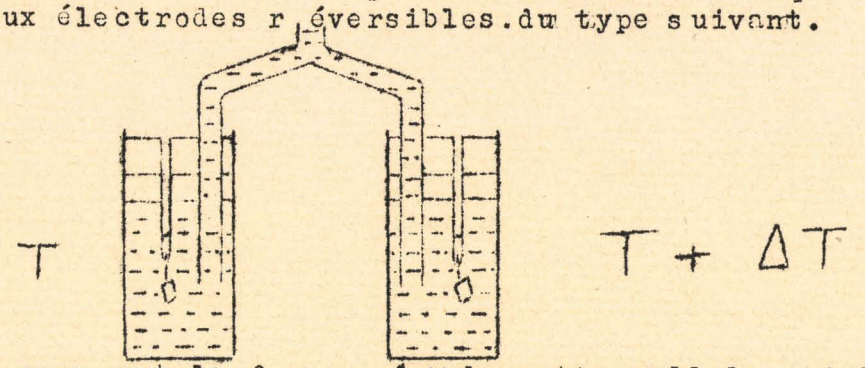
-:-:-:-:-

CALCUL DES ENTROPIES ABSOLUES DE TRANSPORT

-:-:-:-:-

INTRODUCTION

Nous avons étudié le pouvoir thermo-électrique d'une cellule à deux électrodes réversibles du type suivant.



En mesurant la f.e.m. $\Delta\varphi$ de cette cellule, et les températures T et T + ΔT, on peut représenter $\Delta\varphi$ en fonction de ΔT : la pente à l'origine (ΔT = 0) de cette courbe donne "le pouvoir thermoélectrique : $d\varphi/dT$" de la cellule étudiée.

Ce travail, exécuté en collaboration avec M.MOREAU, a déjà fait l'objet d'un mémoire, comportant une étude thermodynamique de la cellule, la présentation générale de l'appareil utilisé et les premiers résultats, relatifs à une solution d'acide chlorhydrique 0,01 N.

Le présent mémoire voudrait prolonger respectivement chacune de ces trois parties. C'est pourquoi, dans un premier chapître, nous essaierons d'appliquer l'équation thermodynamique, donnant $d\varphi/dT$ à des résultats déjà obtenus par d'autres auteurs, en vue de calculer les entropies absolues de transport.

Nous ferons ensuite l'étude de la thermostatisation et de la mesure des températures, qui constituaient un secteur important de notre méthode expérimentale.

Enfin, dans un troisième chapître, nous donnerons les résultats obtenus avec des solutions d'HCl à diverses concentrations, nous essaierons de les interpréter dans le but de calculer les entropies absolues de transport des ions en solution aqueuse.

-:-:-:-:-:-

CHAPITRE Ier - ETUDE THEORIQUE (note 1)

L'étude thermodynamique d'une thermopile permet de formuler ainsi son pouvoir thermoélectrique initial :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left[S_e^* + \sum_1^n \frac{t_i}{z_i} S_{i\Delta}^* - \sum_1^n t_i \left(\frac{\bar{S}_i}{z_i} - \frac{\bar{S}_r}{z_r} \right) + \left\{ \begin{matrix} \bar{S}_{MA} - \bar{S}_M \\ -\bar{S}_M \end{matrix} \right\} \right] \quad (1)$$

Les notations employées sont les suivantes :

$\bar{S}_i$ désigne l'entropie usuelle d'un ion en solution; $S_{i\Delta}^*$ son entropie absolue de transport, compte tenu du solvant transporté. Ces deux quantités sont reliées par la relation de définition :

(2) $S_{i\Delta}^* = S_{i\Delta}^{**} + \bar{S}_i$ où $S_{i\Delta}^{**}$ désigne l'entropie réduite de transport de l'ions solvaté.

Le terme S_e^* est l'entropie absolue de transport des électrons dans le métal des électrodes.

Les t_i et z_i désignent les nombres de transport et les valences algébriques des ions (l'indice r se rapporte à l'ion réversible).

Les termes entre accolades ont été introduits par la réaction d'électrodes. Si les électrodes sont réversibles à l'anion, on prendra les termes $\bar{S}_{MA} - \bar{S}_M$; si elles sont réversibles au cation, on retiendra le terme $-\bar{S}_M$.

L'équation (1) va nous permettre de calculer les entropies absolues de transport, en ayant mesuré $d\varphi/dT$.

En effet, les termes du second membre autres que $S_{i\Delta}$ sont tous calculables. Celui qui pourrait faire difficulté : $\left(\frac{\bar{S}_i}{z_i} - \frac{\bar{S}_r}{z_r} \right)$ peut, en fait, s'obtenir à partir des tables :

- si z_i et z_r sont de même signe, il faut effectuer une différence d'entropies; or, les tables donnent $\bar{S}_x - \bar{S}_H^\circ$ (celles de LATIMER[2]), par exemple prennent conventionnellement $\bar{S}_H^\circ = 0$) mais, quelle que soit la convention choisie, $\bar{S}_x - \bar{S}_y$ sera connu sans ambiguité;
- si z_i et z_r sont de signes contraires, c'est-à-dire relatifs à un couple d'ions électropositif et électronégatif, le terme en question est tout simplement l'entropie d'un électrolyte (ClNa par exemple) : elle est connue.

Notons tout de suite que la relation (1) ne nous permettra pas de mesurer les entropies réduites, individuelles, de transport ($S_{i\Delta}^{**}$) ni d'ailleurs les $\bar{S}_i$.

I - Entropies absolues de transport des électrons dans le métal.

a) Méthode semi-expérimentale.

Cette méthode a été suggérée par TEMKIN et KHOROSIN.[3] Ces auteurs montrent que σ étant le coefficient de THOMSON du métal considéré qui est une grandeur expérimentale, on peut écrire

$$S_e^* = -\int_0^T \frac{\sigma}{T} dT \quad (3)$$

Note 1 - Cette étude a déjà fait l'objet d'une publication dans le Journal de Chimie Physique (Octobre 1955).

Des résultats, relatifs à 4 métaux sont groupés dans le tableau I (page 7)

b) Méthode statistique.

On peut montrer[10] que, pour un gaz électronique idéal de FERMI-DIRAC, l'entropie usuelle est donnée par l'expression :

$$\overline{S_{e^-}} = 4\pi^2 m \frac{k^2 T}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \frac{V}{N} \right)^{2/3} \qquad (4)$$

où m est la masse de l'électron, T la température absolue, k la constante de BOLTZMANN, h celle de PLANCK, N/V la concentration.

On montrerait également que l'entropie absolue de transport $S^*_{e^-}$ est reliée à la précédente par l'équation :

$$S^*_{e^-} = \frac{2}{3} \overline{S_{e^-}} \left(1 + \frac{l'_r}{l} \right) \qquad (5)$$

l'_r/l représentant la variation relative du libre parcours moyen par rapport à la variation d'énergie.

Comparaison des valeurs théoriques et des résultats expérimentaux.

En calculant N/V à partir des poids atomiques et des densités de chaque métal, et en négligeant d'abord le terme l'_r/l, nous pouvons calculer $S^*_{e^-}$ à l'aide de (4) et (5). Le tableau I donne ces valeurs, comparées aux résultats expérimentaux donnés précédemment (en unités d'entropie).

Sauf pour le bismuth, l'ordre de grandeur est certainement semblable et il serait suffisant, dans la plupart des cas, de donner au terme l'_r/l (que nous avons négligé) une valeur de quelques unités (positive ou négative) pour obtenir un bon accord.

La différence très nette observée pour le Bi est peut-être due à sa structure électronique spéciale. Pour les métaux comme le Cu et l'Ag, les bandes d'énergie qui sont occupées et celles qui ne le sont pas, se recouvrent presque entièrement et tous les électrons de la bande 3d, pour prendre l'exemple du cuivre, peuvent passer à la bande s-p sans apport d'énergie (autrement dit, le nombre d'électrons libres est considérable, ce qui explique la grande conductivité de ces métaux). Pour le bismuth, le recouvrement des zones occupées et vides est faible et seuls, des électrons d'énergie supérieure passeront librement d'une bande à l'autre. L'énergie transportée est donc, en ce cas, supérieure à l'énergie moyenne : elle explique la grandeur imprévue de $S^*_{e^-}$ (qui, par le terme $S^{**}_{e^-} = S^*_{e^-} - \overline{S_{e^-}}$ est fonction de l'énergie transportée).

2 Entropies absolues de transport des ions en solutions aqueuses.

a) Principe.

Raisonnons sur l'exemple de l'écide chlorhydrique en solution aqueuse, avec électrodes d'argent-chlorure d'argent. L'équation (1) peut s'écrire :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}} \left[S^*_{e^-} + t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} + t_{H^+} \left(S^\circ_{HCl} - R \ln a_{HCl} \right) + S_{Ag(\ell)} - S_{Ag} \right] \qquad (6)$$

On peut, à chaque concentration, obtenir une valeur du terme $(t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-})$, si l'on connaît l'activité de la solution. Ecrivons alors que pour un gaz parfait : $S^*_i = S^{*\circ}_i - R \ln c \qquad (7)$

ce que justifie la statistique (voir réf. 7, et suite de cet article)
Pour un ion électrolytique, remplaçons la concentration c par l'activité a; le coefficient d'activité, $\gamma = a/c$, est donné par la théorie de DEBYE-HUCKEL : en solution aqueuse très diluée, on trouve, pour un électrolyte uni-univalent :

$$-\ln\gamma = 1{,}167\ R\sqrt{c} \qquad (8)$$

Le terme expérimental obtenu ci-dessus s'écrit maintenant, à grande dilution :

$$\left(t_{H^+}S^*_{H^+} - t_{Cl^-}S^*_{Cl^-}\right) = t_{H^+}S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-}S^{*\circ}_{Cl^-} - \left(t_{H^+} - t_{Cl^-}\right)R\ln c + \left(t_{H^+} - t_{Cl^-}\right)\cdot 1{,}167\ R\sqrt{c} \qquad (9)$$

Portons graphiquement $(t_{H^+}S^*_{H^+} - t_{Cl^-}S^*_{Cl^-}) + (t_{H^+} + t_{Cl^-})R\ln c$ en fonction de $\sqrt{c}$. La pente doit tendre vers $(t_{H^+} - t_{Cl^-}) \times 1{,}167\ R$ et l'ordonnée à l'origine sera $(t_{H^+}S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-}S^{*\circ}_{Cl^-})$. Notons que ce terme dépend légèrement de $\sqrt{c}$ par les nombres de transport : la vérification de la pente nous dira jusqu'à quel point l'extrapolation est légitime.

On obtient donc, avec un électrolyte du genre HCl, une valeur de $(t_{H^+}S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-}S^{*\circ}_{Cl^-})$. Quatre expériences avec quatre électrolytes fournis par quatre ions tels que H^+, Na^+, Cl^-, Br^-, donneront les valeurs individuelles de $S^{*\circ}_i$. Un ion supplémentaire, tel que K^+, fournit deux nouveaux sels, deux nouveaux résultats expérimentaux, et donc une vérification des résultats.

b) Premiers résultats approchés.

Travaillant sur des cellules thermoélectriques du type que nous avons défini, TYRRELL a mesuré le pouvoir thermoélectrique de solutions salines avec électrodes réversibles à l'anion, pour diverses concentrations du sel dissous (éventuellement HCl, HBr). Il extrapole ces résultats et ceux d'autres auteurs, à dilution infinie, à l'aide de la loi-limite de DEBYE-HUCKEL. En fait, il n'a pas transformé son expression du pouvoir thermoélectrique, comme nous l'avons fait, pour éliminer $\bar{S}_r$ entropie individuelle de l'ion réversible. C'est pourquoi il applique la loi de DEBYE-HUCKEL à l'entropie $\bar{S}_r$ d'un ion simple. Cette extrapolation donne la valeur de $d\varphi/dT$ pour une solution d'activité-unité en ions réversibles.

A partir des résultats de TYRRELL (tableau II), on peut, en appliquant la relation (6) établir un système d'équations qui nous donnent les entropies absolues de transport à l'activité-unité, à condition de confondre activité-unité de l'ion réversible et activité unité de l'électrolyte.

Ainsi, par exemple, avec ClH, (6) devient :

$$\mathcal{F}\frac{d\varphi}{dT} = -S^*_{e^-} + t_{Cl^-}S^{*\circ}_{Cl^-} - t_{H^+}S^{*\circ}_{H^+} + t_{H^+}\left(\bar{S}^\circ_{H^+} + \bar{S}^\circ_{Cl^-}\right) - \bar{S}_{Ag\,Cl} + \bar{S}_{Ag} \qquad (10)$$

Or, $d\varphi/dT = -145\ \mu V/deg.$ $S^*_{e^-} = -2{,}1\ \mu V/deg.$; en prenant les t_i dans les tables de HARNED et OWEN, les $\bar{S}^\circ_i$ dans celles de LATIMER, on obtient finalement, en unités d'entropie :

$$-1{,}696 = 0{,}16\ S^{*\circ}_{Cl^-} - 0{,}84\ S^{*\circ}_{H^+} \qquad (11)$$

Avec les six cas étudiés, on aboutit à six équations avec cinq inconnues seulement. Puisqu'aucune de ces équations n'est privilégiée, nous les avons prises chacune deux fois, obtenant ainsi trois groupes de solutions où Cl^- et Br^- figurent trois fois, les autres ions deux fois seulement, comme dans les équations de départ.

Les valeurs obtenues ne coïncident entre elles qu'à 50 % près; il faudrait améliorer la précision des méthodes expérimentales et des méthodes d'extrapolation. (Tab. III)

α) Méthode statistique.

L'emploi de la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN est légitime aux températures usuelles, pourles solutions diluées idéales. On peut montrer que l'entropie ordinaire est alors donnée par l'expression :

$$S = \frac{5}{2} k + \frac{3}{2} k \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} - k \ln \frac{N}{V} \qquad (12)$$

Quant à l'entropie absolue de transport, elle vaut :

$$S^* = S - \frac{k}{2} = 2 k + k \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} - k \ln \frac{N}{V} \qquad (13)$$

ce qui donne pour l'entropie réduite de transport :

$$S^{**} = S^* - S = -\frac{k}{2} \qquad (14)$$

Comme précédemment (cf.supra $S^* = 2/3\ S$), S^* est plus petite que S, ce qui est compréhensible puisque le transport des particules introduit un ordre supplémentaire et donc diminue l'entropie.

Le calcul numérique de (13) s'effectue facilement, en prenant T = 300°K, M = m × nb. d'AVOGADRO (M représente le poids atomique) et c = N/V :

$$S^* = 20{,}2 + 6{,}9 \log M - 4{,}6 \log c \qquad (15)$$

Il est à remarquer que la valeur de S^* devrait normalement être multipliée par $1 + \xi$, faisant intervenir la variation du libre parcours moyen avec l'énergie de la particule. Nous avons négligé ce facteur, parce que dans les métaux comme dans les solutions, il est probable que l dépend beaucoup du réseau cristallin (ou du solvant) et très peu de l'énergie de la particule.

La relation (15) nous permet de calculer (pour l'unité d'activité) les entropies absolues de transport des divers ions que nous avons considérés. Il nous reste à comparer ces valeurs aux résultats expérimentaux rapportés précédemment.

Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de S^* et $\bar{S}$.

Le tableau IV donne les valeurs des entropies absolues de transport des ions en solution aqueuse calculées (à partir de 15) ou mesurées (cf. tableau III).

Le tableau V donne les entropies des sels (les valeurs calculées l'ont été à partir de (15) et (12), les valeurs expérimentales sont déduites des tables de LATIMER.

1. Le tableau V montre que les entropies ordinaires expérimentales sont inférieures aux valeurs calculées. Ceci s'explique assez bien par la solvation; la différence Δ est, en effet, plus grande pour les ions H^+ par exemple et l'on sait que ces ions, plus petits, ont tendance à fixer des molécules de solvant, ce qui entraîne

une diminution d'entropie. Par ailleurs, l'entropie d'une molécule d'eau est 16,75 cal/deg., ce qui est de l'ordre des différences observées.

2. La même remarque peut se faire en ce qui concerne le tableau IV : les entropies absolues de transport déterminées à partir de mesures expérimentales sont plus faibles que les valeurs théoriques (et là encore le cas de l'hydrogène est à part).

3. Comparons maintenant les résultats relatifs aux entropies ordinaires d'une part, aux entropies absolues de transport d'autre part. Ecrivons-en la différence sous la forme :

$$S^{*}_{i,A} - \overline{S}_i = S^{**}_i + u_i S^{**}_A$$

où u_i désigne le nombre de molécules d'eau entraînées par l'ion. Comme nous l'avons montré, la mise en mouvement d'ions ou de molécules correspond à une diminution d'entropie. Théoriquement, pour les deux ions d'un sel, on aurait déjà d'après l'équation (14) :

$$S^{**} = - 2 \text{ cal/mole-deg.}$$

L'hydratation ne ferait que rendre cette valeur plus négative.

Les valeurs expérimentales, sont au contraire, positives (tableau VI).

Elles sont donc supérieures cette fois aux valeurs calculées. Pour interpréter cet écart, rappelons que les S^{**} sont les variations d'entropie au moment de la mise en mouvement. Le fait qu'elles soient positives semble signifier qu'il y a une certaine déshydratation de l'ion solvaté au moment de sa mise en mouvement.

Remarquons que ceci ne peut être vrai et n'est pratiquement vrai que pour les ions assez fortement hydratés : c'est le cas de H^+ et Na^+ (cf. tableau VI).

Les valeurs attribuées actuellement aux entropies absolues de transport sont encore trop peu précises pour donner une consistance très ferme aux considérations que nous venons de faire. Mais il est clair qu'une connaissance meilleure de ces entropies, en dehors d'un intérêt plus général, sera d'une grande utilité pour l'étude de la solvatation.

BU LILLE

TABLEAU I

	Ag	Cu	Bi	Pt
S_e^* calc. . .	0,038	0,024	0,085	0,035
S_e^* exp.....	- 0,048	- 0,045	1,7	0,105

TABLEAU II : Résultats de TYRRELL

Electrodes	Ag AgCl			Ag AgBr		
Electrolytes...	HCl	NaCl	KCl	HBr	NaBr	KBr
$d\varphi/dT$ μV/deg..	- 145	205	210	0	320	365

TABLEAU III ($S_i^{*\circ}$ cal/deg)

Ions	1er groupe	2° groupe	3° groupe	Moyenne
Cl^-	28,8	17,8	7,9	18
Br^-	33,5	22,0	13,5	23
Na^+ ...	28,6	10,7		20
K^+	33,3		11,6	22
H^+		5,41	3,5	4,5

TABLEAU IV

	H	Na+	Cl	K+	Br
S^* calc.....	20	30	31	31	33
S^* exp.....	5	20	18	22	23
Diff. Δ_1	15	10	13	9	10

TABLEAU V

	HCl	HBr	NaCl	NaBr	KCl	KBr
$\bar{S}$ calc.....	53	55	63	65	64	66
$\bar{S}$ exp	13	19	28	34	38	44
Diff. Δ_2.....	40	36	35	31	26	22

TABLEAU VI

	HCl	HBr	NaCl	NaBr	KCl	KBr
$S^*_{exp} - \bar{S}_{exp}$	10	9	10	9	2	1

CHAPITRE II - STABILISATION ET MESURE DES TEMPERATURES

THERMOSTATISATION

Les deux parties de la cellule que nous étudions doivent être maintenues à des températures constantes. Nous nous sommes proposés de réaliser cette stabilité avec un écart maximum de 0°,01. Le local où s'effectuaient les mesures a été maintenu à une température de 15° à l'aide d'une résistance électrique d'une puissance de 1 KW, branchée sur un disjoncteur thermostatique ordinaire. Pendant les périodes de grosse chaleur, il était cependant difficile d'obtenir une température inférieure à 17°.

Les deux parties de la cellule étaient plongées dans deux thermostats que nous allons maintenant décrire.

1) Thermostat Prolabo

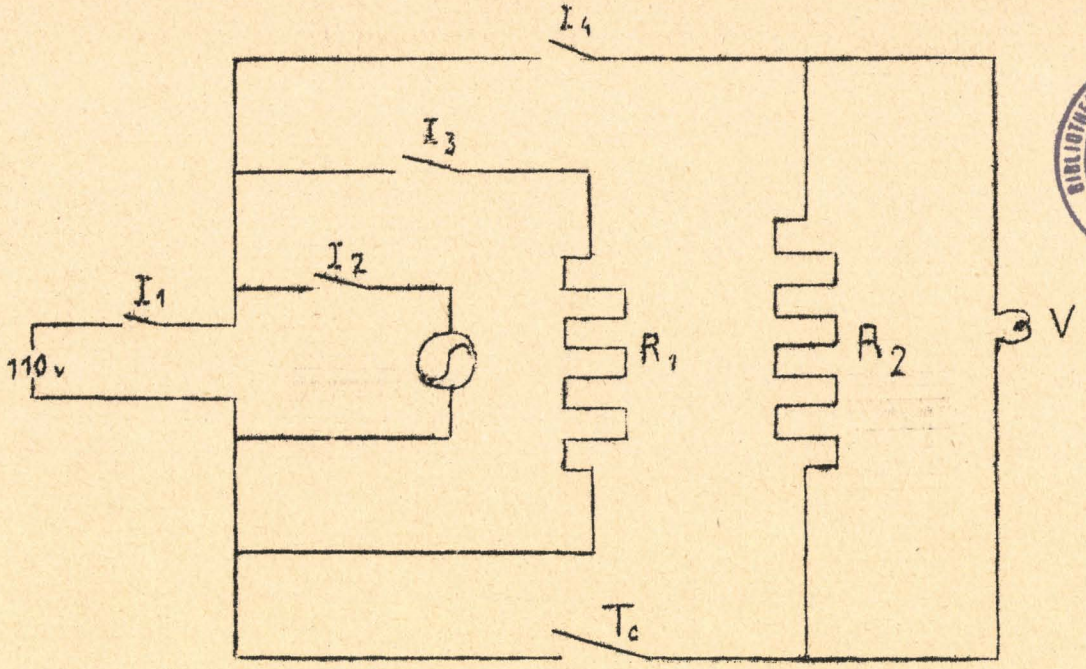
Le premier de ces thermostats devait pouvoir être utilisé à des températures quelconques entre 18° et 32°. Il nous a été fourni par la maison Prolabo. Cet appareil comporte une pompe immergée à moteur extérieur, sans balais, et l'appareillage électrique de chauffage et de régulation. L'entretien et la régulation sont assurés par des résistances chauffantes de puissances égales respectivement à 500 W et à 150 W. Un serpentin, plongeant dans la cuve permet de refroidir l'ensemble par circulation d'eau froide; le serpentin nous a été très utile, en particulier pour fixer le thermostat à des températures trop peu supérieures à la température du local, ce qu'il nous aurait été impossible d'obtenir avec le seul refroidissement à l'air ambiant.

A l'origine, le schéma électrique de l'appareil était le suivant (fig. 1)

Un interrupteur général I_1 permet de couper l'arrivée de 110 volts. Trois interrupteurs particuliers I_2, I_3, I_4 peuvent interrompre les circuits du moteur, de la résistance d'entretien R_1 et de la régulation. Ce dernier circuit, commandé par l'interrupteur I_4, comprend le thermomètre à contact T_c et la résistance R_2 aux bornes de laquelle est branchée une veilleuse-témoin de grande résistance.

. . . .

FIGURE 1

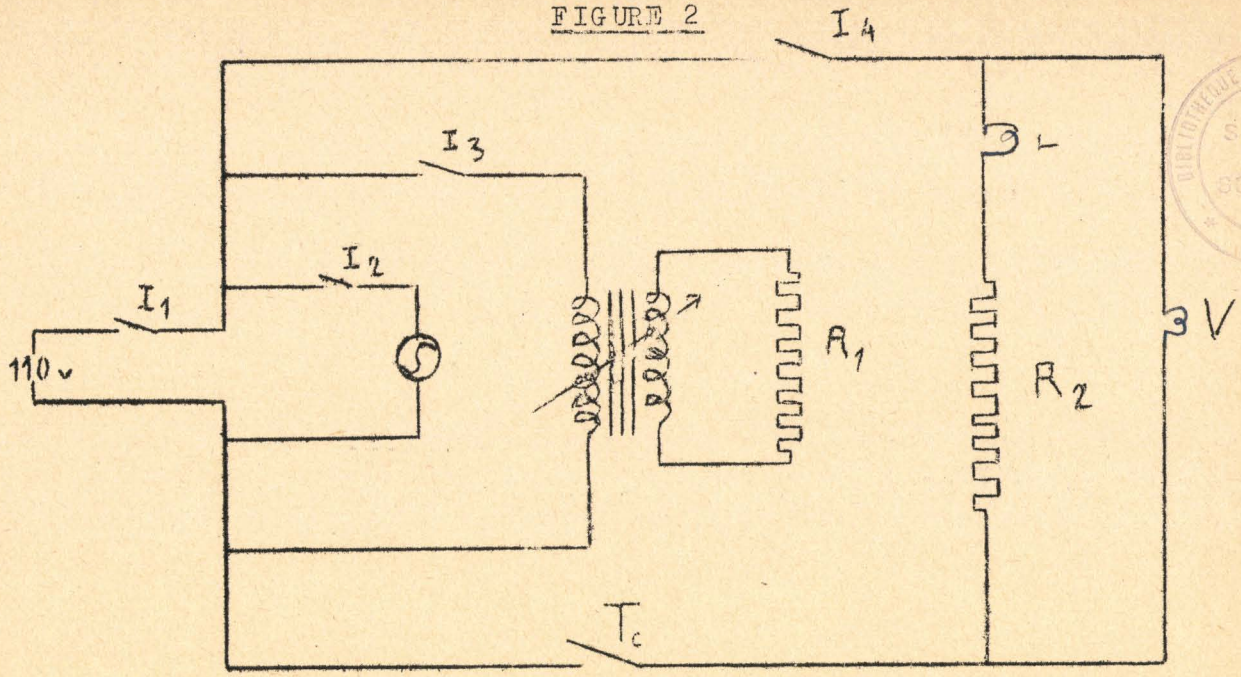


BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

Nous avons dû apporter des modifications à ce schéma à cause des faits suivants. Nous avions d'abord remarqué, après de nombreux essais, que pour obtenir dans la cellule une température fixe à 0°,01 près, il fallait que le thermomètre à contact batte au moins 2 fois par minute. Pour réaliser cette condition à des températures variant de 18° à 32°, alors que le local environnant restait constamment à 15°, il fallait disposer d'un système de régulation assez souple. Ce système consiste essentiellement en un chauffage permanent qui équilibre partiellement le refroidissement à l'air ambiant. Comme ce refroidissement dépend de la température, ce chauffage doit être variable. Par ailleurs, le système perd ainsi un petit nombre de calories et le chauffage de régulation qui a pour objet de compenser régulièrement cette perte doit nécessairement être faible.

Nous avons donc commencé (fig. 2) par diminuer fortement la puissance du chauffage régulateur en mettant en série avec R_2, une lampe L de 300 W. Nous avons ensuite branché le chauffage d'entretien, en permanence, aux deux bornes du secondaire d'un transformateur variable donnant une tension de 5 à 18 volts par variations de 1 volt. Ce dispositif nous a permis d'obtenir des battements réguliers du thermomètre à contact pour des températures supérieures à 21°. Pour les autres températures, trop voisines de celle du local, le refroidissement à l'air ambiant était insuffisant et tout en maintenant le chauffage d'entretien facilement réglable, nous lui avons associé une circulation d'eau froide dans le serpentin.

FIGURE 2



Le thermomètre à contact utilisé dans ce thermostat est du type Prolabo à contact mobile pouvant être réglé de l'extérieur par un aimant; il actionne par l'intermédiaire d'un relai un contacteur à mercure, branché sur le circuit de régulation. Enfin, un thermomètre à mercure au $1/_{100}$è, plongé dans l'eau du thermostat Prolabo permet d'en suivre la température.

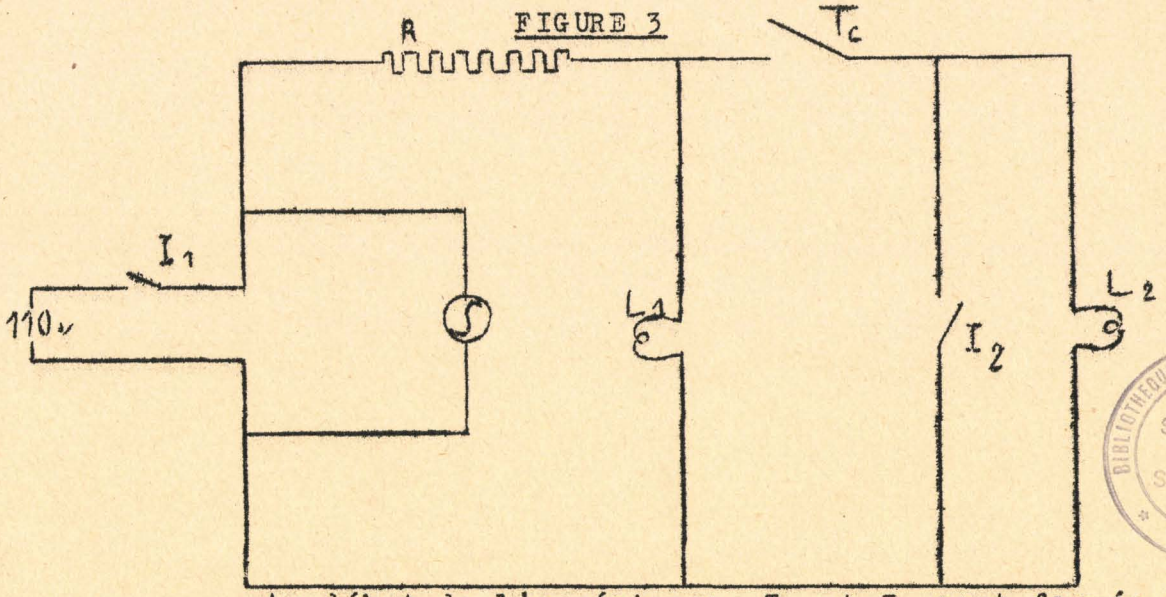
2) Thermostat fixé à 25°

Un thermomètre à mercure, semblable a été placé dans le second thermostat. Celui-ci, de par le but même de nos expériences, devait être maintenu constamment à 25°. Le thermomètre à contact, qui remplit cet office, est exactement le même que celui que nous avons déjà décrit. Il eut été plus normal, semble-t-il, de choisir un thermomètre à contact fixe. Nous avions d'abord pris cette solution mais les résultats ont été très peu satisfaisants, probablement à cause de la médiocrité du thermomètre dont le contact fixe n'était défini qu'à 0°, 03 près. D'autres essais effectués avec un thermomètre à toluène n'ont pas été plus concluants. Si l'instrument avait la sensibilité voulue par nous (0°,01), sa trop grande capacité calorifique était fort gênante : délai extrêmement long pour arriver à la stabilité, d'où battements beaucoup trop espacés. C'est finalement le thermomètre à contact du type Prolabo qui a donné les meilleurs résultats.

Nous n'avons pas encore décrit le second thermostat : il comprenait une cuve de verre cylindrique d'une dizaine de litres et une pompe à circulation Prolabo. Une seule résistance chauffante R (=60Ω) assurait à la fois régulation et entretien. Voici le schéma du montage (fig. 3). L'interrupteur général I_1 commande les circuits du moteur et du chauffage. La résistance R est branchée sur le 110 Volts en série avec la lampe L_1. Aux bornes de L_1 et par l'intermédiaire du thermomètre à contact T_c,

est branchée une autre lampe L_2 qu'un interrupteur I_2 permet de court-circuiter.

FIGURE 3



BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

Au début de l'expérience, T_c et I_2 sont fermés et la masse d'eau s'échauffe rapidement. Une fois la température de 25° atteinte, on ouvre l'interrupteur I_2 et on règle entretien et régulation en choisissant convenablement les résistances de L_1 et L_2.

Dans le cas général où la température ambiante était de 15°, la lampe L_1 était de 25 watts et L_2 de 60 watts. Quand le local était à 17°, on pouvait supprimer la lampe L_1 et le thermomètre à contact battait régulièrement à raison de 2 ou 3 battements par minute : la stabilité de la température était assurée à moins de 0°, 01 près.

THERMISTANCES

Pour mesurer avec précision les températures des contacts électrode-solution, nous avions le choix entre le thermocouple et la thermistance (résistance variable avec la température). L'emploi de cette dernière nous a été suggéré par les travaux de Tyrrell[4] sur le même sujet. Cet auteur n'employait qu'une seule thermistance, plongée successivement dans chaque partie de la cellule. En se servant de deux thermistances de même coefficient thermique et en mesurant directement leur différence de résistance, était-il possible de traduire ce ΔR ohms en $\Delta T°C$, puisque, seule, la différence des températures des 2 contacts nous intéressait ? Le procédé était tentant; finalement cette traduction immédiate s'est avérée impossible, deux thermistances n'ayant jamais tout-à-fait les mêmes caractéristiques et donc, ne pouvant être utilisées qu'individuellement

Nous avons cependant gardé les thermistances de préférence aux thermocouples pour les raisons suivantes :

- d'abord une plus grande précision dans la mesure de R ohms, donc de T degrés : nous y reviendrons.
- des raisons matérielles ensuite : la thermistance nous était livrée avec un enrobement de verre spécial, présentant toute garantie, tandis que nous aurions du tâtonner longtemps pour réaliser une enveloppe protectrice adéquate du thermocouple. Par ailleurs, l'unique potentiomètre de précision que nous possédions, pouvait ainsi être réservé aux seules mesures de forces électro-motrices de la cellule et il ne faudrait pas constamment modifier des réglages, assez délicats, pour passer des f.e.m. de la cellule aux f.e.m. du thermocouple.
- enfin, ce matériel assez peu utilisé, valait peut-être la peine d'être étudié de plus près.

Cette dernière raison nous a évidemment obligés à étalonner fréquemment les thermistances, dont la fidélité n'était pas assurée comme celle du thermocouple.

Bref, nous avons travaillé avec deux thermistances plongées constamment dans leurs cellules respectives en mesurant leur résistance au pont de Wheatstone.

Nous allons maintenant rappeler le principe des thermistances (I) puis, ayant calculé la résistance idéale du matériel choisi (II) et la précision théorique (III) nous ferons rapidement l'étude critique de leur comportement (IV).

I) Principe des thermistances

Les premiers thermomètres à résistance étudiés[11] d'abord par Siemens en 1871, puis surtout par Callendar, étaient basés sur les variations de la résistivité du Platine. Actuellement, on emploie concurremment des thermistances dont le principe est différent. Elles sont en effet constituées par des semi-

conducteurs électroniques dont la résistivité est donnée par la relation ;

$$\rho = \rho_0 e^{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

où B est une constante caractéristique du semi-conducteur et T la température absolue de l'élément.

Les principaux semi-conducteurs employés sont TiO_2, CrO_2 et les oxydes d'U, Cu, Ni, Mn.

1) Matériel choisi - C'est probablement NiO [13] qui constitue l'élément de nos thermistances, fournies par la maison CSR. Le coefficient de température de ce semi-conducteur, c'est-à-dire la grandeur :

$$\alpha = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT} \qquad \text{soit} \qquad \alpha = -\frac{B}{T^2}$$

est de l'ordre de - 5 %

Plusieurs grandeurs attachées à l'emploi des thermistances, sont à définir très exactement.

- la "sensibilité" qui est l'élévation de température en degrés pour une puissance dissipée de 1 mW en air calme. Notons tout de suite, nous y reviendrons, que l'on a généralement intérêt à avoir la "sensibilité" minimum (le mot est malheureux en l'occurrence, nous le garderons parce qu'il est consacré par l'usage).
- le coefficient de dissipation thermique est l'inverse de la sensibilité, c'est-à-dire la puissance à dissiper dans l'élément pour avoir une variation de température de 1°C.
- enfin la constante de temps, qui est le rapport de la capacité colorifique au coefficient de dissipation thermique.

Les thermistances que nous avons adoptées sont des sondes thermométriques (fig.4) dont l'élément thermosensible est constitué par une petite sphérule de diamètre inférieur à 1 mm, enrobée de verre. Elles ont les caractéristiques suivantes :

longueur : 65 mm. épaisseur : 3 mm.
sensibilité : 0,5 à 0,7 °C/mW
coefficient de dissipation thermique : 1,5 à 2 mW/°C
constante de temps : 30 sec.

FIGURE 4

2) Détermination des constantes

Etant donné la relation ;

$$R = R_1 e^{B\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right]} \qquad (16)$$

il faut connaître R_1, T_1 et B pour passer des résistances aux températures et inversement. La température de référence T_1 étant fixée arbitrairement (inférieure à 25°), une autre température connue, supérieure à 25° nous donnera B. L'étalonnage des thermistances comportera deux points de comparaison. Nous avons choisi, à la suite de Tyrrell, deux points de transition de cryohydrates :

$Na_2 Cr O_4 . 10 H_2O \rightleftharpoons Na_2CrO_4 . 6 H_2O + 4 H_2O$ à 19°525 ± 0,002°C

$Na_2 SO_4 . 10 H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 10 H_2O$ à 32°383 ± 0,001°C

Nous avons effectué cet étalonnage par refroidissement d'une solution saturée de sel, à l'aide d'un bain-marie dont la température était inférieure de 5° au plus, à la température du palier. De nombreux essais ont montré :

- la nécessité absolue d'une agitation régulière et importante. Un agitateur magnétique a donné de très bons résultats.
- la nécessité d'un matelas d'air régularisant le refroidissement. Le Bécher contenant la solution saline était donc placé dans un Bécher vide, plus grand et lesté de plomb : une couche de laine de verre isolait le fond du petit Bécher. L'eau du B.M. était agitée, de temps en temps à la main.
- enfin il était possible d'étalonner trois thermistances simultanément.

Nous donnons, par ailleurs, un exemple de courbe : on remarquera en particulier, la longueur du palier qui s'étend sur plus d'une heure et l'existence d'un état métastable du cryohydrate au-delà de son point de transition.

La résistance était mesurée au pont de Wheatstone avec des boîtes de résistance A.O.I.P. et un galvanomètre servant à la fois à la potentiométrie et à la mesure des résistances. Un interrupteur à doubles connexions permettait de passer d'un circuit de mesure à l'autre. La branche du pont constituée par la thermistance comportait une prise de courant femelle C au moyen de laquelle on remplaçait facilement l'une par l'autre les thermistances étudiées montées sur fil électrique ordinaire avec prise de courant mâle (fig. 5).

La connaissance de R_1 et R_2, correspondant aux températures des points de transition T_1 et T_2 donne immédiatement la valeur de B. En effet, d'après (16), on peut écrire :

$$\ln R_2 - \ln R_1 = B \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

d'où :

$$\boxed{B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2}} \qquad (17)$$

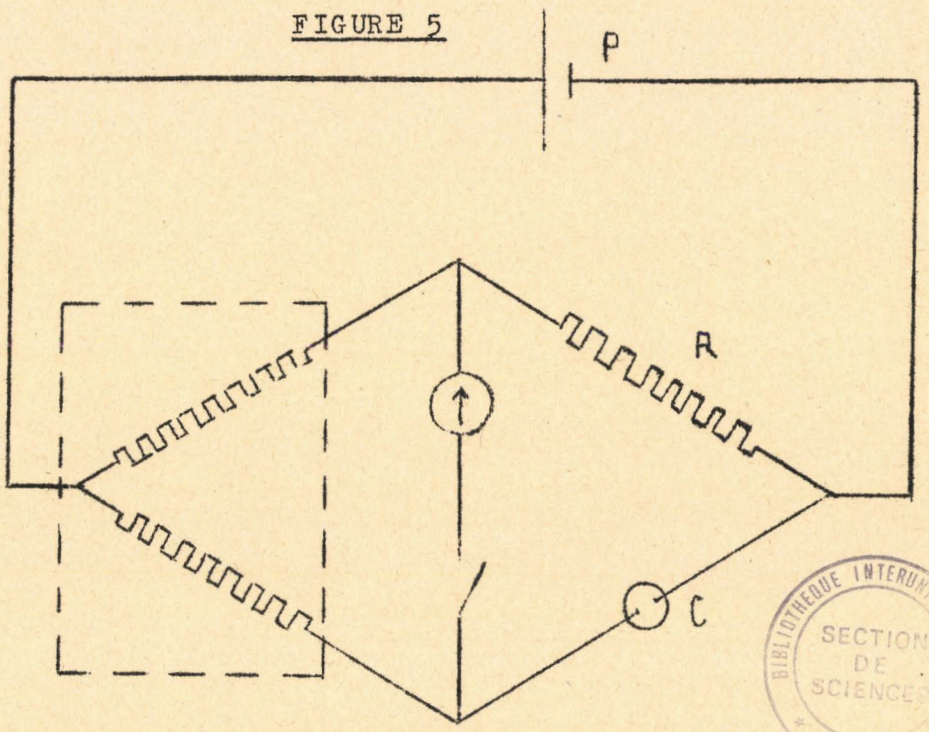
Une température quelconque est alors donnée en fonction de R, par la relation

$$B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln \frac{R}{R_1}$$

soit

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{B} \ln \frac{R}{R_1}} \qquad (18)$$

FIGURE 5



BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

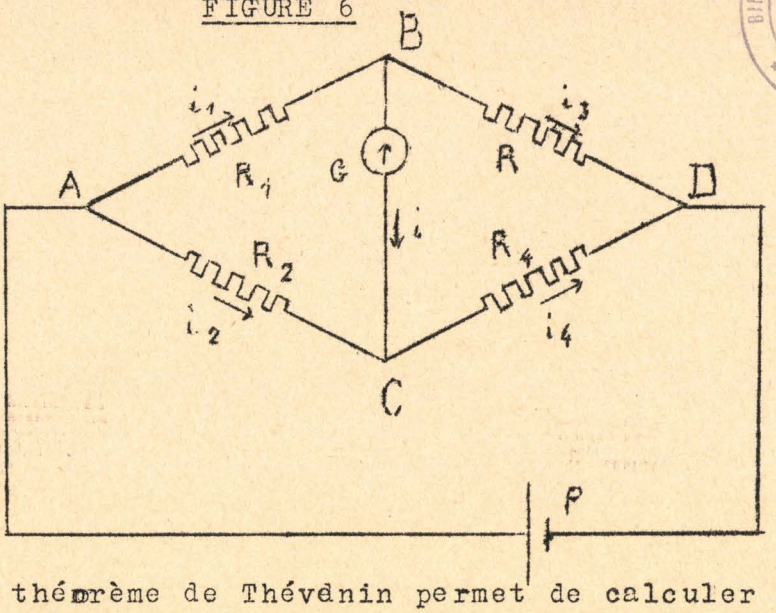
II) Choix de la résistance idéale

Comment choisir maintenant la résistance permettant d'obtenir la meilleure précision. Etant donné la sensibilité de 10^{-9} A/mm du galvanomètre dont nous disposons, le problème révient à trouver une relation entre la résistance R de la thermistance et l'incertitude absolue maximum $\Delta\theta°$ dans la mesure des températures. Nous choisirons alors R de façon que $\Delta\theta°$ soit le plus petit possible.

1) Calcul de i - Calculons d'abord le courant i qui passe dans le galvanomètre, le pont étant déséquilibré. Nous appellerons R_1, R_2, R_3 et R_4 les résistances des 4 branches, r celle du galvanomètre, V la différence de potentiel aux bornes du pont (fig. 6)

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

FIGURE 6



Le théorème de Thévenin permet de calculer i dont la valeur est finalement :

$$i = \frac{R_2 R_3 - R_1 R_4}{R_1 R_3 (R_2 + R_4) + R_2 R_4 (R_1 + R_3) + r(R_1 + R_3)(R_2 + R_4)} \qquad (19)$$

Pour simplifier les calculs, imposons-nous comme conditions que R_1, R_2, R_3 seront très peu différents de R et posons en outre :

$R_4 = R(1 + \varepsilon)$ où ε sera nécessairement petit quand nous sommes proches de l'équilibre.

Dans ce cas, i devient :

$$|i| = V \frac{\varepsilon}{4R + 3R\varepsilon + 4r + 2r\varepsilon}$$

Si nous imposons encore que R soit beaucoup plus grand que r(6 3Ω), la valeur de i est donnée plus simplement par :

$$|i| = \frac{V\varepsilon}{4R} \qquad (20)$$

2) Relation entre R et $\Delta\theta°$

Appelons $\Delta\theta'$ l'écart de température entre la thermistance et le milieu extérieur dû à la dissipation thermique, $\Delta\theta°$ étant la fraction de degré que nous pourrons apprécier avec le galvanomètre employé. En imposant que $\Delta\theta°$ reste supérieur à 10 fois $\Delta\theta'$, quelle est sa valeur en fonction de R, de i, de s (sensibilité de la thermistance) et de α (son coefficient thermique) ?

On a vu que (20) $V = \frac{4Ri}{\varepsilon}$

Or $\alpha = \frac{1}{R}\frac{dR}{dT}$, soit avec notre écriture $\alpha = \frac{\varepsilon}{\Delta\theta}$

d'où $\Delta\theta^\circ = \frac{4\,Ri}{\alpha\,V}$ (I)

Par ailleurs, le rapport $\Delta\theta'/s$ représente la puissance thermique dissipée dans la thermistance; or la différence de potentiel aux bornes de celle-ci est :

$V/2$ d'où $\Delta\theta' = \frac{V^2}{4R}\,s$ (II)

Eliminons V entre (I) et (II) en nous rappelant que $\Delta\theta'$ a été choisi au plus égal à $\Delta\theta^\circ/10$. L'ordre de grandeur de $\Delta\theta$ sera donné alors par l'expression :

$$\boxed{\Delta\theta^\circ = \sqrt[3]{\frac{40\,R\,s\,i^2}{\alpha^2}}} \qquad (21)$$

3) Discussion -

Etudions l'influence des divers facteurs, Pour diminuer $\Delta\theta^\circ$, il faudrait :

- diminuer i — Avec le galvanomètre dont nous disposons, $i = 10^{-9}$ A
- augmenter α — là encore, nous avons peu de choix, pour le semi-conducteur choisi $\alpha = -5\%$
- diminuer s. — Comme nous l'avions remarqué précédemment, la "sensibilité" doit être minimum. Dans l'air calme, pour le matériel CS R, elle est 0,5 °C/mW, mais les thermistances que nous employons sont placées dans l'eau agitée; nous admettrons que la "sensibilité" est alors divisée par 10, soit 0,05 °C/mW

Avec ces données, on peut alors écrire l'ordre de grandeur de $\Delta\theta^\circ$ en unités pratiques :

$$\Delta\theta^\circ = \sqrt[3]{\frac{40 \times 50 \times 10^{-18}}{25 \times 10^{-4}}}\,R$$

soit $\Delta\theta^\circ = 10^{-4}\,R^{1/3}$

$\Delta\theta^\circ$ est proportionnel à la racine cubique de R

avec R = 1 MΩ $\Delta\theta^\circ = 0°,01$

avec R = 1 KΩ $\Delta\theta^\circ = 0°,001$

N' oublions pas que R doit être assez grand par rapport à r, il n'est donc pas indiqué de descendre plus bas. D'ailleurs, la précision de 0°,001 ne peut même pas être atteinte dans l'étalonnage.

Nous avons finalement adopté des thermistances de résistance 20.000 Ω , environ (à 25°).

Compte-tenu de cette valeur de R, quelle est alors la tension V , aux bornes du pont, qui donnerait la meilleur précision tout en maintenant le rapport $\frac{\Delta\theta°}{\Delta\theta'}$ égal à 10 ?

(I) $V = \frac{4\,Ri}{\alpha\,\Delta\theta}$ soit avec les données déjà indiquées et en remplaçant $\Delta\theta$ par sa valeur.

$$V = \left(\frac{8}{5}\,\frac{R^2 i}{s\alpha}\right)^{1/3}$$

$$V = 0{,}63 \text{ volt}$$

Cette valeur n'est qu'un ordre de grandeur, qu'il faut concilier avec les possibilités matérielles.

Il nous a semblé pratique d'utiliser comme source de courant continu, un petit accumulateur à l'Argent, dont la f.e.m. est de 1,2 volt. Par ailleurs, nous nous sommes servis d'une boîte de rapport pour constituer les branches 1 et 2 du pont, si bien que dans l'expression de i (équation (7) R_1 et R_2 sont égaux à 500 Ω , R_3 et R_4 étant de l'ordre de 20.000 Ω ? Le calcul numérique montre alors que $\Delta\theta°$ reste toujours de l'ordre de 0°,001 et a même plutôt diminué mais aux dépens du rapport $\frac{\Delta\theta°}{\Delta\theta'}$, qui est alors de l'ordre de l'unité.

De toute façon, $\Delta\theta'$ restera largement inférieur à la précision de mesure des températures qui sera surtout limitée par la stabilité des thermostats, (0°,01) et par l'incertitude sur la température des paliers d'étalonnage.

III) Précision d'emploi d'une ou de deux thermistances

Le but des mesures que nous effectuons étant d'étudier les variations de $\Delta\varphi$ μvolts en fonction du $\Delta T°$ entre les deux contacts électrode-solution, c'est donc une différence de température qu'il nous faut connaître avec le maximum de précision. Nous avons déjà fait remarquer l'impossibilité de traduire directement en degrés une différence de résistance entre 2 thermistances plongeant simultanément dans les 2 parties de la cellule, ceci parce que les caractéristiques de deux thermistances sont toujours légèrement différentes. Nous nous trouvions donc devant l'alternative suivante :

- ou bien une thermistance plongée successivement dans chaque partie de la cellule (ΔT est alors donnée directement par calcul) ;
- ou bien deux thermistances employées simultanément (ΔT est alors obtenu par différence).

Nous allons étudier la précision dans ces deux cas après avoir déterminé, au préalable, l'incertitude sur la constante B. On a vu précédemment que (17)

$$B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2}$$

où T_1 et T_2 sont les températures des points de comparaison et R_1, R_2, les résistances correspondantes de la thermistance étudiée.

Cherchons l'erreur sur B :

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{\Delta T_1}{T_1} + \frac{\Delta T_2}{T_2} + \frac{\Delta(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} + \frac{\frac{\Delta R_1}{R_1} + \frac{\Delta R_2}{R_2}}{\ln \frac{R_1}{R_2}}$$

Or, quelles sont les données ?

1) Puisque $\alpha = -5\% = \frac{-B}{T^2}$ à 300° K, B est de l'ordre de 4500°K.

2) Les valeurs de T_1 et T_2 sont 292 ,685 °K et 305 ,543°K, supposées connues à 0°,002 près. D'une part, $\frac{\Delta T_1}{T_1}$ et $\frac{\Delta T_2}{T_2}$ seront donc négligeables, puisque de l'ordre de : $2/3 \cdot 10^{-5}$
D'autre part, la différence $T_2 - T_1$, égale à 13° sera affectée d'une incertitude absolue maximum $\Delta(T_2 - T_1) < 0°,004$ et d'une incertitude relative maximum $\frac{\Delta(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} < 0,32\ ‰$

3) Enfin des essais préliminaires ont montré que compte-tenu de la stabilité des thermostats, les résistances de l'ordre de 20.000 Ω pouvaient être mesurées à 5 Ω près.
On aura donc :

$$\frac{\Delta R_1}{R_1} = \frac{\Delta R_2}{R_2} = \frac{5}{20.000}$$

Si d'autre part, on remplace B, T_1, T_2 par leurs valeurs dans l'expression (16), on constate que $\ln R_1/R_2$ est de l'ordre de 0,65. Ceci correspond à un intervalle de température de 13°. Notons tout de suite que pour un intervalle de 1° dans ce domaine de températures, on aura $\ln \frac{R}{R'} = \frac{0,65}{13}$ soit 0,05. Pour un intervalle de 2°, on aurait : $\ln \frac{R}{R''} = 2 \times 0,05$ etc ..

Nous pouvons maintenant écrire numériquement l'expression (17)

$$\frac{\Delta B}{B} < 0,32‰ + \frac{10}{20.000 \times 0,65}$$

soit $$\boxed{\frac{\Delta B}{B} < 1,1\ ‰} \qquad (22)$$

Cas d'une thermistance

La thermistance est plongée successivement dans chaque électrode. Soit T et T' les températures des deux contacts électrode-solution, R et R' les résistances correspondantes de la thermistance. Il s'agit de chercher $\Delta(T' - T)$

Or, $R = R_1 e^{B(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}$

et $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} = \frac{1}{B} \ln \frac{R}{R_1}$

avec $\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_1} = \frac{1}{B} \ln \frac{R'}{R_1}$

donc $\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} = \frac{1}{B} \ln \frac{R}{R'}$

soit : $$\boxed{T' - T = \frac{TT'}{B} \ln \frac{R}{R'}}$$

Cherchons l'incertitude relative :

$$\frac{\Delta(T' - T)}{T' - T} = \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta T'}{T'} + \frac{\Delta B}{B} + \frac{\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta R'}{R'}}{\ln \frac{R}{R'}}$$

Or : $\Delta T/T$ et $\Delta T'/T'$ sont toujours inférieurs à 10^{-4}, donc négligeables, $\Delta B/B$ est connu (22) ainsi que $\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta R'}{R'} (\frac{2 \times 5}{20.000})$

Enfin, on a vu précédemment que pour $T' - T = n°c$, on aura : $\ln \frac{R}{R'} = n \times 0,05$, si bien que :

$$\frac{\Delta(T' - T)}{n} < \frac{1,1}{1.000} + \frac{1}{2.000 \times n \times 0,05}$$

soit :

$$\Delta(T' - T) < \frac{10 + 1,1n}{1.000}$$

Pour un intervalle de température de 1°, l'incertitude absolue serait donc 0°,011 environ; pour 7°, elle serait de 0°,018.

C'est incontestablement la meilleure précision que l'on puisse obtenir, dans nos expériences. Mais l'emploi d'une seule thermistance est délicat : il faut, pour chaque mesure, enlever la thermistance d'une des électrodes pour la placer dans l'autre, attendre que l'équilibre thermique soit réalisé et vérifier que les contacts des électrodes avec les fils du potentiomètre n'ont pas été détruits dans l'opération. La manipulation devient beaucoup plus difficile et les risques de casser les thermistances, beaucoup plus grands. L'emploi de 2 thermistances permet d'éviter ces inconvénients de manipulation, mais la précision est-elle suffisante ?

Cas de deux thermistances

Soit encore T la température mesurée par la lère thermistance (résistance R), T' celle que donne la seconde thermistance (résistance R'). Nous devons évaluer :

$$\Delta(T' - T) = \Delta T' + \Delta T$$

Or, nous avions écrit ainsi l'expression de T en fonction de R :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{B} \ln \frac{R}{R_1} \qquad (18)$$

Mais cette relation où B, R_1 et T_1 sont dépendants ne se prête pas facilement au calcul d'erreurs : il faut exprimer T en fonction de R_1, R, R_2, T_1, T_2

Or :

$$B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln R_1/R_2 \qquad (17)$$

ce qui donne :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} + \frac{(T_2 - T_1) \ln R/R_1}{T_1 T_2 \ln R_1/R_2}$$

ou :

$$\frac{1}{T} = \frac{T_2 \ln R_1/R_2 + (T_2 - T_1) \ln R/R_1}{T_1 T_2 \ln R_1/R_2}$$

enfin :

$$\frac{1}{T} = \frac{\ln R/R_2}{T_1 \ln R_1/R_2} + \frac{\ln R_1/R}{T_2 \ln R_1/R_2}$$

Différentions cette expression en groupant convenablement les termes. On arrive à :

$$\frac{-dT}{T^2} = \frac{-dT_1 \ln R/R_2}{T_1^2 \ln R_1/R_2} + \frac{\frac{dR}{R} \ln R_1/R_2 \cdot \frac{dR_1}{R_1} \ln R/R_2 - \frac{dR_2}{R_2} \ln R_1/R}{T_1 (\ln R_1/R_2)^2}$$

$$- \frac{dT_2 \ln R_1/R}{T_2^2 \ln R_1/R_2} - \frac{\frac{dR}{R} \ln R_1/R_2 - \frac{dR_1}{R_1} \ln R/R_2 + \frac{dR_2}{R_2} \ln R_1/R}{T_2 (\ln R_1/R_2)^2}$$

ou encore :

$$\frac{-dT}{T^2} = -\frac{T_2^2 \ln R/R_2 \, dT_1 + T_1^2 \ln R_1/R \, dT_2}{T_1^2 T_2^2 \ln R_1/R_2} + \frac{\frac{dR}{R} \ln R_1/R_2 - \frac{dR_1}{R_1} \ln R/R_2 + \frac{dR_2}{R_2} \ln R_1/R \, (T_2 - T_1)}{T_1 T_2 (\ln R_1/R_2)^2}$$

Si on passe maintenant aux incertitudes en tenant compte de ce que $\Delta T_1 = \Delta T_2$, $\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta R_1}{R_1} = \frac{\Delta R_2}{R_2}$, que les températures T, T_1, T_2 figurant dans des produits ou des quotients peuvent être remplacés par une valeur moyenne T, nous pouvons écrire :

$$\frac{\Delta T}{T^2} \approx \frac{\Delta T_1}{T^2} + \frac{\frac{\Delta R}{R} \times 2 \ln \frac{R_1}{R_2} \times (T_2 - T_1)}{T^2 \left(\ln {}^{R_1}/_{R_2}\right)^2}$$

soit : $$\Delta T \approx \Delta T_1 + \frac{2(T_2 - T_1)}{\ln {}^{R_1}/_{R_2}} \cdot \frac{\Delta R}{R}$$

L'application numérique se fera de la façon suivante :

$\Delta T_1 = 0°,002$

$T_2 - T_1 = 13°$ $\qquad \frac{\Delta R}{R} = \frac{5}{20.000}$ $\qquad \ln {}^{R_1}/_{R_2} = 0,65$

d'où : $$\Delta T < 0°,012$$

Cette incertitude absolue sur T est la même pour toutes les températures mesurées pendant l'expérience.

Donc :

$$\Delta T' = \Delta T$$

et $$\boxed{\Delta (T' - T) < 0°,024}$$

Cette précision est très acceptable et à peine inférieure à celle que nous avons obtenue pour le cas d'une thermistance, quand l'écart de température dépasse 4 ou 5°.

IV - Etude critique du comportement des thermistances.

Les thermistances demeurant fragiles et exigent des précautions de manipulation assez grandes : nous avons du nous servir de la troisième thermistance supplémentaire que nous avions heureusement prévu. Par contre, les mesures de résistance au pont de Wheat stone se sont révélées, en général, beaucoup plus faciles et rapides que les mesures potentiométriques. Ce n'est évidemment qu'un avantage secondaire, les questions essentielles étant la sensibilité et la fidélité.

1) Sensibilité

Dans les conditions de nos expériences, les thermistances l'emportent sur les thermocouples, du point de vue de la sensibilité.

Théoriquement, c'était prévisible. En effet, notre potentiomètre de précision n'est guère sensible à des variations de force électromotrice inférieures à 0,5 μ-V. Or, dans la zone de température où nous avons travaillé, la f.e.m. du thermocouple Ch-Constantan variait de 40 μ-V par degré. La fraction de degré, mesurable au thermocouple, était donc de l'ordre de 0°,01. Au contraire, d'après les calculs faits précédemment, le galvanomètre que nous avons employé permettait d'enregistrer une variation de résistance correspondant à un $\Delta\theta$° de 0°,001.

Pratiquement, au cours d'essais systématiques faits au thermocouple, nous avons obtenu effectivement la précision de 0,5 μ-V soit 0°,01. Par ailleurs, certains paliers d'étalonnage des thermistances, particulièrement stables ont bien été mesurés en ohms, avec une sensibilité de 1 ohm, ce qui correspond à quelques millièmes de degré.

Ces considérations, et l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dansla mesure des températures nous permettent, semble-t-il, d'affirmer :

a) avec nos appareils de mesure, les thermistances se sont révélées plus sensibles que les thermocouples.

b) la précision des mesures de température a été limitée, non pas par la sensibilité des thermistances (0°,001) mais par l'instabilité des thermostats ou des paliers d'étalonnages (de 0°,005 à 0°,01).

2) Fidélité

Par contre, les thermistances ne sont pas fidèles. On s'en rendra compte en lisant le tableau VI qui rassemble les résultats des étalonnages effectués à des dates différentes.

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

TABLEAU VI

THERMISTANCE I

	29 Mars	16 Avril	17 Mai	11 Octobre	2 Novembre	8 Novembre
R_1	27.893	27.869	27.859	27.791		
R_2	16.130	16.109	16.109	16.039		
B	3.809	3.812	3.810	3.848		

THERMISTANCE II

	29 Mars	16 Avril	17 Mai	11 Octobre	2 Novembre	8 Novembre	24 Novembre
R_1	43.454	43.452	43.339	43.569	43.441	43.459	43.453
R_2	24.700	24.685	24.660	24.747	24.598	24.615	24.632
B	3.929	3.933	3.922	3.932	3.956	3.954	3.954

THERMISTANCE III

	29 Mars	16 Avril	17 Mai	11 Octobre	2 Novembre	8 Novembre	24 Novembre
R_1		36.866	36.816	36.908	36.863	36.867	36.845
R_2		21.128	21.128	21.150	21.072	21.087	21.084
B		3.872	3.862	3.872	3.890	3.885	3.882

Si nous considérons que les incertitudes relatives sur R_1 et R_2 sont de $\frac{5}{20.000}$, celle de B (22) étant alors environ $\frac{1,1 \times 3900}{1.000}$ soit de ..... 4°K, les résultats obtenus présentent des divergences incompatibles avec les erreurs expérimentales. Essayons de les interpréter. Ces divergences peuvent en effet provenir

soit des variations de dimensions géométriques de l'élément thermosensible, soit des variations du coefficient thermique du semi-conducteur.

a) Variations des dimensions géométriques

D'après la relation $R = R_o e^{B(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})}$, supposée vérifiée dans le domaine des températures étudiées, on peut écrire, en prenant T_1 comme température de référence :

$$R_2 = R_1 e^{B(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})} \qquad (16)$$

soit :

$$B\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln R_2 - \ln R_1$$

Des variations ΔR_1 et ΔR_2 de R_1 et R_2 entraînent pour B une variation ΔB telle que :

$$\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Delta B = \frac{\Delta R_2}{R_2} - \frac{\Delta R_1}{R_1}$$

Par conséquent, si R_1 et R_2 subissent des variations relatives égales et de même sens, B ne change pas et seules les dimensions géométriques de l'élément thermosensible ont varié.

C'est bien ce qui ressort de certaines mesures. Considérons en particulier les résultats relatifs à la thermistance II. Le 11 Octobre et le 16 Avril, les valeurs de R_1 et R_2 accusent un écart relatif de 3 °/₀₀ alors que B n'a pas changé. Même remarque en ce qui concerne les groupes de mesure 29 Mars - 17 Mai pour la thermistance I, toujours en tenant compte évidemment des incertitudes sur les résultats.

Nous pouvons donc conclure qu'une première cause de l'infidélité des thermistances est la variation des dimensions géométriques de l'élément thermosensible, cette conclusion n'ayant évidemment de sens que si l'on admet la validité de la relation (16)

b) Variations du coefficient thermique

On se souvient que ce coefficient $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ est lié à B par la relation : $\alpha = \frac{-B}{T^2}$ où B est une constante caractéristique du semi-conducteur. Le tableau VI montre que cette grandeur B n'est pas constante, en réalité.

Si l'on considère la période avril-mai, surtout pour la thermistance I, les valeurs de B sont à peu près égales entre elles, aux erreurs d'expériences près.

Mais à quelques mois d'intervalle, la thermistance I accuse un écart de près de 40°K pour B. Quant aux deux autres

thermistances, du 11 Octobre au 2 Novembre, c'est-à-dire en 3 semaines, leur coefficient B a varié d'une vingtaine de degrés.

Il y a donc certainement des variations. Celles-ci restent relativement faibles (de 0,5 à 1%), surtout si l'on considère que la précision de mesure des résistances, aux paliers d'étalonnage, n'a pas été atteinte dans certains cas ($\frac{\Delta R}{R} > \frac{5}{20000}$. Il est vrai qu'elle a été dépassée dans beaucoup d'autres.

D'autre part, ces variations sont absolument imprévisibles puisque les 3 thermistances, constituées pourtant du même semi-conducteur et placées dans les mêmes conditions d'utilisation peuvent se comporter différemment.

Les thermistances ne sont donc pas fidèles et si on veut les employer, comme nous l'avons fait, à cause de leur bonne sensibilité, il faut les étalonner soigneusement, immédiatement avant ou après la série d'expériences où ellesont été utilisées.

CHAPITRE III - RESULTATS - INTERPRETATION

Nos expériences ont porté sur plusieurs solutions d'acide chlorhydrique de concentrations différentes. La connaissance du pouvoir thermoélectrique, de l'activité de la solution, et des nombres de transport t_{H^+} et t_{Cl^-} des ions en solution est nécessaire pour interpréter l'équation fondamentale (1) appliquée à notre cas particulier, soit :

$$(1)\rightarrow(23)\quad \mathcal{F}\frac{d\varphi}{dT} = -S^*_{e^-} - t_{H^+}S^*_{H^+} + t_{Cl^-}S^*_{Cl^-} - t_{Cl^-}\overline{S_{HCl}} + \frac{\overline{S_{H_2}}}{2}$$

Le 1er paragraphe donnera les résultats obtenus pour ces grandeurs, le second les appliquera au calcul des entropies de transport.

I - Valeurs des activités et du pouvoir thermoélectrique

1) Rappelons d'abord brièvement le principe des calculs effectués.

En ce qui concerne la concentration de la solution : elle a été déterminée par des méthodes de conductibilité électrique, à l'aide d'une microcellule de type industriel. Pour calculer la constante de cellule, on s'est servi d'une solution de KCl, de concentration aussi bien connue que possible (solution faite par méthode gravimétrique). Les valeurs des conductivités de KCl et HCl, données par les tables de Harned et Owen[9] permettent de déterminer la concentration molaire c (en moles/litre) de la solution et son titre molaire m (en moles/Kg de solvant). On passe des concentrations aux activités à l'aide de l'équation (24) déduite de la théorie de DEBYE et HUCKEL, étendue[9]

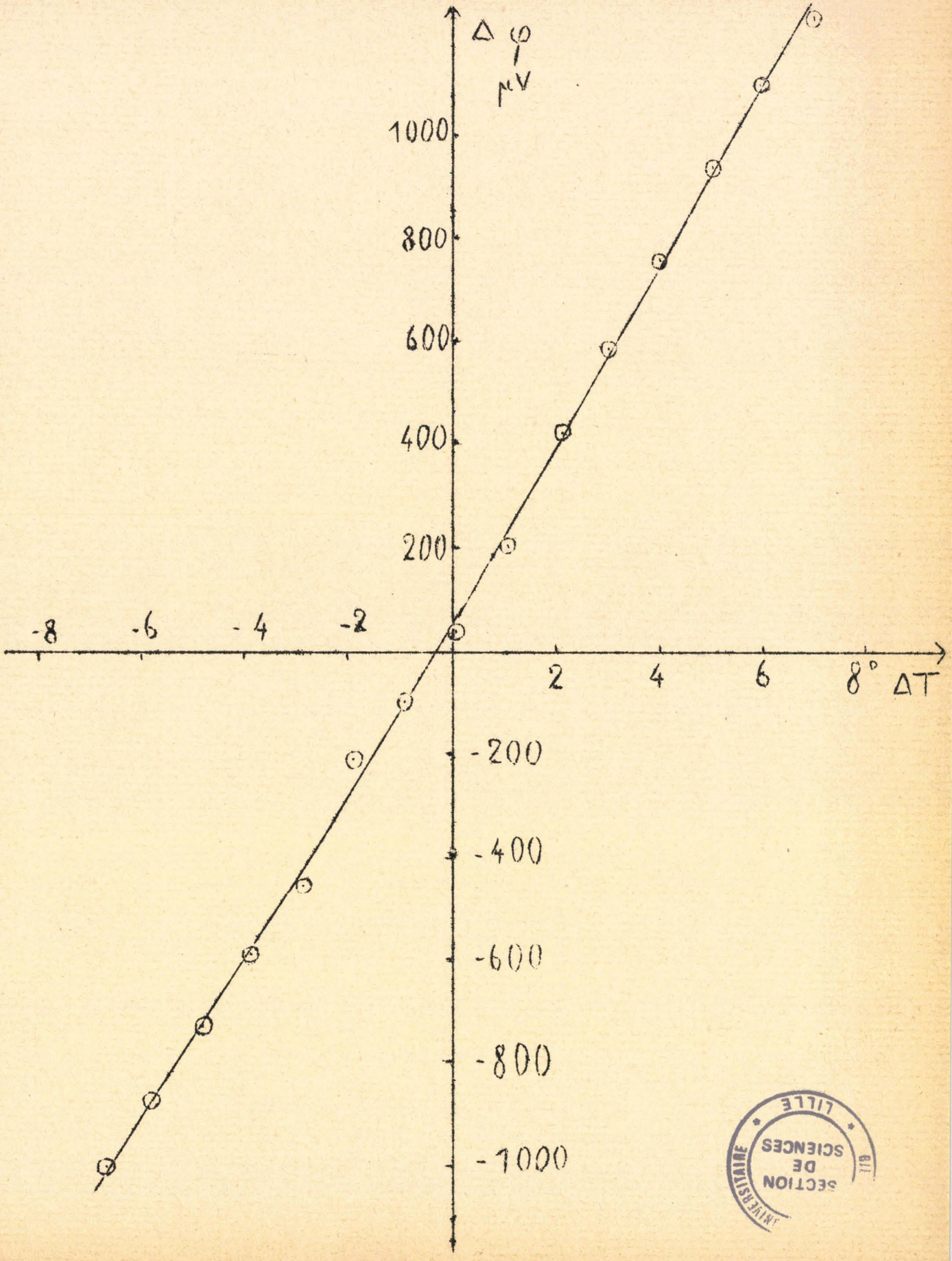
$$\log. \gamma_{HCl} = -\frac{S\sqrt{c}}{1+A'\sqrt{c}} + Ext. + Bc + D'c^2 - \log.(1 + 0{,}03604\ m) \qquad (24)$$

Les divers coefficients donnés par les tables permettent de connaître le coefficient d'activité $\gamma_{HCl} = \frac{a_{HCl}}{c_{HCl}}$

La connaissance de la concentration permet encore de déterminer les nombres de transport des ions H^+ et Cl^- dans une solution d'HCl à 25° : ils sont donnés par les tables d'HARNED et OWEN.[9]

Pouvoir thermoélectrique - Les deux électrodes de la cellule, en platine platiné saturé d'hydrogène sont maintenues à des températures constantes, différentes de $\Delta T°$: nous avons mesuré, par méthode potentiométrique, la f.e.m. $\Delta\varphi$ entre les deux électrodes,

on



UNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

en faisant varier ΔT de -7° à +7°, degré par degré. Si l'on construit la courbe représentative de $\Delta\varphi$ en fonction de ΔT, la pente à l'origine de cette courbe, soit $\left(\frac{d(\Delta\varphi)}{d(\Delta T)}\right)_{\Delta T=0}$ que nous écrivons plus simplement $\frac{d\varphi}{dT}$ est le pouvoir thermoélectrique de la cellule dans l'état pseudostationnaire. Nous avons donc dressé pour chacune des 4 solutions, un tableau des valeurs de $\Delta\varphi$ en fonction de ΔT. La convention de signe est la suivante : ΔT et $\Delta\varphi$ sont comptés algébriquement comme excès de T° et de φ de l'électrode à température variable sur l'électrode fixée à 25°. La représentation graphique de $\Delta\varphi$ en $f(\Delta T)$ montre que les points sont à peu près en ligne droite. Pour obtenir une meilleure approximation, on a supposé que $\Delta\varphi$ et ΔT étaient liés par une équation de la forme :

$$\Delta\varphi = a + b\,\Delta T + c\,(\Delta T)^2$$

en calculant les coefficients a, b, e par la méthode des moindres carrés. Le pouvoir thermo-électrique cherché n'est autre que le coefficient b, et la méthode employée nous permet de connaître l'erreur commise sur cette grandeur.

2) <u>Solution HCl 0,01 N</u>

Concentration molaire c = 0,08900 mole/litre.
Titre molaire m = 0,08941 mole/Kg de solvant.
Activité ..... a = 0,7127 mole/Kg de solvant.

Les nombres de transport sont : $t_{H^+} = 0,831$; $t_{Cl^-} = 0,169$

Pouvoir thermoélectrique : Le tableau VII donne toutes les valeurs de $\Delta\varphi$ mesurées, avec les ΔT correspondants. Chaque mesure est faite suivant le schéma ci-après : on mesure d'abord les températures des deux électrodes, puis on étalonne le potentiomètre, on met les solutions des deux demi-cellules en contact et on mesure la force électromotrice. Ensuite, on sépare immédiatement les solutions. Ces opérations sont recommencées généralement trois fois pour chaque ΔT. Trois séries de mesure sont rassemblées dans le tableau VII où ΔT varie successivement de 0 à +7°, puis de + 7° à + 4°, enfin de - 7° à 0°

BU LILLE

TABLEAU VII

$\Delta T°$	$\Delta\varphi$ μV	$\Delta T°$	$\Delta\varphi$ μV	$\Delta T°$	$\Delta\varphi$
- 6,63	- 2230	- 4,70	- 1631	-2,83	- 1021
- 6,63	- 2235	- 4,69	- 1631	- 2,83	- 1025
- 6,63	- 2255	- 4,68	- 1635	- 2,83	- 1041
- 5,65	- 1939	- 3,80	- 1338	- 1,86	- 698
- 5,65	- 1961	- 3,80	- 1342	- 1,86	- 704
- 5,65	- 1979	- 3,80	- 1352	- 1,86	- 709

TABLEAU VII (Suite)

$\Delta T°$	$\Delta \varphi_{\mu V}$	ΔT	$\Delta \varphi$	ΔT	$\Delta \varphi$
- 0,82	- 325	3,06	987	5,94	2012
- 0,82	- 353	3,06	989	5,94	2017
- 0;81	- 358	3,07	1005	5,94	2014
				5,98	2068
+ 0,11	15	4,04	1369	5,98	2081
0,11	- 9	4,04	1355	5,98	2069
0,12	41	4,04	1359		
0,17	- 20	4,04	1295	6,91	2356
0,17	- 31	4,05	1280	6,89	2350
0,17	- 21	4,04	1315	6,88	2349
				6,92	2402
1,09	313	4,99	1698	6,92	2416
1,09	312	4,99	1694	6,92	2419
1,09	312	4,99	1708		
		5,04	1695		
2,05	644	5,03	1680		
2,05	646	5,03	1687		
2,06	642				

Le Tableau VIII donne les valeurs moyennes de $\Delta \varphi$ et ΔT pour une même série de mesure.

TABLEAU VIII

$\Delta T°$	$\Delta \varphi$	ΔT	$\Delta \varphi$
- 6,63	- 2240	1,09	312
- 5,65	- 1960	2,06	644
- 4,69	- 1632	3,06	994
- 3,80	- 1344	4,04	1329
- 2,83	- 1029	5,01	1694
- 1,86	- 704	5,96	2043
- 0,815	- 345	6,91	2382
+ 0,14	- 4		

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE LILLE SECTION DE SCIENCES

La méthode des moindres carrés permet alors d'écrire :

$$\Delta \varphi = - 70,9 + 341,9 \ \Delta T + 2 (\Delta T)^2$$

dans laquelle le coefficient b qui n'est autre que le pouvoir thermoélectrique $d\varphi / dT$ est connu à 2,3 μV/degré près.

REMARQUES - 1) La valeur de $\Delta\varphi$ pour $\Delta T = 0$ (coefficient a) n'est pas nulle. La raison principale semble être la dissymétrie des 2 électrodes, mais il faut tenir c ompte d'une erreur possible sur le raccordement des deux thermistances.

2) L'effet Soret exerce-t-il une influence notable dans notre expérience ?

On peut le penser puisque les solutions doivent nécessairement être en contact, un certain temps, pour permettre les mesures, ce qui entraînerait un changement de concentration dans chaque partie de la cellule.

Nous pouvons apporter deux faits expérimentaux pour répondre à la question posée.

a) la mesure des concentrations dans qhaque partie de la cellule a été faite une fois en fin d'expérience, par la méthode électrique. Nous avons trouvé la même concentration aux erreurs d'expériences près.

b) les mesures de forces électromotrices obtenues en faisant croître ΔT de 1° à 7° étaient légèrement supérieures aux mesures obtenues en faisant décroître ensuite ΔT de + 7° à 1°. Ceci tendrait à montrer que l'effet Soret a une influence dans le cas présent, puisque dans la théorie de l'effet SORET, le pouvoir thermoélectrique de la cellule (avec contact permanent) diminue effectivement en fonction du temps. Notons cependant que les écarts observés pourraient aussi s'interpréter par un phénomène d'hystérésis pour la résistivité de nos thermistances.

On a inclus la possibilité de l'un ou l'autre de ces deux effets dans l'évaluation de l'erreur sur nos résultats.

3) Solution HCl 0,02 N

Concentration molaire c = 0,02256 mole/litre
Titre molaire m = 0,02264 mole/Kg de solvant
Activité a = 0,01962 mole/Kg de solvant

Nombres de transport : $t_{H^+} = 0,827$; $t_{Cl^-} = 0,173$

Pouvoir thermoélectrique.-

Avec la solution 0,02 N, nous avons fait deux séries de mesure à des époques différentes, c'est-à-dire que les électrodes ont été replatinées entre les deux séries, ce qui a changé le potentiel des électrodes et nous oblige d'écrire deux équations de $\Delta\varphi$.

TABLEAUX IX et IX bis

1ère série

$\Delta T°$	$\Delta \varphi$ µV
0,98	153
1,93	375
2,98	592
3,91	849
4,83	1086
5,82	1292

2ème série

$\Delta T°$	$\Delta \varphi$ µV
- 0,01	- 39
- 0,96	- 237
- 1,93	- 444
- 2,86	- 653
- 3,81	- 842
- 4,78	- 1032
- 5,69	- 1209
- 6,68	- 1353

BIBLIOTHÈQUE INTERUNIVERSITAIRE LILLE SECTION DE SCIENCES

Les deux équations quadratiques, déterminées par la méthode des moindres carrés, sont :

(1) $\Delta\varphi = - 85,3 + 234,4\ \Delta T + 0,73\ (\Delta T)^2$

(2) $\Delta\varphi = - 25,7 + 232,5\ \Delta T + 4,79\ (\Delta T)^2$

La comparaison de ces 2 valeurs de $\Delta\varphi$ suggère quelques remarques.

- les valeurs de a sont différentes : nous avons déjà souligné qu'elles dépendent de la forme et de la platinisation des électrodes.
- les valeurs de b sont égales aux erreurs d'éxpérience près (3 µV/deg.). Le pouvoir thermoélectrique $d\varphi/dT$ ne dépend pas en effet des électrodes . Ce résultat extrêmement important montre que mos expériences sont r eproductibles. On retiendra finalement

$$d\varphi/dT = 233,5\ \mu V/deg.\ à 3\mu V/deg.\ près.$$

- les valeurs de c diffèrent également; comme elles dépendent beaucoup de la précision avec laquelle les mesures de $\Delta\varphi$ ont été effectuées, il est difficile d'en tirer quelque conclusion.

4) Solution HCl 0,005 N

Concentration molaire c = 0,005632 mole/litre

Titre molaire m = 0,005650 mole/Kg de solvant

Activité a = 0,005208 mole/Kg de solvant

Nombres de transport : $t_{H^+} = 0,824$; $t_{Cl^-} = 0,176$

Pouvoir thermoélectrique -

Les valeurs moyennes de $\Delta\varphi$ en fonction de $\Delta T°$ sont rassemblées dans le tableau X.

TABLEAU X

$\Delta T°$	$\Delta \varphi$ µV	ΔT	$\Delta \varphi$
- 6,63	- 772	1,10	67
- 5,72	- 670	2,09	87
- 4,71	- 544	3,08	207
- 3,83	- 450	4,06	341
- 2,84	- 375	4,98	484
- 1,83	- 268	5,99	611
- 0,93	- 183	6,99	730
+ 0,13	- 125		

BIBLIOTHÈQUE INTER. UNIVERSITAIRE LILLE SECTION DE SCIENCES

On en tire l'équation supposée quadratique de $\Delta \varphi$:

$$\Delta \varphi = - 96,4 + 106,9 \ \Delta T + 1,2 \ (\Delta T)^2$$

L'incertitude absolue sur le pouvoir thermoélectrique $d\varphi/dT = 106,9$ µV/degré, calculée d'après la méthode des moindres carrés est ici de : 5,8 µV/degré.

5) Solution N/1

Concentration molaire : 0,098 mole/litre
Titre molaire : 1,000 mole/Kg de solvant
Activité : 0,809 mole/Kg de solvant.
Nombres de transport : $t_{H^+} = 0,832$ et $t_{Cl^-} = 0,168$

Pouvoir thermoélectrique

TABLEAU XI

$\Delta T°$	$\Delta \varphi$ µV
0,105	56,5
1,10	590,7
2,05	1088,3
3,05	1648,5
4,01	2164,0
4,92	2712,3
5,97	3243,8
6,94	3784,0

L'équation de $\Delta \varphi$ en f(ΔT), supposée quadratique, rendant le mieux compte de ces v aleurs est :

$$\Delta \varphi = 14 + 523,8 \ \Delta T + 3,1 \ (\Delta T)^2$$

Le pouvoir thermoélectrique de la solution N/1 est donc : 523,8 μV/degré à 2 μ V/degré près.

6) La solution HCl 0,01 N, étudiée dans le travail précédent avait donné les résultats suivants :

Concentration molaire c = 0,01140 mole/litre

Titre molaire m = 0,01144 mole/Kg de solvant

Activité a = 0,01030 mole/Kg de solvant

Nombres de transport : $t_{H^+} = 0,825$; $t_{Cl^-} = 0,175$

Pouvoir thermoélectrique :

$$\Delta\varphi = 52 + 166,1\ \Delta T + 1,12\ (\Delta T)^2$$

où $d\varphi/dT = 166,1\ \mu$V/degré à 4,0 μV/degré près.

Solutions plus diluées.-

Nous avons essayé d'étudier une solution HCl 0,001 N en employant un galvanomètre AOIP, 50 fois plus sensible en ampère que celui qui nous a servi jusqu'ici. L'augmentation de sensibilité rendait les mesures beaucoup plus longues et délicates, et nous n'avons pas réussi à déterminer le pouvoir thermoélectrique avec une précision suffisante.

L'ensemble des valeurs obtenues semble montrer cependant que $d\varphi/dT$ est négatif, pour cette solution, et compris entre 20 et - 80 μV/degré, ce qui n'est pas en désaccord avec la théorie développée, comme nous le verrons ultérieurement.

7) Influence de la pression d'hydrogène.

Nous avons supposé pour la commodité des calculs précédents, que le potentiel d'électrode était de la forme :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+}$$

avec E° constant. En fait, E° n'est pas le potentiel standard, à 25° et à la pression d'hydrogène égale à 1 atmosphère, car il faut tenir compte de la tension de vapeur d'eau.

$$E^\circ = E^\circ_0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln (P - p_{H_2O})$$

en appelant P la pression atmosphérique

p_{H_2O} la tension de vapeur d'eau

et E°_0 le potentiel standard.

Par dérivation, on obtient :

$$\frac{dE^\circ}{dT} = \frac{R}{2\mathcal{F}} \ln (P - p_{H_2O}) - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{dp_{H_2O}}{(P - p_{H_2O})\, dT}$$

L'application numérique, faite à l'aide des tables de OSBORNE et GINNINGS[12] donne :

$$\frac{dE^\circ}{dT} = -25,5\ \mu\text{V/degré.}$$

Autrement dit, en ne tenant compte que de la pression d'hydrogène (c'est-à-dire si l'activité n'intervenait pas) $\Delta\varphi$

serait égal à - 25,5 μV pour une différence de 1°. Il faut donc ajouter à chaque valeur de $d\varphi/dT$, 25,5 μV/degré pour obtenir le pouvoir thermoélectrique de la cellule proprement dite (c'est-à-dire la part de l'activité).

REMARQUES -

a) Influence des variations de pression atmosphérique.

Nous avions trouvé une correction de - 25,5 μV/degré en prenant 760 mm. de mercure pour la pression atmosphérique. Le calcul montre qu'une variation de 1 cm. de mercure de cette pression entraîne une variation du terme correctif de 1 μV/degré, ce qui est négligeable.

b) Forme exacte de $E° = f.(\Delta T)$ entre 15 et 35°.

T étant la différence de température entre l'électrode mobile et 25°, on peut mettre $E° - E°_o$ sous la forme :

$$E° - E°_o = a + b\,\Delta T + c(\Delta T)^2 + d(\Delta T)^3$$

Les coefficients ont été calculés d'après les tables d'OSBORNE et GINNINGS[12] et sont tels que :

$$E° - E°_o = -410 \text{ à } 25,5\ \Delta T - 0,8\ (\Delta T)^2 - 0,013\ (\Delta T)^3$$

Nous retrouvons $\left(\frac{dE°}{dT}\right)_{\Delta T=0} = -25,5\ \mu V/\text{degré}$.

Par ailleurs, le coefficient de $(\Delta T)^2$, soit - 0,8 μV/degré n'est pas très différent en grandeur du coefficient c que nous avons calculé par la méthode des moindres carrés pour les solutions étudiées. Le terme en $(\Delta T)^2$ peut-il être attribué à l'influence de la pression d'hydrogène ?

Quoiqu'il en soit, en tenant compte de la correction que nous venons de signaler, les résultats sur $d\varphi/dT$ ont tous été augmentés de 25,5 μV/degré (cf. Tableau XII).

II) Calcul des entropies de transport

Dans l'équation (23)

$$\mathcal{F}\frac{d\varphi}{dT} = -S^*_{e^-} - t_{H^+} S^*_{H^+} + t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} - t_{Cl^-}\overline{S_{HCl}} + \frac{\overline{S_{H_2}}}{2}$$

on peut remplacer $\overline{S_{H_2}}$ par $\overline{S^\circ_{H_2}}$ puisque l'hydrogène employé à la pression atmosphérique et à 25°C est dans l'état standard. Au c ontraire, l'acide chlorhydrique n'est pas dans l'état standard; il faut donc développer :

$$\overline{S_{HCl}} = \overline{S^\circ_{HCl}} - 2R \ln a_{HCl}$$

Les entropies standard sont données par les tables de LATINER[2]

$$\overline{S^\circ_{HCl}} = 13{,}2 \text{ cal./degré}$$

$$\overline{S^\circ_{H_2}} = 31{,}211 \text{ cal./degré}$$

Enfin $S^*_{e^-}$ est l'entropie des électrons dans le cuivre. En effet, les entropies des électrons dans le platine et dans le mercure n'interviennent pas puisque les contacts solution-platine, platine-mercure et mercure-cuivre sont tous trois à la même température. TEMKIN et KHOROSIN ont déterminé cette entropie :

$$S^*_{e^-(Cu)} = -0{,}045 \text{ cal/degré.}$$

Compte-tenu de ces valeurs, on pourra donc pour nos quatre solutions, calculer le terme $t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-}$. Il est donné par l'équation :

$$t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} = \frac{\overline{S^\circ_{H_2}}}{2} - \mathcal{F}\frac{d\varphi}{dT} - S^*_{e^-(Cu)}\, t_{Cl^-}(\overline{S^\circ_{HCl}} 2R \ln a_{HCl})$$

soit en unités pratiques (calories par degré) :

$$(25)\quad t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} = \frac{31{,}211}{2} - \frac{96.500}{4{,}18}\frac{d\varphi}{dT} + 0{,}045 - t_{Cl^-}(13{,}2 - 2R \ln a_{HCl})$$

Les résultats relatifs aux 5 solutions étudiées sont groupées dans le tableau suivant :

TABLEAU XII

	0,005 N	0,01 N	0,02 N	0,1 N	N
Activité a mole/Kg	0,005208	0,01030	0,01962	0,07127	0,809
t_{H^+}	0,824	0,825	0,827	0,831	0,832
t_{Cl^-}	0,176	0,175	0,173	0,169	0,168
$\frac{d\varphi}{dT}$ μV/deg.	132,4	191,6	259,0	367,4	549,3
$\Delta\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)$	±5,8	±4,0	±3,0	±2,3	±2
$t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-}$	6,58	5,73	4,69	3,16	0,61
$\Delta (t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-})$	±0,12	± 0,10	± 0,07	± 0,06	± 0,05

BU LILLE

L'incertitude sur le terme $(t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-})$ a été calculée à partir de l'incertitude sur $\frac{d\varphi}{dT}$ qui est la seule appréciable dans notre équation. Nous avons en effet vérifié par le calcul que l'incertitude sur les termes en a_{HCl} est négligeable. Quant aux incertitudes sur les valeurs tabulées (sur 13,2 cal/deg. par exemple), elles n'interviennent pas lorsqu'on se contente, comme nous le ferons de comparer entre elles, les grandeurs trouvées pour chaque solution.

Finalement, nous avons appliqué la relation suivante qui découle de (25) :

$$\Delta (t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-}) = \frac{96.500 \times 10^{-6}}{4,18} \Delta\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)$$

Notons encore que les incertitudes absolues augmentent avec la dilution (autrement dit, les mesures de forces électromotrice sont de plus en plus imprécises au fur et à mesure que la solution est plus diluée et donc plus résistante, ce qui était prévisible). Par contre l'incertitude relative sur le terme $t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-}$ est à peu près constante.

Entropies standard de transport

Le terme $(t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-})$ est expérimental et dépend de l'activité de la solution (25). Pour arriver aux entropies absolues individuelles de transport, il faut rapporter le terme précédent à une activité déterminée pour chaque ion. Conventionnellement, on choisit souvent l'activité unité : il faut donc déterminer les entropies standard de chaque ion. Or, on a vu, dans le chapitre I, qu'on pouvait écrire le terme $(t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-})$, en fonction des entropies standard et de la concentration, de la façon suivante (9)

$$t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} = t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-} - (t_{H^+} - t_{Cl^-}) R \ln c + 1,167 (t_{H^+} - t_{Cl^-}) R \sqrt{c}$$

Comme nous avons exprimé les activités en mole/Kg.de solvant, nous préférerons écrire en fonction de m :

$$t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} = t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-} - (t_{H^+} - t_{Cl^-}) R \ln m + 1,165 (t_{H^+} - t_{Cl^-}) R \sqrt{m} \quad (26)$$

Il est bien entendu que dans cette équation (26) à la différence de la précédente (9), $S_i^{*\circ}$ se rapporte à l'activité-unité, exprimée en mole/Kg.de solvant.

Donnons d'abord les valeurs de $t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-}$, tirées de l'équation (26), en remarquant que les incertitudes absolues sur ce terme sont les mêmes que sur le terme non standard.

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

TABLEAU XIII

	0,005 N	0,01 N	0,02 N	0,1 N	N
Titre molaire m	0,005650	0,01144	0,02264	0,08941	1,000
$t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-}$	6,58	5,73	4,69	3,16	0,61
Δ (")	±0,12	± 0,10	± 0,07	± 0,06	± 0,05
$t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-}$	- 0,21	- 0,21	- 0,47	- 0,87	- 0,93

Les valeurs trouvées sont assez groupées et concordent avec le terme analogue calculé d'après les résultats indiqués dans le chapitre Ier ($S^{*\circ}_{H^+}$ = 5 cal/deg., $S^{*\circ}_{Cl^-}$ = 18 cal/deg.) qui donneraient :

$$t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-} = 0{,}97 \text{ cal/deg. à } 3{,}2 \text{ cal/deg. près.}$$

Notons que notre précision n'est pas nécessairement meilleure; on ne pourra s'en rendre compte qu'après avoir calculé $S^{*\circ}_{H^+}$... et en ayant répété nos expériences sur des solutions de H Br, Na Cl, Na Br, KCl, KBr.

Revenons aux valeurs trouvées ci-dessus (tableau XIII). Elles ne sont pas égales, compte-tenu des erreurs d'expérience : ceci s'explique puisque l'équation (26) n'est valable qu'aux grandes dilutions. Pour trouver la vraie valeur de $t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-}$, nous avions préconisé au chapitre Ier de représenter graphiquement en fonction de $\sqrt{m}$, la valeur de l'expression :

$$t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} + (t_{H^+} - t_{Cl^-})\, R \ln m = y \text{ , soit :}$$

$$y = 1{,}165\, (t_{H^+} - t_{Cl^-})\, R\sqrt{m} + (t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-}) \qquad (27)$$

En extrapolant la courbe représentative à dilution infinie (m = 0), nous devrions pouvoir obtenir $(t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-})$. Malheureusement les incertitudes sur les valeurs de y qui sont très petites, sont trop importantes pour que nous puissions raisonnablement faire une extrapolation.

Voici d'ailleurs, en fonction de $\sqrt{m}$, les valeurs de y et leurs incertitudes

TABLEAU XIV

	0,005 N	0,01 N	0,02 N	0,1 N	N
Titre molaire m	0,005650	0,01144	0,02264	0,08941	1,00
$\sqrt{m}$	0,0752	0,107	0,1505	0,2990	1,00
y	- 0,09	- 0,05	- 0,24	- 0,02	+ 0,61
Δ y	± 0,12	± 0,10	± 0,07	± 0,06	± 0,05

La représentation graphique comporte une imprécision telle que l'extrapolation est pratiquement impossible. Notons le caractère accidentel de cette imprécision relative : si on avait choisi conventionnellement une activité différente de l'unité (0,01 par exemple), comme activité standard, nous aurions obtenu des y de l'ordre de 5 avec la même incertitude absolue 0,1. Il se trouve qu'à l'activité unité, l'entropie transportée est, semble-t-il répartie à peu près également sur les deux sortes d'ions. De toute façon, pour que l'extrapolation de y en fonction de $\sqrt{m}$ soit féconde, il faudra améliorer surtout la précision aux faibles concentrations en augmentant la sensibilité de notre méthode potentiométrique et en faisant des mesures de pouvoir thermoélectrique assez nombreuses pour une même concentration.

Retour aux entropies non standard

Pour interpréter nos résultats, la méthode classique consiste à représenter graphiquement la variation de l'entropie de transport en fonction du logarithme de l'activité de la solution.

Nous réécrirons d'abord qu'à grande dilution, l'entropie réduite de transport d'un ion est indépendante de sa concentration.

$$S_i^* - \overline{S_i} = S_i^{*\circ} - \overline{S_i^\circ}$$

soit : $$S_i^* = S_i^{*\circ} - R \ln a_i ;$$

Le terme $t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-}$ s'écrit alors :

$$Y = t_{H^+} S^*_{H^+} - t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} = (t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-}) - (t_{H^+} - t_{Cl^-}) R \ln a_{HCl} \quad (28)$$

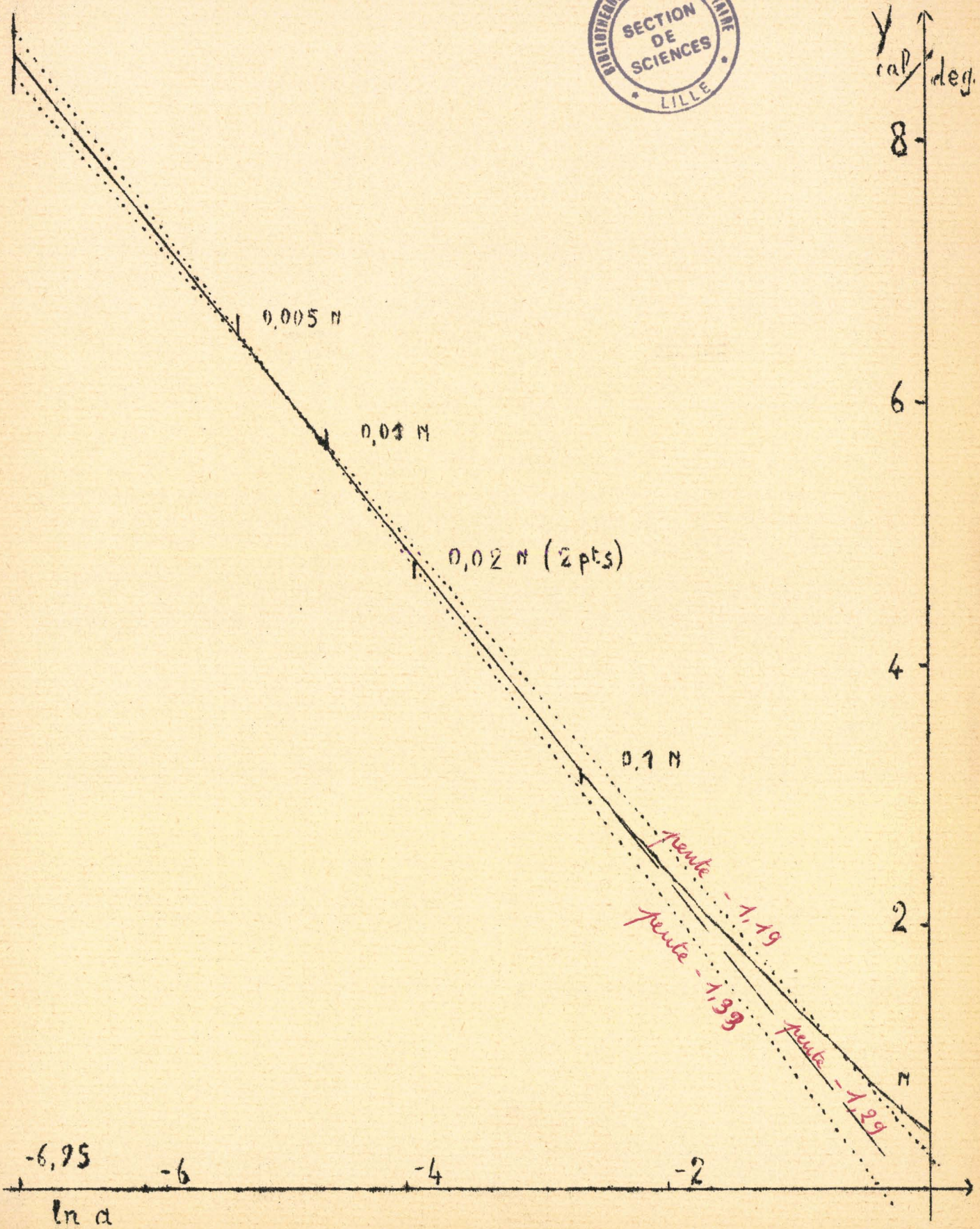
en faisant l'hypothèse que l'activité de chaque iom est égale à l'activité moyenne de la solution. Cette hypothèse est peu justifiable. Elle n'est sans doute pas pire dans ce domaine de concentrations que celle que nous avions faite dans le Chapitre Ier pour établir l'équation (19 bis) et la forme de la fonction y et qui consistait à utiliser la loi-limite de DEBYE et HUCHEL pour les coefficients d'activité. Mais, dans le terme standard qui figure dans l'équation (28), les $S^{*\circ}$ se rapportent maintenant à l'activité-unité du soluté dans la solution (et non plus de l'ion dans la solution).

Numériquement, l'équation (28) s'écrit :

$$Y = t_{H^+} S^{*\circ}_{H^+} - t_{Cl^-} S^{*\circ}_{Cl^-} - 1{,}29 \ln a_{HCl} \quad (28 \text{ bis})$$

Faisons alors la représentation graphique de Y en fonction de ln a. Les coordonnées des points figuratifs sont rassemblées dans le tableau suivant :

BIBLIOTHÈQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE



BU LILLE

TABLEAU XV

	0,005 N	0,01 N	0,02 N	0,1 N	N
Actiwité a	0,005208	0,01030	0,01962	0,07127	0,809
ln a	- 5,258	- 4,576	- 3,931	- 2,641	- 0,2120
y	5,58	5,73	4,69	3,16	0,61
$\Delta(y)$	± 0,12	± 0,10	± 0,07	± 0,06	± 0,05

CONCLUSIONS :

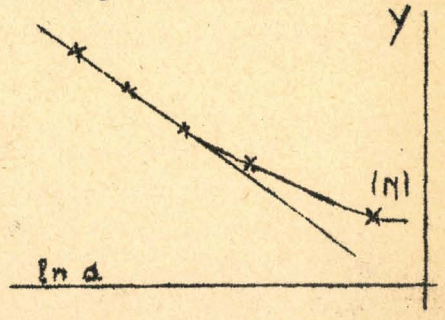
1) A première vue, les points sont assez bien groupés autour d'une ligne droite. Si l'on admet une telle représentation, la méthode des moindres carrés appliquée aux 6 valeurs (la solution 0,02 N a été traitée 2 fois, il y a donc en fait 6 valeurs), donne comme équation de la droite :

$$y = + 0,23 - 1,19 \ln a$$

Discussion :- la pente est plus faible en valeur absolue que la pente théorique (- 1,29)

- les écarts de chaque point avec cette droite moyenne sont supérieurs aux écarts expérimentaux. Il est vrai que la précision sur y, indiquée au tableau XV ne contient pas les erreurs accidentelles ou systématiques qui auraient pu se produire sur les mesures de concentration.
- si on extrapole pour ln a = - 6,95, correspondant à la solution 0,001 N, on trouve $y = 8,50$ cal/deg., ce qui donnerait pour le pouvoir thermoélectrique d'une telle solution une valeur de - 3 μV/deg. Cette valeur est acceptable mais n'est peut-être pas en très bon accord avec les résultats qualifiatifs sur la solution 0,001 N que nous avons déjà signalés ($0 > \frac{d\varphi}{dT} > - 80$)

2) Il y a une autre façon de considérer les choses : c'est d'admettre que la forme de la fonction n'est légitime que pour les solutions diluées. Autrement dit, la courbe expérimentale aurait la forme ci-dessous (fig. 9) et les points correspondants aux solutions N et 0,1 N, viennent alors naturellement se placer sur la partie non rectiligne de la courbe.



En admettant donc que seuls les 3 autres points sont en ligne droite, ce qui est d'ailleurs vérifié, compte tenu des erreurs

d'expériences, on peut déterminer la pente de cette droite.

On trouverait : $\gamma = - 0,39 - 1,33 \ln a$

Notons que le point 0,1 N est très proche de la droite en question. (En groupant les 4 points autres que celui qui correspond à la solution normale, le calcul donne la même pente à peu près : - 1,328).

En extrapolant pour $\ln a = - 6,95$, on obtient $\gamma = 8,86$, ce qui correspondrait à un $\frac{dV}{dT}$ de - 20 μV / deg environ. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus pour N/1000.

Finalement, les deux interprétations ci-dessus donnent 2 limites inférieure et supérieure de la pente. La valeur théoriquement prévue (- 1,29) est bien comprise dans ces limites avec un meilleur accord semble-t-il pour la deuxième valeur proposée : - 1,33.

Les résultats obtenus semblent donc légitimer l'étude thermodynamique de la cellule que nous avons faite, et en particulier, l'équation (1) qui relie les entropies de transport au pouvoir thermoélectrique. Il reste néammoins que, pour déterminer les entropies absolues de transport des ions en solution aqueuse par l'étude conjuguée de 4 solutions : HCl, NaCl, HBr, NaBr, il faudra encore améliorer la précision des mesures du pouvoir thermoélectrique et aller ainsi vers de plus grandes dilutions.

-:-:-:-:-:-

BIBLIOGRAPHIE

1) MOREAU C. et LEPOUTRE - J. Chim. Phys. 1955
MOREAU C; - Effet thermoélectrique dans les solutions électrolytiques. (Diplôme d'Etudes Supérieures).
2) LATIMER W.M. - Oxidation Potentials, New-York, 1953.
3) TEMKIN M.I et KHOROSIN - Jour.phys.chim.U.R.S.S.,1952,26,500.
4) TYRRELL H.J.V. ... Trans.Far. Soc., 45, 411 et 50, 1056.
5) CHANU J. - J.Chim. Phys. 1954, 51, 390
6) BONNEMAY M. - J. Chim. Phys. 1949, 46, 176; 1952, 49, 199.
7) LEPOUTRE G - Thesis Yale University, 1953.
8) SEITZ F. - Théorie moderne des solides, Masson, 1949.
9) HARNED H.S. et OWEN B.B. - The physical chemistry of electrolytic solutions, Reinhold, New-York, 1950.
10) MAYER J. et MAYER M. - Statistical Mechanics, Wiley, New-York, 1950.
11) R.L. WEBER - Heat and temperature measurement (New-York Prentice Hall 1950).
12) N.S. OSBORNE and D.C. GINNINGS. J. Research Natl. Bur. Standards 23.261 (1939).
13) MECI - Mesure électrique des températures (Paris).