50.376
1957
4

N° D'ORDRE
91

50376
1957
4

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard LEPOUTRE

1re THÈSE. - PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES SOLUTIONS MÉTAL-AMMONIAC.

2me THÈSE. - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 VI 1957, devant la Commission d'Examen.

MM. le Doyen LEFEBVRE, *Président.*
J. GERMAIN
BROCHARD } *Examinateurs.*
BONNEMAY

BIBLIOTHÈQUE
I.H.T.P.
UNIVERSITAIRE

1957

R E M E R C I E M E N T S

L'idée de ce travail m'a été fournie par Mr J.F DEWALD, et il m'a initié aux méthodes expérimentales, au Laboratoire de l'Université Yale où il travaillait alors. Il a continué à me faire profiter de ses idées, pour l'interprétation théorique des résultats, depuis qu'il est employé aux Laboratoires de Recherches de la "Bell Telephone Company ".

Mr A. PATTERSON, Jr, m'a accueilli dans son Laboratoire de l'Université Yale, pour une importante partie des recherches expérimentales.

Mr le Doyen PUCHE et Mr le Directeur MENET ont mis à ma disposition les locaux et les ressources de la Faculté libre des Sciences et de l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles de Lille, pour une autre partie expérimentale du travail.

Messieurs Ch. MOREAU, G. LEMAN, G. FRAPPE, et R. LOBODA, en travaillant sous ma direction des matières très voisines, ont aidé à l'achèvement de ce travail.

Mr J. GERLAIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, et Mr M. BONNEMAY, Maître de Recherches au C.N.R.S. ont bien voulu s'intéresser à l'élaboration de cette thèse, y apporter leurs encouragements toujours appréciés, et me faire part de leurs critiques.

Que tous ceux qui m'ont aidé de la sorte veuillent bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION - 5

PREMIERE PARTIE :
TRAVAUX ANTERIEURS : PRESENTATION & EXPLOITATION DE LEURS RESULTATS - - - - - - - - - - 6

Potentiels d'électrodes - - - - - - - - - - - - - - - - - - 6
Conductances - 10
Coefficients de température des conductances - - - - - - - 10
Nombres de transports - - - - - - - - - - - - - - - - - - - 11
Spectres d'absorption - - - - - - - - - - - - - - - - - - - 11
Propriétés magnétiques & galvanomagnétiques - - - - - - - - 12

Conclusions - 13

DEUXIEME PARTIE :
EFFET THERMOELECTRIQUE ET CONDUCTANCES :
EXPERIENCES ET RESULTATS - - - - - - - - - - - - - - - 14

1) Pouvoir thermoélectrique des solutions de Sodium et de Potassium dans l'Ammoniac liquide à -33°,4°C.- - - - 17
- Détails expérimentaux - - - - - - - - - - - - - - - - 17
- Résultats - 23

2) Pouvoir thermoélectrique des solutions de Sodium et de Potassium dans l'Ammoniac liquide à -78°C. - - - - - - - 31
- Détails expérimentaux - - - - - - - - - - - - - - - - 31
- Résultats - 31

3) Coefficient de température du pouvoir thermoélectrique des solutions de Sodium et de Potassium dans l'Ammoniac liquide : Effet Thomson - - - - - - - - - - - - - - - - - 37

4) Pouvoir thermoélectrique de solutions mixtes de Sodium et de Chlorure de Sodium dans l'Ammoniac liquide à -33,4°C. - 42

5) Conductances de diverses solutions de Sodium, de Potassium, et de Chlorure de Sodium, dans l'Ammoniac liquide : - 48
- Solutions de Sodium et de Potassium à - 77,7°C.- - 48
- Coefficients moyens de température - - - - - - - - - 51
- Solutions mixtes de Sodium-Chlorure de Sodium à - 33,4°C. - 51
- Nombres de transport en solutions mixtes Sodium-Chlorure de Sodium : - - - - - - - - - - - - - - - - - 54

TROISIEME PARTIE :

INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS CONCERNANT L'EFFET THERMOELECTRIQUE - - - - - - - - - - - - - 57

Introduction - 57
1) L'hypothèse du gaz parfait - - - - - - - - - - - - - - 57
Description thermodynamique du pouvoir thermoélectrique 57
Interprétation statistique (gaz parfait)
des Entropies ordinaires - - - - - - - - - - - - - - 59
et des Entropies de transport - - - - - - - - - - - - 65
Conclusions concernant l'hypothèse du gaz parfait - - 78

2) Interactions entre les constituants de la solution - 80

1°) Introduction thermodynamique - - - - - - - - - - - 80
2°) Effets des interactions dans le cas des solutions diluées - - - - - - - - - - - - - - - - - 85

a) Les effets des associations entre ions sont négligeables - - - - - - - - - - - - - - - - 85
b) Interprétation générale par l'Entropie de transport des électrons - - - - - - - - - - - - - 88

- L'effet de sel sur les pouvoirs thermoélectriques - 88
- L'effet de concentration sur les pentes - - - - 91
- L'effet de sel sur les pentes - - - - - - - - - 93
- Les effets de température - - - - - - - - - - - 95
- Deux difficultés : éléments de solution - - - - 95

c) Interprétation de la grande Entropie de transport négative - - -
- l'effet "tunnel"; la solvatation - - - - - 99

d) Interprétation de la grande Entropie statique positive - - - - - - - - - - - - - - 102

3°) Cas des concentrations intermédiaires et des grandes concentrations - - - - - - - - - - - - - - 103

Conclusions : - 104

QUATRIEME PARTIE :

COMPARAISON AVEC LES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Introduction - 105

I. Les pouvoirs thermoélectriques des solutions d'Acide Chlorhydrique dans l'eau :
1) Leur dépendance vis-à-vis de la concentration: aucune anomalie - - - - - - - - - - - - - - - - - - 107

2) La grandeur des pouvoirs thermoélectriques - - 109

- Les Entropies ordinaires - - - - - - - - - - - 109
- Les Entropies de transport - - - - - - - - - - 111

3) L'effet de sel - - - - - - - - - - - - - - - - 114

II-Les conductances des solutions d'Acide Chlorhydrique 118
Introduction - 118

1) Les conductances équivalentes limites - - - - - 118

2) Les variations de conductances avec les concentrations :
- cas des solutions diluées - - - - - - - - - - 120
- cas des solutions concentrées - - - - - - - - 123

CONCLUSIONS - 128

BIBLIOGRAPHIE - 130

I N T R O D U C T I O N

Les métaux alcalins se dissolvent dans l'ammoniac liquide. On obtient des solutions bleu-foncées, assez stables si l'on prend les précautions voulues. Ces solutions présentent des caractères assez singuliers, qui les rattachent à la fois aux métaux et aux électrolytes. On admet qu'elles renferment des ions sodium et des électrons; ces électrons présentent la double particularité d'être en solution, et d'avoir une concentration variable, depuis la saturation jusqu'à la dilution infinie. On conçoit l'intérêt de l'étude électrique de telles solutions : elles forment un pont, sans doute unique en son genre, entre les électrolytes et les métaux; et elles permettent d'agir sur un facteur qui restait inexorablement constant dans chaque métal : la concentration des électrons. Une question se pose dès le début, et se posera tout au long de cette étude : quelle est la structure de ces solutions, ou plus particulièrement, quelles sont les interactions des électrons avec les autres espèces en présence : ammoniac, ions positifs, autres électrons ?

Nous rappellerons les travaux antérieurs qui ont eu pour objet les propriétés électromagnétiques de ces solutions, et les hypothèses qui furent émises pour interpréter les résultats expérimentaux en termes de structure.

Nous décrirons alors nos propres travaux sur l'effet thermoélectrique de ces solutions, et sur leurs conductances.

En vue d'interprêter ces nouveaux résultats, il nous sera nécessaire d'apporter une contribution personnelle aux théories déjà existantes.

Nous comparerons les résultats de cette étude à ceux qu'on peut obtenir avec des solutions plus classiques : cette comparaison confirmera les propriétés très originales des électrons en solution.

PREMIERE PARTIE

T R A V A U X A N T E R I E U R S

PRESENTATION, ET ELABORATION DES RESULTATS.

Nous limiterons cette revue aux travaux concernant les propriétés électromagnétiques de nos solutions. Nous choisirons, parmi les résultats de ces travaux, ceux qui offrent des points de comparaison avec les nôtres. Nous y ajouterons des commentaires et calculs personnels. On trouverait des revues plus générales de la question dans des publications récentes [1,2].

POTENTIELS D'ELECTRODES :

Les réactions suivantes sont à prévoir quand on met le Sodium en solution dans l'Ammoniac :

$Na \rightarrow Na^+ + e_s^-$	(1-1)
$H^+ + e_s^- \rightarrow 1/2\ H_2$	(1-2)
$Na + H^+ \rightarrow Na^+ + 1/2\ H_2$	(1-3)

(le symbole e_s^- correspond aux électrons en solutions dans l'ammoniac).

On peut réaliser ces mêmes réactions dans les trois piles suivantes :

électrode	solution	électrode
Na (amalgame)	$Na-NH_3$	Platine (1-1')
Platine	$Na-NH_3$	Hydrogène(1-2')
Na (amalgame)	$Na-NH_3$	Hydrogène(1-3')

Dans de telles piles, le Sodium de la solution fournit des ions Sodium et des électrons en solution; l'Ammoniac de la solution fournit des ions Hydrogène et des ions Amidure (ces derniers n'interviennent pas aux électrodes); les électrodes de Sodium (amalgame), de Platine, et d'Hydrogène, (Platine platiné), sont respectivement réversibles aux ions Sodium, aux électrons, aux ions Hydrogène.

Les réactions 1-1, 1-2, 1-3, se font spontanément, si les électrodes de gauche des piles 1-1', 1-2', 1-3', sont négatives et les électrodes de droite positives. Pour savoir s'il en est ainsi, nous devons connaître les potentiels des trois demi-piles :

électrode	ion réversible
Na (amalgame)	Sodium
Platine	Electron en solution
H_2 (Pt platiné)	Hydrogène

Nous donnons dans les tables suivantes les potentiels standards de réduction de ces demi-piles que nous avons pu trouver dans la littérature. Rappelons que le potentiel de réduction est positif quand l'électrode est positive par rapport à la solution. Aux données concernant le Sodium, nous ajoutons celles qui ont trait au Lithium et au Potassium. Aux données concernant les solutions dans l'Ammoniac, nous ajoutons, pour comparaison, celles qui concernent les solutions dans l'eau.

TABLE 1-1 : Potentiel standard de réduction : Réaction : $M^+ + e^- \rightarrow M$

E°,Volts	Li	Na	K
NH_3 , - 50°C	-2,99	-2,59	-2,73
NH_3 , 25°C	-2,34	-1,89	-2,04
H_2O , 25°C	-3,045	-2,714	-2,925

Références : NH_3 : expériences : PLESKOV[3] , calculs : JOLLY [4]

H_2O : LATIMER [5]

TABLE 2-2 : Potentiel standard de réduction : Réaction : $e_s^- \rightarrow e^-$ (Pt)

E^o, Volts	Na
NH_3 , -34°C	-1,9

Référence : Travail polarographique de LAITINEN et NYMAN [6].
Voir aussi calculs de MAKASHIMA [7].

TABLE 1-3 : Constantes de dissociation de l'Ammoniac, et potentiels de réduction de la réaction $H^+ + e^- \rightarrow 1/2\ H_2$, à la concentration réelle de l'ion Hydrogène.

	log K	E Volts
NH_3 , - 50°C	-29	-1,74
H_2O , 25°C	- 7	-0,42

Référence, pour l'Ammoniac : CUEILLERON et CHARRET [8].

Il est clair que nous n'avons pas tout-à-fait toutes les données nécessaires pour nos calculs. Faute de mieux, nous confondrons les températures de -34 et -50°C.

Nous pouvons alors donner les potentiels de quelques-unes des réactions 1-1, 1-2, 1-3, dans l'Ammoniac à -50°C et dans l'eau à 25°C, dans les conditions suivantes: l'ion Hydrogène est à sa concentration réelle d'équilibre, les autres ions dans leurs états standards.

TABLE 1-4 : Potentiels de la réaction $M \rightarrow M^+ + e_s^-$ dans l'Ammoniac.

	Li	Na	K
E Volts	1,09	0,69	0,83

TABLE 1-5 : Potentiel de la réaction $H^+ + e_s^- \rightarrow 1/2\ H_2$, dans l'Ammoniac.

E Volts	0,16

TABLE 1-6 : Potentiels de la réaction $M + H^+ \rightarrow M^+ + 1/2\ H_2$ dans l'Ammoniac et l'eau.

	Li	Na	K
NH_3	1,25	0,85	0,99
H_2O	2,625	2,294	2,505

On peut faire au sujet de ces tables les considérations suivantes :

1°) Tous ces potentiels sont positifs, c'est-à-dire que toutes les réactions correspondantes ont tendance à se faire spontanément. On ne s'étonnera pas dès lors que toutes les solutions de métaux alcalins dans l'Ammoniac ou dans l'eau soient essentiellement instables.

2°) Ces potentiels sont beaucoup plus positifs dans l'eau que dans l'Ammoniac, pour la réaction globale de décomposition (table 1-6). Les solutions dans l'eau sont donc beaucoup plus instables. L'expérience le confirme évidemment; il est même impossible, jusqu'à plus ample informé, d'obtenir l'équilibre instable pour les solutions de métaux alcalins dans l'eau.

3°) Si l'on compare les trois métaux alcalins, les solutions de Sodium sont les moins instables. L'expérience, nous le verrons, confirme aussi cette prévision.

4°) On peut évidemment considérer que la réaction globale est la somme des deux autres. Soit alors la première réaction terminée : le métal est ionisé, les électrons sont en solution; ces électrons vont pouvoir réagir sur les protons de l'Ammoniac, mais le potentiel de cette réaction est très faible : 0,16 Volts. Il suffira d'une très faible surtension pour maintenir l'équilibre instable. Une telle surtension peut venir de l'état solvaté des électrons. Nous verrons sous peu que leur énergie de solvatation est de l'ordre de 0,7 Volts. S'il faut leur fournir une telle énergie avant de les voir réagir avec l'Hydrogène, on comprend que les solutions soient relativement stables, même si la décomposition est théoriquement possible.

Au contraire, la plupart des métaux catalysent la réaction de décomposition : c'est entre autres le cas du Platine, nous en reparlerons.

Il serait évidemment souhaitable de connaître aussi le potentiel de la réaction $H^+ + e_s^- \rightarrow 1/2\ H_2$ en solutions aqueuses.

On pourrait alors prévoir quel genre de surtension pourrait stabiliser ces solutions. On ne possède malheureusement pas ce renseignement.

Les considérations qui précèdent éclairent au moins de manière fort utile le problème de la stabilité des solutions métal-Ammoniac.

CONDUCTANCES :

Kraus [9] a mis en évidence une transition dans le comportement des courbes de conductance : la concentration 0,025M sépare nettement deux régions fort différentes; du côté concentré, la conductance augmente très rapidement avec la concentration, jusqu'à des valeurs analogues à celles de métaux tels que le Fer et le Strontium; du côté dilué, elle augmente aussi, mais d'une manière tout-à-fait comparable à celle des électrolytes. La conductance équivalente minimum (à 0,025M), est égale à 475 pour le Sodium; elle atteint 600.000 pour la solution saturée, 1.025 pour la solution infiniment diluée. Ce dernier chiffre est encore très supérieur à ce qu'on peut obtenir avec n'importe quel autre soluté dans n'importe quel autre solvant.

Tout ceci s'interprète sans difficulté : du côté concentré on a affaire à des électrons à peu près libres, en nombre d'autant plus grand que la solution est plus concentrée; du côté dilué, on a affaire à un électrolyte presque fort, dont les ions négatifs sont des électrons solvatés dans l'Ammoniac. Les courbes de conductances en solutions très diluées, traitées par la méthode de SHEDLOVSKY[10] conduisent à une constante de dissociation de l'ordre de 0,05 [11;1] ; ce dernier chiffre est encore très supérieur à celui qu'on obtient pour le chlorure de Sodium, qui, dans les mêmes conditions, est nettement un électrolyte faible, avec une constante de dissociation égale à 0,0014.

COEFFICIENTS DE TEMPERATURE DES CONDUCTANCES : [12]

Dans la région diluée, la conductance augmente avec la température, comme pour les électrolytes : la variation relative de conductance est de 2 à 3 % par degré, alors qu'elle est de l'ordre de 1% pour des solutions de

bromure de Sodium. Les variations de ce coefficient de température avec la concentration et la température s'interprètent facilement par les variations de la viscosité du solvant, s'il s'agit du sel. S'il s'agit du métal, la viscosité ne semble plus jouer grand rôle[1] , et il faut certainement faire appel aux interactions entre les électrons et l'Ammoniac. Aux fortes concentrations, le coefficient de température diminue fortement, sans toutefois changer de signe, et tombe à des valeurs de l'ordre de 0,05 % par degré; il semble bien qu'on arriverait à des valeurs négatives, comme pour les métaux, si l'on n'était arrêté par le point de saturation.

NOMBRES DE TRANSPORT :[13]

KRAUS a mesuré, pour obtenir les nombres de transport, les forces électromotrices de piles de concentrations; l'élaboration des résultats demande quelques hypothèses, mais on obtient au moins des ordres de grandeur. Le quotient des nombres de transport des ions négatifs et positifs varie d'environ 7 pour les plus grandes dilutions jusqu'à 276 pour les plus grandes concentrations; ceci pour le Sodium. L'interprètation est la même que précédemment: solvatation des électrons en région diluée, électrons métalliques en région concentrée. Ces nombres de transport, et plusieurs autres considérations convergentes, donnent les conductances équivalentes limites :130 pour l'ion Sodium, 890 pour l'électron solvaté. On peut comparer ces valeurs aux conductances équivalentes limites dans l'eau à 25°C : 50 pour l'ion Sodium, 350 pour l'ion Hydrogène. On arrive à des limites fort comparables. Mais rien n'est plus comparable lorsque la concentration augmente.

SPECTRES D'ABSORPTION : [14,15,16,17].

Toutes ces solutions ont la même couleur bleue intense et prennent une apparence cuivrée aux abords de la saturation. Le spectre d'absorption montre un maximum très net à 1,7 microns, et ce maximum est suivi d'une chute très brusque vers les plus grandes longueurs d'ondes; l'énergie correspondant à ce maximum est 0,7 ev, ou 16 Kcal/mole.

On a mis de même en évidence un effet photoélectrique [18,19] interne (augmentation de conductance sous l'influence de la lumière) et un effet photoélectrique externe (extraction d'électrons par un champ électrique); le travail d'extraction calculé à partir des seuils varie de 1,6 ev pour les solutions les plus concentrées à 0,8 ev pour les solutions les plus diluées.

Tout ceci confirme l'hypothèse de la solvatation des électrons, et nous verrons dans la suite de ce travail comment un chiffre proche de 0,7 ev réapparaît très curieusement à l'issue des mesures thermoélectriques.

PROPRIETES MAGNETIQUES :

Les mesures des susceptibilités magnétiques [20,21], récemment confirmée par des mesures d'absorption de résonance paramagnétique [22,23], mènent aux conclusions suivantes : dans la région diluée, on trouve un paramagnétisme normal, d'un magnéton par électron, ce qu'on peut interprèter par la présence d'un gaz classique d'électrons. Dans la région concentrée, on trouve encore du paramagnétisme, mais beaucoup plus faible, de l'ordre de grandeur de celui qu'on trouve dans les métaux; on peut l'interprèter par la présence d'un gaz dégénéré d'électrons, obéissant à la Statistique de Fermi-Dirac, avec quelques difficultés cependant. Mais dans la région intermédiaire, le paramagnétisme diminue encore, et l'on y trouve même du diamagnétisme aux plus basses températures. Les hypothèses faites jusqu'ici ne suffisent plus à interprèter ce comportement, et il faut les compléter par l'introduction, dans cette région intermédiaire, de particules diamagnétiques telles que des molécules de Sodium, Na_2 , ou des électrons couplés par paires à spins opposés, $(e^-)_2$ ou des ions Na^- .

PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES : L'EFFET HALL [24]

Cet effet n'a malheureusement été étudié avec précision que sur la phase solide des solutions saturées de Lithium; on y trouve une concentration de un électron conducteur par atome de Lithium; la même propriété semble exister dans la phase liquide en équilibre.

CONCLUSIONS :

On peut en première approximation considérer les électrons de ces solutions comme formant un gaz : gaz classique dans la région diluée, gaz dégénéré de Fermi-Dirac dans la région concentrée. En deuxième approximation, il faudra tenir compte de fortes interactions avec le solvant, dans la région diluée, et admettre la présence d'une espèce nouvelle, telle que la paire d'électrons, dans la région intermédiaire. Comme dernière curiosité, signalons que l'interaction des électrons avec le solvant est accompagnée, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, d'une forte augmentation de volume [25,26]; nous en tiendrons compte ultérieurement.

DEUXIEME PARTIE

EFFET THERMOELECTRIQUE ET CONDUCTANCES

EXPERIENCES ET RESULTATS

Nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique initial de ces solutions, dans diverses conditions de concentrations et de températures. Ce pouvoir thermoélectrique est défini de la manière suivante : soit une solution S contenue dans deux thermostats T et T' :(fig. 2-1); deux électrodes identiques, plongent dans cette solution aux températures T et T'; dans le cas qui nous intéresse, ces électrodes sont faites de Platine poli, réversible aux électrons de la solution. Une force électromotrice apparaît, dès qu'une différence de température est imposée entre les deux thermostats. A cette force électromotrice, on en oppose une autre égale, φ , de telle sorte qu'aucun courant ne passe dans le circuit. On mesure cette force électromotrice φ pour diverses valeurs de la différence de température T'-T. Le pouvoir thermoélectrique à la température T est défini par :

$$\left(\frac{d\varphi}{d(T'-T)} \right)_{T' = T}$$

Pour le mesurer, on laisse l'un des thermostats à la température T, et on trace la courbe $\varphi = f(T'-T)$ en faisant varier la température de l'autre thermostat. Il suffit ensuite de prendre la tangente à l'origine de cette courbe.

Ce pouvoir thermoélectrique est la somme de quatre forces électromotrices : deux forces électromotrices "hétérogènes " aux contacts des électrodes et de la solution, et deux forces électromotrices "homogènes", le long du gradient de température, l'une dans le métal, l'autre dans la solution. Ces forces électromotrices , dépendent évidemment des potentiels chimiques des électrons ou des ions dans ces conducteurs, et elles nous intéressent à ce titre. La force électromotrice "homogène " dans la solution s'appelle aussi

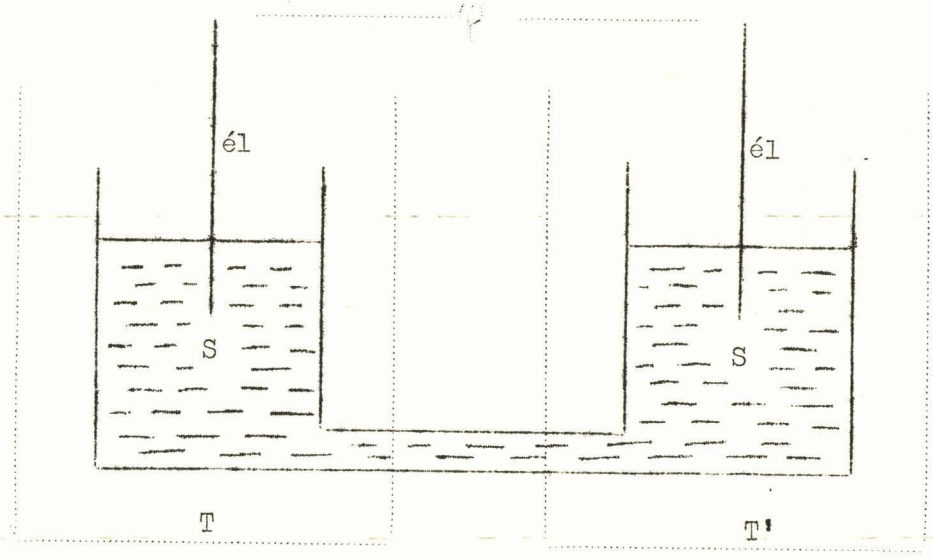


FIGURE 2-1 : THERMOPILE

" potentiel de thermodiffusion", elle tend à établir dans cette solution un gradient de concentration; c'est "l'effet SORET " de diffusion thermique. Le pouvoir thermoélectrique varie au cours de la diffusion thermique. Nous n'avons mesuré que le " pouvoir thermoélectrique initial ", avant que la diffusion ne soit appréciable, quand la concentration est encore uniforme. (On trouverait chez TYRREL [27], AGAR [28] et CHANU [29] des mesures de"potentiel thermoélectrique final " dans les solutions aqueuses en équilibre SORET).

Nous parlerons successivement de nos mesures de pouvoirs thermoélectriques des solutions de Sodium et de Potassium à -35°C et à -78°C; de nos mesures de l'effet Thomson, qui se trouve être la variation de ce pouvoir thermoélectrique avec la température; de nos mesures de pouvoir thermoélectrique de solutions mixtes de Sodium et de Chlorure de Sodium à -33°C; et des mesures de conductances qui ont accompagné ces divers travaux.

I - POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES SOLUTIONS DE SODIUM ET DE POTASSIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE A -33,4°C.

DETAILS EXPERIMENTAUX :

Elimination de la décomposition .

La plus grande difficulté rencontrée dans les mesures des propriétés physiques de ces solutions est certainement la réactivité du métal, soluté, dans l'Ammoniac, solvant. D'après ce que nous avons dit en commentant les données de la littérature sur les potentiels d'électrodes, il semble que beaucoup d'impuretés jouent le rôle de catalyseurs de décomposition; les électrons ne sont pas stables en solution dans ces conditions, et les solutions se décomposent en Hydrogène et amidure alcalin. Cette instabilité est relativement plus importante et plus gênante en solutions diluées, et comme nous avons remarqué un effet thermoélectrique anormal dans ces régions diluées, nous avons passé beaucoup de temps à essayer de minimiser la vitesse de décomposition.

Dès les premières expériences, nous avons pris les précautions élémentaires suivantes : nettoyage des cellules et des électrodes au mélange chromique, distillation du Sodium sous un vide inférieur à un millième de millimètre de Mercure, déshydratation de l'Ammoniac par distillation sur du Sodium, et passage de cet Ammoniac à travers un tampon de laine de verre avant distillation finale. Les résultats thermoélectriques, bien que confirmés par la suite, étaient assez dispersés.

Pour déterminer le degré de décomposition et son effet sur nos résultats, nous avons alors commencé à faire des mesures de conductivité juste avant et après les mesures thermoélectriques. La cinétique de la décomposition, étudiée aux concentrations inférieures à 0,1 M, n'était pas reproductible. Telle solution changeait de moins de 0,1 % en une heure, et celle qui la suivait immédiatement changeait de 10 %. Les plus fortes variations correspondaient aux solutions de Potassium, au point que celles-ci furent momentanément abandonnées. Les pourcentages cités s'entendent après agitation de la solution. La résistance mesurée était toujours plus forte avant agitation qu'après, indiquant que les électrodes de Platine poli agissaient comme catalyseur de décomposition. Cette propriété avait déjà été signalée.

Nous pouvons maintenant affirmer que la réaction de décomposition est fortement catalysée par de faibles traces d'impuretés, et, si nous n'avons pas établi la liste des impuretés actives, nous avons déterminé les moyens de les éliminer efficacement. Voici ces moyens :

1°) La ligne de vide doit être soigneusement dégazée;

2°) Le gaz carbonique doit être soigneusement exclu de la ligne de vide, une fois que celle-ci a contenu de l'Ammoniac.
Il nous est arrivé de casser une pièce de la ligne de vide en cours d'expérience, et d'admettre ainsi, en présence d'Ammoniac, de l'air chargé de gaz carbonique. Il nous était alors impossible d'obtenir à nouveau des solutions stables, sans rinçage préalable des parties exposées. La faute en était sans doute au Carbonate d'Ammonium, trop long à dégazer.

3°) Il est essentiel d'obtenir dans la ligne un vide préalable de l'ordre du millionième de millimètre de Mercure. Un vide de moins bonne qualité indique la présence de fuites, ou de produits volatils, fatals à la stabilité des solutions.

4°) Il faut éviter tout contact entre la vapeur de Mercure et les solutions; il faut donc isoler les manomètres, par des robinets ou des trappes, au moins pendant la préparation des solutions. Une fois l'Ammoniac condensé par le Sodium, on peut établir une " barrière de diffusion " grâce à la vapeur d'Ammoniac ou à un autre gaz tel que l'Hélium, et le Mercure n'a plus alors grand effet. Mais la décomposition s'amorce inévitablement si l'on supprime à un moment quelconque cette barrière gazeuse.

Toutes ces précautions prises, les taux de décomposition furent très faibles, atteignant rarement 0,1 % par heure, même pour le Potassium à -33°C, et se répartissant plutôt autour de 0,1 % par jour. Les solutions mixtes métal-sel étaient un peu moins stables; il était rare cependant que leur décomposition atteigne 1% par heure, et ceci n'arrivait que pour les solutions les plus diluées.

Un test pratique et sensible du vide était la stabilité de la couche mince de Sodium ou de Potassium formée sur le verre par évaporation dans le vide. On obtenait une couche transparente bleue . Si cette couleur n'était pas stable, à température ordinaire, la solution correspondante n'était pas stable non plus.

Une étude cinétique de la décomposition des solutions de Potassium en présence de divers métaux et alliages a été publiée récemment [28]. Le Platine se trouve être un des catalyseurs les plus faibles . La réaction est d'ordre zéro aux plus fortes concentrations du Potassium (autour de 0,1 M); l'ordre tend vers l'unité quand la concentration décroît (autour de 0,01 M); quand l'ordre est zéro, la vitesse de réaction peut être exprimée par un dégagement de 0,32 cm^3 d'Hydrogène par heure, par gramme de Potassium, et par mm^2 de surface de Platine.

La cellule, l'appareillage, les manipulations .

Tous les détails ont été décrits dans un autre travail [11], et nous ne ferons ici que les résumer. La figure 2-2 montre la cellule employée à -33°C et l'appareillage auxiliaire utilisé pour la préparation, les dilutions, les dosages, le contrôle de la température, etc. Le métal alcalin, fraîchement coupé, est introduit en D. On le distille alors sous vide élevé, par échelons, jusqu'en A. L'Ammoniac d'abord déshydraté sur Sodium en E, est distillé une première fois dans la burette volumétrique F, et de là sur le métal en A. La burette F est thermostatisée par de l'Ammoniac bouillant sous pression atmosphérique, et on fait les corrections nécessaires pour la vapeur abandonnée dans la ligne.

Juste avant sa préparation, la solution est siphonnée dans la cellule C, et la cellule de préparation A est rincée plusieurs fois avec de l'Ammoniac pur redistillé de C. On admet alors de l'Hélium en G, à travers une trappe à charbon de bois et air liquide. Cet Hélium sert à mélanger la solution, à commander son niveau dans la cellule, et à empêcher la formation de bulles dans le capillaire. Toutes ces opérations préliminaires sont effectuées le plus rapidement possible, et l'on prend immédiatement la conductance de la solution. Les contacts électriques sont obtenus au moyen de fils de Cuivre plongeant dans le Mercure au fond des puits à thermocouples, le Mercure étant lui-même au contact avec les électrodes de Platine, scellées dans le verre.

Dans tout le travail effectué à -33°C, nous avons obtenu le contrôle des températures au moyen de deux bains à reflux d'Ammoniac, dont on contrôle indépendamment les pressions. Les températures sont mesurées au moyen

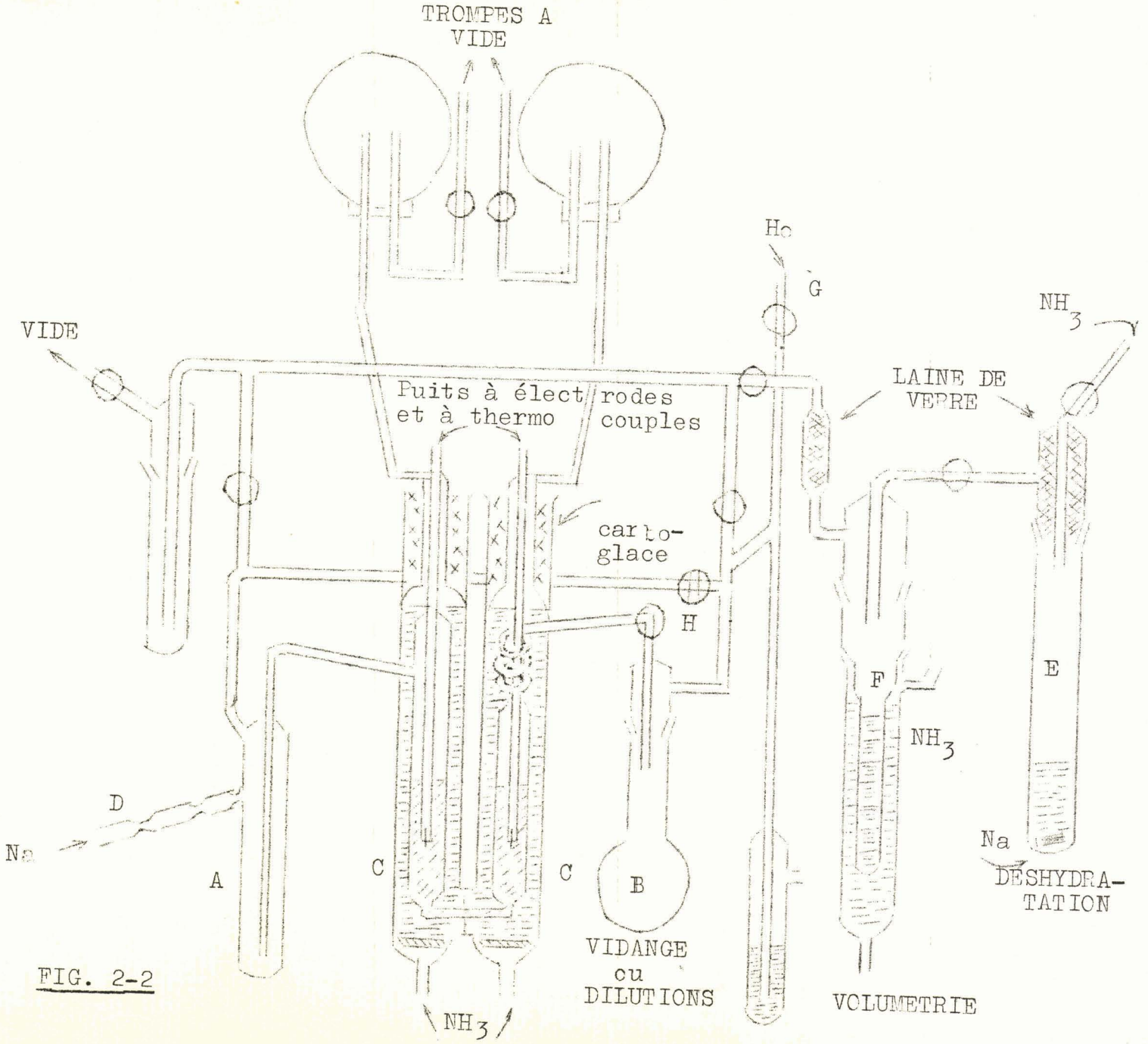

TROMPES A VIDE
VIDE
Puits à électrodes et à thermo couples
LAINE DE VERRE
NH3
carbo-glace
H
G
F
E
D
Na
A
C
C
B
VIDANGE ou DILUTIONS
VOLUMETRIE
DESHYDRATATION

FIG. 2-2

de deux thermocouples Cuivre-Constantan : ces thermocouples ont été calibrés aux points caractéristiques de la glace carbonique (-78,5), du Mercure (-38, 37), de l'Ammoniac (-33,4), et du sel de Glauber (+32,383). Les soudures de référence de ces couples sont toujours maintenues à 0°C, les différences de températures étant mesurées en opposant un couple à l'autre. En général, un bras de la cellule est maintenu au point d'ébullition de l'Ammoniac sous pression atmosphérique, tandis que l'autre est porté à des températures inférieures successives par réduction de la pression. Les voltages (solution et thermocouples) sont mesurés au potentiomètre White, à double pont, de la firme Leeds and Northrup, qui fournit 10.000 microvolts par bonds de un microvolt. (L'analogue, en France, de cet appareil, est le potentiomètre SK de la maison MECI, que nous utilisons d'ailleurs pour nos mesures en solutions aqueuses). La sensibilité du galvanomètre varie avec la résistance des solutions, d'une fraction de microvolt, par millimètre à un mètre, pour les solutions concentrées, à quelques centaines de microvolts pour les solutions les plus diluées.

La figure 2-3 donne les résultats d'une expérience caractéristique En général, on prend les mesures à cinq ou six températures entre -33 et -45°C. Deux ou trois minutes suffisent pour obtenir un potentiel thermoélectrique qui ne varie plus ensuite de 0,1 % en 10 minutes. On n'a pu mettre en évidence aucun effet de diffusion thermique. On le voit sur la figure : les données se recouvrent, qu'on les ait obtenues par refroidissement, ou par réchauffement ultérieur, après avoir parfois maintenu la différence de température maxima pendant une heure. S'il existe un effet Soret dans ces solutions, le capillaire le rend inappréciable.

Les données de chaque expérience sont traitées par la méthode des moindres carrés, pour trouver les coefficients de l'équation :

$$\varphi_{exp} = \varphi_0 + A_1 \ (T'-T) + A_2 \ (T'-T)^2 \qquad (2\text{-}1)$$

Le coefficient A_1 représente le pouvoir thermoélectrique de la solution à -33°C, tandis que $2\,A_2\,T$ donne le coefficient de Thomson, $\sigma_T = T\,(d^2\varphi/d\,(T'-T)^2)_{T'=T}$. Le terme φ_0 représente la différence de potentiel pour une différence de température nulle. Il devrait, en principe, être nul. Il évolue, au hasard des expériences, entre plus et moins 50 microvolts; il semble devoir être attribué à de très légères différences entre les électrodes, différences modifiées par chaque rinçage.

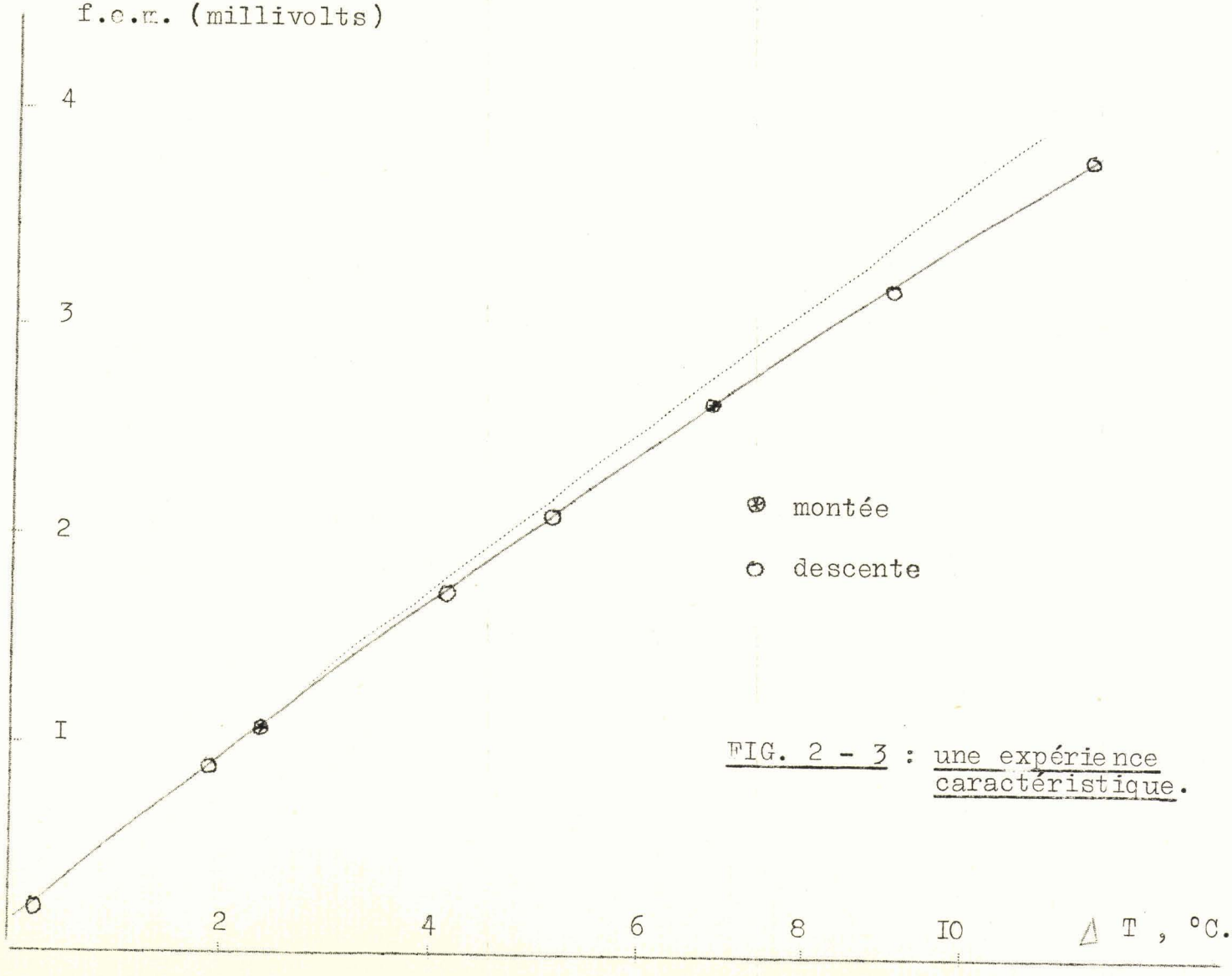


FIG. 2 - 3 : une expérience caractéristique.

Une seule préparation de métal peut servir à obtenir des solutions à quatre ou cinq concentrations, la concentration étant modifiée par l'un des moyens suivants :

1°) addition ou soustraction de quantités connues d'Ammoniac, à l'aide de la burette F (fig.2-2), la quantité de métal étant maintenue constante.

2°) siphonnage d'une partie de la solution de C en B à travers le robinet capillaire H, et addition d'Ammoniac à la solution restant en C; cet Ammoniac peut venir de B, ou de la burette F.

La méthode employée pour la dilution est évidente dans les tables de résultats. Si la quantité de Sodium est la même que dans l'expérience précédente de la même série, il s'agit de la première méthode; c'est en général le cas pour les solutions concentrées. Si la quantité de Sodium varie, il s'agit de la seconde méthode : c'est en général le cas pour les solutions diluées.

On détermine la concentration des solutions, soit par dosage direct du métal alcalin après la fin d'une expérience (on connaît déjà, par volumétrie, la quantité d'Ammoniac employée), soit par mesure de la conductance de la solution et comparaison avec les données de Kraus ou les nôtres propres.

En cas de dosage direct du métal alcalin, on distille d'abord l'Ammoniac, et on extrait alors le métal à l'aide d'alcool absolu. On rince la cellule à l'eau, et, par ébullition, on réduit l'alcool et les rinçages au quart de leur volume total; on élimine ainsi l'alcool et l'Ammoniac résiduel. On dose alors à l'acide, à l'aide d'Hélianthine. Si l'on a dilué par la seconde méthode, on fait deux dosages distincts, sur le métal qui se trouve en B, et sur celui qui reste dans la cellule C.

RESULTATS :

Nous présentons ces résultats dans les tables 2-1 et 2-2, pour les solutions concentrées de Sodium et de Potassium, 2-3 pour les solutions diluées, et dans les figures 2-4 et 2-5.

Les concentrations "m" sont des nombres de moles de soluté par 1.000 grammes de solvant (molalités); c'est à ces nombres qu'aboutissent pratiquement nos mesures de concentrations. Les concentrations "c" sont des

nombres de moles de soluté par litre de solution (molarité, ou, dans ce cas d'ions monovalents, normalité); nous les obtenons à partir des précedentes en utilisant les données de la littérature sur les densités de ces solutions[29]. Nous avions employé dans un travail précédent [11,30,31], les concentrations qu'avait utilisées KRAUS dans ses travaux sur ces solutions : nombres de moles de soluté par litre de solvant pur; divisées par la densité du solvant pur, ces concentrations donnent directement les molalités, "m"; aux concentrations inférieures à 0,05 moles par litre, elles sont identiques aux molarités, à moins de 1% près. Nous préférons nous conformer à l'usage actuel en utilisant ici les molalités et molarités, et nous avons fait dans ce but tous les calculs nécessaires.

On voit immédiatement sur les courbes que le pouvoir thermoélectrique des solutions concentrées est du même ordre de grandeur que dans le cas des métaux : quelques microvolts par degré. Pour les solutions diluées, le pouvoir thermoélectrique varie linéairement avec le logarithme de la concentration, comme dans le cas des solutions d'électrolytes [27]. Enfin, les solutions de Sodium et de Potassium ont des comportements très semblables.

TABLE 2-1

POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SODIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE.
SOLUTIONS CONCENTREES à -33,4°C.

Exp N°	Poids NH_3 gr	Moles Na	Concentrations m	c	Pouvoir thermoélectrique microvolts/degré
F3a	9,97	78,5	7,87	3,95	2,50
F3b	16,86	78,5	4,66	2,63	5,77
F4a	10,12	108,4	10,70	4,97	- 0,30
F5a	9,90	103,7	10,47	4,89	- 0,22
F5b	13,40	103,7	7,72	3,89	2,68
F5c	16,20	103,7	6,40	3,37	4,08
F5d	8,65	39,65	4,58	2,59	5,67
F6a	10,38	86,5	8,33	4,12	1,99
F6b	8,89	83,5	9,40	4,52	1,11
F7b	9,63	53,0	5,49	2,98	4,91
F7c	13,74	53,0	3,85	2,24	6,78
F7d	15,89	53,0	3,33	1,98	8,18
F7e	18,69	52,7	2,81	1,69	9,95
F8a	8,22	88,3	10,72	4,97	- 0,43
F8b	9,12	88,3	9,68	4,61	- 0,65
F9a	8,91	19,20	2,15	1,34	16,6
F9b	11,28	19,20	1,70	1,07	29,8
F9c	14,53	19,20	1,32	0,84	57,0
F9d	18,72	19,20	1,026	0,66	78,2

Note : le pouvoir thermoélectrique est positif si l'électrode chaude est positive par rapport à l'électrode froide.

T A B L E 2-2

POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU POTASSIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE.
SOLUTIONS CONCENTREES à -33,4°C.

Exp N°	Poids NH_3 gr	Moles K	Concentrations m	c	Pouvoir thermoélectrique microvolts/degré.
K5a	7,22	62,1	8,61	4,08	2,12
K5b	6,30	62,1	9,87	4,48	1,48
K5c	8,16	62,1	7,62	3,78	2,75
K5d	13,93	62,1	4,46	2,47	4,86
K6a	6,48	35,6	5,49	2,98	3,99
K7a	6,80	65,6	9,65	4,38	1,60
K7b	6,29	65,6	10,41	4,64	1,24
K7c	5,37	65,6	12,20	5,18	0,91
K7d	7,08	65,6	9,29	4,30	1,82
K7e	7,20	65,6	9,12	4,24	1,89
K7f	7,97	65,6	8,23	3,99	2,40
K7g	8,85	65,6	7,41	3,71	2,86
K7h	10,17	65,6	6,46	3,37	3,40
K8a	16,10	45,8	2,85	1,69	12,4
K8b	19,90	45,8	2,30	1,41	20,1

TABLE 2-3

POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU POTASSIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE.

SOLUTIONS DILUEES à - 33,4°C.

Exp N°	Résistance électrique (ohms)	Concentrations -log m.	-log c.	Pouvoir thermoélectrique microvolts/degré.
2	735	0,23	0,43	127
3a	3155	0,68	0,86	205
3b	8303	1,05	1,23	301
3c	12775	1,24	1,41	350
3d	24205	1,56	1,73	463
3e	33470	1,73	1,90	512
3f	61190	2,04	2,21	627
4a	69,5	-0,17	0,07	50
4b	403	0,11	0,32	108
4c	1766	0,50	0,69	169
4d	7705	1,00	1,18	294
4e	14830	1,31	1,48	382
4f	44050	1,86	2,03	568
4g	102500	2,30	2,47	718

Note : la constante de cellule était égale à 263,5 cm^{-I}. Cette très grande valeur était dûe aux dimensions du capillaire qui assurait le contact entre les deux moitiés de la thermocellule.

T A B L E 2-4

POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SODIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

SOLUTIONS DILUEES, A -33,4°C.

Exp. N°	Concentrations c= Moles Na / litre NH_3	Pouvoir thermoélectrique microvolts/degré
B7a	0,0729	270
B7b	0382	347
B7c	0205	454
B7d	0112	540
B8a	00890	565
B8b	00461	679
B8c	00243	790
F12a	416	104
F12b	257	132
F12c	1608	179
F12d	1122	210
F13a	1423	183
F13b	1038	215
F13c	0593	291
F13d	0314	375
F15a	0425	339
F15b	0116	515
F15c	00692	609
F16a	0579	291
F16b	0354	362
F16c	0182	465
F16d	0119	518
F16e	00541	623

Note : les expériences de ce tableau ont été faites par J.F. DEWALD.

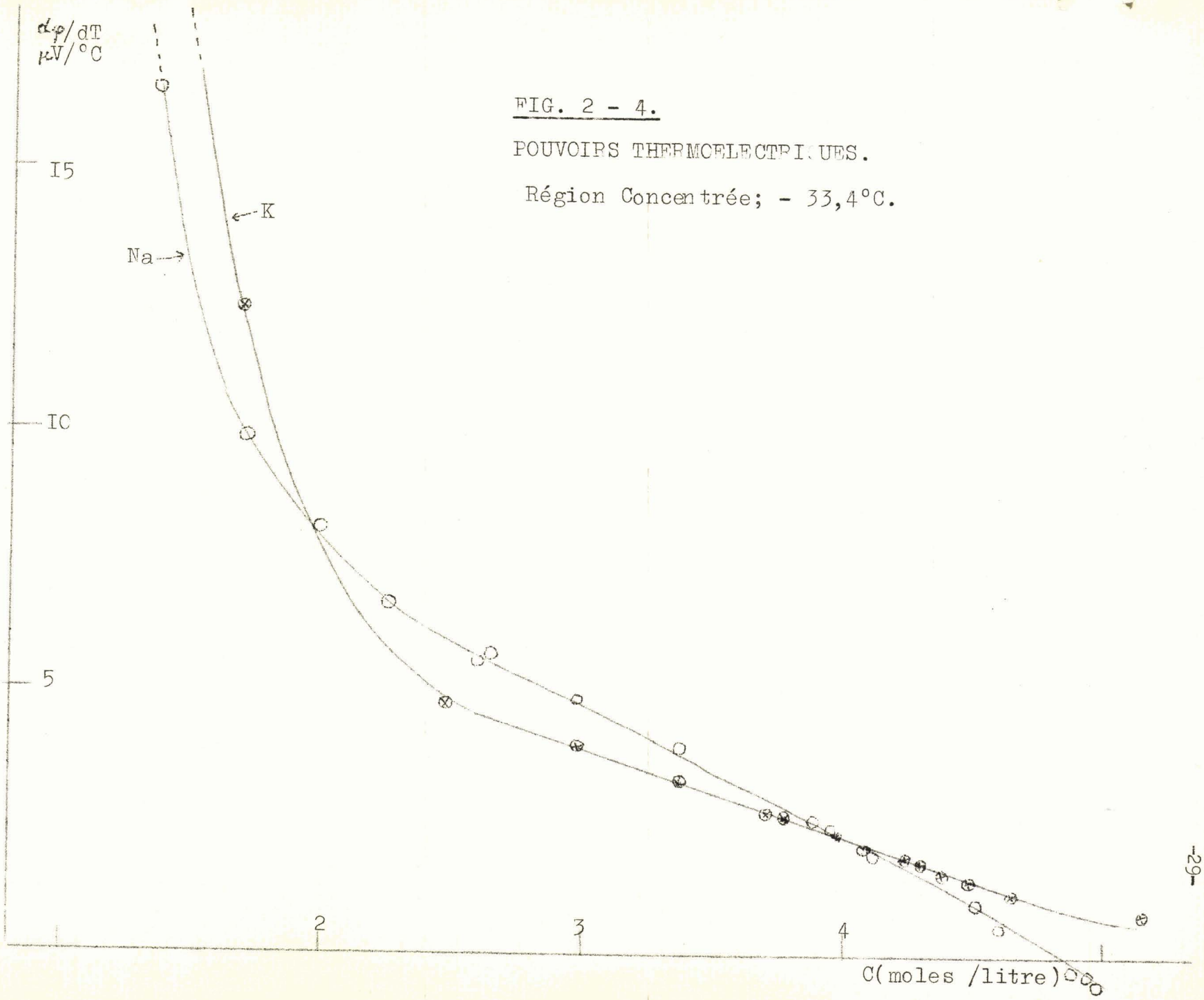


FIG. 2 - 4.

POUVOIRS THERMOELECTRIQUES.

Région Concentrée; - 33,4°C.

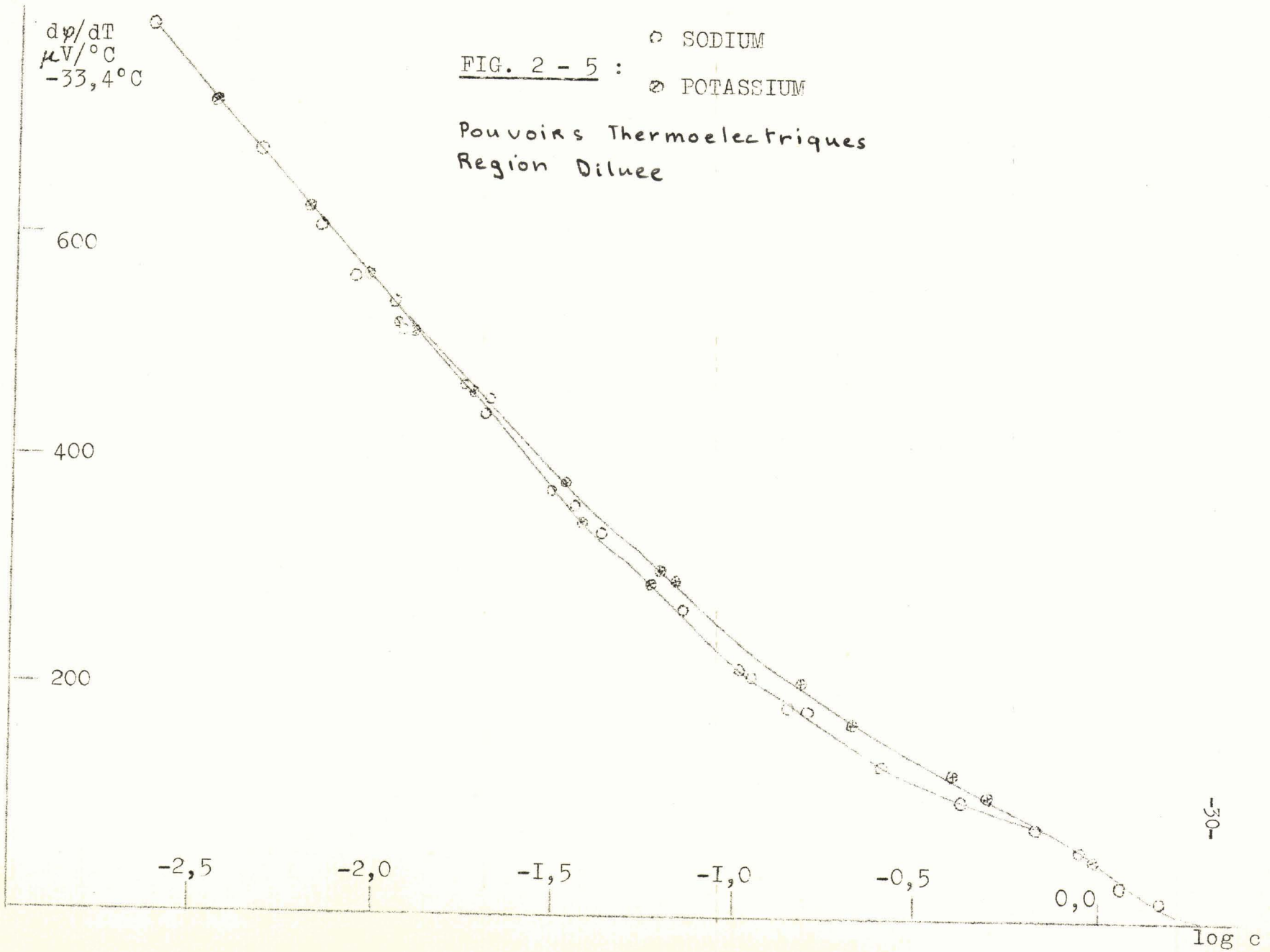


FIG. 2 - 5 : ○ SODIUM ⊘ POTASSIUM

Pouvoirs Thermoelectriques
Region Dilue

2- POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES SOLUTIONS DE SODIUM ET DE POTASSIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE à -78°C.

DETAILS EXPERIMENTAUX :

Les techniques expérimentales sont à peu près les mêmes que pour les expériences faites à la température d'ébullition de l'Ammoniac liquide. Mais le contrôle de la température est effectué de manière différente, ce qui exige l'emploi d'une autre cellule.

La figure 2-6 décrit cette cellule. On l'immerge entièrement dans un mélange d'alcool et de glace carbonique. Le côté froid de la cellule est entouré d'un manchon contenant de l'Ammoniac en partie congelé; ce côté reste à température constante. Le côté " chaud " est entouré d'une résistance chauffante finement enroulée; on y envoie des courants plus ou moins intenses, suivant la température désirée; des vérifications ont montré qu'on pouvait obtenir une température uniforme, à quelques centièmes de degrés près, dans les trois quarts de la longueur du tube; l'électrode de Platine est au centre de cette région à température uniforme.

Il n'est plus question, à cette température, d'explorer la région concentrée. On sait [12,32,33] que les solutions subissent le phénomène de démixtion au-dessous d'une température qui, pour le Sodium, est égale à -41,6°C. L'étude des solutions à deux phases liquides présenterait de très grosses difficultés techniques. Nous nous sommes donc contentés d'étudier la phase unique diluée (la seconde phase apparaît à une concentration d'environ 0,4M); nous espérions de la sorte obtenir d'intéressants renseignements sur le coefficient de température de l'effet thermoélectrique dans cette région diluée.

RESULTATS :

Nous présentons ces résultats dans les tables 2-5 et 2-6 et dans la figure 2-7.

Nous ne pouvons employer ici que les molalités, m, puisque la littérature ne fournit pas de données sur les densités des solutions à cette température. Dans un but de comparaison, nous redonnons sur la figure 2-7 l'allure des résultats obtenus à-33,4°C, en employant la même échelle des molalités.

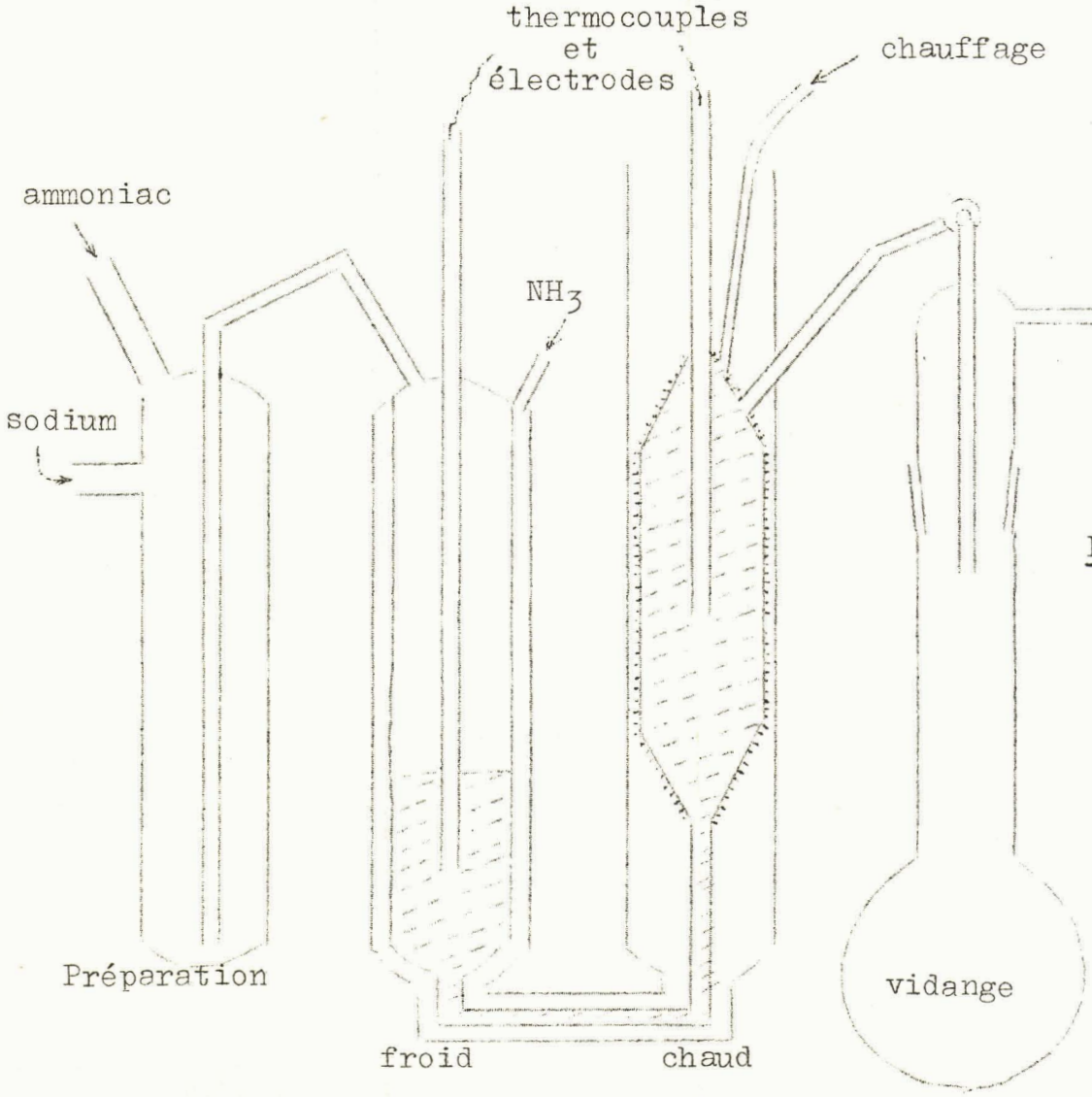

thermocouples
et
électrodes
chauffage
ammoniac
NH3
vide
hélium
sodium
Préparation
froid
chaud
vidange

FIG. 2-6

A -33,4°C, le produit de la molalité par la densité de l'Ammoniac pur est égal à la molarité, à mieux de 1% près, aux concentrations inférieures à 0,05M ($\log c < -1,3$). A de telles concentrations, la pente des droites obtenues ne dépend donc plus de l'échelle de concentrations choisie. On peut espérer qu'il en est de même à -78°C; c'est fort vraisemblable.

On peut faire trois remarques en regardant la figure 2-7 :

- le pouvoir thermoélectrique présente, en région diluée, un coefficient de température positif important.
- ici encore, à -78°C, il varie linéairement avec le logarithme de la concentration.
- contrairement à ce qui se passait à -33,4°D, les courbes correspondant au Sodium et au Potassium sont nettement distinctes.

Cette troisième observation suggère que l'ion positif a de l'importance, même en solutions diluées. Les propriétés magnétiques entraînent la même conclusion [22], ainsi que les conductances, alors que les propriétés optiques semblaient identiques pour les solutions diluées des divers métaux alcalins. Nos résultats pourraient laisser croire que le caractère spécifique de l'ion positif n'apparaît qu'à basses températures, puisque nos courbes se confondent quand on atteint -33,4°C. Les résultats d'Hutchison [22] sur la résonance magnétique montrent que cette hypothèse serait fausse. Ses courbes coïncident aussi à -33,4°C, qui se trouve être sa plus basse température, mais elles se séparent ensuite aux températures supérieures. Il semble de la sorte que la température d'ébullition de l'Ammoniac est un point assez particulier où certains effets du Sodium et du Potassium, sans être négligeables, sont les mêmes.

T A B L E 2-5

POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SODIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE.
SOLUTIONS DILUEES, à -77,7°C.

Exp n°	Résistance électrique (ohms)	Concentrations -log m	Pouvoir thermoélectrique (microvolts/°C)
1a	4343	0,87	119
2a	6187	0,99	143
4a	2292	0,64	90
4b	4006	0,84	123
4c	9256	1,14	173
4d	14900	1,31	213
5	1224	0,42	72
6a	31300	1,66	292
6b	44730	1,82	351
6c	104010	2,28	465
6d	140360	2,43	511
7a	16040	1,35	231
7b	26520	1,56	276
7c	44250	1,82	348
7d	51830	1,89	382
7e	79900	2,13	428
7f	151640	2,49	533
8a	65180	2,01	400

Note : la constante de cellule était égale à 104,8 cm^{-I}.

T A B L E 2-6

POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU POTASSIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE
SOLUTIONS DILUEES, à -77,7°C.

Exp. n°	Résistance électrique (ohms)	Concentrations -log m	Pouvoir thermoélectrique (microvolts/°C)
1a	4007	0,90	179
1b	23960	1,52	316
1c	59150	2,01	431
1d	117400	2,40	548
3a	1348	0,50	136
3b	2522	0,71	155
3c	6607	1,06	205
4a	8423	1,13	225
4b	17270	1,38	291
4c	32800	1,68	360
4d	68170	2,09	456
4e	236156	2,82	665
5a	75491	2,17	459

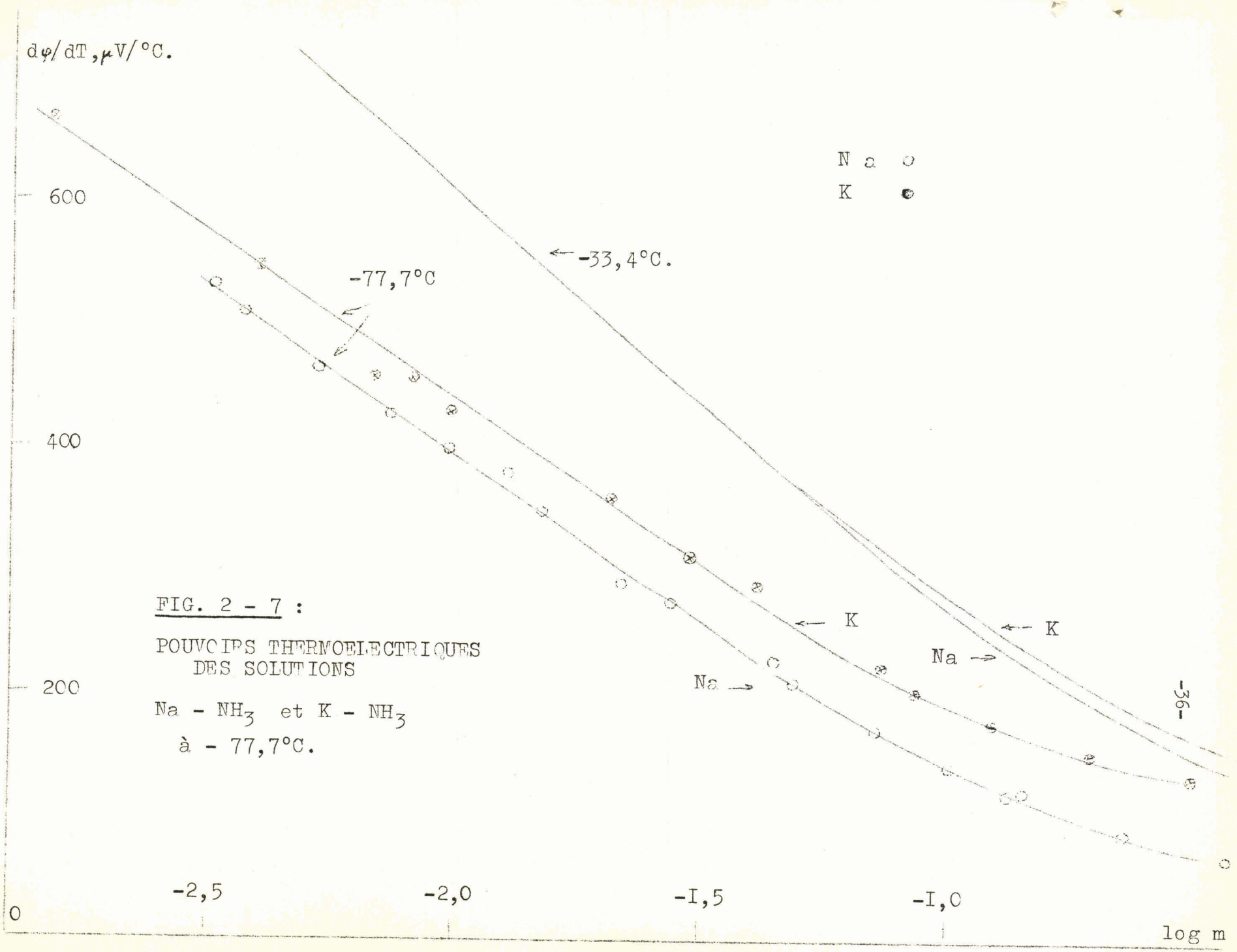


FIG. 2 - 7 :

POUVOIRS THERMOELECTRIQUES DES SOLUTIONS

Na - NH_3 et K - NH_3

à - 77,7°C.

3 - COEFFICIENTS DE TEMPERATURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES SOLUTIONS METAL-AMMONIAC ; L'EFFET THOMSON.

Nous ne parlerons en détail que des solutions de Potassium; les solutions de Sodium donnent des résultats comparables en tous points [31].

Nous avons étudié les coefficients de température de deux façons différentes, qui donnent heureusement des résultats concordants.

Il est d'abord évident que si l'on divise, à une concentration donnée, la différence entre les pouvoirs thermoélectriques à -33,4°C et -77,7°C, par la différence de température correspondante -44,3°C, on obtient un coefficient moyen de température à cette concentration. La figure 2-8 donne en trait plein ces coefficients moyens, calculés à partir des courbes de la figure 2-7.

Si l'on revient ensuite à l'équation 1-1 :

$$\varphi_{exp} = \varphi_o + A_1 (T'-T) + A_2 (T'-T)^2$$

où T est une constante, égale à -33,4°C ou -77,7°C, suivant la série d'expériences, on peut définir le pouvoir thermoélectrique par

$$(d\varphi/dT')_{T'=T} = A_1$$

et le "coefficient du Thomson ", σ_T , par

$$\sigma_T/T = (d^2\varphi/dT^2)_{T'=T} = 2\ A_2$$

On voit que cette dernière quantité représente le coefficient de température du pouvoir thermoélectrique à la température considérée, et qu'elle est égale à la grandeur expérimentale $2\ A_2$. La deuxième colonne de la Table 2-[illegible] donne cette valeur expérimentale aux diverses concentrations.

La figure 2-8 donne à la fois les valeurs moyennes (traits pleins) dans la région diluée, et les valeurs expérimentales aux températures extrêmes, à toutes concentrations.

On ne s'étonnera pas de la dispersion des résultats expérimentaux; il s'agit d'une différence du second ordre. Au contraire, on remarquera que les résultats expérimentaux se groupent correctement de part et d'autre des valeurs moyennes, avec lesquelles ils s'identifient d'ailleurs aux moins grandes dilutions.

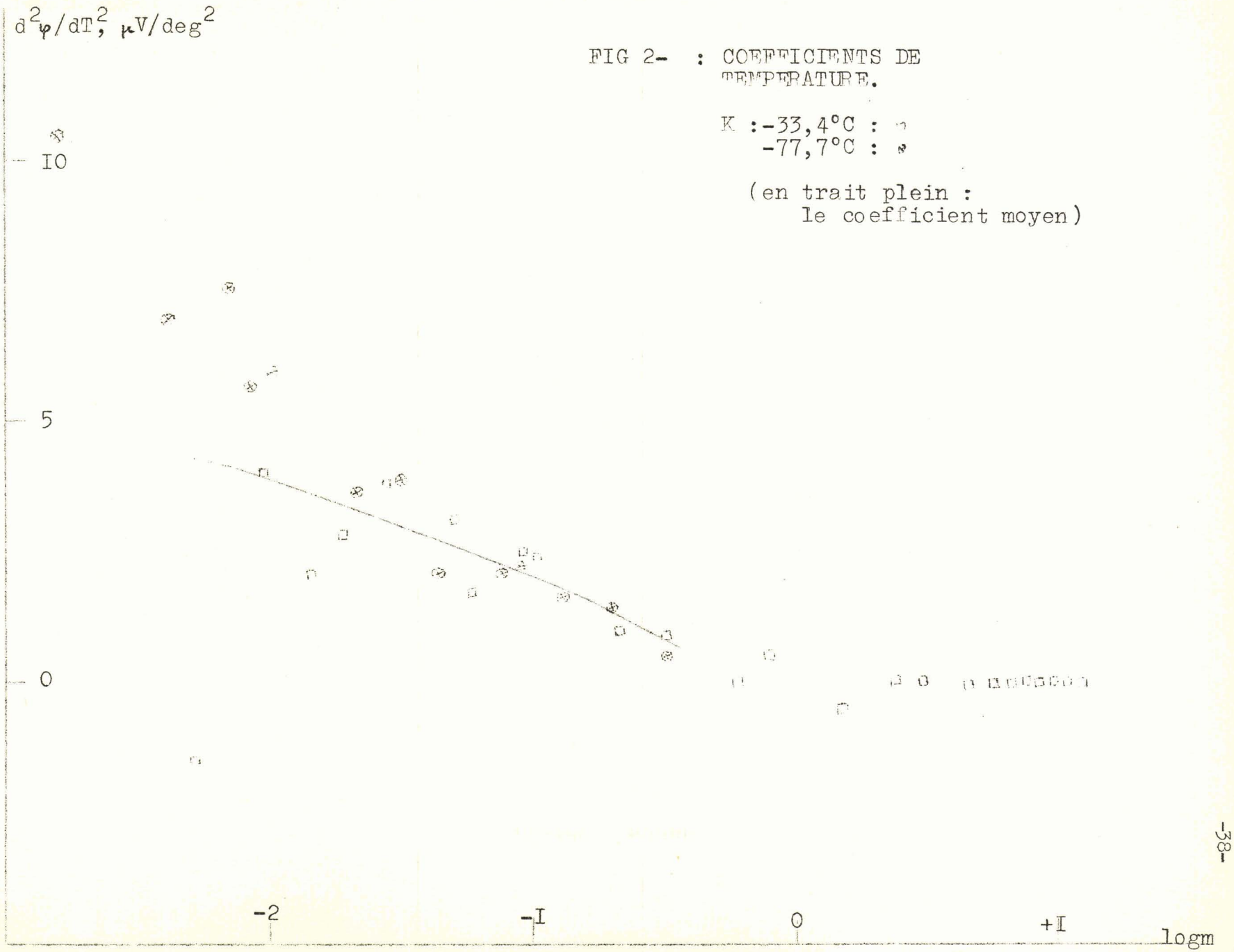


FIG 2- : COEFFICIENTS DE TEMPERATURE.

K : -33,4°C :
-77,7°C :

(en trait plein : le coefficient moyen)

Il faut remarquer aussi la dépendance à peu près logarithmique de ces coefficients de Thomson par rapport à la concentration dans la région diluée.

Il est encore intéressant de comparer les valeurs observées à celles que l'on obtient expérimentalement pour les métaux purs [35] :

	Na	K	
$d^2\varphi / dT^2$ =	- 0,0282	- 0,0275	microvolts par degré carré

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que dans le cas de nos solutions concentrées. Nous avons déjà signalé (p. 11) que les coefficients de température des conductances montrent ce même passage du comportement électrolytique au comportement métallique, quand on passe d'un bout à l'autre de l'échelle des concentrations; nous avions ajouté cependant qu'on arrivait à saturation avant le changement de signe attendu. Les coefficients de température des pouvoirs thermoélectriques semblent obéir à des règles analogues; on obtient même un changement de signe dans le cas du Sodium (~~annexe de la~~ table 2-B).

On retiendra surtout que ces coefficients de température ne sont pas négligeables; le potentiel thermoélectrique exprimé par l'équation 1-1 n'est donc pas linéaire par rapport à la différence T'-T; il est dès lors bien nécessaire de recourir aux raffinnements expérimentaux que nous avons employés, d'étudier ce potentiel thermoélectrique pour plusieurs valeurs de la différence T'-T, et d'extrapoler les résultats pour une valeur nulle de cette différence. Tous les travaux qui ont été publiés, à ce jour, sur l'effet thermoélectrique, en Solutions, ont négligé ce terme quadratique.

TABLE 2-8

COEFFICIENT DE TEMPERATURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES SOLUTIONS DE POTASSIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE.

Concentration log m	Coefficients de température (microvolts/deg ^{2})		Concentrations log m	Coefficients de température (microvolts/deg^2)
	à -33,4°C	à -77,7°C		à - 33,4°C
-2,30	-1,44(?)		+ 0,36	0,03
-2,04	4,06		+ 0,46	0,02
-1,86	2,10		+ 0,65	- 0,04
-1,73	2,83		+ 0,74	- 0,02
-1,56	3,85		+ 0,81	- 0,01
-1,31	3,13		+ 0,87	0,01
-1,24	1,81		+ 0,88	- 0,01
-1,05	2,55		+ 0,92	0,01
-1,00	2,49		+ 0,93	0,00
-0,68	1,02		+ 0,98	0,01
-0,50	0,90		+ 0,97	0,01
-0,23	0,04		+ 0,98	0,01
-0,11	0,56		+ 0,99	0,01
+0,17	-0,45		+ 1,02	0,02
			+ 1,09	- 0,01
-2,82		10,5		
-2,40		7,0		
-2,17		7,6		
-2,09		5,7		
-2,01		5,9		
-1,68		3,7		
-1,52		3,9		
-1,38		2,1		
-1,13		2,1		
-1,06		2,3		
-0,90		1,7		
-0,71		1,4		
-0,50		0,5		

TABLE 2-6 ~~Annexe~~.

COEFFICIENTS DE TEMPERATURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES SOLUTIONS DE SODIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE:

Quelques chiffres.

Concentrations log m	Coefficients de température (microvolts/deg^2) à - 33,4°C	Concentrations log m	Coefficients de température (microvolts/deg^2) à - 33,4°C
		0,01	- 0,44 (?)
		0,12	- 0,04
		0,23	- 0,07
		0,33	- 0,11
		0,45	- 0,13
		0,52	- 0,09
		0,59	- 0,05
		0,66	- 0,04
		0,67	- 0,05
		0,74	- 0,04
		0,81	- 0,03
		0,89	- 0,04
		0,90	- 0,00
		0,92	- 0,02
- 2,49	10,4	0,97	- 0,02
- 2,43	11,0	0,99	- 0,02
- 2,28	9,5	1,02	- 0,02
- 2,13	8,6	1,02	- 0,02
- 2,01	6,7	1,02	- 0,04
- 1,89	3,8		
- 1,82	5,6		
- 1,82	5,1		
- 1,66	6,6		
- 1,56	6,4		
- 1,35	2,4		
- 1,31	4,4		
- 1,14	3,4		
- 0,99	2,3		
- 0,87	2,2		
- 0,84	1,5		
- 0,64	1,9		
- 0,42	1,4		

4 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE DE SOLUTIONS MIXTES DE SODIUM ET DE CHLORURE DE SODIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE à - 33,4°C.

DETAILS EXPERIMENTAUX :

Préparation des solutions.

On prépare d'abord une solution titrée de Chlorure de Sodium, à l'aide de sel recristallisé, chimiquement pur. On en met une quantité connue dans la cellule de préparation. (fig.2-2). On évapore l'eau, et on refait dans la ligne un vide de l'ordre du millionième de millimètre de Mercure. On distille alors le Sodium, puis l'Ammoniac, dans la cellule, comme nous l'avons expliqué précédemment.

On dilue la solution de la manière suivante : on en siphonne une partie connue, et on la remplace par une quantité connue d'Ammoniac pur. Chaque série de dilutions donne donc une série de valeurs du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration, à proportion constante sel/métal. Cette proportion est déterminée après la fin de la série de dilutions par dosage de Sodium métallique de la solution. Des dosages de l'ion Chlore ont aussi été effectués à titre de vérifications : on peut affirmer que la proportion sel/métal est bien maintenue constante au cours de la série de dilutions.

La vitesse de décomposition étant ici plus grande que dans les expériences précédemment décrites, il importe d'agir aussi rapidement que possible. En tout état de cause, il faut terminer la série d'expérience en cours quand le taux de décomposition atteint environ 2 %.

RESULTATS :

Nous présentons d'abord ces résultats dans la table 2-9 et la figure 2-9. Ici encore, faute de données sur les densités des solutions, nous n'avons employé, comme concentrations, que les molalités. Toutes les solutions employées sont relativement diluées quant au Sodium métallique, mais certaines sont assez concentrées en Chlorure de Sodium, les effets de volume risqueraient donc de n'être pas négligeables.

Comme précédemment, la pente des droites, obtenues en représentant le pouvoir thermoélectrique des solutions diluées en fonction du logarithme de la

concentration, ne doit pas être affectée par l'échelle de concentrations choisies.

On peut faire deux remarques importantes en regardant la figure 2-9 :

- si l'on ajoute du sel à une solution de métal, on obtient une forte augmentation du pouvoir thermoélectrique. On obtiendrait bien une augmentation si l'addition de sel avait pour effet de diminuer la concentration des électrons, par effet d'ion commun. Mais nous verrons que l'augmentation obtenue est beaucoup plus forte que ne pourrait le laisser prévoir un tel effet.
- la pente des droites obtenues augmente elle aussi avec le rapport sel-métal.

En vue de mieux mettre en évidence ces deux constatations, nous transformons les données expérimentales, dans la table 2-10 et la figure 2-10, de la manière suivante : nous choisissons une concentration arbitraire en métal dissous, dans la région où les pouvoirs thermoélectriques sont fonctions linéaires du logarithme de la concentration; nous calculons, par interpolation graphique sur la figure 2-9 , le pouvoir thermoélectrique et la pente de la droite, à cette concentration, pour les diverses valeurs du rapport sel/métal; nous appelons R ce rapport sel/métal (moles/moles) et nous portons graphiquement le pouvoir thermoélectrique et sa pente en fonction de la quantité $1/(1 + 0{,}3R)$. Le choix de cette quantité est dicté avant tout par le désir d'obtenir des lignes droites. Nous verrons cependant dans la suite qu'elle exprime en première approximation le nombre de transport des électrons dans les solutions mixtes sel-métal.

On voit clairement sur la figure 2-10 comment le pouvoir thermoélectrique, et sa dépendance par rapport à la concentration, augmentent fortement, avec le rapport R.

Comme concentration arbitraire en métal, nous avons choisi 0,0148 moles de sodium par 1000 g. d'Ammoniac pur, ce qui reviendrait à 0,01 M (moles par litre) si la solution avait le même volume que l'Ammoniac qu'elle contient.

T A B L E 2-9

POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES SOLUTIONS MIXTES SODIUM-CHLORURE DE SODIUM, DANS L'AMMONIAC LIQUIDE à -33,4°C.

Exp. n°	R = m_{NaCl}/m_{Na} (moles/moles)	Concentration en métal : log m_{Na}	Pouvoir thermoélectrique (microvolts/degré)
4a	0,29	-0,80	284
4b		-1,13	400
4c		-1,57	568
4d		-1,92	701
8a	0,44	-0,69	291
8b		-1,03	410
8c		-1,27	505
3	1,41	-1,46	771
Ia	1,46 ~~1,52~~	-1,27	701
Ib		-1,55	855
6a	2,60	-1,06	771
6b		-1,38	908
6c		-1,62	1055
6d		-1,96	1198
5a	2,92	-1,50	1002
5b		-1,84	1163
7a	28,5	-2,09	2040
7b		-2,41	2250
7c		-2,59	2327
7d		-2,87	2520

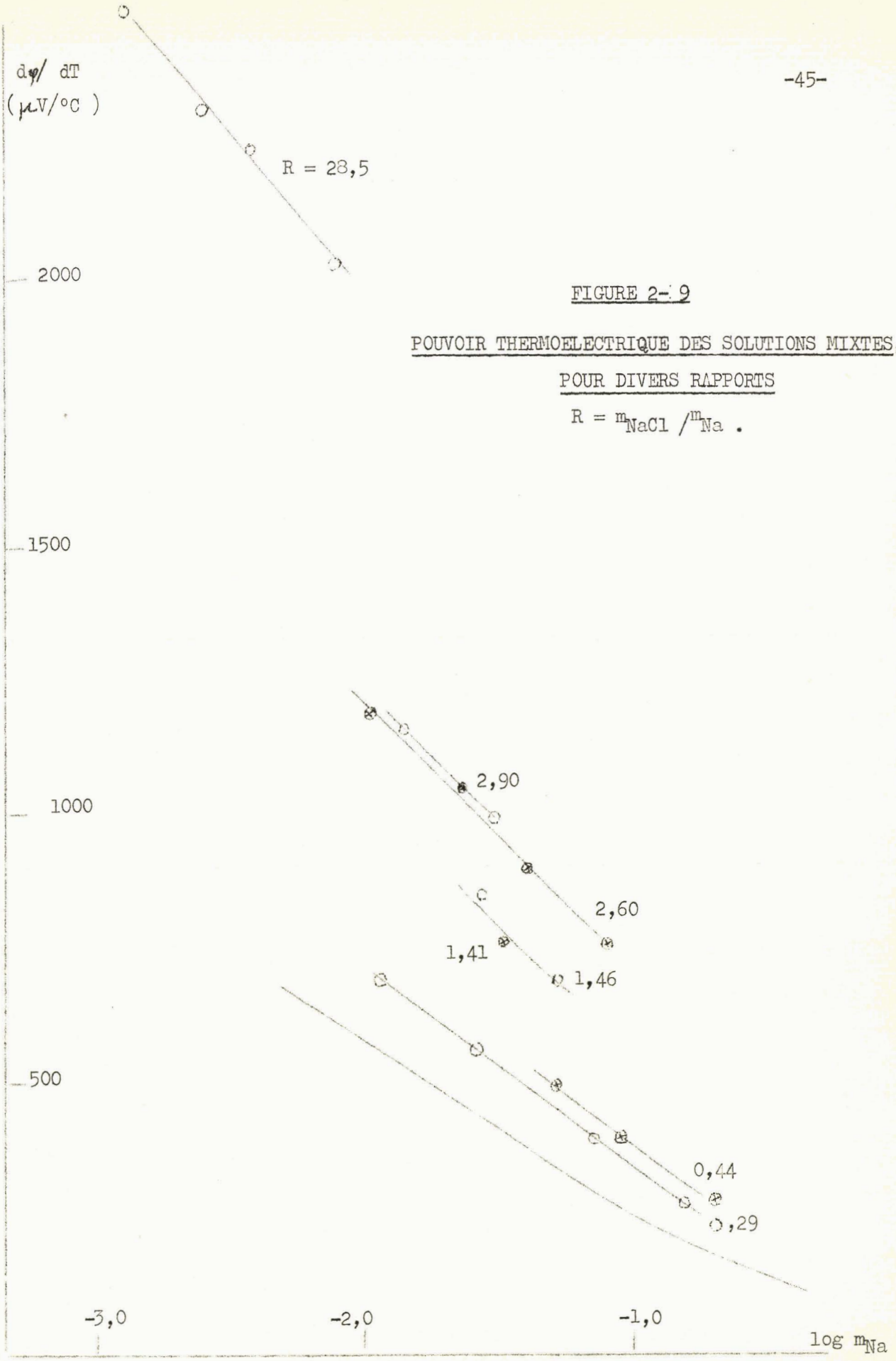


FIGURE 2-9

POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES SOLUTIONS MIXTES, POUR DIVERS RAPPORTS $R = m_{NaCl} / m_{Na}$.

T A B L E 2-10

SOLUTIONS MIXTES SODIUM - CHLORURE DE SODIUM :

INFLUENCE DU RAPPORT SEL/METAL (R) SUR LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE ET SUR SES VARIATIONS AVEC LA CONCENTRATION

Rapport Sel/Métal :R (Moles/moles)	Pouvoir thermoélectrique (m_{Na} = 0,0148) (microvolts/degré)	Pente du pouvoir thermoélectrique par r^t à log m_{Na}
0	530	340
0,29	664	370
0,44	708	365
1,46	985	( )
2,60	1142	485
2,92	1163	495
28,5	1867	635

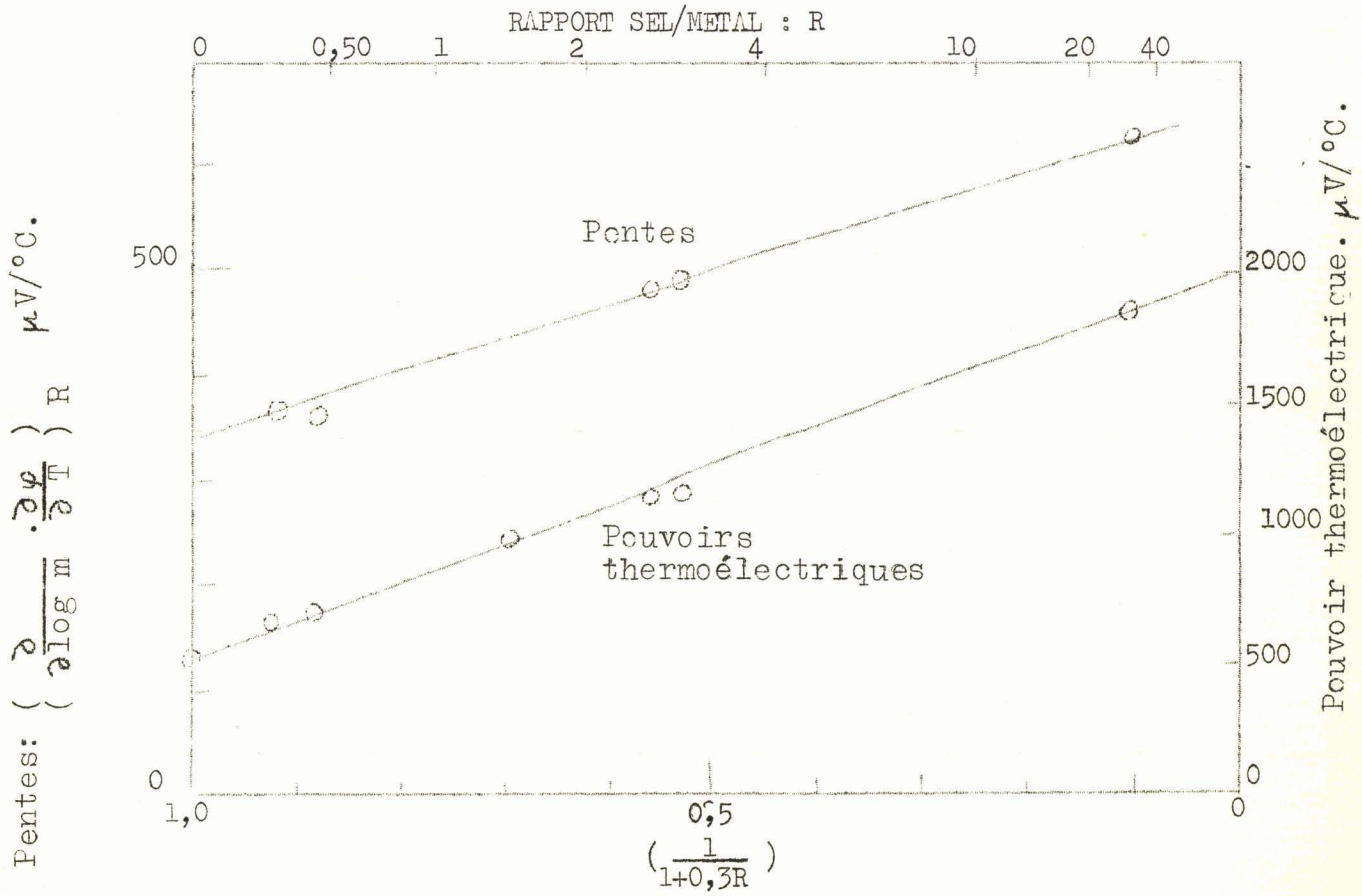


FIGURE 2-10

INFLUENCE DU RAPPORT SEL/METAL

5 - CONDUCTANCES DE DIVERSES SOLUTIONS DE SODIUM, DE POTASSIUM, ET DE CHLORURE DE SODIUM, DANS L'AMMONIAC LIQUIDE.

Solutions de Sodium et de Potassium à -77,7°C.

Les conductances des solutions de Sodium et de Potassium à -33,4°C étaient déjà connues [9], et nous nous en sommes servis dans ce travail. Les coefficients de température de ces conductances ont été étudiés [12], mais dans des intervalles de concentrations et de températures qui ne recoupent pas ceux de nos travaux à -77,7°C : on n'était descendu qu'à -40°C, et, à cette température, on n'avait étudié que des solutions de concentrations supérieures à 0,13 N. Nous avons donc établi nous-même les courbes de conductances des solutions diluées de Sodium et de Potassium à -77,7°C, et nous présentons les résultats de cette étude dans la table 2-11 et la figure 2-11. Nous ne calculons pas les conductances équivalentes, puisque nous ne connaissons pas les concentrations en moles par litre. Nous nous contentons de donner les conductances spécifiques, et de les comparer, sur une échelle logarithmique, à celles qu'avait obtenues Kraus à -33,4°C.

Si les solutions se comportaient idéalement, les conductances spécifiques seraient proportionnelles aux concentrations, et les droites de nos graphiques auraient une pente égale à l'unité. C'est bien ce qui se passe, à -33,4°C, dans la région très diluée. Dans les régions modérément diluées, les pentes deviennent inférieures à l'unité; les conductances augmentent moins vite que si les solutions étaient idéales : on aurait le même effet avec des électrolytes faibles. Dans les régions concentrées, la pente est supérieure à l'unité; cette forte augmentation de conductance est dûe au nombre croissant d'électrons à comportement métallique.

On remarquera que les conductances spécifiques du Sodium et du Potassium se confondent pratiquement à -33,4°C, dans les régions diluées, alors qu'elles sont encore nettement distinctes à -77,7°C dans la région étudiée. Nous avons déjà fait remarquer un phénomène analogue en présentant nos résultats sur le pouvoir thermoélectrique.

Notons enfin que toutes nos mesures de pouvoir thermoélectrique en régions "diluées " correspondent à la zone modérément diluée où les pentes sont inférieures à l'unité et où il faut donc s'attendre à des effets d'association; nous tiendrons compte ultérieurement de cette remarque.

T A B L E 2-11

CONDUCTANCES SPECIFIQUES DES SOLUTIONS DE SODIUM ET DE POTASSIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE à -77,7°C.

SODIUM		POTASSIUM	
Concentrations -log m	Conductances spécifiques - log Λ	Concentrations -log m	Conductances spécifiques - log Λ
0,42	1,07	0,50	1,11
0,64	1,34	0,90	1,58
0,87	1,62	1,06	1,80
0,99	1,77	1,13	1,90
1,31	2,15	2,17	2,86
1,35	2,18	2,40	3,05
1,66	2,48		
2,01	2,79		
2,43	3,13		
2,49	3,16		
2,92	3,51		

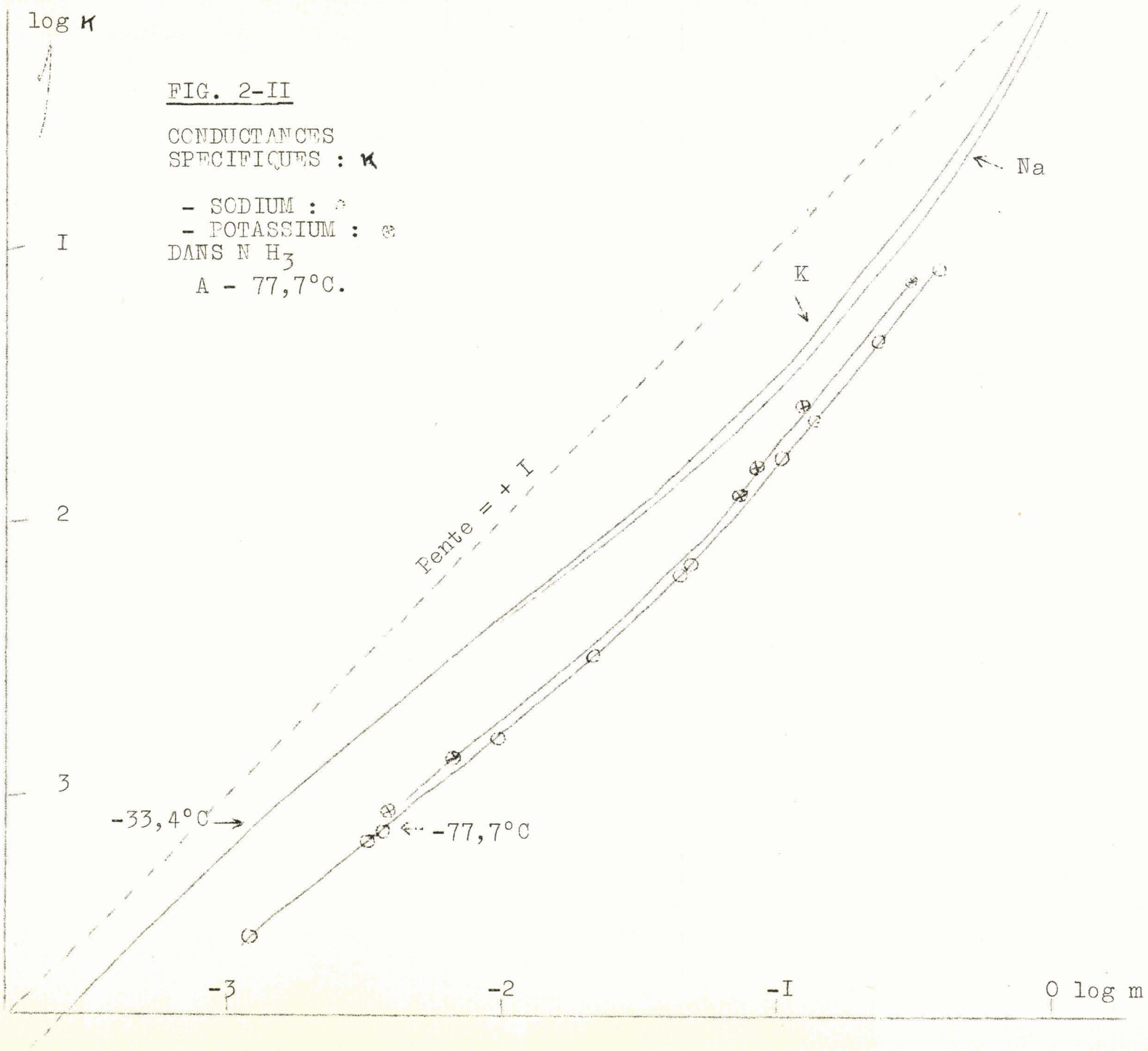


FIG. 2-II

CONDUCTANCES SPECIFIQUES : K

- SODIUM :
- POTASSIUM :

DANS N H_3

A - 77,7°C.

Coefficients moyens de température : entre -77,7 et -33,4°C :

D'après les courbes de la figure 2-11, les coefficients moyens de température des solutions de Sodium et de Potassium varient d'environ 2,3 % par degré pour log m =-2,5 à environ 1,4 % par degré pour log m =-0,5.

Ces valeurs sont analogues à celles qui avaient été observées aux alentours de -33,4°C et aux températures supérieures [1,12] : 2 % pour le Sodium, 2,9 % pour le Potassium, dans la région où nous obtenons 2,3 %. Des travaux en cours dans notre laboratoire confirment à la fois la grandeur de ces coefficients et le fait qu'ils sont à peu près indépendants de la température [36]. Ces coefficients sont nettement supérieurs à ceux qu'on obtient en général pour les sels (ordre de 1 %); il est impossible d'en rendre compte par de simples changements de viscosités.

Solutions mixtes Sodium-Chlorure de Sodium, à -33,4°C :

Les résultats de mesures de conductances faites sur ces solutions sont présentés dans la table 2-12 et la figure 2-12. Une fois de plus, comme nous ne connaissons pas les densités des solutions mixtes, nous exprimons les concentrations en molalités. Et nous utilisons pour le graphique l'échelle logarithmique qui nous a déjà servi précédemment. Les résultats concernant le Sodium et le Chlorure de Sodium purs sont empruntés à la littérature [9,37,38].

Voici quelques commentaires sur ces résultats :

On voit d'abord que les comportements du Sodium, du Chlorure de Sodium, et de leurs mélanges, sont analogues dans cette région diluée : les pentes du graphique logarithmique sont à peu près les mêmes; ceci confirme l'aspect électrolytique de la conductance des solutions de Sodium pur dans l'Ammoniac.

Si nous comparons les courbes du Sodium pur et du Chlorure de Sodium pur, nous trouvons, à des concentrations identiques :

$$\log K_{NaCl} = \log K_{Na} - 0,6$$

La conductance du Sodium est donc, dans cette région diluée, environ quatre fois plus grande que celle du Chlorure de Sodium. Si nous admettons que les molalités des ions Sodium et Chlore sont à peu près les mêmes (les valeurs limites de leurs conductances équivalentes sont respectivement 130 et 179 [39]),

T A B L E 2-12

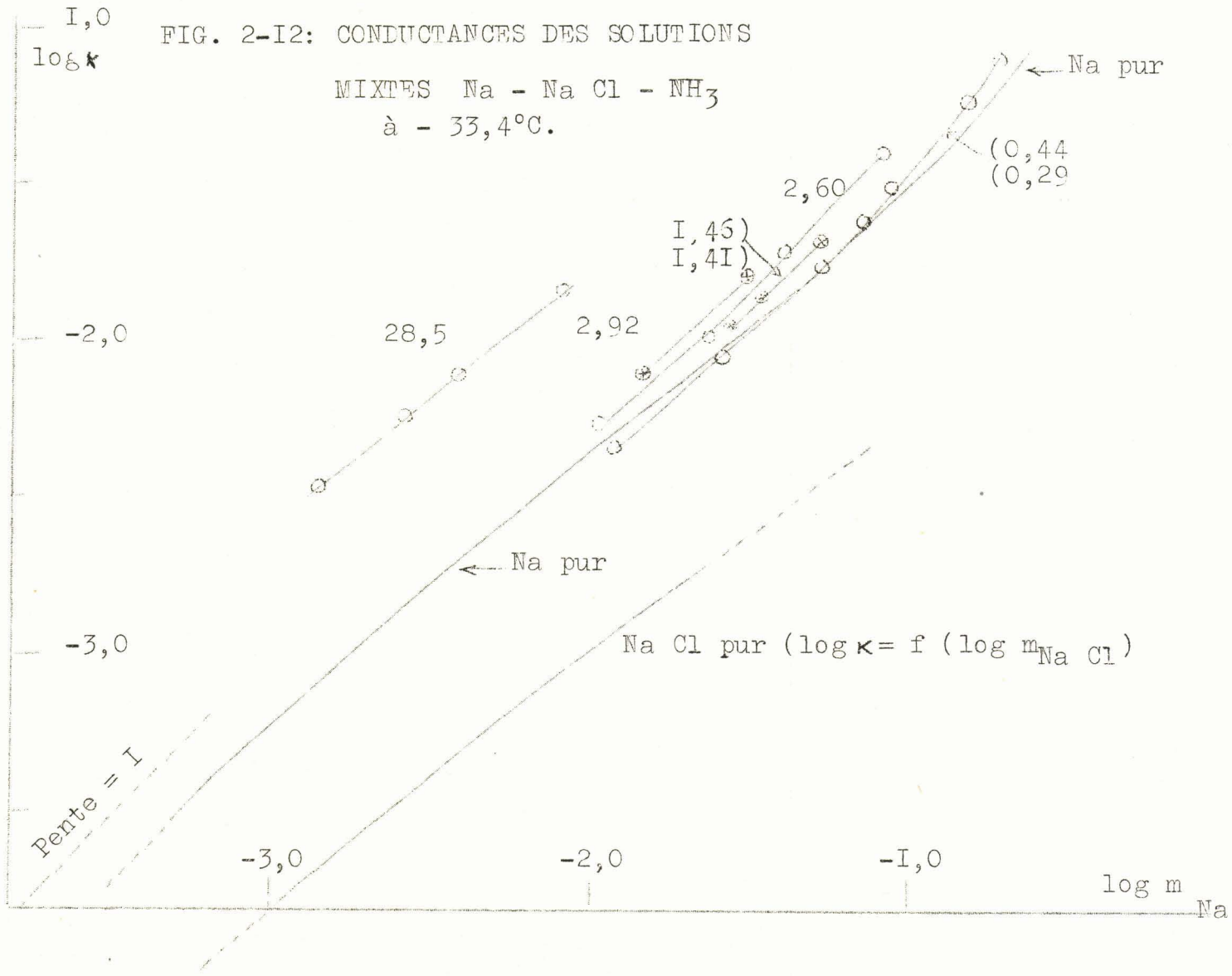
CONDUCTANCES DES SOLUTIONS MIXTES SODIUM-CHLORURE DE SODIUM DANS L' AMMONIAC LIQUIDE à -33,4°C.

Rapport des concentrations $R = \frac{m_{NaCl}}{m_{Na}}$	Concentration du Sodium $-\log m_{Na}$	Résistance (ohms)	Conductance spécifique $-\log k$
0,29	0,80	4380	1,22
	1,13	10627	1,61
	1,57	28770	2,04
	1,92	56000	2,33
0,44	0,69	3187	1,08
	1,03	8373	1,50
	1,27	15190	1,76
1,41	1,46	18155	1,84
1,46	1,27	12365	1,67
	1,55	23425	1,95
2,60	1,06	9290	1,38
	1,38	13955	1,72
	1,62	25130	1,98
	1,96	48100	2,26
2,92	1,50	16410	1,79
	1,83	33060	2,09
28,50	2,09	17755	1,83
	2,41	34000	2,11
	2,59	45490	2,24
	2,87	78300	2,47

FIG. 2-I2: CONDUCTANCES DES SOLUTIONS

MIXTES Na - Na Cl - NH_3

à - 33,4°C.



la mobilité des électrons doit être, dans cette région, sept fois plus grande que cette valeur commune. Nous retrouvons donc la valeur 7, trouvée par Kraus[13] pour le nombre de transport des électrons en solutions diluées : il avait employé pour cela une méthode tout-à-fait indépendante, celle des forces électromotrices des piles de concentration. La concordance entre ces deux méthodes justifie le raisonnement que nous allons faire sous peu pour calculer approximativement les nombres de transport des électrons dans les solutions mixtes Sodium-Chlorure de Sodium.

On peut faire une dernière remarque en regardant la figure 2-12 : la courbe correspondant aux rapports 0,29 et 0,44 coupe la courbe correspondant au Sodium pur; ceci veut dire que, du côté dilué, l'addition d'un peu de Chlorure de Sodium à une solution de Sodium pur diminue la conductance de celle-ci: une diminution du nombre d'électrons, par effet d'ion commun, expliquerait ce phénomène. Du côté plus concentré, l'addition de Chlorure de Sodium augmente au contraire la conductance, et, par un calcul approximatif facile, on peut montrer que la nouvelle conductance est légèrement supérieure à la somme des conductances propres du Sodium et du Chlorure de Sodium; ceci s'explique encore, par un début de conductance métallique : l'addition d'ions Sodium n'augmente pas le nombre total d'électrons, mais rend plus dense le réseau d'ions Sodium, et augmente donc la proportion des électrons mis en commun sous forme métallique; ces électrons sont plus conducteurs que sous la forme électrolytique.

Nombre de transport en solutions mixtes Sodium-Chlorure de Sodium.

Nous n'avons pas fait de mesures spéciales de ces nombres de transport, mais nous venons de montrer qu'un raisonnement basé sur les conductances, donnait, pour les solutions de Sodium pur, des résultats analogues à ceux des mesures directes des nombres de transport. Nous ferons donc un tel raisonnement pour calculer approximativement ces nombres dont nous aurons besoin dans la suite.

En première approximation assez grossière, on pourrait supposer que, dans les solutions mixtes, le sel et le métal sont complètement dissociés, et que les mobilités relatives des ions en présence (Sodium, Chlore, Electrons) sont les mêmes en solutions diluées qu'à dilution infinie. On écrit alors que le nombre de transport des électrons est égal au quotient de la conductance

des électrons par la somme des conductances de tous les ions en présence :

$$t_{e^-} = \frac{\lambda_{e^-}}{\lambda_{e^-} + \lambda_{Na^+}.(1+R) + \lambda_{Cl^-}.R} = \frac{1}{1 + \frac{\lambda_{Na^+}}{\lambda_{e^-}}.(1+R) + \frac{\lambda_{Cl^-}}{\lambda_{e^-}}.R}$$

et si l'on utilise les valeurs des conductances équivalentes limites données par Kraus [39], on trouve :

$$t_{e^-} = \frac{0,875}{1+ 0,3\ R}$$

Telle est l'explication de l'abscisse de la figure 2-10.

On peut cependant faire une approximation beaucoup meilleure, en admettant qu'aux concentrations non nulles le sel et le métal sont incomplètement dissociés. On admettra simplement qu'il n'y a pas d'interactions entre le sel et le métal, et on écrira que le nombre de transport des électrons est égal au quotient de la conductance des électrons, à la concentration donnée du métal, par la somme des conductances du métal à la même concentration et du sel à la concentration correspondante dans le mélange :

$$t_{e^-}\ (m_{Na}, m'_{NaCl}) = \frac{\lambda_{e^-}\ (m)}{\Lambda_{Na}\ (m) + \Lambda_{NaCl}\ (m') \times R}$$

$$t_{e^-}\ (m,m') = \frac{t_{e^-}\ (m,0)}{I + R\ .\ \frac{\Lambda_{NaCl}\ (m')}{\Lambda_{Na}\ (m)}}$$

avec $R = \frac{m'}{m}$ $(= \frac{c'}{c}$ en régions diluées)

On obtient ainsi par exemple, à la concentration 0,0148 moles de Sodium par 1000g d'Ammoniac pur :

$$t_{e^-}\ (0,0148;0,0148\ R) = \frac{0,925}{I + \frac{k_{NaCl}\ (0,0148\ R)}{k_{Na}\ (0,0148)}} \qquad (2\text{-}2)$$

Ces nombres de transport sont donnés dans la table 2-13 et nous aurons à les utiliser dans l'interprétation des anomalies présentées par l'effet thermoélectrique de nos solutions.

T A B L E 2-13

VALEURS APPROXIMATIVES DES NOMBRES DE TRANSPORT DES ELECTRONS DANS LES SOLUTIONS MIXTES Na-NaCl-NH_3.

(m_{Na} = 0,0148)

R	t_{e^-}
0	0,925
0,29	0,848
0,44	0,821
1,41	0,710
1,46	0,706
2,60	0,630
2,92	0,611
28,5	0,272

TROISIEME PARTIE

INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS CONCERNANT L'EFFET THERMOELECTRIQUE

INTRODUCTION

Nous partirons du modèle le plus simple qu'on puisse imaginer : celui du gaz parfait. Nous supposerons donc que les électrons, et autres ions en présence, se déplacent dans le volume occupé par la solution, sans autres interactions que des chocs parfaitement élastiques, et nous ignorerons pour commencer la présence du solvant. Nous pourrons faire alors une première description thermodynamique du phénomène thermoélectrique (thermodynamique irréversible), et interpréter par la statistique les grandeurs thermodynamiques que nous aurons introduites. Nous obtiendrons ainsi une relation entre le pouvoir thermoélectrique, la concentration, la température.

Nous comparerons cette relation à nos résultats expérimentaux, et constaterons évidemment, des ressemblances et des différences.

Nous compliquerons alors le modèle, en introduisant successivement les diverses interactions possibles entre ions et entre solvant et ions. Nous constaterons que les interactions entre ions ont un effet négligeable sur le pouvoir thermoélectrique, et que seule l'interaction entre électrons et solvant peut rendre compte, d'une manière curieuse mais satisfaisante, des écarts entre les résultats expérimentaux et la théorie du gaz parfait, dans la région diluée.

I - L'HYPOTHESE DU GAZ PARFAIT.

Description thermodynamique du pouvoir thermoélectrique :

Dans l'hypothèse d'électrolytes entièrement dissociés, nous n'apportons rien de neuf à cette description. Nous nous contenterons de disséquer l'expression finale du pouvoir thermoélectrique, afin de montrer l'origine et la signification des grandeurs qui le caractérisent. On trouve ailleurs [40,41], la

démonstration complète de cette expression. Nous en avons donné nous-même une démonstration que nous croyons particulièrement simple [42].

Nous donnons cette expression dans le cas très simple d'électrodes réversibles aux électrons : c'est bien ainsi que se présentaient nos expériences. On trouve :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{I}{\mathcal{F}} \left[S^{**}_{e^-,m} + \sum \frac{t_i}{z_i} S^{**}_{i,s} + \bar{S}_{e^-,m} - \bar{S}_{e^-,s} \right] \qquad (3\text{-}1)$$

$\frac{d\varphi}{dT}$ est le pouvoir thermoélectrique "initial", tel que nous l'avons défini précédemment.

$S^{**}_{e^-,m}$ est l'"entropie réduite de transport " des électrons dans le métal. C'est la différence entre l'"entropie absolue de transport " des électrons en mouvement irréversible et leur entropie partielle molaire à l'équilibre. La statistique justifiera l'existence ou la non existence d'une telle différence entre l'entropie des électrons en mouvement d'ensemble et leur entropie au repos. A priori, il n'est pas évident que les ions puissent se mettre en mouvement sans emprunter de la chaleur, et donc de l'entropie, à leur environnement; il n'est pas évident non plus que la répartition statistique, donc l'entropie, soit la même en mouvement et au repos. Cette entropie réduite de transport est définie comme l'entropie excédentaire transportée par une mole d'électrons dans le cas où la température du conducteur est uniforme. C'est au moyen des relations de réciprocité de Onsager [43] qu'on arrive à exprimer le potentiel thermoélectrique en fonction des entropies de transport, alors que le premier implique un gradient de température et un courant nul, et que les secondes impliquent un flux de courant à température uniforme.

Terminons-en avec ce premier terme de l'équation 3-1 en disant qu'il représente le potentiel "homogène" créé le long du conducteur électrique par le gradient de température.

Les $S^{**}_{i,s}$ du second terme représentent les entropies réduites de transport de toutes les espèces conductrices, électrons ou ions, contenues dans la solution; les t_i sont les nombres de transport, les z_i , les charges, avec leur signe. Ce second terme représente le potentiel "homogène " dans la solution ou potentiel de thermodiffusion. Dans le cas où la solution serait remplacée par un second métal, il se réduirait à $-S^{**}_{e^-,m'}$ et l'équation 3-1 ainsi simplifiée représente le pouvoir thermoélectrique d'un thermocouple.

Les troisième et quatrième termes, $\bar{S}_{e^-,m}$ et $\bar{S}_{e^-,s}$ représentent les entropies partielles molaires des électrons dans le métal et la solution. L'ensemble de ces deux termes représente la somme des deux potentiels "hétérogènes" aux deux contacts électrodes-~~Sodium~~ Solution. On voit que ces potentiels hétérogènes sont représentés par la variation d'entropie qui accompagne le passage d'un électron de la solution dans le métal. Dans le cas plus général où il faudrait tenir compte d'une réaction d'électrode, c'est toute la variation d'entropie correspondant à cette réaction d'électrode qu'il faudrait faire intervenir ici.

Interprétation statistique des entropies ordinaires et des entropies de transport dans l'hypothèse du gaz parfait :

Lorsqu'il s'agit d'électrons, il faut employer la statistique de Fermi-Dirac. Sa principale caractéristique est de comporter le terme :

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

dans toutes les intégrales qui mènent aux grandeurs thermodynamiques. Le "1" du dénominateur est très gênant dans les calculs. On peut le négliger quand on a :

$$e^{\frac{-\mu}{kT}} \gg 1$$

Si cette condition peut être réalisée, on est dans le domaine de la Statistique de Maxwell-Boltzmann, et des intégrations relativement simples donnent alors :

$$e^{-\frac{\mu}{hT}} = \left(\frac{2\pi m k}{h^2}\right)^{3/2} T^{3/2} \cdot \frac{V}{N} \qquad (3\text{-}2)$$

La constante $\left(\frac{2\pi m k}{h^2}\right)^{3/2}$ est égale à 8.10^{-6} pour des électrons libres. Dans les métaux, N/V est de l'ordre de 100 moles par litre. La température T devrait être de l'ordre de 200.000 °K pour que le terme $e^{-\frac{\mu}{kT}}$ soit de l'ordre de 10. Il est évident que cette condition ne peut être réalisée, et les électrons des métaux suivront toujours la Statistique de Fermi-Dirac.

Mais si le métal est dissous dans l'Ammoniac liquide, on peut agir sur la concentration N/V. A la température de 240°K, une concentration de 0,04 moles

par litre est assez faible pour donner au terme $e^{-\frac{\mu}{kT}}$ une valeur de l'ordre de l'unité. On remarquera tout de suite que cette concentration est juste à mi-route entre ce que nous avons appelé régions concentrées et régions diluées. Aux dilutions les plus fortes, nous pourrons employer certains résultats classiques de la Statistique de Maxwell-Boltzmann; aux concentrations les plus fortes, certains résultats de la Statistique de Fermi-Dirac, dans l'approximation courante du cas dégénéré :

$$\frac{\mu}{k\,T} \gg 0$$

Mais dans la région intermédiaire, il nous faudra utiliser des méthodes spéciales de résolution des intégrales, par développement en séries ou intégration graphique, et faire ainsi le lien entre la Statistique de Boltzmann et celle de Fermi-Dirac.

Les entropies ordinaires [44]: Calcul de l'entropie partielle molaire d'un gaz parfait d'électrons dans toute la gamme des concentrations.

On a, par définition même de l'énergie libre :

$$F = N\mu = E + PV - TS$$

Or on démontre que pour un gaz de Fermi-Dirac (áussi bien que dans le cas classique), on peut écrire, à toute concentration[45]

$$PV = \frac{2}{3}\,E$$

On en tire :

$$S = R\left(\frac{5}{3}\cdot\frac{E}{RT} - \frac{F}{R\,T}\right) \qquad (3\text{-}3)$$

et il nous suffira donc de calculer les termes E/RT et F/RT à toutes concentrations pour résoudre notre problème.

Calcul de l'énergie libre $F/RT = N\mu/RT = \eta$:

On connait la relation suivante[46] entre la concentration N/V et le potentiel chimique μ d'un gaz régi par la Statistique de Fermi-Dirac :

$$\frac{N}{V} = 4\pi\left(\frac{2\,m}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}\,d\varepsilon$$

(m = masse de la particule; h,k, constantes de Planck et de Boltzmann; ε , énergie de la particule.)

Par la changement de variable $x = \varepsilon / kT$, et en posant $\mu / kT = \eta$ et $\lambda = h / \sqrt{2\pi mkT}$ (longueur d'onde de de Broglie), on arrive finalement à l'expression :

$$\frac{N}{V} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x-\eta}+1} \, dx \qquad (3\text{-}4)$$

L'intégrale de cette expression a été tabulée [47] pour des valeurs de η comprises entre -4,0 et + 20,0.

Pour $\eta < -4{,}0$, nous pouvons mettre l'expression 3-4 sous la forme d'une série rapidement convergente, dont le premier terme correspond au cas classique de Maxwell-Boltzmann (cf équation 3-2) :

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{\lambda^3} e^{\eta} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{(n+1)^{3/2}} e^{n\eta} \qquad (3\text{-}5)$$

Pour $\eta > 20{,}0$, c'est-à-dire dans le cas dégénéré, nous pouvons mettre η sous la forme : [44,46].

$$\eta = \eta_0 - \frac{\pi^2}{12} \eta_0^{-1} - \frac{\pi^2}{80} \eta_0^{-3} \qquad \text{avec } \eta_0 = \frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{3}{\pi} \cdot \frac{N}{V}\right)^{2/3} \qquad (3\text{-}6)$$

Les équations 3-4, 3-5, 3-6, permettent donc de calculer η pour toute la gamme des concentrations, ce que nous avons fait en particulier pour les températures 240°K et 200°K, proches de nos conditions expérimentales. Les valeurs correspondantes de λ sont, pour un gaz électronique, 48,113 x 10^{-8} cm et 52,706 x 10^{-8}cm . Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau 3-1.

Calcul de l'énergie interne E/RT :

On a cette fois :

$$E = \sum N_i \varepsilon_i \approx \int_0^{\infty} N(\varepsilon) . \varepsilon . \, d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \, d\varepsilon$$

soit, avec les mêmes notations que précédemment, et en remplaçant N/V par sa valeur 3-4 :

$$\frac{E}{RT} = \frac{3}{2} \frac{\frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^{x-\eta}+1} \, dx}{\int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^{x-\eta}+1} \, dx} \qquad (3\text{-}7)$$

Les intégrales de cette équation ont été tabulées [47] pour des valeurs de η comprises entre -4,0 et 20,0. Puisque nous connaissons maintenant η en fonction de la concentration, nous pouvons aussi calculer E/RT en fonction de la concentration.

Pour les valeurs de η inférieures à -4,0 ou supérieures à + 20,0, nous pouvons utiliser respectivement les développements suivants :

$$\frac{E}{RT} = \frac{3}{2} \frac{\sum_{n=o}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{(n+1)^{5/2}} e^{n\eta}}{\sum_{n=o}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{(n+1)^{3/2}} e^{n\eta}} \qquad (3\text{-}8)$$

$$\frac{E}{RT} = \frac{\frac{2}{5}\eta^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}\eta^{1/2} - \frac{7\pi^4}{960}\eta^{-3/2} + \ldots}{\frac{2}{3}\eta^{3/2} + \frac{\pi^2}{12}\eta^{-1/2} + \frac{7\pi^4}{960}\eta^{-5/2} + \ldots} \qquad (3\text{-}9)$$

Nous avons ainsi calculé les valeurs de E/RT à toutes concentrations, en particulier aux températures 240°K et 200°K. Les résultats de ces calculs sont contenus dans le tableau 3-1, ainsi que les résultats concernant l'entropie : on obtient immédiatement ces derniers par l'équation 3-3.

Nous rappelons enfin les expressions que prend cette entropie aux deux extrémités de l'échelle des concentrations ; pour $\eta \ll 0$ (région très diluée).

$$S = \frac{5}{2}R + \frac{3}{2}R \ln \frac{2\pi m kT}{h^2} - R \ln \frac{N}{V} \qquad (3\text{-}10)$$

pour $\eta \gg 0$ (région très concentrée) :

$$S = 4\pi^2 m \frac{k^2 T}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \cdot \frac{V}{N}\right)^{2/3} \qquad (3\text{-}11)$$

Revenant à l'équation 3-1, il apparaît maintenant que le troisième terme, $\bar{S}_{e,m}$ entropie des électrons dans le métal sera toujours très faible : la concentration, nous l'avons dit, est de l'ordre de 100 moles par litre dans les métaux, l'entropie est dans ces conditions de l'ordre de 0,04 Cal/mole,degré le terme $S/\mathcal{F}$ étant alors de l'ordre de un microvolt.

T A B L E 3-1

ENERGIES LIBRES, ENERGIES INTERNES, ET ENTROPIES D'UN GAZ PARFAIT D'ELECTRONS, A DIVERSES CONCENTRATIONS ET AUX TEMPERATURES 240°K & 200°K.

T 240°K		T 200°K					
N/V moles/l.	log N/V	N/V moles/l.	log N/V	F/RT	E/RT	S cal/mole/°C	S/F microvolt/mole/°C
0,0002004	-3;698	0,0001524	-3,817	-5,000	1,502	14,90	646,1
0,003855	-2,414	0,002932	-2,533	-2,000	1,534	9,052	392,5
0,02281	-1,642	0,01735	-1,761	0,000	1,700	5,628	244,0
0,08418	-1,075	0,06404	-1,194	2,000	2,213	3,353	145,4
0,1941	-0;712	0,1477	-0,831	4,000	3,055	2,167	94,0
0,4260	-0,371	0,3241	-0,489	7,000	4,607	1,347	58,4
0,7180	-0,144	0,5462	-0,263	10,000	6,291	0,9621	41,7
1,059	0,025	0,8055	-0,094	13,000	8,025	0,7459	32,3
1,442	0,159	1,097	0,040	16,000	9,784	0,6078	26,4
2,012	0,304	1,531	0,185	20,000	12,147	0,4877	21,1
2,500	0,398			23,128	14,004	0,4227	18,3
4,000	0,602			31,661	19,090	0,3089	13,4
5,500	0,740			39,160	23,571	0,2483	10,8
7,000	0,845			45,998	27,664	0,2155	9,3
8,000	0,903			50,284	30,231	0,2028	8,8

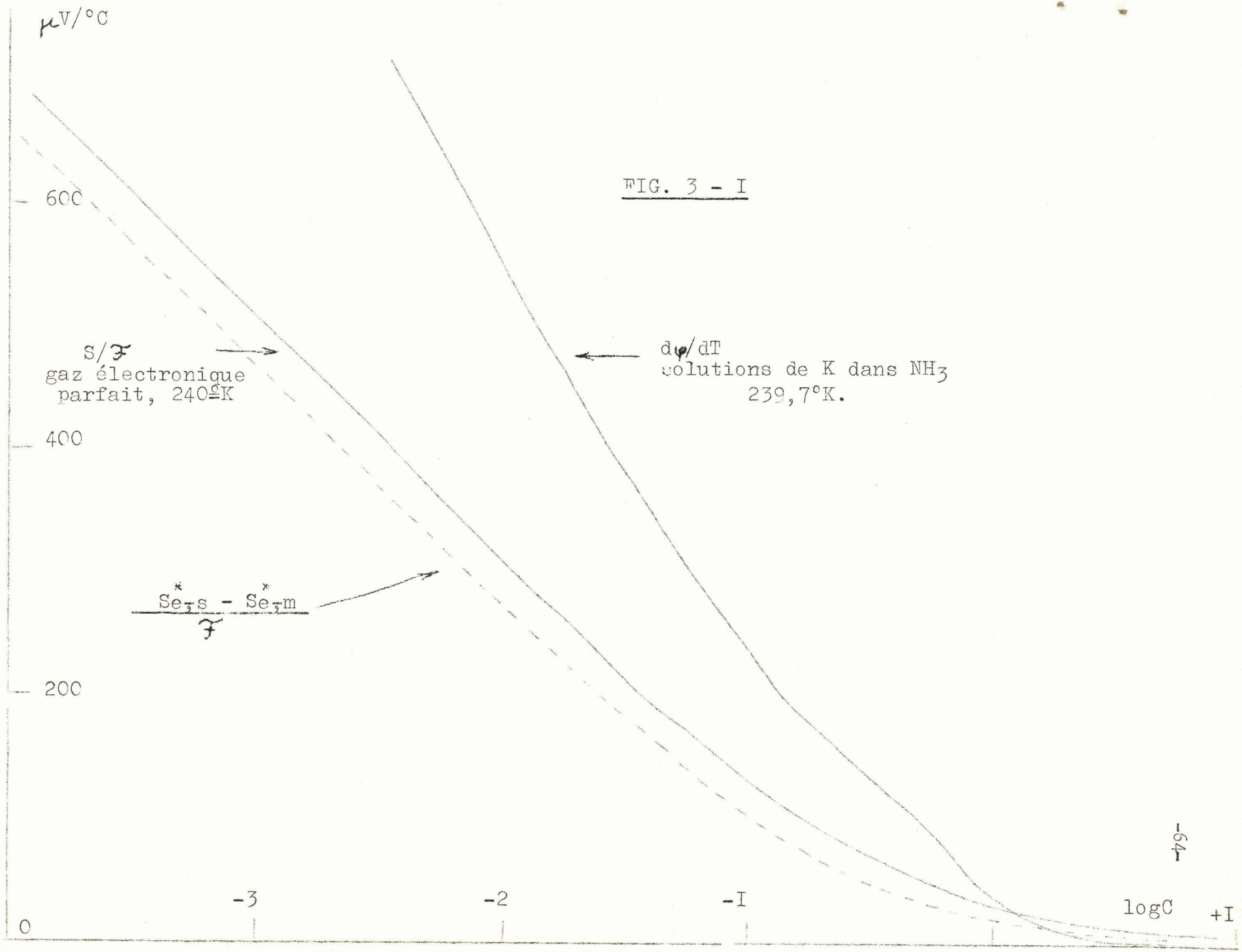

μV/°C
600
400
200
0
-3
-2
-I
logC
+I
S/ℱ
gaz électronique
parfait, 240°K
dφ/dT
solutions de K dans NH3
239,7°K.
Se*-s - Se*-m / ℱ
-64-

FIG. 3 - I

Le quatrième terme, $\bar{S}_{e^-,s}$, entropie des électrons dans la solution, sera très petit, lui aussi, dans la région très concentrée. Il variera avec la concentration suivant les données du tableau 3-1, et dans la région très diluée, il montrera une variation logarithmique vis-à-vis de la concentration suivant l'équation 3-10.

Nous comparons immédiatement, dans la figure 3-1, cette entropie théorique du gaz électronique et le pouvoir thermoélectrique des solutions de Potassium (à cette échelle, la courbe du Sodium est à peu près identique à celle du Potassium). Les tendances générales des deux courbes (courbes en traits pleins) sont évidemment les mêmes. Avant de les commenter, nous avons encore à étudier les deux premiers termes de l'équation 3-1 : les entropies de transport.

Les entropies de transport : Calcul des entropies de transport d'un gaz parfait de Fermi-Dirac dans toute la gamme des concentrations.

Nous avons un gaz qui s'écoule irréversiblement, sous l'action d'un champ électrique, à température uniforme. Considérons ce gaz, électronique ou ionique, dans l'un des deux conducteurs du circuit thermoélectrique; il n'échange avec l'extérieur que de la chaleur et des particules, l'échange de particules se faisant au contact de l'autre conducteur. Une variation réversible d'énergie interne s'écrirait dans ces conditions:

$$dE = T\,dS + N\,\mu\,dn$$

(Nous réservons le symbole μ , en vue des calculs statistiques suivants, pour le potentiel chimique d'une particule, et nous le multiplions donc ici par le nombre d'Avogadro pour représenter le potentiel chimique d'une mole de particules).

En dérivant à température et pression constante par rapport au nombre de particules échangées, on obtient la même relation entre les quantités partielles molaires :

$$\bar{E} = T.\bar{S} + N\,\mu$$

Dans le cas d'un transport irréversible d'une mole de particules, l'énergie interne transportée E^* est égale à la quantité précédente

augmentée de la "chaleur réduite de transport" $T S^{**}$;

$$E^{*} = T.\bar{S} + T.S^{**} + N\mu = T.S^{*} + N\mu \qquad (3\text{-}12)$$

S^{*} est ici l'entropie "absolue " de transport, égale par définition à $S^{**} + \bar{S}$.

Nous allons calculer, par méthode statistique, les valeurs de l'énergie interne transportée, E^{*} , à diverses concentrations, pour un gaz parfait de Fermi-Dirac. Nous avons déjà calculé, dans le chapitre précédent, les valeurs de $F = N\mu$ et de l'entropie $\bar{S}$, pour le même gaz (voir table 3-12). Nous obtiendrons donc, à l'aide de l'équation 3-12, les valeurs des entropies de transport, S^{*} et S^{**}, dont nous avons besoin pour interpréter nos résultats.

Nous vérifierons d'abord que la concentration n'est pas perturbée par le champ, non plus que la relation entre énergie libre et concentration. Nous chercherons alors une relation entre l'énergie interne transportée, E^{*} et l'énergie libre, et ceci nous donnera les entropies de transport en fonction de la concentration.

Vérification de la relation entre l'énergie libre et la concentration :

On connaît [45] la relation suivante entre la concentration N/V, la fonction de distribution g, et les composantes de la quantité de mouvement, p_x , p_y , p_z :

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{h^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} g \, d p_x \, d p_y \, d p_z$$

Dans le cas qui nous intéresse, la fonction g est égale à la somme de la fonction g_o de Fermi-Dirac, et d'une perturbation dûe au champ $\mathcal{E}$, perturbation que nous supposerons linéaire. La formule des collisions de Maxwell-Boltzmann [45] donne alors, dans l'état stationnaire :

$$g = g_o - \tau \frac{p_x}{p} \frac{\partial g_o}{\partial \varepsilon} z \, e \mathcal{E} .$$

avec

$$g_o = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

Dans ces formules, "ℓ" est le libre parcours moyen d'une particule, ε son énergie, et "ze" sa charge ($z = -1$ pour les électrons).

Passons en coordonnées polaires, et écrivons :

$$dp_x\, dp_y\, dp_z = p^2 \sin\theta\, dp\, d\theta\, d\varphi$$

$$\frac{p_x}{p} = \cos\theta \text{ , avec } p = \sqrt{2m\varepsilon} \quad \text{et } dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\, d\varepsilon$$

La concentration devient :

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{h^3}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} 2m\varepsilon\, g_0 \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\, d\varepsilon \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

$$- \frac{2}{h^3}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} z\varepsilon\ell\, 2m\varepsilon \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\, \frac{\partial g_0}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon \sin\theta\cos\theta\, d\theta\, d\varphi$$

La deuxième intégrale est nulle, comme la somme

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\cos\theta\, d\theta$$

La première intégrale correspond à la fonction g_0 non perturbée, la relation entre énergie libre et concentration n'est donc pas perturbée; nous en avons donné les solutions dans le chapitre précédent.

Nous pouvons faire deux remarques au sujet du fait que la concentration n'est pas perturbée par le champ :

- on peut arriver à cette même conclusion par des considérations purement thermodynamiques ("electrothermodynamiques")[48]
- les mêmes considérations montrent que cette conclusion n'est plus vraie quand plusieurs flux de particules électrisées interfèrent (ions en solution) : il y a alors " diffusion thermique ". Cependant, comme nous étudions ici les phénomènes avant le début de cette diffusion thermique, quand les concentrations sont encore uniformes, nous pouvons généraliser à toute notre étude, électrons et ions, l'affirmation que les concentrations ne sont pas perturbées.

Relations entre l'énergie interne transportée et l'énergie libre.

Nous écrirons que l'énergie ~~libre~~ interne transportée est égale au quotient du flux d'énergie interne $\vec{E}$ par le flux de particules $\vec{n}$

Flux des particules :

Le flux des particules est le produit du nombre de particules contenues dans l'unité de volume par leur vitesse $v_x = \frac{p_x}{m}$ dans la direction du champ :

$$\vec{n} = \frac{2}{h^3} \cdot \frac{1}{m} \iiint_{-\infty}^{+\infty} g \cdot p_x \, dp_x \, dp_y \, dp_z$$

$$= \frac{2}{mh^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} g_0 \, p^3 \sin\theta \cos\theta \, dp \, d\theta \, d\varphi$$

$$- \frac{2}{mh^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} z \, e \, \mathcal{E} \, \ell \, p^3 \cos^2\theta \sin\theta \frac{\partial g_0}{\partial \varepsilon} dp \, d\theta \, d\varphi$$

La première intégrale est nulle cette fois-ci, et la seconde s'écrit, une fois résolue en θ et en φ :

$$\vec{n} = - \frac{16 \pi m \mathcal{E} z e}{3 h^3} \int_0^{\infty} \ell \, \varepsilon \frac{\partial g_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

On peut intégrer cette fonction par parties. On est seulement gêné par les variations éventuelles du libre parcours moyen ℓ avec l'énergie . On peut cependant supposer que ces variations sont faibles : le libre parcours doit dépendre surtout du réseau du métal ou du pseudoréseau du solvant, et ceux-ci sont stables à température constante.

L'intégration donne alors :

$$\vec{n} = \frac{16 \pi m z e \mathcal{E} \ell}{3 h^3} \, kT \cdot \ln \left(1 + e^{\frac{\mu}{kT}}\right) \cdot \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{kT}{\ell} \cdot \frac{d\ell}{d\varepsilon}\right)\right] \quad (3\text{-}14)$$

et l'on ne peut calculer facilement les termes correctifs qu'aux deux extrémités de l'échelle des concentrations; on obtient, aux grandes concentrations $\left(\frac{\mu}{kT} \gg 0\right)$:

$$\mathcal{O}(\quad) = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T^2}{\ell \mu} \cdot \frac{d\ell}{d\varepsilon} + \ldots$$

aux grandes dilutions $\left(\frac{\mu}{kT} \ll 0\right)$:

$$\mathcal{O}(\quad) = \frac{2 kT}{\ell} \quad \frac{d\ell}{d\varepsilon} + \ldots.$$

Flux d'énergie interne :

Le flux d'energie interne peut s'écrire comme la somme des énergies de toutes les particules qui s'écoulent :

$$\vec{E} = \frac{2}{h^3} \cdot \frac{1}{m} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \, g \cdot p_x \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z .$$

ce qui donne encore un premier terme nul, en g_o ;

le second terme s'écrit :

$$\vec{E} = - \frac{16 \pi m z e}{3 h^3} \mathcal{E} \int_o^{\infty} \ell \varepsilon^2 \frac{\partial g_o}{\partial \varepsilon} d\varepsilon .$$

Avec la même approximation sur le libre parcours moyen, et intégration par parties, on obtient :

$$\vec{E} = \left[\frac{16 \pi m z e}{3 h^3} \mathcal{E} \ell . \int_o^{\infty} \frac{2 \varepsilon \, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \right] x \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{kT}{\ell} \cdot \frac{d\ell}{d\varepsilon}\right) \right]$$

Les valeurs du terme correctif sont,

aux grandes concentrations : $\left(\frac{\mu}{kT} \gg 0 \right)$

$$\mathcal{O}(\ ) = \frac{2 \pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T^2}{\ell_\mu} \cdot \frac{d\ell}{d\varepsilon} + \ldots$$

aux grandes dilutions :

$$\mathcal{O}(\ ) = \frac{3 k T}{\ell} \cdot \frac{d\ell}{d\varepsilon} + \ldots$$

et, si nous posons pour simplifier l'écriture :

$$\frac{\varepsilon}{kT} = x , \quad \text{et} \quad \frac{\mu}{kT} = \eta$$

nous obtenons :

$$\vec{E} = \left[\frac{16 \pi m z e \mathcal{E} \ell}{3 h^3} \cdot 2 k^2 T^2 \int_o^{\infty} \frac{x \, dx}{e^{x - \eta} + 1} \right] \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{kT}{\ell} \cdot \frac{d\ell}{d\varepsilon}\right) \right] \qquad (3\text{-}15)$$

Les équations 3-14 et 3-15 nous permettent finalement d'écrire la valeur de l'énergie interne transportée, sous la forme :

$$E^* = \frac{\vec{E}}{\mathcal{N}} = 2 k T \, \frac{\int_o^{\infty} \frac{x \, dx}{e^{x - \eta} + 1}}{\ln\left(1 + e^{\frac{\mu}{kT}}\right)} \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{kT}{\ell} \cdot \frac{d\ell}{d\varepsilon}\right) \right] \qquad (3\text{-}16)$$

Les valeurs du terme correctif sont :

aux grandes concentrations ($\frac{\mu}{kT} \gg 0$)

$$\mathcal{O} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T^2}{\ell \mu} \cdot \frac{d\ell}{d\varepsilon} \qquad (3\text{-}16')$$

aux grandes dilutions :

$$\mathcal{O} = \frac{kT}{\ell} \cdot \frac{d\ell}{d\varepsilon} \qquad (3\text{-}16'')$$

Le libre parcours moyen, ℓ, a disparu, par division des expressions 3-16, et c'est heureux, car nous n'avons pas de renseignements à son sujet. Ses variations avec l'énergie n'apparaissent que dans les termes correctifs, et comme nous n'avons pas non plus de renseignements sur ces variations, nous nous contenterons dans la suite de la première approximation qui néglige ces termes correctifs.

Pour en finir avec l'équation 3-16, il nous reste à intégrer la fonction :

$$F(\eta) = \int_0^\infty \frac{x \, dx}{e^{x - \eta} + 1}$$

Nous trouvons le principe de cette intégration dans le travail de P.Rhodes [49]; il a montré que :

$$F(+|\eta|) + F(-|\eta|) = \frac{\eta^2}{2} + \frac{\pi^2}{6}$$

et il a tabulé les valeurs de $F(\eta)$ pour des valeurs de η comprises entre 0,0 et -4,0. A l'aide de ces tables, et de la formule ci-dessus, nous pouvons calculer $F(\eta)$ pour les valeurs de η comprises entre 0,0 et 4,0. Au-dessus de 4,0, $F(\eta)$ devient égal à $\frac{\eta^2}{2} + \frac{\pi^2}{6}$, à moins de 0,1% près, ce qui est une approximation plus que suffisante dans notre cas.

Nous donnons le résultat des calculs dans le tableau 3-2, et faisons remarquer les valeurs suivantes des limites :

Dans le cas classique, quand $\eta = \frac{\mu}{kT}$ prend de grandes valeurs négatives, E^* tend vers $2\,RT$ et S^* tend vers $\frac{2\,RT - N\mu}{T}$

c'est-à-dire :

$$S^* \longrightarrow 2R + \frac{3R}{2} \cdot \ln \frac{2\pi m kT}{h^2} - R \ln \frac{N}{V}$$

et la différence $S^{**} = S^* - S$ tend vers $-\frac{R}{2}$ qui ne dépend plus de la concentration.

T A B L E 3-2

ENERGIES ET ENTROPIES DE TRANSPORT D'UN GAZ PARFAIT D'ELECTRONS, A DIVERSES CONCENTRATIONS, ET AUX TEMPERATURES 240°K et 200°K.

T = 240°K		T = 200°K						
N/V moles/ litre	log(N/V)	N/V moles/ litre	log(N/V)	E^*/RT	S^* cal/ mole,°	S^*-S cal/ mole,°	(S^*/F) microvolts/ mole,degré.	$(S^*-S)/F$
0,0002004	-3,698	0,0001524	-3,817	2,00	13,90	-1,00	602,7	-43,4
0,003855	-2,414	0,002932	-2,533	2,063	8,070	-0,982	349,9	-42,6
0,02281	-1,642	0,01735	-1,761	2,373	4,713	-0,915	204,4	-39,7
0,08418	-1,075	0,06404	-1,194	3,314	2,610	-0,743	113,2	-32,2
0,1941	-0,712	0,1477	-0,831	4,792	1,573	-0,594	68,2	-25,8
0,4260	-0,371	0,3241	-0,489	7,468	0,929	-0,418	40,3	-18,1
0,7180	-0,144	0,5462	-0,263	10,329	0,655	-0,307	28,4	-13,3
1,059	0,025	0,8055	-0,094	13,253	0,502	-0,244	21,8	-10,6
1,442	0,159	1,097	0,040	16,205	0,407	-0,201	17,6	- 8,8
2,012	0,304	1,531	0,185	20,164	0,328	-0,160	14,2	- 6,9
4,000	0,602	-	-	31,762	0,201	-0,108	8,7	- 4,7

Dans le cas dégénéré, quand $\eta = \frac{\mu}{kT}$ prend de grandes valeurs positives,

$$\frac{E^*}{RT} \longrightarrow \frac{2\left[\frac{\left(\frac{N\mu}{RT}\right)^2}{2} + \frac{\pi^2}{6}\right]}{\frac{N\mu}{RT}} = \frac{N\mu}{RT} + \frac{\pi^2 RT}{3N\mu}$$

et $$S^* \longrightarrow \frac{\pi^2 R^2 T}{3N\mu} \qquad (3\text{-}17)$$

On sait que l'entropie est donnée dans ce cas par :

$$S = \frac{\pi^2 R^2 T}{2N\mu}$$

On peut donc écrire :

$$S^* \longrightarrow \frac{2}{3} S \; ; \; S^{**} = S^* - S \longrightarrow \frac{1}{3} S.$$

et le tout tend vers zéro quand $\frac{N\mu}{RT}$ tend vers de grandes valeurs positives. On remarque en passant que le tout tend aussi vers zéro avec la température absolue, ce qui étend aux entropies de transport, dans ce cas, le troisième principe de la thermodynamique.

Revenant alors à l'équation 3-1, soit :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left[S^{**}_{e^-,m} + \sum \frac{t_i}{z_i} S^{**}_{i,s} + \bar{S}_{e^-,m} - \bar{S}_{e^-,s}\right] \qquad (3\text{-}1)$$

on voit que le premier terme, $S^{**}_{é^-,m}$, entropie réduite de transport des électrons dans le métal, sera toujours très faible; il ne contribuera à l'ensemble que pour moins d'un microvolt. L'expérience confirme d'ailleurs la petitesse des termes de l'équation 3-1 qui correspondent aux électrons du métal. En utilisant les coefficients de Thomson du pouvoir thermoélectrique des couples bimétalliques (pour leur définition, voir p.37 de ce travail), et en faisant l'hypothèse que les entropies de transport s'annulent au zéro absolu (nous venons de justifier cette hypothèse dans le cas d'un gaz électronique parfait dégénéré), TEMKIN et KHOROSIN [50,51] ont pu trouver des valeurs consistantes pour les entropies absolues de transport des électrons dans divers métaux.

Pour un thermocouple bimétallique, le pouvoir thermoélectrique est donné par :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}} \left(S^*_{e^-,A} - S^*_{e^-,B} \right) \qquad (1)$$

e^- : électrons dans les métaux A ou B.

Les coefficients de Thomson σ_A, σ_B des deux métaux, qui sont des grandeurs expérimentales, satisfont aux relations [26] :

$$\frac{d^2\varphi}{dT^2} = \frac{1}{\mathcal{F}} \left(\frac{\sigma_A}{T} - \frac{\sigma_B}{T} \right) \qquad (2)$$

et, par intégration entre 0 et T :

$$\frac{d\varphi}{dT} - \left(\frac{d\varphi}{dT} \right)_{T=0} = \frac{1}{\mathcal{F}} \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} . dT - \frac{1}{\mathcal{F}} \int_0^T \frac{\sigma_B}{T} . dT \qquad (3)$$

Les équations 1 et 3 donnent :

$$(S^*_{e^-A} - S^{*\,o}_{e^-A}) - (S^*_{e^-B} - S^{*\,o}_{e^-B}) \equiv -\left[\int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT - \int_0^T \frac{\sigma_B}{T} dT \right] \qquad (4)$$

expression de la forme :

$$f(a) - f(b) \equiv \varphi(a) - \varphi(b)$$

ce qui implique $f(\ ) = \varphi(\ )$ à une constante près, cette constante étant indépendante de la température et du métal considéré. On doit donc avoir nécessairement :

$$(S^*_{e^-} - S^{*\,o}_{e^-}) = -\int_0^T \frac{\sigma}{T} dT + Cte \qquad (5)$$

En écrivant que la troisième loi de la thermodynamique s'applique à l'entropie de transport aussi bien qu'à l'entropie usuelle, on passe de (5) à (6):

$$S^*_{e^-} = -\int_0^T \frac{\sigma}{T} dT \qquad (6)$$

Les valeurs de $\frac{\sigma}{T}$ sont utilisables, pour Pt et Cu, de 20°K à 300°K. Considérant que, au dessous de 20°K, $\frac{\sigma}{T}$ ne subit pas de fortes variations, TEMKIN et KHOROSIN peuvent donner les résultats suivants :

Platine :

$$\frac{1}{\mathcal{F}} \int_0^{300} \frac{\sigma_{pt}}{T} dT = -4{,}54 \ \mu V/deg.$$

d'où :

$$\frac{1}{\mathcal{F}} S^{*}_{e^-}(pt) = - \frac{1}{\mathcal{F}} \int_0^T \frac{\sigma_{pt}}{T} dT = 4{,}54 + 0{,}044\ (T-300)\ \mu V/deg.$$

$$(T \geqslant 220^\circ K) \qquad (7)$$

Cuivre :

$$\frac{1}{\mathcal{F}} \int_0^{300^\circ} \frac{\sigma_{Cu}}{T} dT = 1{,}95\ \mu V/deg.$$

d'où :

$$\frac{1}{\mathcal{F}} S^{*}_{e^-}(Cu) = - \frac{1}{\mathcal{F}} \int_0^T \frac{\sigma_{Cu}}{T} dT = - 1{,}95 - 0{,}005\ (T-300)\ \mu V/deg.$$

$$(T \geqslant 240^\circ K) \qquad (8)$$

Pour prouver la validité de la troisième loi, appliquée aux entropies de transport, ces auteurs calculent le pouvoir thermoélectrique du couple Cu/Pt par (1), (7) et (8). Ils trouvent :

$$\frac{d\varphi}{dT} = 6{,}49 + 0{,}049\ (T - 300)\ \mu V/deg.$$

Cela donne à $T = (273 + 21)^\circ K$:

$$\frac{d\varphi}{dT} = 6{,}2\ \mu V/deg.$$

alors que la valeur expérimentale est 6,3 $\mu V/deg.$

Nous retiendrons les chiffres correspondant au Cuivre puisque notre montage, comme l'a montré CHANU [52], revient pratiquement à un couple solution-électrodes de Cuivre. La somme $S^{*}_{e^-,m}$ du 1er et du 3ème terme de l'équation 3-1 est égale à - 1,65 microvolts par degré, d'après l'équation 8 ci-dessus. Elle serait égale à 1,04 d'après l'équation 3-17. Ces chiffres seront négligeables dans la plus grande partie de notre échelle de concentrations.

Quant aux seconds termes $S^{**}_{i,s}$ de l'équation 3-1, ils varieront avec la concentration, tout en gardant de faibles valeurs. Si l'on ignorait par exemple la présence des autres ions, pour ne considérer que le gaz électronique, l'équation 3-1 deviendrait :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\left[S^{**}_{e^-,m} - S^{**}_{e^-,s}\right] + \left[\overline{S}_{e^-,m} - \overline{S}_{e^-,s}\right]\right\} \qquad (3\text{-}1')$$

$$= -\frac{1}{\mathcal{F}}\left[S^{*}_{e^-,m} - S^{*}_{e^-,s}\right]$$

et, d'après le tableau 3-2, le terme $S^{**}_{e^-,s}$ n'y atteindrait que la valeur limite -43,4 microvolts aux plus grandes dilutions, alors que les entropies $S_{e^-,s}$ valent alors plusieurs centaines de microvolts.

Nous donnons en pointillés dans la figure 3-1 (p. 64) le second terme de l'équation 3-1', calculé pour le Cuivre et pour nos solutions. Nous comparons ce second terme complet à celui qui ne comprenait, dans la figure 3-1, que les entropies habituelles, et nous le comparons aussi au pouvoir thermoélectrique expérimental de nos solutions.

Il est clair que l'introduction des termes de transport du gaz parfait n'améliore guère l'accord entre théorie et expérience. En particulier, la pente aux grandes dilutions n'est pas modifiée.

Et la prise en considération des entropies de transport des ions positifs ne pourrait que diminuer la différence entre la courbe en traits pleins et la courbe pointillée de la figure 3-1, étant donné le signe qui accompagne ces entropies de transport dans l'équation 3-1.

Avant d'aller plus loin dans l'interprétation des courbes expérimentales, nous donnons encore, dans la figure 3-2, une comparaison entre l'effet de température expérimental et celui que permettrait de prévoir le gaz électronique parfait. A cause de notre ignorance des densités à -77,7°C, nous employons en échelle horizontale, non pas les molarités réelles, mais les produits des molalités par la densité du solvant pur à - 33,4°C. C'est le mieux qu'on puisse faire, et c'est bien suffisant pour la comparaison qualitative que nous désirons faire ici. La théorie semble bien rendre compte du signe de l'effet de température, et mal de son ordre de grandeur.

Enfin, la figure 3-3 compare les pouvoirs thermoélectriques expérimentaux et les entropies calculées dans la région concentrée. Comme dans la région diluée, l'allure des courbes expérimentales et théoriques est la même ainsi que les ordres de grandeur : quelques microvolts; les valeurs expérimentales sont cependant nettement plus faibles que les valeurs théoriques.

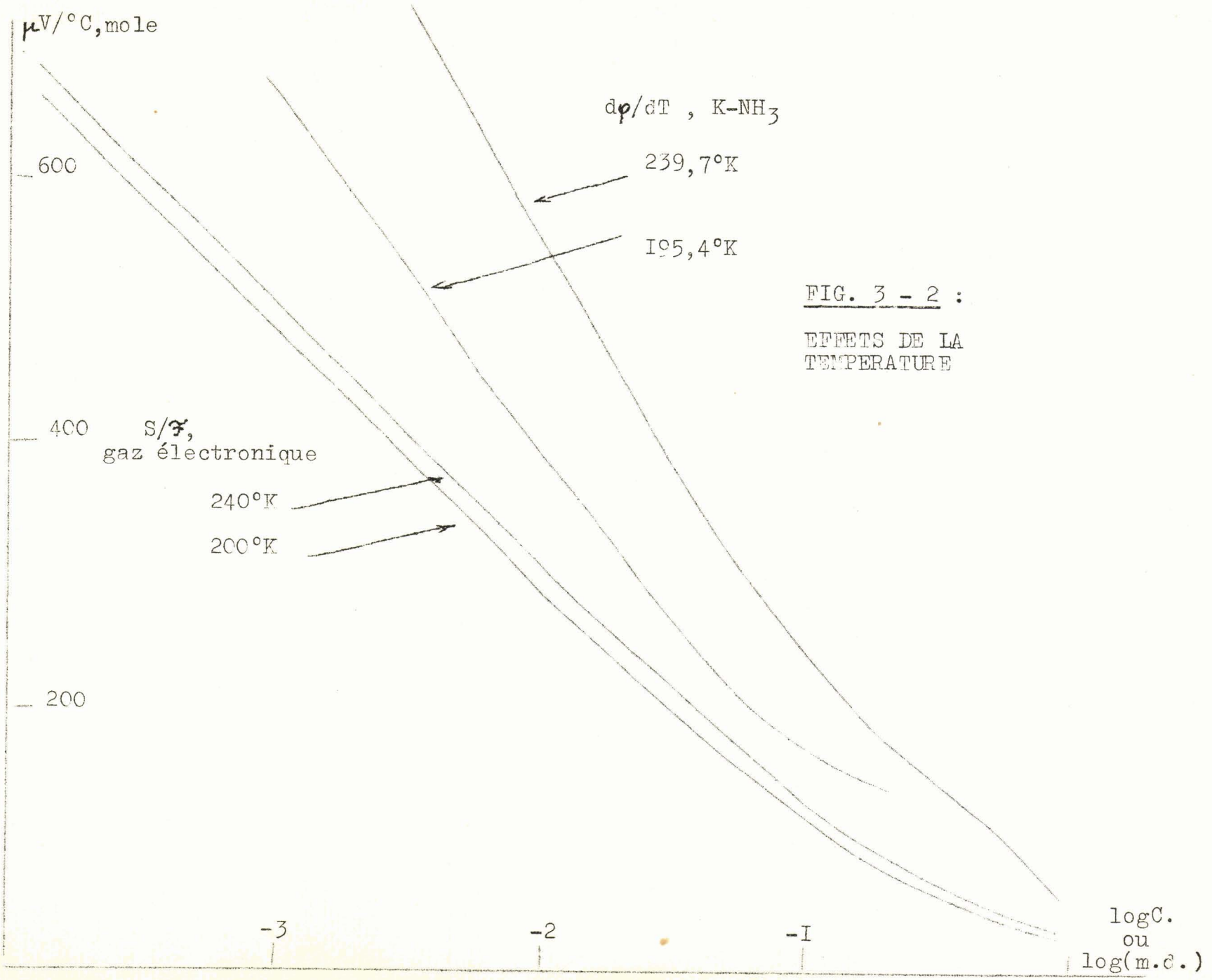


FIG. 3 - 2 :

EFFETS DE LA TEMPERATURE

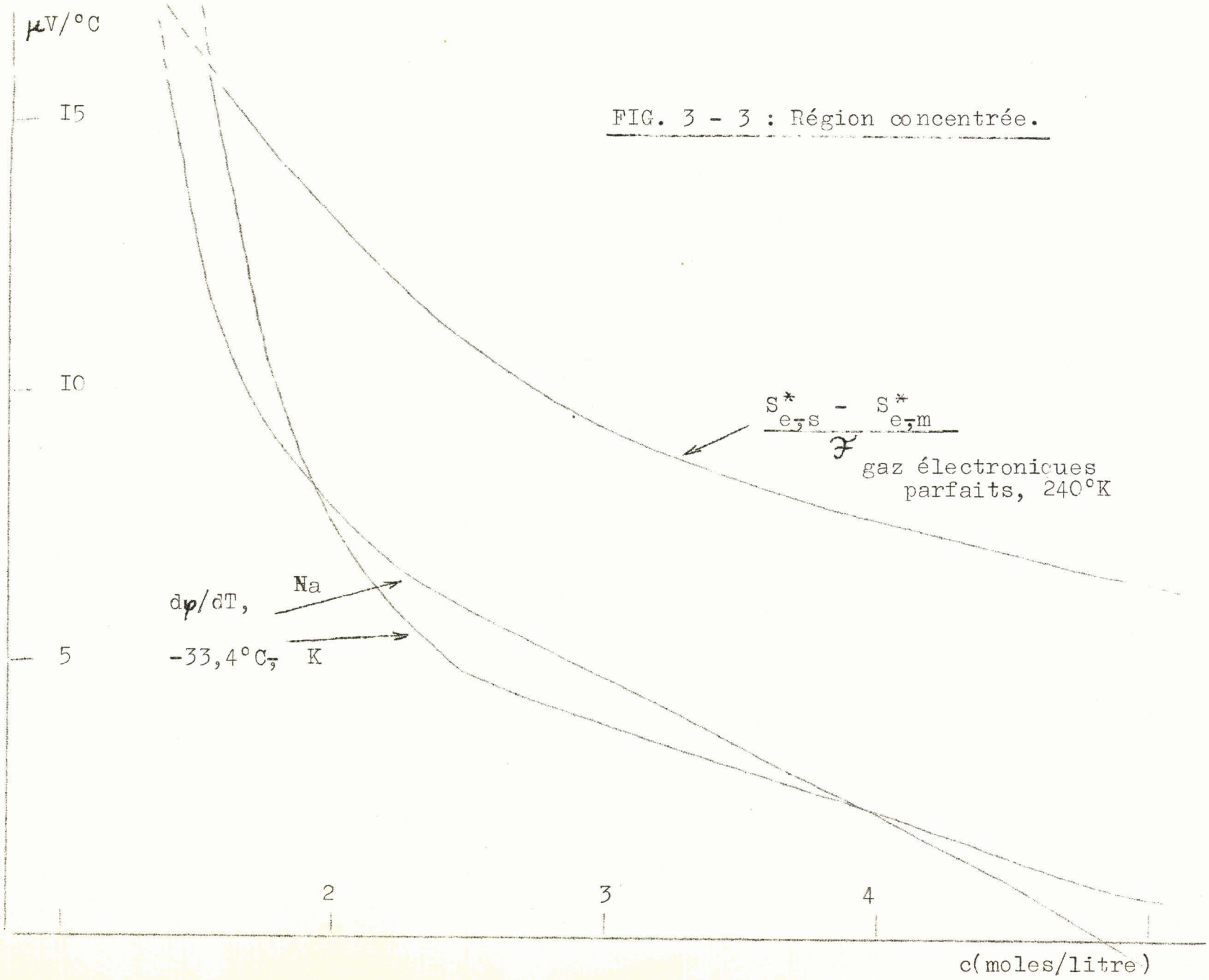


FIG. 3 - 3 : Région concentrée.

Conclusions concernant l'hypothèse du gaz électronique parfait :

Les courbes expérimentales et "théoriques " présentent une série d'analogies et de divergences que nous allons résumer en guise de conclusion provisoire :

Analogies :

En ce qui concerne les effets de la concentration :

1°) les ordres de grandeur des pouvoirs thermoélectriques coïncident avec ceux des entropies de transport : quelques centaines de microvolts en région diluée, quelques microvolts en région concentrée.

2°) l'aspect général des courbes est aussi le même dans les deux cas :
- elles sont linéaires en log c dans la région diluée,
- elles présentent une assez forte courbure dans la région intermédiaire comprise entre 0,1 N et 2 N.
- en région concentrée, le pouvoir thermoélectrique décroît lentement quand la concentration augmente.

En ce qui concerne l'effet de température :

le pouvoir thermoélectrique décroît nettement avec la température, en région diluée.

Divergences :

En ce qui concerne les effets de la concentration :

1°) la pente des courbes expérimentales, en région diluée, est nettement plus grande que la pente théorique; celle-ci est égale à 198 microvolts par degré, pour une variation d'une unité du logarithme de la concentration; la pente expérimentale correspondante est de 340 microvolts par degré, et elle varie avec la température, ce que la théorie ne laissait pas prévoir.

2°) les grandeurs du pouvoir thermoélectrique expérimental sont nettement supérieures aux valeurs théoriques, dans la région diluée, nettement inférieures, dans la région concentrée; dans la région intermédiaire, les courbes expérimentales présentent une descente brusque qui n'apparaît pas sur la courbe théorique.

En ce qui concerne l'effet de température :

Le pouvoir thermoélectrique est beaucoup plus sensible à la température que la théorie ne le laissait prévoir.

Ce sont ces divergences qu'il nous fait maintenant essayer d'expliquer par des hypothèses supplémentaires sur les interactions entre les constituants de la solution. Toute hypothèse devra rendre compte, pour être retenue, de l'ensemble des remarques précédentes, et de l'autre phénomène expérimental précédemment signalé : l'important effet de sel, qui augmente considérablement, en solutions diluées, le pouvoir thermoélectrique, et sa pente par rapport au logarithme de la concentration.

2 - INTERACTIONS ENTRE CONSTITUANTS DE LA SOLUTION :

Deux sortes d'interactions peuvent avoir lieu, qui nécessiteront des retouches au modèle du gaz parfait :

- des interactions entre les ions de la solution : elles entraînent la formation d'atmosphères ioniques s'il s'agit d'un électrolyte fort, la formation d'atomes métalliques neutres ou de molécules neutres de sel s'il s'agit d'électrolytes faibles, ou même, comme plusieurs auteurs l'ont supposé[2], la formation d'espèces telles que Na^- ou $(e^-)_2$.
- des interactions entre les espèces solutées et les molécules du solvant : cette solvatation aura des chances d'être plus forte, en solutions diluées, pour les électrons que pour les plus gros ions. (En solution concentrée, l'état quasi métallique des électrons change le problème).

Nous verrons d'abord comment ces diverses interactions viendraient modifier l'expression 3-1 du pouvoir thermoélectrique. Nous pourrons alors estimer numériquement l'importance de chacune de ces interactions sur le pouvoir thermoélectrique; nous oublierons, sans nier leur existence, celles qui ont un effet négligeable, c'est-à-dire les interactions entre ions; et nous retiendrons celles qui peuvent expliquer l'ensemble des phénomènes observés : les interactions entre électrons et solution.

1°) Effet des interactions sur l'expression du pouvoir thermoélectrique.

Rappelons l'expression 3-1 du pouvoir thermoélectrique :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left(S^{**}_{e^-,m} + \sum \frac{t_i}{z_i} S^{**}_{i,s} + S_{e^-m} - S_{e^-,s}\right) \qquad (3\text{-}1)$$

Cette expression supposait essentiellement la simplification suivante : les électrodes sont réversibles aux électrons, il n'y a pas de réaction d'électrodes. Si, pour une raison quelconque, il se produit des réactions d'électrodes, il faut employer une expression plus générale [24,25,26], où la différence $S_{e^-,m} - S_{e^-,s}$ est remplacée par la variation d'entropie ΔS qui accompagne la ou les réactions d'oxydation aux électrodes.

On écrit alors :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left(S^{**}_{e,m} + \sum \frac{t_i}{z_i} S^{**}_{i,s} + \Delta S\right) \qquad (3\text{-}18)$$

Les interprétations statistiques que nous avons données des divers termes de l'équation 3-1 ci-dessus supposaient essentiellement l'hypothèse du gaz parfait, les particules ne se connaissant que par chocs. S'il faut tenir comptes de forces d'interactions, les choses apparemment se compliquent, mais la théorie de Debye et Huckel nous donne heureusement une estimation des entropies en solutions diluées; nous remplacerons donc simplement les concentrations introduites précédemment par la Statistique, par les activités, calculées par la théorie de Debye, et nous verrons si l'effet de ce remplacement peut être important.

Elucidons d'abord le nouveau terme ΔS de l'équation thermodynamique

Admettons que les électrons qui sortent de **la solution** pour pénétrer dans l'électrode n'étaient pas tous libres en solution; certains étaient libres, certains existaient sous forme de paires $(e^-)_2$, telle est l'hypothèse la plus vraisemblable.[2] Admettons aussi, car c'est l'évidence même, que tout le courant, dans la solution, n'est pas conduit par les électrons; les ions Sodium y participent, et les ions Chlore éventuellement. Les ions Sodium et Chlore sont eux-mêmes en équilibre avec les molécules non dissociées de Chlorure de Sodium; nous admettrons pour l'instant que le métal est entièrement dissocié; il l'est en tous cas certainement beaucoup plus que le Chlorure.

Il doit être maintenant clair que des réactions secondaires accompagnent le passage d'une mole d'électrons de la solution dans l'électrode : ces réactions peuvent s'écrire :

$$(e^-)_2 \rightleftharpoons 2e^-$$

$$Na\,Cl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

Si ces réactions se font à l'équilibre, les variations correspondantes d'énergies libres sont nulles, mais il n'en est pas de même des variations d'entropies ou d'enthalpies, qui en sont les dérivés par rapport à la température; et ce sont ces variations d'entropies qui intéressent le pouvoir thermoélectrique, lui aussi dérivé d'un potentiel par rapport à la température. Pour le calcul d'influence de ces réactions, nous avons donné ailleurs [53] un raisonnement basé sur les variations d'enthalpie. Il présente l'inconvénient

de se comparer plus difficilement aux travaux des autres auteurs [40,41,42]. Raisonnons ici sur les entropies.

Soient t_s, t_p, t_{Cl^-} , et t_{Na^+} , les nombres de transport des diverses espèces présentes dans la solution : électrons simples, électrons doubles, ions Chlore, ions Sodium.

Et soient ΔS_p, ΔS_x les variations d'entropie correspondant respectivement aux réactions :

$$\frac{1}{2}(e^-)_2 \longrightarrow e^-$$

$$Na\,Cl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

de telle sorte que, par définition,

$$\Delta S_p = \bar{S}_{e^-s} - \frac{1}{2}\bar{S}_p$$

$$\Delta S_x = \bar{S}_{Na^+} + \bar{S}_{Cl^-} - \bar{S}_{Na\,Cl}$$

Quand une mole d'électrons pénètre dans le métal, elle y acquiert l'entropie S_{e^-m} . Calculons l'entropie qu'elle avait dans la solution. Si le degré d'association des paires est α_p , une première fraction des électrons vient de ces paires, amenées par le courant ou trouvées sur place, et leur entropie en solution était $\alpha_p \frac{S_p}{2}$; une deuxième fraction vient d'électrons simples, dont l'entropie était $(1-\alpha_p)\bar{S}_{e^-s}$. La mole d'électrons avait dont en solution l'entropie :

$$\alpha_p \frac{S_p}{2} + (1-\alpha_p)S_{e^-s} \quad \text{soit} \quad S_{e^-s} - \alpha_p \Delta S_p$$

Si l'on tenait compte d'ions associés tels que Na^- , avec un degré d'association α_m et une entropie de dissociation ΔS_m , il faudrait ajouter un terme $\alpha_m \Delta S_m$, pour écrire l'entropie de la mole d'électrons en solution sous la forme :

$$S_{e^-s} - \alpha_p \Delta S_p - \alpha_m \Delta S_m$$

Il faut tenir compte encore d'une autre variation d'entropie de la solution, quand la mole d'électrons passe dans le métal, le courant apporte t_{Cl^-} ions Chlore en même temps que les électrons. Si l'on appelle α_x le degré de dissociation du Chlorure de Sodium, une fraction $(1-\alpha_x)$ de ces ions Chlore se recombine à des ions Sodium pour sauvegarder l'équilibre, et il en résulte une variation d'entropie égale à :

$$-t_{Cl^-}(1-\alpha_x)\Delta S_x$$

Si l'on fait la somme de toutes ces variations d'entropie qui accompagnent le passage d'une mole d'électrons dans le métal, on trouve donc :

$$\Delta S = S_{e^-,m} - S_{e^-,s} + \alpha_p \Delta S_p \quad (+ \alpha_m \Delta S_m) - t_{Cl^-}(1 - \alpha_x)\Delta S_x \qquad (3\text{-}19)$$

Vérifions au passage la balance des charges; t_{Na^+} ions Sodium sont emportés par le courant en même temps qu'il apporte des électrons et des ions Chlore; ce nombre t_{Na^+} est évidemment égal à $(1 - t_s - t_p - t_{Cl^-})$. De plus, comme nous l'avons vu, un nombre d'ions Sodium égal à $t_{Cl^-}(1-\alpha_x)$ se recombine à des ions Chlore en excès. La perte totale en charges positives est donc égale à $1 - t_s - t_p - \alpha_x t_{Cl^-}$ tandis que la perte en électrons était de $1 - t_s - t_p$ et le gain en ions Chlore de $\alpha_x t_{Cl^-}$. L'équilibre électrostatique est bien sauvegardé.

Si l'on admettait d'autres mécanismes tels que la formation d'atomes de Sodium neutres, on pourrait facilement les inclure dans le raisonnement précédent, et compléter en conséquence l'expression de la variation ΔS. En nous en tenant aux mécanismes envisagés, qui doivent être les plus importants, l'équation 3-18 devient :

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left(S^{*}_{e^-,m} + \sum \frac{t_i}{z_i} S^{**}_{i,s} - S_{e^-,s} + \alpha_p \Delta S_p \quad (+ \alpha_m \Delta S_m) - t_{Cl^-}(1-\alpha_x)\Delta S_x \right) \qquad (3\text{-}20)$$

Cette équation, quoique d'apparence plus simple, est identique à celle que nous avions présentée dans une publication précédente[53]; des simplifications nous avaient alors échappé, tant dans le raisonnement que dans les résultats.

Les trois premiers termes de cette équation demeurent seuls dans le cas d'un électrolyte fort, ou d'un électrolyte faible infiniment dilué, auquel cas on trouve en effet $\alpha_x = 1$, $\alpha_p = 0.$, ($\alpha_m = 0$) ce qui annulle les trois derniers termes; on retombe alors sur l'équation 3-1. Les trois derniers termes représentent les effets d'association entre ions.

Il nous reste à incorporer dans l'équation 3-20 les effets des interactions entre ions et solvant. Au point de vue des phénomènes d'électrodes, il est clair que si les électrons sont solvatés, l'entropie $\overline{S}_{e^-,s}$ sera celle de ces électrons solvatés et non point celle d'électrons libres. Au point de

de vue des phénomènes de transport, nous avons montré ailleurs, par un raisonnement thermodynamique complet [42], qu'on peut inclure les effets de solvatation dans les termes $S^{**}_{i,s}$; ces derniers représentent alors la somme des entropies réduites de transport des ions "i" et des molécules de solvant qui les accompagnent. Il convient de commenter un peu ce dernier point. L'entropie de transport est proportionnelle à la chaleur qu'il faut fournir à l'ion et à son cortège pour les mettre en mouvement. Trois cas peuvent se présenter :

- tout le cortège se met en mouvement avec l'ion; l'entropie de transport a toutes chances d'être alors de même signe que celle de l'ion sec, et du même ordre de grandeur; nous avons vu que ces ordres de grandeur sont très faibles. Nous sommes encore pratiquement dans l'hypothèse du gaz parfait, nous changeons seulement la masse de particule élementaire, et la masse est sans action sur les entropies réduites de transport, dans la région diluée où de telles interactions pourraient avoir lieu.
- l'ion solvaté n'entraîne pas son cortège avec lui, mais il doit d'abord, pour se mettre en mouvement, sortir du puits d'énergie où son cortège l'enfermait; l'entropie de transport a des chances d'être alors grande et positive.
- l'ion solvaté n'entraîne pas son cortège avec lui, mais il peut s'en échapper, sans emprunter d'énergie, par un "effet tunnel ", et former plus loin un autre cortège. Le puits d'énergie disparaît donc derrière l'ion, pour se reformer devant lui. L'entropie de transport a des chances d'être alors grande et négative.

En résumé, les effets de la solvatation seront incorporés dans les termes $S^{**}_{i,s}$, mais nous aurons besoin d'images cinétiques pour évaluer ces termes.

Nous aurons enfin besoin d'images statistiques pour rendre compte des forces électrostatiques entre ions. Nous avons dit que nous utiliserions pour cela la théorie de Debye et Huckel. C'est le terme $\bar{S}_{c,s}$ de l'équation 3-20 qui s'en ressentira, quand nous y remplacerons la concentration par l'activité.

Reste à évaluer l'importance de ces différents effets; puisque l'effet de sel est de beaucoup le plus important parmi les résultats expérimentaux anormaux, c'est à lui que nous comparerons d'abord les divers effets d'interactions, en solutions diluées.

2°) Effets des interactions dans le cas des solutions diluées :

a) Les effets des associations entre ions sont négligeables :

- Confrontation des divers effets d'interaction et de l'effet de sel:

L'équation 3-20 montre que l'addition de sel peut affecter le pouvoir thermoélectrique de plusieurs manières : elle pourrait, par effet d'ion commun, modifier les concentrations des électrons et des divers ions, modifiant ainsi l'entropie $\bar{S}_{e^-,s}$ et les divers coefficients . D'une manière plus générale, elle pourrait modifier les divers nombres de transport, et affecter le pouvoir thermoélectrique par l'intermédiaire des entropies de transport. Tous les termes de l'équation 3-20 peuvent donc contribuer à l'effet de sel; essayons d'éliminer ceux dont le rôle est le moins important :

Le terme d'entropie, $-\bar{S}_{e^-,s}$:

On peut montrer que ce terme est à peu près indépendant de la quantité de sel ajoutée ; on emploie dans ce but un simple argument d'action de masse.

L'entropie des électrons simples peut être écrite, en première approximation, en région diluée :

$$\bar{S}_{e^-,s} = \bar{S}^\circ - R \ln (e^-)$$

Dans cette expression, (e^-) est la concentration des électrons simples, et $\bar{S}^\circ$ est une constante. La variation de $\bar{S}_{e^-,s}$ quand on ajoute du sel s'écrit donc:

$$\Delta \bar{S}_{e^-,s} = R \ln \frac{\gamma_{R=0}\,(e^-)_{R=0}}{\gamma_{R}\,(e^-)_{R=R}} \qquad (R = \frac{m_{Na\,Cl}}{m_{Na}}) \qquad (3\text{-}21)$$

D'autre part, la constante d'action de masse pour la dissociation de l'ion Na^- peut s'écrire :

$$K = \frac{(e^-)^2 (Na^+)}{(Na^-)} = (e^-)^2 \; \frac{1 + \frac{2(Cl^-)}{c} + \frac{(e^-)}{c} + \frac{2\,[(e^-)_2]}{c}}{1 - \frac{(e^-)}{c} - \frac{2\,.\,(e^-)_2}{c}} \qquad (3\text{-}22)$$

Puisque l'addition de sel ne peut que diminuer les concentrations des électrons, simples ou doubles, l'expression ci-dessus peut être trans-

formée en l'inégalité :

$$\frac{(c^-)R=0}{(c^-)R=R} \leqslant \sqrt{1+\frac{2\,(Cl^-)}{c}} \leqslant \sqrt{1+2R}$$

Les expressions 3-21 et 3-22 donnent :

$$\Delta S \leqslant \frac{R}{2} \ln (1+2R)$$

Le premier R est ici la constante des gaz parfaits, le second est égal au rapport m_{NaCl}/m_{Na}. Aux plus fortes valeurs de ce rapport employées dans nos expériences, (R=28,5), cette dernière équation prédit une variation maxima de l'entropie d'environ 175 microvolts par degré. Ce n'est qu'une faible fraction de l'effet expérimental. Pour une solution de Sodium à la concentration déjà envisagée (0,0148 moles par 1000g de solvant), le pouvoir thermoélectrique augmente de 1340 microvolts par degré quand le rapport R passe de zéro à 28,5. L'augmentation est encore plus forte aux plus grandes dilutions. Ainsi, le terme d'entropie, sans être lui-même négligeable, n'intervient pas de manière appréciable dans l'effet de sel.

L'association en paires d'électrons :

Cette association est responsable du terme :

$$-\frac{\alpha_p \Delta S_p}{\mathcal{F}}$$

dans l'équation 3-20. L'existence de cette association est suggérée, nous l'avons dit, par les études magnétiques des solutions des métaux alcalins dans l'Ammoniac (on n'a pas fait d'expériences magnétiques avec addition de sel).

Hutchison [15a] a pu donner des estimations des coefficients d'association en paires, α_p, et des énergies de dissociation de ces paires; les mêmes données permettent d'évaluer les entropies de dissociation des paires, ΔS_p : elles sont, à 240°K, de l'ordre de 500 microvolts par degré.

Pour rendre compte de l'effet de sel positif, il faudrait que la proportion α_p des paires diminue quand on ajoute du sel. C'est bien le signe qu'on peut prévoir, mais on ne voit guère de bonnes raisons pour une forte diminution de cette proportion. En allant cependant à l'extrême, c'est-à-dire en supposant que tous les électrons sont dissociés aux plus grandes concentrations de NaCl, on obtient une limite supérieure de la contribution de l'effet de sel.

Pour une solution de Sodium 0,0148m, le degré de dissociation passerait ainsi de 0,50 (chiffre de Hutchison), à 1,00 (limite extrême), et l'augmentation correspondante du terme :

$$- \frac{\alpha_p \Delta S_p}{\mathcal{F}}$$

serait égale à 250 microvolts par degré. L'augmentation réelle est certainement beaucoup plus faible, et, encore une fois, puisqu'il faut la comparer au chiffre 1340 microvolts par degré, on la négligera en première approximation.

L'association des ions Sodium et Chlore :

Cette association est responsable du terme :

$$+ \frac{t_{Cl^-} (1 - \alpha_x) \Delta S_x}{\mathcal{F}}$$

de l'équation 3-20.

Ce terme est évidemment nul quand R est nul; il faudra dans tous les cas chercher ailleurs l'origine de la forte pente des graphiques du Sodium ou du Potassium seuls. Quelle peut être la contribution de l'association Sodium-Chlore à l'effet de sel ?

A partir de mesures de conductances à diverses températures [37,38], on peut montrer que le terme ΔS_x est à la fois assez petit (ordre de -400 microvolts par degré), et négatif. De la sorte, puisque l'addition de sel ne peut qu'augmenter le nombre de transport t_x et la fraction non dissociée $(1- \alpha_x)$, cette addition ne peut être responsable que d'une faible diminution du pouvoir thermoélectrique, alors que nous cherchons à en justifier une forte augmentation. Cette faible diminution viendra diminuer l'importance des faibles augmentations des deux paragraphes précédents.

L'association des électrons et des ions Sodium :

Tout semble indiquer que l'association des ions Sodium avec des électrons simples pour donner des atomes neutres est négligeable ou nulle; nous l'avons déjà dit. Mais l'association des ions Sodium avec deux électrons simples ou un électron double pourrait donner des ions négatifs Na^-, qui seraient responsables, dans l'équation 3-20, d'un terme :

$$- \frac{\alpha_n \Delta S_n}{\mathcal{F}}$$

Ces ions négatifs rendraient compte aussi bien que les électrons doubles des effets magnétiques expérimentaux. Mais le terme - $\frac{\alpha_M \Delta S_M}{\mathcal{F}}$ serait alors simplement responsable d'une partie de ce que nous avons tout à l'heure attribué au terme $\frac{\alpha_P \Delta S_P}{\mathcal{F}}$ qui correspondait aux paires d'électrons, et nous avons vu que cette contribution était négligeable en première approximation.

Nous concluons de tout cet ensemble que l'effet de sel ne peut être dû, de manière importante, aux divers effets d'association entre ions, et qu'il doit donc venir des entropies de transport de l'équation 3-20.

b) Interprétation générale par l'entropie de transport des électrons :

- Interprétation de l'effet de sel sans tenir compte des effets d'association entre ions :

Nous négligeons dans ce paragraphe les termes de l'équation 3-20 qui rendaient compte des associations. Nous négligeons aussi, pour autant qu'il s'agit pour l'instant des solutions diluées, l'entropie de transport des électrons dans le métal : elle ne peut être que de quelques microvolts par degré, alors que nous traitons ici de centaines de microvolts. Et nous n'avons donc affaire qu'à des électrons simples, des ions Sodium, et des ions Chlore en solution. L'équation 3-20 se réduit à l'expression :

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{\mathcal{F}} \left(\bar{S}_{e^-,s} - \sum \frac{t_i}{z_i} S^{**}_{i,s} \right) \qquad (3\text{-}20')$$

On ne connaît pas encore grand chose des entropies réduites de transport des ions, même dans les électrolytes les plus simples. Toutefois, les travaux expérimentaux sur les solutions aqueuses laissent entrevoir que les entropies de transport des ions "normaux" ne varient guère d'un ion à l'autre.

Utilisant les travaux de Podzus [54] et Eastman [55], Bockris [56] propose les valeurs suivantes, pour des solutions 0,02 N à 25°C :

ion		H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Cl^-
Entropies réduites de transport	Cal/°C	9,3	0,1	0,9	1,0	0,0	0,0
	μ V/°C	403	4	39	43	0	0

Il faut noter tout de suite que de telles valeurs ioniques individuelles ne peuvent être obtenues qu'à l'aide d'une hypothèse arbitraire [51], analogue à celles qu'on doit faire si l'on veut partager les entropies thermostatiques ordinaires entre les ions individuels. Les seules valeurs purement expérimentales sont les sommes correspondant aux deux ions d'un sel ou d'un acide. Quelle que soit la part d'arbitraire dans l'origine de l'échelle ci-dessus, on voit immédiatement que les entropies de transport des ions "normaux " sont faibles (quelques dizaines de microvolts par degré au maximum) et varient peu d'un ion à l'autre; seul l'ion hydrogène fait très nette exception.

Il semble fort raisonnable de postuler un comportement analogue dans l'Ammoniac liquide, pour les ions "normaux" Sodium et Chlore d'une part, pour les électrons d'autre part.

Ainsi, puisque les nombres de transport des ions Sodium et Chlore sont, dans nos expériences, soit fort petits, soit à peu près égaux (suivant la valeur du rapport R), nous pourrons encore simplifier l'équation 3-20' en éliminant la somme :

$$\frac{1}{\mathcal{F}} \left(-t_{Na^+} \; S^{***}_{Na^+} + t_{Cl^-} \; S^{***}_{Cl^-} \right)$$

Il nous reste simplement :

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{\mathcal{F}} \left(\bar{S}_{e^-,s} + t_{e^-} \, S^{***}_{e^-} \right) \qquad (3\text{-}20'')$$

Cette équation se prête à la comparaison directe avec l'expérience. Nous pouvons porter graphiquement le pouvoir thermoélectrique à une concentration donnée du métal (0,0148m) en fonction du nombre de transport des électrons dans les solutions mixtes sel-métal. Si l'équation 3-20 est une bonne approximation, nous devons obtenir une ligne droite, dont la pente donnera l'entropie de transport des électrons dans la solution. C'est ce que nous faisons dans la figure 3-4. Les pouvoirs thermoélectriques viennent de la table 2-10, les nombres de transport de la table 2-13. On obtient bien une ligne droite, et sa pente entraîne la valeur suivanbe de l'entropie de transport :

$$S^{***}_{e^-}/F = -2000 \; \mu\text{volts/degré} \quad \text{ou} \quad S^{***}_{e^-} = -46 \; \text{cal/degré}.$$

Cette forte valeur négative est surprenante. Rappelons que la valeur obtenue ci-dessus pour l'ion hydrogène était quatre fois moins forte,

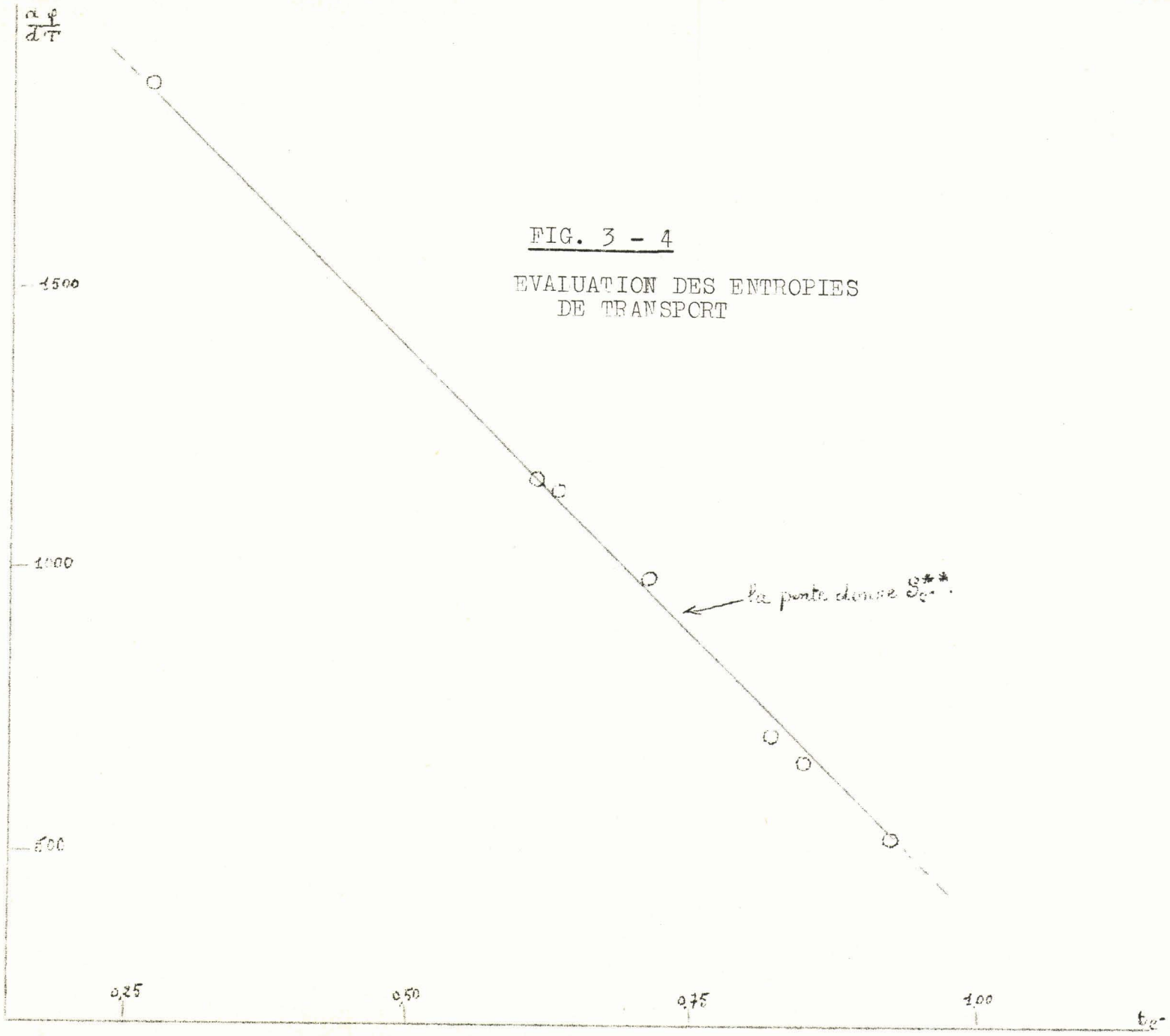


FIG. 3 - 4

EVAIUATION DES ENTROPIES
DE TRANSPORT

et positive. Si l'effet de sel était seul à être anormal, on serait tenté de rejeter une valeur si exceptionnelle. Il n'en sera pas de même si cette valeur nous permet d'interpréter l'ensemble des autres effets anormaux. Avant d'étudier ces autres effets anormaux, rappelons une remarque faite au début de ce travail à propos des spectres d'absorption : le travail d'extraction des électrons en solutions diluées peut être calculé à partir des spectres d'absorption; on le trouve de l'ordre de 16 Kcal/mole. L'entropie de transport ci-dessus, exprimée en termes de chaleur échangée à 240°K, devient :

$$Q^* = T\, S^{**} = 11 \text{ Kcal/mole.}$$

La proximité de ces deux chiffres, 16 et 11, après les nombreuses approximations faites, nous laisse entrevoir la possibilité d'une interprétation de la très grande entropie de transport par le processus de solvatation des électrons. Entrevoyant ainsi que le résultat trouvé peut être raisonnable, voyons d'abord s'il est confirmé par les autres anomalies expérimentales.

L'effet de la concentration sur le pouvoir thermoélectrique des solutions diluées de métal seul :

Pour une solution idéale, seul le terme d'entropie des équations 3-20 dépendrait de la concentration, sous la forme :

$$\frac{\bar{S}_{e^-,s}}{\mathcal{F}} = \frac{\bar{S}^{\circ}}{\mathcal{F}} - 198 \log (e^-) \qquad (\mu\text{Volts/deg.}) \qquad (3\text{-}23)$$

Nous avons vu que la pente expérimentale du pouvoir thermoélectrique en fonction du logarithme de la concentration est beaucoup plus forte : -340 microvolts par degré à 240°K.

Les nombres de transport des électrons, donnés par Kraus [13], sont aussi fonction presque linéaire du logarithme de la concentration, dans la région 0,002 à 0,05 molaire. On peut les y exprimer sous la forme :

$$t_{e^-} \simeq 1{,}048 + 0{,}065 \log (e^-)$$

Utilisant ces expressions, et la valeur de l'entropie de transport que nous venons d'obtenir, soit-2000 μV/deg, nous trouvons, au moyen de l'équation 3-20",

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{\mathcal{F}} \left(\bar{S}_{e^-,s} + t_{e^-}\, S_{e^-}^{**}\right) = \frac{\bar{S}_0}{\mathcal{F}} - 2096 - 328 \log (e^-)$$

On peut certainement dire que la concordance est excellente (328 et 340) et que le chiffre trouvé pour l'entropie de transport suffit à expliquer la pente anormale. Inversement, la valeur de S^{**} calculée par ce moyen serait égale à 2150 μV/deg au lieu de 2000.

Influence négligeable des attractions électrostatiques entre ions :

On pourrait à ce point faire l'objection suivante : si les effets d'association entre ions sont négligeables et négligés, les attractions électrostatiques entre ions sont-elles pour autant négligeables ?

La loi limite de Debye-Huckel peut être utilisée pour évaluer l'ordre de grandeur de ces attractions. En utilisant la valeur 22 pour la constante diélectrique de l'Ammoniac liquide, on trouve, à 240°K, les relations suivantes entre l'activité et la concentration :

$$\log \frac{a}{c} = - 4{,}8 \sqrt{c} \; ;$$

Si l'on remplace la concentration par l'activité dans la formule 3-23, on trouve donc :

$$\frac{\bar{S}}{\mathcal{F}} = \frac{\bar{S}^{o}}{\mathcal{F}} - 198 \log c + 198 \times 4{,}8 \sqrt{c}$$

et la pente de l'entropie en fonction du logarithme de la concentration s'écrit :

$$\frac{d\left(\frac{\bar{S}}{\mathcal{F}}\right)}{d \log c} = - 198 \left(1 - 2{,}4 \sqrt{c}\right)$$

Il est clair que cette pente tend vers la valeur limite, 198 microvolts par degré, aux grandes dilutions. Quand la concentration augmente, la pente ainsi prévue diminue en valeur absolue; le facteur de réduction atteint 0,76 quand le logarithme de la concentration en Sodium total atteint la valeur -2,00. On sait que l'expérience donne au contraire une pente constante dans cette région, et que cette pente expérimentale est nettement plus forte que la pente théorique : 340 au lieu de 198.

Les chiffres ci-dessus n'ont qu'une valeur indicative . En toute rigueur, l'entropie devrait maintenant s'écrire :

$$\bar{S} = S^{o} - R \ln a - R T \frac{d \ln a}{d T}$$

Il faudrait alors tenir compte des variations du coefficient d'activité, et donc de la constante diélectrique, avec la température. Nous manquons pour cela de données expérimentales. En tout état de cause, on trouverait de la sorte une pente variable, et tendant vers la valeur limite, au lieu d'une pente constante et importante.

Les effets des attractions électrostatiques ne peuvent expliquer les anomalies thermoélectriques. Nous les négligeons donc en première approximation, au même titre que les effets d'association.

L'effet de sel sur les pentes :

Reprenons la formule 3-20", c'est-à-dire :

$$\frac{d \varphi}{d T} = \frac{1}{\mathcal{F}} \left(\bar{S}_{e^-,s} + t_{e^-} S^{**}_{e^-} \right) \qquad (3\text{-}20")$$

et utilisons l'expression de l'entropie $S_{e^-,s}$ des électrons, et les nombres de transport t_{e^-} des électrons calculés à diverses concentrations selon l'équation 2-2 (p.55); nous connaissons aussi les pentes expérimentales $\frac{d}{d \log c} \left(\frac{d \varphi}{d T} \right)$, pour les diverses valeurs du rapport R =(Na Cl/Na), et nous pouvons écrire, pour chacune de ces valeurs de R :

$$\frac{d}{d (\log c)} \left(\frac{d \varphi}{d T} \right) = \frac{1}{\mathcal{F}} \left(-198 + \frac{d t_{e^-}}{d \log \bar{a}} S^{**}_{e^-} \right)$$

et trouver chaque fois une valeur de l'entropie réduite de transport.

La table 3-3 donne les résultats de ces calculs. Ils n'ont pas été effectués pour la plus grande valeur de R, 28,5 : les données conductimétriques concernant le Chlorure de Sodium ne peuvent être obtenues que par extrapolation; une telle extrapolation ne permet pas de conclusions sérieuses sur la variation du nombre de transport avec la concentration.

La valeur moyenne, $\frac{S^{**}}{\mathcal{F}} = -2515$ microvolts par degré ou -53 calories par degré,

qui donne encore $Q^{*} = T S^{**} = 13$ Kcal/mole

est remarquablement proche de la valeur calculée, indépendamment, à partir des grandeurs du pouvoir thermoélectrique aux divers rapports R(-2000,-46,11)

T A B L E 3-3

CALCUL DE L'ENTROPIE REDUITE DE TRANSPORT, A PARTIR DE L'EFFET DE SEL SUR LES PENTES.

R=NaCl /Na	$\Delta t_c / \Delta \log c$	Pente (voir table 2-10)	S_e^{**}/F microvolts/degré
0.	0,065	340	2150
0,29	0,070	370	2430
0,44	0,070	365	2360
1,46	0,12	-	-
2,60	0,12	485	2370
2,92	0,13	495	2270
28,5	-	635	-
		moyenne:	2315

Les effets de température :

Nous avons vu que le pouvoir thermoélectrique varie anormalement avec la température, et que cette variation dépend elle-même fortement de la concentration. Il serait illusoire de vouloir appliquer à ces effets du second et du troisième ordre des résultats qui ne sont valables, au premier ordre, qu'en première approximation.

Nous notons cependant que dans l'équation 3-20", le premier terme, $S_{e^-,s}/\mathcal{F}$, dépend assez peu de la température; en employant l'équation de Sackur, on trouve :

$$\frac{d}{dT}\left(S_{e^-,s}/\mathcal{F}\right) = 0{,}5\ \mu V/deg.^2$$

et cette valeur est indépendante de la concentration; l'expérience donne au contraire pour $\frac{d^2\varphi}{dT^2}$ des valeurs qui varient, de 1 à 2 microvolts par degré carré pour des solutions 0,1 M, jusqu'à 5 à 6 microvolts par degré carré pour des solutions 0,01 M. Il faut donc que le second terme, $t_{e^-}\ S^{**}_{e^-}/\mathcal{F}$, dépende fortement de la température soit par le nombre de transport, soit par l'entropie de transport, soit par les deux, et que cette dépendance soit elle-même fonction de la concentration. Ni l'expérience, ni la théorie, ne permettent pour l'instant de discuter cette hypothèse.

Deux difficultés; éléments de solution :

a) La valeur absolue du pouvoir thermoélectrique :

En se référant à la figure 3-1 on se rappelle que les entropies ordinaires des électrons, calculées par méthode statistique, sont inférieures, dans la région diluée, au pouvoir thermoélectrique expérimental. Si nous ajoutons à ces entropies, selon la formule 3-20" $\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{\mathcal{F}}\left(\bar{S}_{e^-,s} + t_{e^-}\ S^{**}_{e^-,s}\right)$ le très grand terme négatif $\frac{t_{e^-}\ S^{**}_{e^-}}{\mathcal{F}}$ nous ne faisons qu'augmenter l'écart entre expérience et théorie.

Il existe un seul moyen simple d'esquiver cette difficulté. Employons-le d'abord, nous le justifierons ensuite. L'entropie ordinaire peut se décomposer en deux termes, suivant la forme :

$$S_{e^-} = S^\circ - R \ln (e^-)$$

Le second terme s'est prêté, tel qu'il nous était fourni par la statistique,

à une interprétation simple des effets de concentration. Le premier terme est beaucoup trop faible, si nous le calculons dans l'hypothèse d'un gaz parfait d'électrons : il prendrait dans une telle hypothèse la valeur :

$S^\circ/\mathcal{F}$ = - 87 microvolts par degré

ou S° = -2 cal/mole, degré.

Admettons que l'écart par rapport à la perfection se porte sur ce dernier terme; c'est ce qu'on fait couramment, dans l'étude des semi-conducteurs, quand on y parle de masses apparentes. Nous calculons alors ce premier terme d'après la formule 3-20", et nous trouvons :

$S^\circ/\mathcal{F}$ = 2120 microvolts par mole et par degré

ou S° = 49 cal/mole,degré.

Ces chiffres sont évidemment beaucoup plus élevés que ceux du gaz électronique parfait. Pour aggraver les choses, ils sont presque égaux, au signe près, à ceux que nous avons trouvés pour l'entropie réduite de transport; et c'est bien pour compenser la grande valeur négative de l'entropie réduite de transport qu'il nous faut introduire ici cette grande valeur positive de l'entropie standard. Le pouvoir thermoélectrique devient donc une différence assez faible entre deux grandeurs fort importantes :

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{S_{e^-,s}}{\mathcal{F}} + \frac{t_{e^-} - S_{e^-}^{***}}{\mathcal{F}}$$

530 = 2520 - 1990 en microvolts/degré

ou 12,2= 58,1 - 45,7 en cal/degré

et cela devrait éveiller des doutes sérieux sur l'ensemble du raisonnement.

Fort heureusement, nous avons une autre raison, tout à fait indépendante, d'admettre une valeur exceptionnellement élevée de l'entropie standard des électrons en solution.

En utilisant divers travaux de Latimer et Jolly [57,58], on arrive aux valeurs suivantes des entropies standard de divers ions, en solution dans l'Ammoniac liquide à 25°C :

H^+	Na^+	Cl^-	$1/2\ (e^-)_2$	
-28	-13	-2,3	+30	cal/mole,degré.

. Ces valeurs sont basées sur des mesures électro- et thermochimiques. Pour l'ion $(e^-)_2$, on se réfère aux travaux expérimentaux de Laitinen [6] et Coulter [59]. Pour arriver aux valeurs individuelles, on reprend les hypothèses de Latimer, qui sont tout à fait indépendantes de celles que nous avons pu faire ici. On ne peut pas ne pas être frappé par la grande valeur positive correspondant aux paires d'électrons; et cette remarque resterait vraie dans le cas où l'on ne ferait pas les hypothèses qui permettent la séparation des valeurs individuelles. Alors que les ions hydrogène, Sodium, Chlore, ont des entropies standard beaucoup plus faibles que s'ils étaient gaz parfaits, mais qu'ils se classent correctement au point de vue de leurs masses, les électrons ont une entropie beaucoup plus forte : ils devraient se placer à gauche de l'hydrogène, en termes de masse.

Sans doute la valeur trouvée pour l'entropie standard des électrons est-elle encore un peu inférieure à celle que nous déduisons des effets thermoélectriques; il faut remarquer que les températures sont différentes dans les deux cas, et qu'il s'agit, d'une part, d'électrons simples, de l'autre, d'électrons doubles. Les résultats qualitatifs sont les mêmes : valeurs extraordinairement fortes pour les entropies standards des électrons en solutions diluées. Resterait à interpréter de telles valeurs.

L'effet de l'association en paires sur les pentes de nos courbes :

Nous avons dit que l'effet de dissociation des paires était beaucoup trop faible, s'il s'agissait d'expliquer l'augmentation du pouvoir thermoélectrique quand on ajoute du sel.

L'association en paires varie aussi avec la concentration et pourrait donc avoir un effet sur les pentes. Considérons le cas du métal seul (M=0), pour lequel existent des données expérimentales sur les variations de l'association en paires avec la concentration (Hutchison [22]) : pouvons-nous estimer les variations du terme :

$$\frac{\alpha_p \Delta S_p}{\mathcal{F}}$$

en fonction du logarithme de la concentration ? Si nous prenons telles quelles les valeurs que donne Hutchison pour des degrés d'association α_p et

les énergies de dissociation $W_p = T \Delta S_p$, nous trouvons un effet fort important sur la pente. L'association en paires apporterait à la pente une forte contribution positive, de l'ordre de 380 microvolts par degré, et par unité de log c; cette contribution serait d'ailleurs loin d'être linéaire, sur l'échelle logarithmique des concentrations. S'il fallait admettre ces chiffres, tous les raisonnements précédents seraient fortement ébranlés.

On voit bien mal cependant par quel heureux hasard nos pentes expérimentales pourraient redevenir linéaires, grâce à un autre effet non linéaire exactement opposé à celui dont nous parlons ! Et l'on voit mal aussi comment on pourrait rendre compte des pentes expérimentales, qui deviendraient beaucoup plus anormales qu'elles ne l'étaient jusqu'ici : le chiffre expérimental, -340, serait à comparer à + 180 (-200 +380) au lieu de -200. On n'en sortirait pas sans hypothèses vraiment invraisemblables.

Il est préférable de faire la remarque suivante : les chiffres de Hutchison concernant les degrés d'association sont assez proches de l'expérience; ils interprètent para- et diamagnétisme en termes d'électrons simples ou doubles; il ne serait pas sage de les récuser sans raison. Il n'en est pas de même des chiffres qui concernent les énergies de dissociation : ils sont beaucoup plus loin de l'expérience puisqu'ils dérivent eux-mêmes des chiffres concernant les degrés d'association ; pour les obtenir, il faut calculer la constante d'équilibre, et dériver son logarithme par rapport à la température, en admettant qu'on peut traiter l'équilibre entre électrons simples et doubles comme un équilibre ordinaire; si l'on remarque que la "constante d'équilibre " utilisée est loin d'être constante, qu'elle varie même du simple au double quand le logarithme de la concentration augmente d'une unité, on a le droit d'émettre des doutes sur la validité du procédé.

En conclusion de ce paragraphe, nous nous trouvons devant le problème méthodologique suivant :

- d'un côté, nous avons une hypothèse, celle des grandes entropies de transport négatives; cette hypothèse rend compte de manière élégante de tout un faisceau d'observations expérimentales ;
- de l'autre côté, nous avons une autre hypothèse , celle d'un équilibre ordinaire entre électrons simples et doubles; elle rend mal compte de la

seule expérience qui permette pour l'instant de la vérifier.

Jusqu'à plus ample informé, nous gardons la première hypothèse.

Interprétation de la grande entropie de transport négative ; L'effet tunnel " ; La solvatation.

Reste à interpréter cette hypothèse. Nous avons déjà dit (p.84) qu'on pouvait incorporer dans l'entropie de transport les effets d'interactions entre solvant et électrons, mais qu'il fallait pour cela se servir d'images cinétiques. Voyons s'il est possible d'expliquer simplement dans ce sens le résultat trouvé.

Il semble, nous l'avons déjà dit aussi, qu'on puisse admettre comme possibles trois mécanismes différents pour le transport des électrons dans nos solutions : les électrons se déplacent en entraînant les molécules d'Ammoniac qui leur sont attachées - les électrons sortent d'abord de leur puits pour atteindre une bande de conductance - les électrons passent sans effort d'un puits dans l'autre par effet tunnel.

Dans le premier cas, présenté par Kraus, la conductance est de type ionique. Dans le second, elle se rapproche de celle des semi-conducteurs. Dans le troisième, il y a quelque ressemblance avec les métaux.

Dans le premier cas, on s'explique mal la grande conductance et les grands nombres de transport des électrons, qui deviennent de très gros ions.

Dans le second, comme l'ont fait remarquer Kaplan et Kittel[60], on s'explique mal que leur conductance et leurs nombres de transport ne soient pas beaucoup plus forts encore, puisqu'ils deviennent quasi libres dans la bande de conductance. On peut faire une autre objection du même genre au mécanisme de la bande de conductance : elle vient des coefficients de température de la conductance. Si la bande de conductance était située à 0,8 ev au dessus du niveau des puits, comme l'indiqueraient les expériences de photoabsorption et photoconductivité, et si la conductance ordinaire demandait excitation thermique jusqu'à cette bande, on pourrait prévoir approximativement le coefficient de température de la conductance par la formule :

$$-\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial (1/T)} = +\frac{\Delta \varepsilon}{R} \simeq +\ 9.200\ ^{\circ}K$$

La valeur expérimentale du coefficient de température exprimé de la sorte est seulement de l'ordre de 1000 °K. La bande de conductance ne peut donc expliquer qu'une faible part de la conductance totale, au moins lorsqu'on n'utilise pas d'excitations lumineuses.

Ces arguments n'excluraient pas la possibilité d'une conductance mixte, par beaucoup de gros ions solvatés peu conducteurs, et un petit nombre d'électrons libérés fort conducteurs.

Voyons ce qu'il en serait des entropies de transport dans ces deux cas :

Dans le second, les électrons auraient besoin d'une grande énergie d'excitation, 0,8 ev, pour sortir de leur puits. Cette énergie serait restituée à l'arrivée dans un nouveau puits. On aurait donc un transport positif d'énergie, et une forte valeur positive pour l'entropie réduite de transport : environ + 77 calories par mole et par degré. Il faut comparer ce chiffre à la valeur -53, que nous avons trouvée.

Dans le premier, l'électron et son cortège se déplacent d'un seul bloc, et n'ont plus besoin d'excitation. On ne voit aucune bonne raison pour une grande valeur de l'énergie supplémentaire transportée, ou de l'entropie réduite de transport.

Une conductance mixte, utilisant ces deux procédés, ne peut donner qu'une valeur positive de l'entropie réduite de transport.

Il faut donc en venir, semble-t-il, au troisième mécanisme, celui de l'effet tunnel. L'électron quitte un puits d'énergie pour une autre cavité du solvant, sans avoir besoin d'excitation. Dans la nouvelle cavité, il polarise les molécules d'Ammoniac autour de lui, et l'énergie de l'ensemble tombe de 0,8 Volts : un nouveau puits d'énergie d'est formé. Dans l'ancien puits, les molécules d'Ammoniac redeviennent libres, et l'énergie monte de 0,8 Volts. Il y a transport négatif d'énergie, et l'entropie réduite de transport vaut -77 calories par mole et par degré. Il suffit alors d'admettre qu'une faible partie de la conductance est dûe, comme c'est vraisemblable, à l'un ou l'autre des deux autres mécanismes précédents, pour rendre tout à fait raisonnable notre chiffre expérimental, -53.

Quelques remarques supplémentaires s'imposent cependant au sujet de cet effet tunnel.

Nous avons supposé que les cavités préexistent à leur occupation par les électrons. Nous parlons ici de cavités, au sens physique du mot, et pas du tout de niveaux d'énergie. Si ces cavités ne préexistaient pas, il faudrait une forte énergie positive pour les former, et on retrouverait une grande entropie de transport positive. Lipscomb [61] a fait remarquer que les cavités naturelles de la structure de l'Ammoniac liquide étaient presque aussi grandes que les cavités occupées par les électrons; on calcule les unes et les autres à partir des densités, densités du solvant pur ou des solutions; il faut tenir compte de la présence des ions Sodium, et de l'électrostriction, dans les solutions. Quand une molécule d'Ammoniac vient à manquer dans la structure, ce qui doit être courant dans le liquide, le rayon de la sphère ainsi laissée libre n'est que très faiblement inférieur à celui des sphères qu'occupent les électrons solvatés : 2,9 Å au lieu de 3,2. Il n'est donc pas nécessaire de faire appel à une grande énergie d'activation pour créer des cavités; tout au plus faut-il les agrandir un peu; et cette dernière considération pourrait expliquer la différence entre notre chiffre -53 et celui que l'on déduit de la profondeur des puits -77 : il faudrait soustraire de la grande entropie négative de transport une légère entropie positive correspondant à l'élargissement de la cavité; on pourrait alors ne pas faire appel aux deux autres mécanismes de conductance.

Deuxième remarque : nous n'avons parlé que d'énergie de polarisation, au moment de la formation ou de la destruction des puits. Lipscomb [61] a fait remarquer qu'il fallait tenir compte aussi de l'électrostriction, de la tension superficielle, et sans doute d'attractions supplémentaires entre les électrons et les protons des molécules d'Ammoniac. Raisonnant alors sur les électrons solvatés, à l'aide de la mécanique quantique, il retrouve assez facilement, pour les rayons des cavités et pour leurs énergies, des valeurs très proches de celles que nous indiquons ci-dessus et qui viennent de l'expérience. Il est vrai qu'il lui faut forcer un peu la valeur d'un paramètre, et d'un seul; à cette opération correspond l'hypothèse indiquée ci-dessus d'attractions supplémentaires entre les électrons et les molécules d'Ammoniac; tout concourt à la conclusion d'une solvatation fort importante.

Troisième remarque : parlant strictement entropies, l'effet tunnel est encore fort satisfaisant. Nous avons conclu précédemment à une forte

entropie statique de l'électron solvaté. Si l'électron s'échappe de sa cavité il laisse une bonne partie de cette entropie derrière lui, mais il faudra qu'il en emprunte autant aux alentours de la nouvelle cavité qu'il veut occuper. Nous avons donc encore une forte entropie négative de transport. Il ne s'agit d'ailleurs que d'une nouvelle image; le raisonnement serait en dépendance étroite du précédent.

Interprétation de la grande entropie positive : La solvatation .

Nous ne pourrons pas dire grand chose au sujet de l'entropie ordinaire. Nous ferons simplement remarquer que, d'après Kraus [62], et Schmidt[63] la chaleur de dissolution est très faible. Elle devrait être forte, semble-t-il, au moment où les électrons tombent dans leurs puits. Où passe donc l'énergie ainsi libérée ?Reste-t-elle dans l'électron solvaté, sous forme d'une forte entropie positive? Nous avons vu (p. 96), que cette entropie était supérieure de 51 cal/mole,degré à celle du gaz électronique parfait. Les 77 cal/mole, degré, dégagés au moment de la chute de l'électron dans le puits,sont-elles responsables de cette forte valeur positive? Peut-on se faire une image statistique de la forte entropie de l'électron solvaté ? Nous renonçons pour l'instant à répondre positivement à ces questions.Sans doute faut-il associer cette grande valeur de l'entropie au grand volume occupé par l'électron en solution.

3 - LE CAS DES CONCENTRATIONS INTERMEDIAIRES.

Rappelons l'anomalie qui se présente dans cette région : la courbe expérimentale qui représente le pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration présente une descente brusque, comme on peut le voir sur la figure 3-1 (p. 64). Rien de tel n'apparaît sur la courbe théorique.

Sans doute faut-il attribuer cette chute à la libération d'un grand nombre d'électrons. Sur les courbes de conductance, on assiste dans la même région à une forte remontée. Au point de vue concentration, on peut supposer que les électrons sont maintenant assez proches pour que leurs fonctions d'ondes se superposent en partie. La solvatation disparaît, on s'approche de l'état métallique. En même temps que la solvatation, disparaît aussi la grande entropie statique, qui justifiait seule les valeurs élevées du pouvoir thermoélectrique; d'où la chute brusque.

Le cas des grandes concentrations :

Dans la région concentrée, les valeurs expérimentales du pouvoir thermoélectrique deviennent inférieures aux valeurs théoriques (voir fig.3-3) mais la différence est maintenant très faible, de l'ordre de 5,5 microvolts par degré. Il suffirait de retrancher, de l'entropie de transport du gaz parfait, 0,12 cal/mole,degré, pour rendre compte de cette différence; nous sommes loin de la valeur -53, nécessaire en solutions diluées. Sans doute reste-t-il malgré le chevauchement des fonctions d'onde, un léger effet de polarisation autour des électrons, et donc un reste de barrière de potentiel et d'effet tunnel.

On savait déjà, par les coefficients de température des conductances, que l'état métallique n'était pas atteint véritablement, même aux plus grandes concentrations.

Conclusions :

Les interactions entre électrons et solvant ont une importance primordiale dans les solutions de métaux alcalins dans l'Ammoniac liquéfié. L'étude de ces interactions justifie de manière très satisfaisante, et assez simple, l'ensemble des anomalies présentées par les effets thermoélectriques de ces solutions, qu'il s'agisse de pentes ou de valeurs absolues. Pour les phénomènes de transport, on arrive à des chiffres, concernant l'entropie de transport des électrons, et à l'image satisfaisante de l'effet tunnel. Pour les phénomènes statiques, on confirme les chiffres et images déjà connus, concernant l'électron solvaté; on avance encore un chiffre pour l'entropie statique, mais on ne peut le traduire en image. On ne justifie pas les effets de température du pouvoir thermoélectrique, mais il s'agit là d'effets du second ordre, qui demanderaient une analyse beaucoup plus subtile.

De nombreux recoupements avec les résultats d'autres expérimentateurs ou théoriciens, et l'absence de contradictions, sont en faveur des explications présentées.

QUATRIEME PARTIE

COMPARAISON AVEC LES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

INTRODUCTION

Les caractères exceptionnels des solutions métal-Ammoniac leur viennent surtout des électrons qu'elles contiennent. Nous voudrions étayer cette affirmation, en faisant appel aux propriétés électriques d'autres solutions moins exceptionnelles. Nous ne parlerons pas des solutions d'halogénures alcalins dans l'Ammoniac ou dans l'eau; électrolytes faibles dans le premier cas, forts dans le second, elles ne présentent aucun caractère anormal. On trouverait des certificats de la bonne conduite des halogénures alcalins dans l'eau, au point de vue thermoélectrique, dans les travaux de Tyrrel[27], Bonnemay [64], Chanu [29].

On pourrait s'attendre au contraire à trouver des ressemblances entre les solutions d'Acide Chlorhydrique et les solutions métal-Ammoniac. Des deux côtés, on rencontre un ion "normal", Sodium ou Chlore, et un autre ion beaucoup plus petit et plus conducteur, électron ou proton. Des deux côtés, le petit ion semble avoir de fortes interactions avec le solvant.

Guidés par ces analogies, nous étudierons, d'après la littérature ou nos propres expériences, les pouvoirs thermoélectriques et les conductances des solutions d'Acide Chlorhydrique.

Pour donner plus de sens à la comparaison, nous aurions voulu, après avoir traité le cas des solutions d'Acide Chlorhydrique dans l'eau, traiter complètement celui des solutions d'Acide Chlorhydrique dans un mélange Dioxane 70% -Eau 30%. Ce mélange a presque la même constante diélectrique que l'Ammoniac liquide, et l'Acide Chlorhydrique n'y est plus entièrement dissocié. Malheureusement, si nous avons pu mener à bien les mesures

de conductance de ces solutions, et compléter ainsi les données de la littérature à leur sujet, les mesures de pouvoirs thermoélectriques s'y sont heurtées à des difficultés pour le moment insurmontables.

Au point de vue thermoélectrique, nous allons voir que les solutions d'Acide Chlorhydrique dans l'eau ressemblent fort aux électrolytes ordinaires. Les quelques déviations que l'on peut observer à propos de l'ion hydrogène seront en sens contraire de celles qui venaient des électrons. Elles confirmeront la validité des raisonnements que nous avons utilisés et des interprétations que nous en avons données.

Au point de vue conductances, nous allons trouver d'abord, de manière un peu surprenante, qu'aucune des trois solutions étudiées (HCl-Eau, HCl-Dioxane 70 %, Na-NH_3) ne présente de caractères anormaux dans la région diluée, s'il s'agit de la dépendance vis-à-vis de la concentration. Les caractères particuliers des ions hydrogènes et des électrons sont masqués, les uns comme les autres dans ce cas. Au contraire, en solutions concentrées, les électrons reprennent toute leur originalité, avec leur conductance métallique; aucun terme de comparaison n'est possible, ni dans la petitesse des ions Hydrogène, ni dans les mécanismes de conduction, ni dans les propriétés analogues des solvants. Les solutions concentrées métal-Ammoniac semblent rester un cas unique.

I - LES POUVOIRS THERMOELECTRIQUES DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE DANS L'EAU.

1) Leur dépendance vis-à-vis de la concentration : Aucune anomalie.

Puisque l'ion Hydrogène se trouve être, dans l'Acide Chlorhydrique celui que nous voudrions comparer aux électrons de nos solutions, prenons d'abord des électrodes réversibles aux ions Hydrogène, soit des électrodes de Platine platiné, hydrogénées.

L'Acide Chlorhydrique a été étudié dans ces conditions par Bonnemay[64], et, sous notre direction, par Leman et Moreau [65,66] . Nous nous contentons de reproduire graphiquement leurs résultats (fig.4-1). Dans les deux cas, on obtient de manière très satisfaisante la pente théorique, soit 200 microvolts par degré par unité de log c. Ce résultat est même obtenu quand on emploie simplement les concentrations, sans se donner la peine de calculer les activités. On remarquera les pentes positives; elles étaient négatives dans le cas des expériences qui font l'objet de cette thèse; cela tient simplement à ce que la pente est celle de l'entropie de l'ion réversible, et que le signe de cette entropie change avec le signe de la charge de cet ion réversible.

Dans l'étude des solutions d'Acide Chlorhydrique, on a l'avantage de pouvoir employer aussi des électrodes réversibles à l'ion Chlore, ce qui augmente le nombre des expériences possibles. Les résultats les plus importants sont ici ceux de Bernhardt [67] et de Tyrrel [27]; ces résultats furent obtenus à l'aide d'électrodes Argent-Chlorure d'Argent. Ils sont assez proches de la théorie pour permettre des extrapolations à dilution infinie ; ces extrapolations impliquent une pente expérimentale égale à la pente théorique.

Une difficulté viendrait ici des résultats de Richards[68]; utilisant l'électrode au calomel, il trouve une pente égale à 120 seulement, au lieu de 200. Mais cette pente n'est obtenue qu'à l'aide de deux mesures, et, comme l'a fait remarquer Eastman [55], les conditions expérimentales sont assez mal définies. Il ne faut donc sans doute pas retenir ce résultat, qui

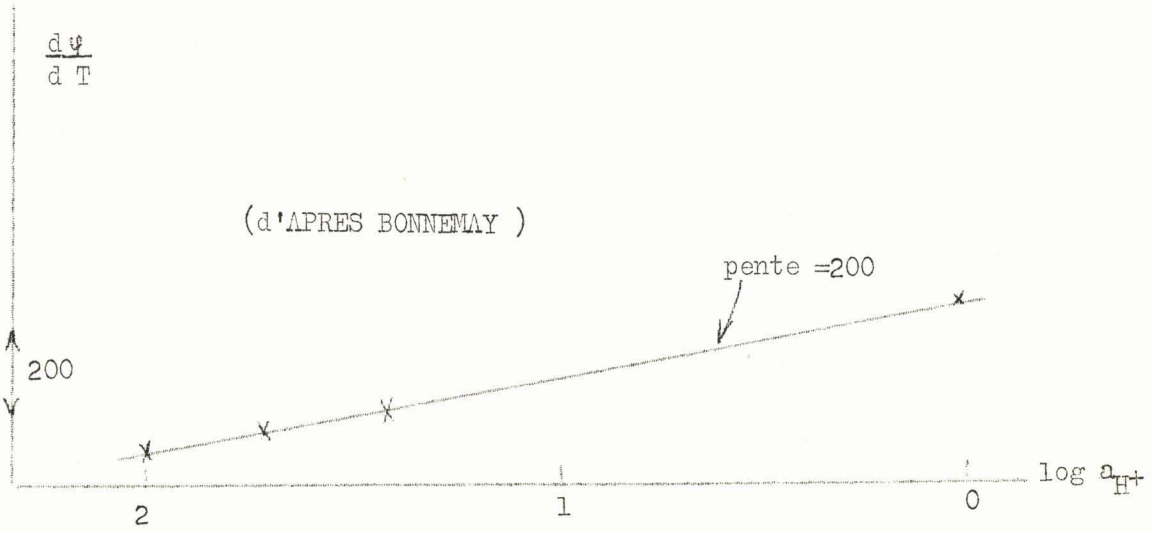
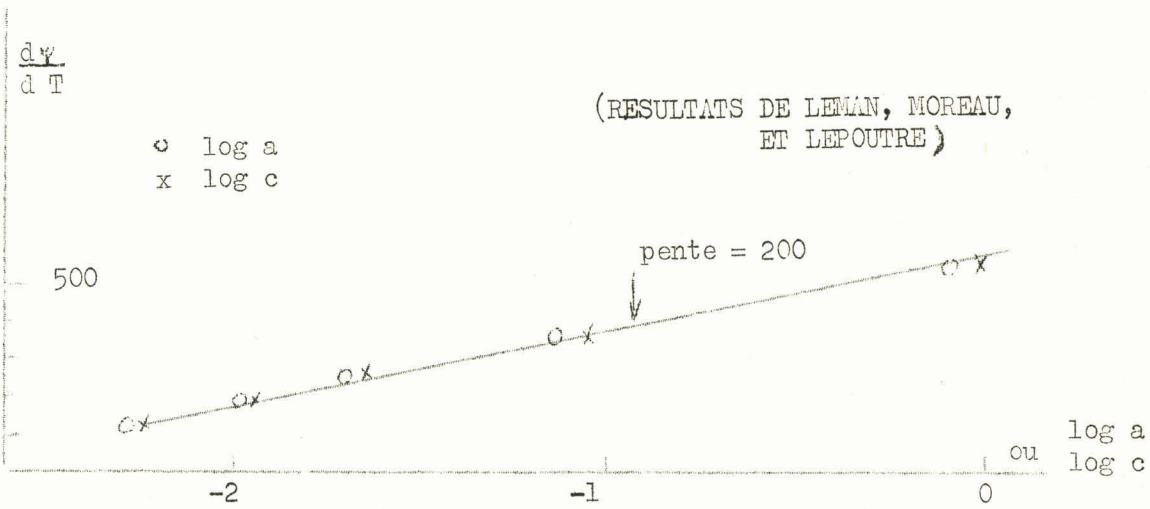


Fig. 4 - 1

Pouvoirs thermoélectriques : Solutions HCl-H_2O, électrodes d'H_2 .



serait en contradiction avec les précedents et d'autres [57], beaucoup mieux établis.

La forte anomalie rencontrée dans les solutions de métaux dans l'Ammoniac ne se retrouve donc pas dans les solutions d'Acide Chlorhydrique dans l'eau.

11) La grandeur des pouvoirs thermoélectriques.

La grandeur du pouvoir thermoélectrique n'a pas grand intérêt en elle-même. La pente ne dépendait que de l'entropie de l'ion réversible; on en tirait une valeur théorique unique. Le pouvoir thermoélectrique dépend des entropies de toutes les espèces présentes en solution, de leurs entropies ordinaires et de leurs entropies de transport. La grandeur de ce pouvoir thermoélectrique dépendra donc de chaque cas particulier. Le seul intérêt de l'étude de cette grandeur vient des conclusions qu'on peut en tirer quant aux entropies et entropies de transport des espèces en présence. Nous verrons qu'elles prennent ici des valeurs tout à fait raisonnables, contrairement à ce qui passait dans les solutions métal-Ammoniac.

Les entropies ordinaires :

Dans le cas des solutions métal-Ammoniac, nous avons spéculé sur les propriétés thermoélectriques expérimentales, pour arriver finalement à proposer des valeurs pour les entropies de transport et les entropies ordinaires. Le problème se pose ici de manière fort différente. On connaît déjà les entropies ordinaires des solutions d'Acide Chlorhydrique et des produits des réactions d'électrodes. Ces valeurs peuvent-elles interpréter correctement les résultats thermoélectriques expérimentaux ?

En vue de nous en rendre compte, écrivons d'abord [42,51] les équations thermodynamiques correspondant à ces résultats expérimentaux :

- avec électrodes d'Hydrogène :

$$\mathcal{F}\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_H = -S^{*}_{c^-,m} - t_{H^+}\, S^{**}_{H^+} + t_{Cl^-}\, S^{**}_{Cl^-} - \bar{S}_{H^+} + \frac{1}{2}\, S^{\circ}_{H_2} \qquad (4\text{-}1)$$

- avec électrodes Argent-Chlorure d'Argent :

$$\mathcal{F}\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{Cl} = -S^{*}_{e,m'} - t_{H^+} S^{**}_{H^+} + t_{Cl^-} S^{**}_{Cl^-} + \bar{S}_{Cl^-} - S^{\circ}_{Ag\,Cl} + S^{\circ}_{Ag} \qquad (4\text{-}2)$$

Nous avons déjà montré que les entropies de transport $S_{e,m}$ des électrons dans les métaux sont négligeables quand il s'agit de solutions diluées. Il est alors évident que si l'on soustrait les deux équations l'une de l'autre, les termes irréversibles disparaissent entièrement. On trouve :

$$\mathcal{F}\left(\frac{d\varphi}{dT}_{H} - \frac{d\varphi}{dT}_{Cl}\right) = -\bar{S}_{H\,Cl} + \frac{1}{2} S^{\circ}_{H_2} + S^{\circ}_{H_2} + S^{\circ}_{Ag\,Cl} - S^{\circ}_{Ag} \qquad (4\text{-}3)$$

Le second terme de l'équation 4-3 se trouve être l'expression thermodynamique d'une autre grandeur expérimentale : le coefficient de température de la pile formée par une électrode d'Hydrogène et une électrode Argent - Chlorure d'Argent, plongeant toutes deux dans la même solution d'Acide Chlorhydrique. Appelons ce coefficient : $(d\varphi/dT)_{HCl}$; on peut alors écrire :

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{H} - \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{Cl} = \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{HCl} \qquad (4\text{-}3')$$

La vérification de cette égalité a été faite par Tyrrel [19d]; pour le premier membre de l'équation; il utilise des résultats inédits de Goodrich [69] pour le second membre, les résultats de Harned et Ehlers [70]. L'accord est excellent, puisqu'il faut comparer 678 microvolts par degré à 680. Notons qu'Holtan [71] publiait à peu près en même temps des chiffres tout à fait comparables.

Pour justifier nos raisonnements sur les entropies, il faudrait encore montrer qu'un tel accord vaut pour l'équation 4-3 et ses entropies. Nous serions alors tentés d'utiliser simplement les entropies de Latimer [5]. Il faut d'abord se méfier de la question des températures. Les chiffres ci-dessus concernant l'équation 4-3' se rapportent à des expériences faites à 30°C. Les entropies de Latimer se rapportent toutes à 25°C. On pourrait évidemment essayer de les corriger pour 30°C; ce serait fastidieux, et il n'est pas certain que l'on dispose de toutes les données nécessaires. Essayons plutôt de ramener à 25°C les données sur les forces électromotrices.

Les pouvoirs thermoélectriques n'ont été mesurés à 25°C qu'avec électrodes d'Hydrogène, (expériences de Bonnemay [64] et de nous-même [65,66]) Faute de données sur les électrodes Argent-Chlorure d'Argent, nous ne pouvons insister de ce côté. Mais le coefficient de température de la pile réversible utilisant les deux espèces d'électrodes a été mesuré à toutes sortes de températures par Harned et Ehlers [70]. Il était égal à 680 microvolts par degré, à 30°C; il vaut 645 microvolts par degré, à 25°C. L'équation 4-3' doit tenir à 25°C comme à 30. Nous pouvons donc comparer ce chiffre 645 à celui que donne le second nombre de l'équation 4-3; les valeurs de Latimer donnent pour ce second nombre 655 microvolts par degré. Nous pouvons donc bien dire que tout est cohérant; et nous sommes encouragés à faire confiance à des expressions thermodynamiques telles que l'équation 4-3, et les équations 4-1 et 4-2 d'où elle découle.

Remarquons que ce raisonnement ne fait aucunement appel aux entropies individuelles des ions. L'emploi simultané des deux équations 4-1 et 4-2 nous a permis de faire apparaître le terme $\bar{S}_{HCl}$, et nous savons que ce terme possède un sens expérimental certain, sans aucune hypothèse arbitraire.

Par ailleurs, il reste impossible d'utiliser un tel raisonnement pour obtenir les valeurs des entropies individuelles, $\bar{S}_{H^+}$, $\bar{S}_{Cl^-}$, $S^{**}_{H^+}$, $S^{**}_{Cl^-}$ telles qu'elles figurent dans les équations 4-1 et 4-2; ces grandeurs restent inaccessibles sans hypothèses arbitraires.

Les entropies de transport :

Comme nous l'avons déjà signalé dans un autre travail [51], nous pouvons reculer encore un peu l'échéance de l'hypothèse arbitraire, par une transformation facile des équations 4-1 et 4-2; on obtient :

$$\mathcal{F}\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_H = - S^*_{e^-} - t_{H^+} S^*_{H^+} + t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} - t_{Cl^-} \bar{S}_{HCl} + \frac{1}{2} S^\circ_{H_2} \qquad (4\text{-}1')$$

$$\mathcal{F}\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{Cl} = - S^*_{e^-} - t_{H^+} S^*_{H^+} + t_{Cl^-} S^*_{Cl^-} + t_{H^+} \bar{S}_{HCl} - S^\circ_{Ag\,Cl} + S^\circ_{Ag} \qquad (4\text{-}2')$$

(on a posé, comme d'habitude, $S^* = \bar{S} + S^{**}$ = entropie absolue de transport).

Il est alors possible de trouver la valeur de l'expression :

$- t_{H^+} S_{H^+} + t_{Cl^-} S_{Cl^-}$

On peut faire des calculs analogues avec d'autres couples d'ions, soit par exemple les ions, H^+, Na^+, Cl^-, Br^-, pris deux à deux. On obtient ainsi quatre relations indépendantes entre les entropies absolues de transport des quatre ions; ces entropies absolues de transport peuvent donc être connues sans hypothèse arbitraire. Nous avons fait ces calculs, en utilisant les résultats expérimentaux de Tyrrel [27], et trouvé :

	H^+	Na^+	K^+	Cl^-	
$S^{*}{}^{\circ}$	4,5	20	22	18	cal/degré
$S^{*}{}^{\circ}$	195	867	954	780	μ volt/deg.

Notons que pour les électrons dans l'Ammoniac, nous trouvions (pp.89 & 96) $S^{**} = -46$ cal:deg. et $\bar{S}^{\circ} = 49$ cal/deg, ce qui donnait à $S^{*}{}^{\circ}$ la valeur de + 3 cal/deg, tout à fait comparable à celle que nous trouvons ici pour l'Hydrogène. Les anomalies n'apparaissaient que lorsque cette faible entropie absolue de transport devenait une différence de deux termes très grands. Nous n'avons pas pour l'instant le moyen de séparer en deux morceaux le chiffre trouvé ci-dessus pour l'Hydrogène dans l'eau.

Indépendamment des résultats et calculs auxquels nous venons de faire allusion, on trouve dans la littérature une autre série de résultats et calculs. Il s'agit des travaux d'Eastman [55] sur les résultats de Podzus [54], auxquels nous avons déjà fait allusion. Podzus utilisait des cellules à deux solutions, soit :

Electrode // Solution I / Solution II / Solution I // Electrode
T_1 T_2 T_1 T_1

Eastman interprète ses résultats à l'aide d'équations du type 4-1, 4-2, c'est-à-dire avec les entropies réduites de transport. On trouvera dans un livre récent de Bockris [56] le raisonnement complet que nous ne répéterons pas ici. (On trouverait aussi dans un article de Tyrrel [27] une revue d'autres

raisonnements analogues). Toujours est-il qu'il est impossible, encore une fois, d'obtenir les valeurs individuelles des entropies réduites de transport sans hypothèse arbitraire; Eastman en fait trois : que les potentiels de jonctions liquides obéissent aux lois limites, que toutes les entropies réduites sont positives, et qu'elles se classent, pour les différents ions, de la même manière que leurs mobilités. La seconde hypothèse, si elle s'appliquait aux solutions métal-Ammoniac, ruinerait tout notre raisonnement! Voyons ce qu'elle donne en solutions aqueuses; on trouve :

	H^+	Na^+	K^+	Cl^-	
S^{**} =	9,3	0,9	1,0	0,0	cal/deg.
ou =	403	39	43	0	μv/deg.

Ces valeurs sont très faibles, sauf celle de l'Hydrogène. Celle-ci est positive, ce qui s'interprèterait, comme nous l'avons dit précédemment, par une énergie d'activation dans le mécanisme de conduction. Ceci correspond bien aux vues habituelles sur l'hydratation de l'ion Hydrogène. Rien d'anormal ici, et la valeur positive 9,3 est beaucoup moins extraordinaire que la valeur négative -46 trouvée ppur les électrons.

Si nous admettons les valeurs ci-dessus des entropies réduites de transport, nous pouvons être tentés de les reporter dans les équations 4-1 et 4-2 (p. 109), pour trouver les valeurs individuelles des entropies ordinaires des ions. Eastman ne s'est pas fait faute de le faire; utilisant les meilleurs résultats expérimentaux de Richards [68], il est arrivé aux chiffres suivants :

	H^+	Na^+	K^+	Cl^-	
S° =	-5,0	9,0	19,2	18,5	cal/deg

Les ions se classent ici dans l'ordre de leurs masses, comportement tout à fait normal. Nous sommes loin de la grande entropie positive, 49 cal/degré, trouvée pour les électrons dans l'Ammoniac.

Une constatation réconfortante peut être faite au passage : si nous additionnons les entropies réduites et les entropies ordinaires ainsi trouvées par Eastman, pour chaque ion, nous trouvons :

	H^+	Na^+	K^+	Cl^-	
S^{o*}	4,3	9,9	20,2	18,5	cal/degré

A partir des résultats de Tyrrel, nous avions trouvé (p. 112) :

S^{o*}	4,5	20	22	18	cal/degré

Sauf pour le Sodium, l'accord est étonnant. Il ne justifie malheureusement pas les hypothèses arbitraires d'Eastman de manière définitive. Il signifie simplement qu'on retrouve les mêmes résultats, pour les entropies absolues de transport, à partir d'expériences et de raisonnements de types différents. Il reste impossible de séparer les parties (entropies réduites et entropies ordinaires), sans hypothèses arbitraires.

Pour en finir avec ces hypothèses, notons qu'elles n'ont rien d'invraisemblable, et insistons sur la seconde : les entropies réduites de transport des ions en solutions aqueuses sont toutes positives; elle s'accorde parfaitement avec tout ce que nous savons de la conductance des ions en solutions aqueuses; elle interprète correctement les résultats concernant les pouvoirs thermoélectriques des mêmes solutions. Nous faisons simplement remarquer qu'il est impossible de l'étendre aux solutions d'électrons dans l'Ammoniac; toute interprétation simple des phénomènes thermoélectriques y serait alors impossible. C'est là que se situe au mieux la différence essentielle entre ces deux sortes de solutions. Et cela nous a conduit à imaginer pour les électrons en solution dans l'Ammoniac un mode de conduction fort différent : l'effet tunnel.

III) L'effet de sel :

Dans le cas des solutions Sodium-Ammoniac, nous avions ajouté du Chlorure de Sodium pour modifier la concentration de l'ion non réversible

(Sodium). Dans l'équation du pouvoir thermoélectrique, le terme :

$$t_{e^-} S^{**}_{e^-,s} - t_{Na^+} S^{**}_{Na^+}$$

était remplacé par :

$$t'_{e^-} S^{**}_{e^-,s} - t'_{Na^+} S^{**}_{Na^+} + t'_{Cl^-} S^{**}_{Cl^-}$$

En admettant que les termes $S^{**}_{Na^+}$, $S^{**}_{Cl^-}$ restent toujours faibles, cela revenait à remplacer $t_{e^-} S^{**}_{e^-}$ par $t'_{e^-} S^{**}_{e^-}$, t' étant beaucoup plus faible que t, aux fortes valeurs du rapport NaCl/Na. L'augmentation correspondante du pouvoir thermoélectrique entraînait la valeur :

$$S^{**}_{e^-} = - 2000\ \mu V/deg, \quad \text{ou } -46\ cal/deg.$$

Dans le cas des solutions d'Acide Chlorhydrique dans l'eau, Bonnemay[64] ajoute des Chlorures de Sodium, de Baryum, ou de Magnésium; il modifie donc aussi la concentration de l'ion non réversible. Dans l'équation du pouvoir thermoélectrique, le terme :

$$-t_{H^+} S^{**}_{H^+} + t_{Cl^-} S^{**}_{Cl^-}$$

est remplacé par :

$$-t'_{H^+} S^{**}_{H^+} + t'_{Cl^-} S^{**}_{Cl^-} - t'_{Na^+} S^{**}_{Na^+}$$

Nous admettons ici encore que les termes $S^{**}_{Cl^-}$ et $S^{**}_{Na^+}$ restent toujours faibles, et nous avons cette fois l'avantage de nous appuyer pour cela sur les chiffres d'Eastman (p.113). Nous pouvons alors prévoir que la variation du pouvoir thermoélectrique par effet de sel sera la même, quel que soit le sel ajouté : cette variation ne dépendra que du terme $-t_{H^+} S^{**}_{H^+}$. A la limite, aux grandes valeurs du rapport Cl/H, le terme $-t_{H^+} S^{**}_{H^+}$ aura complètement disparu. Si nous admettons le nombre de transport $t_{H^+} = 0{,}82$ et l'entropie de transport d'Eastman $S^{**}_{H^+} = 403$ microvolts par degré, nous pouvons nous attendre à une augmentation de 330 microvolts par degré pour le pouvoir thermoélectrique.

La figure 4-2, qui reproduit les résultats de Bonnemay à la concentration 0,01 N, montre que l'effet de sel est bien le même, quel que soit le sel ajouté; l'augmentation du pouvoir thermoélectrique atteint 380 microvolts par degré, et ne semble plus devoir guère augmenter, quand le rapport Cl/H atteint la valeur 20. C'est tout à fait l'ordre de grandeur prévu.

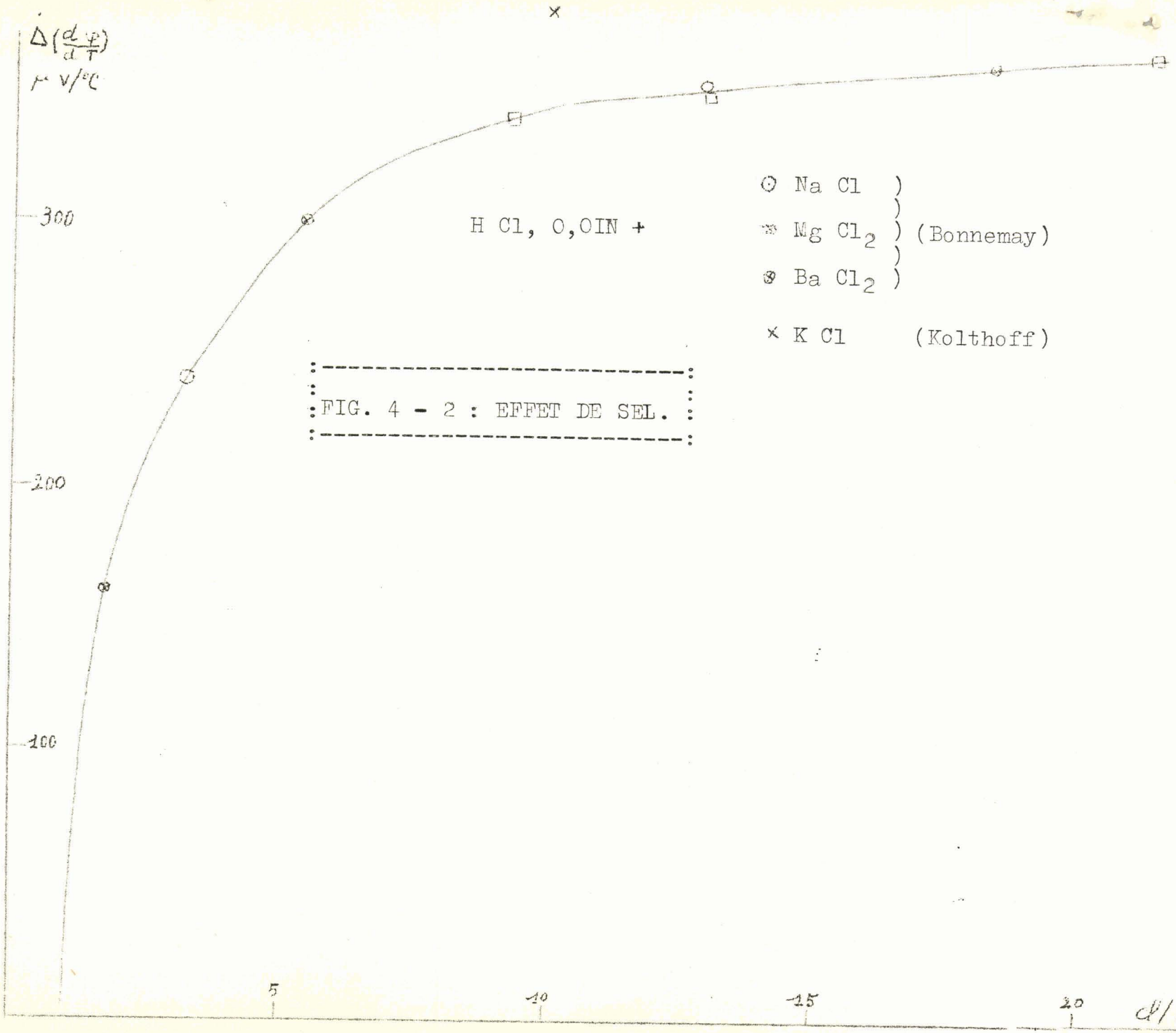


FIG. 4 - 2 : EFFET DE SEL.

Cela confirme la vraisemblance des hypothèses d'Eastman, en même temps que cela donne un premier essai d'interprétation quantitative aux résultats expérimentaux de Bonnemay.

Cela justifie sans doute, d'autre part, de manière fort importante, notre raisonnement thermodynamique sur l'effet de sel, et l'application en sens inverse que nous en avons faite pour trouver la valeur de l'entropie réduite de transport des électrons dans l'Ammoniac.

Un important travail resterait à faire pour interpréter les résultats de Bonnemay concernant les polyacides sulfurique, phosphorique; l'allure des courbes expérimentales est alors assez différente de celle qu'on obtient pour l'Acide Chlorhydrique.

2 - LES CONDUCTANCES DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Introduction.

Nous désirons comparer maintenant les solutions aqueuses d'Acide Chlorhydrique aux solutions ammoniacales de Sodium, au point de vue des conductances. Nous sommes toujours guidés par une similitude possible entre les ions Hydrogène et les électrons. Pour remédier en partie à la différence des solvants, nous prendrons un troisième terme de comparaison : ce seront les solutions d'Acide Chlorhydrique dans un mélange de 30% d'eau et de 70% de Dioxane; la constante diélectrique de ce mélange est très proche de celle de l'Ammoniac.

Nous comparerons d'abord les conductances équivalentes limites dans chacun de ces trois solvants. Nous étudierons ensuite les variations des conductances équivalentes avec les concentrations; nous comparerons ces variations avec les lois limites, en solutions diluées; nous les comparerons simplement entre elles, en solutions concentrées.

I) Les conductances équivalentes limites :

Nous donnons dans la table 4-1 les conductances équivalentes limites des ions Hydrogène, des électrons, et des ions qui les accompagnent dans les solutions qui nous intéressent.

TABLE 4-1

Conductances équivalentes limites

Λ°	H^+	e^-	Cl^-	Na^+
H_2O ,25°C	349,8	-	76,34	50,11
H_2O ,70% Dioxane 25°C	70,3	-	22,8	-
NH_3, -33,4°C	-	890	174	135

On voit que les électrons sont en tête. Leur conductance est deux fois et demie plus forte que celle des ions Hydrogène. Mais on constate que la conductance des ions Sodium est augmentée dans la même proportion quand on passe de l'eau à l'Ammoniac. N'est-ce donc point simplement question de viscosité ?

Nous donnons, en centipoises, dans la table 4-2 , les viscosités des trois solvants, aux températures où nous les employons :72,73

TABLE 4-2

	H_2O	H_2O-70%dioxane	NH_3	
viscosités	0,895	1,918	0,255	centipoises

Ces viscosités varient bien en raison inverse des conductances équivalentes que nous avons trouvées ci-dessus. Essayons alors de leur appliquer la loi de Stokes et la règle approchée de Walden : le produit de la conductance équivalente limite d'un ion par la viscosité du solvant est à peu près indépendant de la température et du solvant. Les chiffres précédents permettent de dresser la table 4-3.

TABLE 4-3 : produits

	H^+	e^-	Cl^-	Na^+
H_2O, 25°C	3,14	-	0,682	0,448
H_2O, 70% Dioxane	1,32	-	0,422	-
NH_3, -33,4°C	-	2,27	0,444	0,344

On ne saurait s'étonner de ce que la règle de Walden soit mal suivie par les ions Hydrogène. Elle suppose essentiellement un ion sphérique dans un milieu homogène. Le milieu ne saurait être considéré comme homogène par les ions Hydrogène, qui sautent sans cesse d'une molécule d'eau sur une autre [74 à 77]. On remarque que le produit de Walden des électrons se place entre les deux produits des ions Hydrogène, et que ces trois produits sont

nettement plus grands que ceux des ions Chlore et Sodium. On en conclut qualitativement que les ions Hydrogène et les électrons sont fort petits pendant le processus de conduction, et que leurs encombrements sont comparables. On ne peut pas aller plus loin, faute d'application quantitative de la loi de Stokes et de la règle de Walden.

On peut cependant faire encore deux remarques :

Si les ions Hydrogène et les électrons se ressemblent par leur petitesse au cours de la conduction, il n'en est pas de même à l'équilibre. Le volume apparent des ions Hydrogène est fort petit [74], celui des électrons fort grand [61]. On peut donc supposer des mécanismes différents au moment où la conduction prend naissance.

Mais (et c'est notre deuxième remarque), les conductances équivalentes limites ne fournissent aucun renseignement sur ces différences de mécanismes; elles ne donnent au contraire que des ressemblances.

II) Les variations des conductances avec les concentrations :

- Cas des solutions diluées :

Nous donnons dans la figure 4-3 les variations des conductances équivalentes des ions qui nous intéressent, dans les trois solvants considérés, en solutions diluées. Nous utilisons pour cela les données de la littérature [78,79,9] . Nous ajoutons, sur la même figure, les pentes théoriques limites, calculées comme suit : d'après la théorie d'Onsager [72], la variation de la conductance équivalente avec la concentration est donnée par la formule :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - S_\Lambda \sqrt{c}$$

La pente S_Λ est elle-même égale à :

$$S_\Lambda = \alpha^* \Lambda^\circ + \beta^*$$

Les coefficients α^* et β^* ont les valeurs suivantes, pour les électrolytes à deux ions monovalents :

$$\alpha^* \equiv \frac{0{,}8159 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} \quad \text{et} \quad \beta^* \equiv \frac{81{,}96}{\eta (DT)^{1/2}}$$

Calculons ces coefficients dans les cas qui nous intéressent.

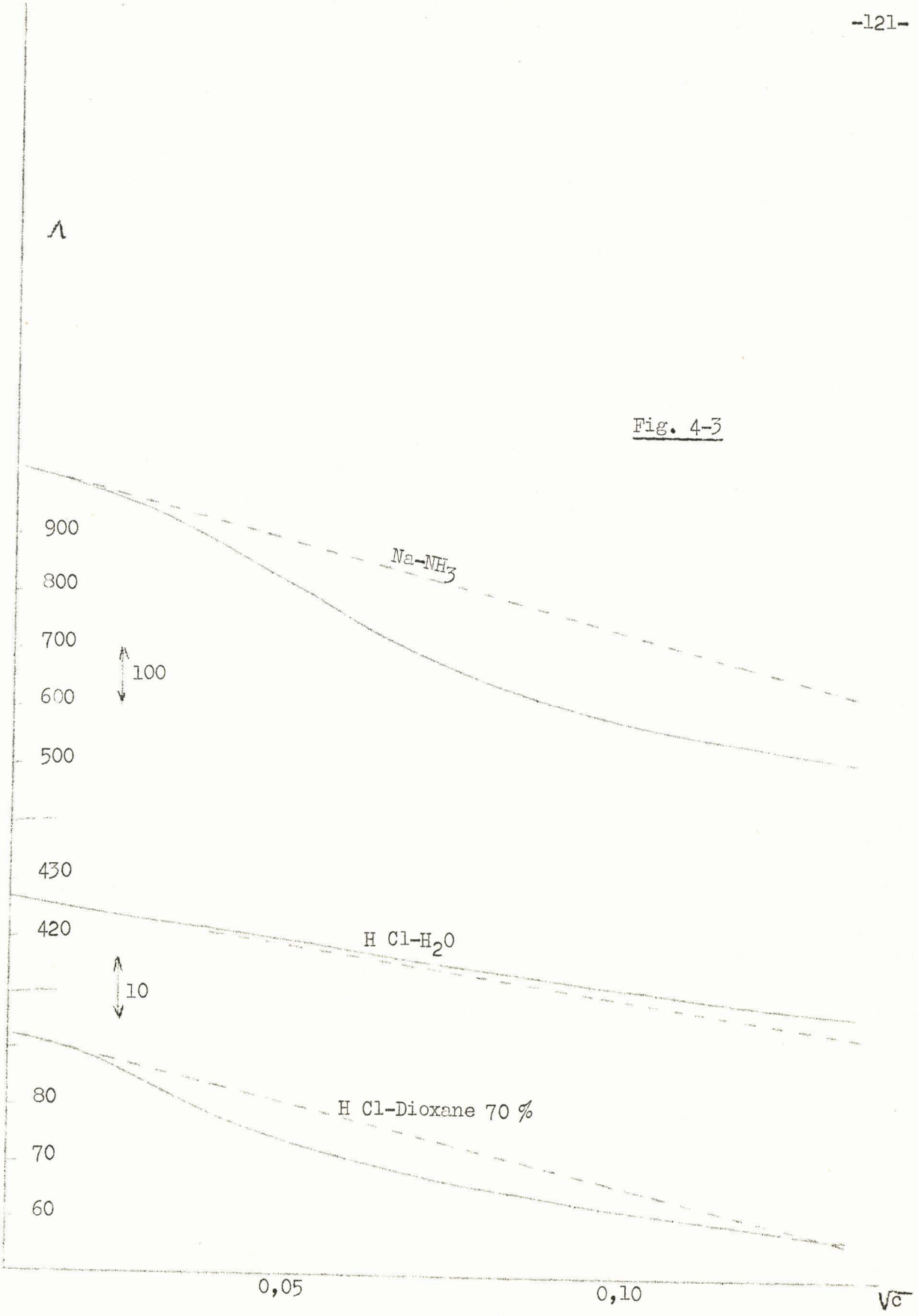

Λ
900
800
700
600
500
100
Na-NH3
430
420
10
H Cl-H2O
80
70
60
H Cl-Dioxane 70 %
0,05
0,10
√c

Fig. 4-3

Nous avons déjà donné, dans la table 4-2, les viscosités des solvants purs, et nous nous en contenterons ici, pour les solutions diluées. Il nous faut aussi connaître les constantes diélectriques. Nous les donnons dans la table 4-4 [80,81]:

TABLE 4-4

	H_2O, 25° C	70% Dioxane	NH_3, -33,4°C
Ctes diélectriques	78,54	17,69	22

C'est à cause de la similitude entre les deux derniers chiffres que nous avons pensé à utiliser ces solutions dans le Dioxane.

Nous résumons dans la Table 4-5 les valeurs de l'ensemble des constantes qui permettent de calculer les pentes théoriques, et nous y ajoutons ces pentes elles-mêmes :

TABLE 4-5 : Coefficients et pentes.

	α^*	Λ°	$\alpha^* \Lambda^\circ$	β^*	S_1
HCl-H_2O	0,2277	426,16	97,03	59,86	156,9
HCl-Dioxane	2,131	93,1	198,4	58,85	257,2
Na-NH_3	2,17	1025	2224	448	2672

On voit immédiatement que la pente limite correspondant aux solutions Na-NH_3 est énormément plus grande que les autres; cela découle simplement des valeurs des viscosités, constantes diélectriques, et températures. On peut donc s'attendre, sans aucune anomalie, à une forte diminution de la conductance équivalente de ces solutions quand la concentration augmente.

On voit aussi comment le Dioxane à 70% est bien intermédiaire entre l'eau et l'Ammoniac; son coefficient β^* est presque égal à celui de l'eau, (58,85 et 59,86) mais beaucoup plus petit que celui de l'Ammoniac (448); son coefficient α^* est presque égal à celui de l'Ammoniac (2,13 et 2,17), mais beaucoup plus grand que celui de l'eau (0,23).

La position de l'Ammoniac est bien à l'extrême opposé de celle de l'eau.

Voyons maintenant ce que dit la figure 4-3 (p.121) :

- La courbe correspondant aux conductances de l'Acide Chlorhydrique s'éloigne très peu de la droite qui représente la pente limite; elle s'en éloigne par excès; ces deux comportements sont caractéristiques des électrolytes forts.
- La courbe correspondant aux solutions dans le Dioxane à 70% s'écarte fortement, par défaut, de la droite limite; il s'agit d'un électrolyte faible; on a pu calculer sa constante de dissociation [79]; on la trouve égale à 0,077.
- La courbe des solutions Sodium-Ammoniac a tout à fait le même aspect que la précédente. Il est vrai que l'échelle est dix fois plus grande. Nous savons que les facteurs physiques suffisent à expliquer cette disproportion. Il reste qu'en valeurs relatives, l'écart par rapport à la loi limite est à peine supérieur à celui du cas précédent. On peut, ici encore, attribuer cet écart aux associations entre ions; la constante de dissociation serait de l'ordre de 0,05[1,11].

Cette constante est tout à fait comparable à celle de l'Acide Chlorhydrique dans le Dioxane à 70% : 0,077. C'était à prévoir, dès lors que nous avions choisi des solvants de constantes diélectriques très voisines.

En conclusion, nous ne remarquons aucune anomalie notoire dans le comportement des conductances en solutions diluées. Nous devons seulement admettre une légère association. Nous avons déjà dit que les effets d'une telle association ne pouvaient se faire sentir de manière importante dans les propriétés thermoélectriques. Réciproquement, les conductances ne nous donnent aucun renseignement sur les mécanismes de transport. Les sauts protoniques n'ont aucun effet sur la courbe de l'Acide Chlorhydrique dans l'eau; ces solutions se comportent au contraire de manière étonnemment raisonnable. Il ne faut pas s'attendre à trouver plus de résultats sur la courbe du Sodium dans l'Ammoniac; il s'agit simplement d'un bon électrolyte légèrement associé.

- Cas des solutions concentrées :

Nous donnons dans la figure 4-4 les variations des conductances équivalentes des ions qui nous intéressent, dans les trois solvants considérés

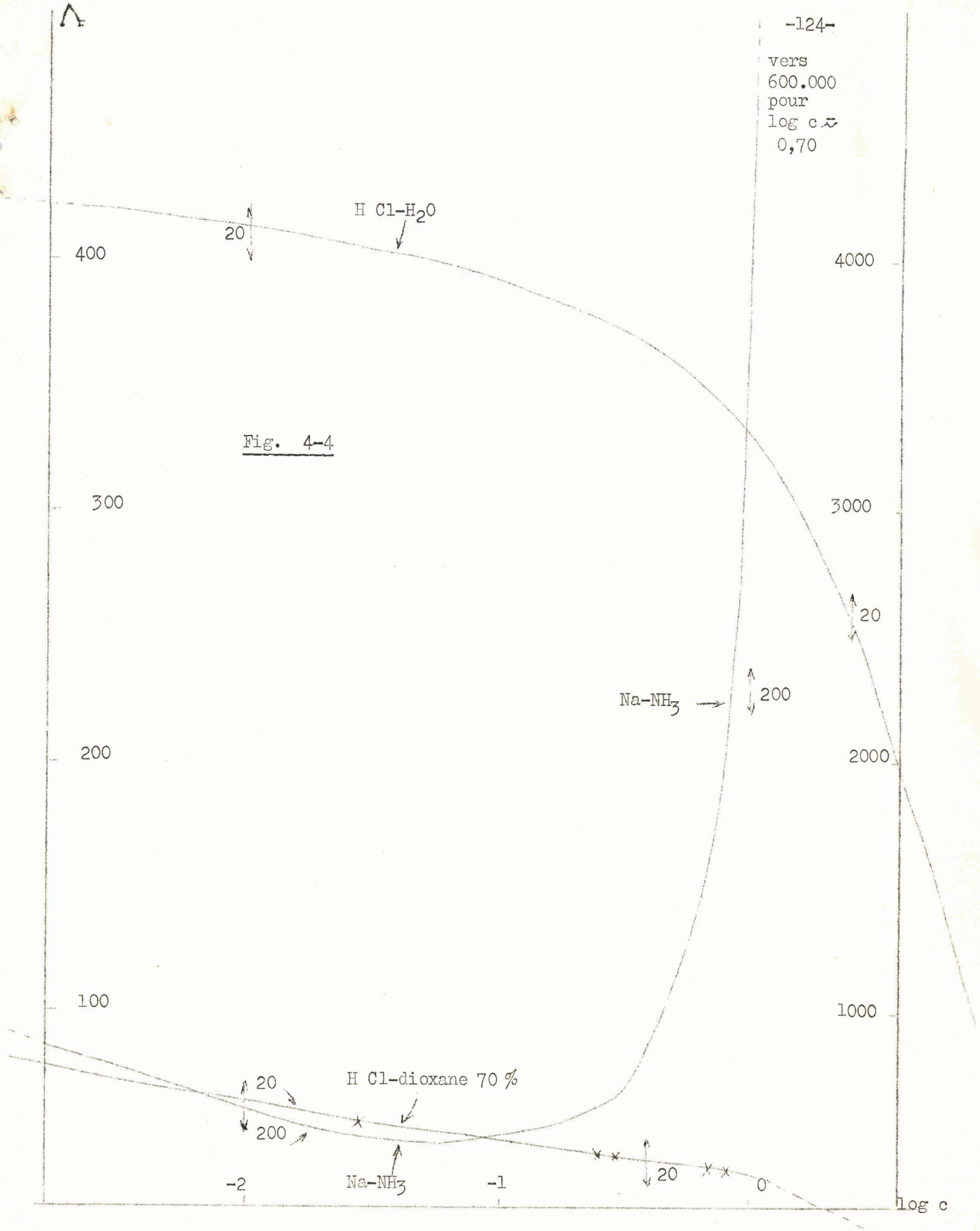

Λ
vers 600.000 pour log c ≈ 0,70
H Cl-H2O
20
400
4000
300
3000
20
Na-NH3
200
200
2000
100
1000
20
H Cl-dioxane 70 %
200
-2
Na-NH3
-1
20
0
log c

Fig. 4-4

en solutions concentrées. Nous utilisons cette fois l'échelle logarithmique des concentrations, afin de pouvoir couvrir une gamme plus étendue de ces concentrations. Avec une telle échelle, la courbe représentative des conductances équivalentes devient une horizontale aux grandes dilutions; s'il s'agissait dans toute la gamme des concentrations d'un gaz parfait de Fermi-Dirac, la conductance équivalente diminuerait au moment de l'apparition de la dégénérescence; elle tendrait vers zéro, avec tangente horizontale, aux plus fortes concentrations 45.

La conductance équivalente des solutions d'Acide Chlorhydrique dans l'eau est indiquée dans la figure 4-4 d'après les données expérimentales de Owen et Sweeton [82]. Elle se conforme qualitativement au comportement du gaz parfait de Fermi-Dirac, à ceci près que la chute des conductances n'est pas terminée aux plus grandes concentrations de l'Acide Chlorhydrique. Malgré cet accord apparent, il est bien peu probable que l'hypothèse d'un gaz parfait de protons soit à retenir : les interactions avec le solvant et les ions négatifs ne peuvent être négligeables. Peut-être ces interactions varient-elles assez peu, dans toute la gamme de concentrations, et cela permet-il à la courbe de conserver son aspect général ?

Les données de la littérature sur les conductances des solutions d'Acide Chlorhydrique dans les mélanges eau 30% - Dioxane 70% ne concernent que la région diluée [77] jusqu'à la concentration 0,03 N. Nous les avons prolongées avec succès jusqu'aux approches de la normalité, et nous donnons les résultats de nos expériences dans la table 4-6 et la figure 4-4. Pour prolonger ces mesures vers de plus grandes concentrations, il nous a fallu construire une cellule spéciale à constante très élevée. Nous n'avons pas encore eu le temps d'en tirer des résultats suffisamment précis; nous ne publierons donc ces résultats que plus tard.

TABLE 4-6

Conductances équivalentes des solutions HCl - Eau 30% - Dioxane 70%, à 25°C.		
log c	Λ	
- 1,56	55,2	(Pour log c = -1,55, Owen et Waters trouvent = 55,7; l'accord est excellent).
- 0,60	43,1	
- 0,59	41,8	
- 0,54	42,4	
- 0,075	37,0	
- 0,046	35,2	
- 0,044	35,6	

A une échelle identique à celle que nous venons d'employer pour les solutions d'Acide Chlorhydrique, la courbe représentative ne présente aucune tendance à l'horizontalité en solutions diluées ; c'est le comportement d'un électrolyte faible. En solutions concentrées, les premiers résultats obtenus avec la cellule à constante élevée, montrent une chute rapide de la conductance équivalente, aux concentrations supérieures à la normale; c'est le comportement d'un électrolyte habituel.

Reste à savoir si les solutions Métal-Ammoniac ressemblent à l'électrolyte fort ou à l'électrolyte faible. Un coup d'oeil sur la figure montre avec évidence qu'elles ne ressemblent ni à l'un ni à l'autre. Nous n'insisterons pas sur le changement nécessaire d'échelle verticale; nous l'avons déjà justifié. Mais nous constaterons la montée vertigineuse, en solutions concentrées, malgré ce changement d'échelle. Le graphique est ridiculement incapable de la suivre. Que se passe-t-il alors ?

Pour un gaz parfait d'électrons, la conductance équivalente devrait décroître et tendre vers zéro. Mais tout porte à croire, nous l'avons vu, que les interactions entre l'Ammoniac et les ions Sodium sont loin d'être négligeables, en solutions diluées. La conductance équivalente des solutions diluées est donc énormément inférieure à celle d'un gaz parfait d'électrons.

La solution se comporte alors tout simplement comme un électrolyte faible. On le voit encore dans la figure 4-4. Mais quand les électrons deviennent assez nombreux pour que leurs fonctions d'ondes se recouvrent partiellement, certains d'entre eux deviennent "libres"; ils passent brusquement de leur faible conductance ionique à une conductance métallique très élevée; si la concentration augmente encore, la conductance équivalente "métallique" de chaque électron libre tend à décroître, suivant la loi statistique dégénérée; mais la proportion des électrons libres augmente en même temps de telle manière que l'effet global est très fortement positif. La libération semble n'être pas totale à la concentration des solutions saturées, puisque le mouvement de chute n'y est pas encore amorçé. Ceci est en parfait accord avec ce que nous avons dit tout au début de ce travail sur les coefficients de température des conductances : ils sont encore légèrement positifs à la saturation. Le pouvoir thermoélectrique nous avait aussi laissé un léger résidu d'entropie de transport négative aux plus grandes concentrations.

Nous pouvons affirmer finalement qu'en solutions concentrées, rien n'est comparable entre le comportement des électrons et celui des ions Hydrogène. Rien ne peut faire penser à des "protons libres"; tout porte à croire à l'existence d'un grand nombre d"électrons libres ", dégagés des lois des électrolytes, forts ou faibles.

Signalons, de manière purement qualitative, l'une des origines possibles de cette différence. Quand les protons s'associent aux ions Chlore, on obtient une molécule polaire; le nombre de ces molécules polaires augmente avec la concentration de l'Acide Chlorhydrique dans ces solutions dans l'eau et le Dioxane; la constante diélectrique du mélange doit augmenter aussi, et confirmer l'aspect électrolytique de la solution. Quand les électrons s'associent aux ions Sodium, on obtient un atome non polaire; la constante diélectrique reste faible; et l'aspect métallique apparaît dès que la concentration le permet. Nous avons commencé des mesures de constantes diélectriques en vue d'éprouver ces hypothèses.

Une autre origine tout à fait vraisemblable de cette différence vient simplement des masses respectives de l'électron et du proton. Le coefficient de transmission, ou facteur de transparence, d'une barrière quantique, est en première approximation proportionnel à $e^{-\sqrt{m}}$. Toutes choses égales par ailleurs, les coefficients de transmission pour le proton et l'électron seraient alors dans le rapport $\frac{e^{-\sqrt{1850}}}{e^{-1}}$, soit e^{-42}; la différence est de taille !

C O N C L U S I O N S

Essayons de résumer finalement notre contribution à l'étude des solutions métal-Ammoniac.

Au point de vue expérimental, nous apportons une étude détaillée des propriétés thermoélectriques de ces solutions. Nous y ajoutons des compléments sur leurs conductances. Et, pour ~~pa~~ motif de comparaison, nous ajoutons également des compléments à l'étude expérimentale des propriétés thermoélectriques des solutions d'Acide Chlorhydrique dans l'eau, et à l'étude des conductances des solutions d'Acide Chlorhydrique dans les mélanges Eau 30%-Dioxane 70%.

Au point de vue théorique, nous reprenons l'étude thermodynamique du pouvoir thermoélectrique des thermopiles, et l'étendons au cas des électrolytes faibles. Nous calculons en Mécanique Statistique les entropies et entropies de transport d'un gaz parfait, dans toute la gamme des concentrations possibles; au cours de ce calcul, nous effectuons de manière continue le passage du gaz classique au gaz dégénéré.

Au point de vue interprétation, nous trouvons d'abord un accord essentiel, dans les grandes lignes, entre les deux parties précédentes. L'ensemble des divergences de détail peut être expliqué par une seule hypothèse cinétique supplémentaire : " l'effet tunnel " de l'électron solvaté.

Nous pouvons alors résumer les conclusions essentielles de ce travail :

- en solutions diluées, les électrons sont fortement solvatés, et sont généralement associés aux ions Sodium; ils quittent leur cavité de solvatation par effet tunnel, alors que les ions Hydrogène utilisent une excitation à un niveau d'énergie supérieur.

- en solutions concentrées, les caractères métalliques sont de plus en plus marqués; les électrons perdent leurs caractères électrolytiques, alors que les ions Hydrogène les gardent dans toute la gamme des concentrations.

Nous avons donc confirmé le caractère unique de ces solutions, qui forment transition entre les électrolytes et les métaux. Et nous avons éclairé sur plusieurs points les circonstances de cette transition.

B I B L I O G R A P H I E

1 - KRAUS (C.A.) - J. Chem. Ed. 1953, 30, 83.

2 - BINGEL (W.) - Ann. Phys. 1953, 12, 57.

3 - PLESKOV - J. Phys. Chem. URSS, 1937, 9, 12.

4 - JOLLY (W.L.) - US. AEC. UCRL 2201, 1953.

5 - LATIMER (W.M.) "Oxidation Potentials " Prentice Hall,NY,1953.

6 - LAITINEN (H.A.) et NYMAN (C.J.) - J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 3002.

7 - MAKASHIMA - J. Fac. Eng. Tokyo Imp. Univ. 1938, 21 (3), 115.

8 - CUEILLERON (J.) et CHARRET (M.) - Bull. Soc. Chim. Fr.1956, 5, 800.

9 - KRAUS (C.A.) - J. Am. Chem. Soc. 1921; 43, 749 et 2529.
1933, 55, 2779.
1933, 55, 3537.

10 - SHEDLOVSKY (T.) - J. Franklin Inst. 1938, 225, 739.

11 - LEPOUTRE (G.) - Thèse de Doctorat (Ph.D.) Université YALE, 1953.

12 - KRAUS (C.A.) et LUCASSE - J. Am. Chem. Soc. 1922, 44, 1942.
1923, 45, 2551.

13 - KRAUS (C.A.) - J. Am. Chem. Soc. 1914, 36, 864.

14 - GIBSON & ARGO - J. Am. Chem. Soc. 1918, 40, 1327.
Phys. Rev. 1916, 7 , 33.

15 - VOGT (E.) - Z. Elektrochem 1939, 45, 597.
Naturwiss. 1948, 35, 298.

16 - OGG (R.A.) - J. Chem. Phys. 1946, 14, 114.
U.S. ONR. NR051-249. Rapport. 1947.

17 - KLOPFER (A.) - Phys. Verhandl. 1952, 4, 87.

18 - HASING (J.) - Ann. Physik. 1940, 37, 509.

19 - OGG (R.A.) - J. Chem. Phys. 1946, 14, 293.
J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 155.

20 - FREED (S.) - J. Chem. Phys. 1939, 7, 85.
1943, 11,354.

21 - HUSTER (E.)- Ann. Phys. 1938, 33, 477.
Physik. Zeit. 1938, 38, 1004.

22 - HUTCHISON (C.A.) - J. Chem. Phys. 1953, 21, 1959.
Rev.Mod. Phys. 1953, 25, 285.
J. Phys. Chem. 1953, 57, 546.
Phys. Rev. 1951, 81, 282.

23 - DEFEBVRE (A.) - Diplôme d'Etudes Supérieures (2ème sujet) Lille 1955.

24 - JAFFE - Zeit. f. Physik. 1935, 93, 741.
Phys. Rev. 1940, 58, 207.

25 - JOHNSON & MEYER - J. Am. Chem. Soc. 1932, 49, 3621.

JOHNSON & MARTENS - J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 1848.

26 - STOSICK & HUNT - J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 2826.

27 - TYRREL (H.J.V.) et HOLLIS (G.I.) a) Trans.Far.Soc.1949, 45, 411.
b) - - 1952, 48, 893.
c) - - 1954, 50,1056.
d) - - 1955, 51, 383.
e)US. NBS. Circular 524, 1953.
f)Trans.Far.Soc.1956, 52, 940.
g)Nature 1954, 173, 264.

- CHANU (J.) Compt.Rend. 1956, 243, 239.

- AGAR (J.N.) et BRECK (W.G.) -Trans.Far.Soc. 1957, 53, 167.

28 - WATT (G.W.), BARNETT (G.R.) et VASKAL - Ind. Eng.Chem. 1954,46,1022.

29 - KRAUS (C.A.), CARNEY & JOHNSON - J.Am.Chem.Soc.1927, 49, 2206.

30 - DEWALD (J.F.) et LEPOUTRE (G.) - J. Am.Chem. Soc.1954, 76, 3369.

31 - LEPOUTRE (G.) et DEWALD (J.F.) - J. Am.Chem. Soc.1956, 78, 2953.

32 - RUFF & ZEDNER - Berichte 1908, 41, 1948.

33 - SIENKO - J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 2707.

34 - MARSHALL (P.) et HUNT (H.) - J.Phys. Chem. 1956, 60, 121.

35 - SEITZ -"Théorie moderne des solides ", Masson 1949.

36 - Travail non publié de G. FRAPPE & G. LEPOUTRE.

37 - KRAUS (C.A.) - J. Am. Chem. Soc. 1905, 27, 191.

38 - SHATENSHTEIN (A.I.) - J. Phys. Chem. URSS, 1941, 15, 974.

39 - KRAUS (C.A.) et BRAY - J. Am. Chem. Soc. 1913, 35, 1315.

KRAUS (C.A.) - " Properties of Electrically Conducting Systems ", US. ACS. Monograph, 1922.

40 - HOLTAN (H.) " Electric potentials in thermocells and thermocouples " Thèse Utrecht. 1953.

HOLTAN (H.), MAZUR (P.), de GROOT (S.R.), Physica, 1953, 19, 1109.

HOLTAN (H.) - Act. Chem. Scand. 1954, 8, 402.

41 - VAN RYSSELBERGHE (P.) - "Electrochemical Affinity ", Hermann. Act. Sc. Ind. 1955.

42 - MOREAU (C.) et LEPOUTRE (G.) - J. Chim. Phys. 1955, 52, 498.

43 - ONSAGER (L.) Phys. Rev. 1931, 37, 405.
1931, 37, 2265.

ONSAGER (L.) - Ann. N.Y. Acad. Sc. 1945, 46, 241.

44 - ~~Travail non publié de~~ G. FRAPPE et G. LEPOUTRE. J.Chim. Phys. 1957, 54, 242

45 - Voir par exemple : MAYER and MAYER : " Statistical Mechanics ", Wiley. N.Y.1950.

46 - Voir par exemple : L. de BROGLIE : " Eléments de Théorie des quantas et de mécanique ondulatoire ",Gauthiers-Villars, Paris,1953.

47 - Mc DOUGALL (J.) et STONER (E.C.)- Phys. Trans.Roy. Soc. A.237, p.67.

48 - Voir par exemple de GROOT : " Thermodynamics of irreversible processes" North Holland. Amsterdam.1951.

49 - RHODES (P.) - Proc. Roy. Soc. 1950, A.204, 396.

50 - TEMKIN (M.I.) et KHOROSIN (A.V.) -J. Phys.Chem. URSS,1952,26,500.

51 - LEMAN (G.) et LEPOUTRE (G.) - J. Chim. Phys. 1955, 52, 765.

52 - CHANU (J.) - J. Chim. Phys. 1954, 51, 390.

53 - DEWALD (J.F.) et LEPOUTRE (G.) - J. Am.Chem.Soc.1956, 78,2956.

54 - PODZUS - Ann. Physik.1908, (4) 27, 859.

55 - EASTMAN - J. Am. Chem. Soc. 1928, 50, 283, 290.

56 - BOCKRIS (J.O.M) - " Electrochemistry ", Butterworths Scient. Pub. Londres 1954.

57 - LATIMER (W.M.) et JOLLY (W.L.) -J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 4147.

58 - JOLLY (W.L.) - J. Phys. Chem. 1954, 58, 250.

- Voir aussi références 4 et 56.

59 - COULTER (L.V.) et MAYBURY (R.H.) -J. Am. Chem. Soc. 1949, 71,3394.

60 - KAPLAN (J.) et KITTEL (C.) - J. Chem. Phys. 1953, 21, 1429.

61 - LIPSCOMB (W.N.) - J. Chem. Phys. 1953, 21, 52.

62 - KRAUS (C.A.) - J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 79 & 2294.

63 - SCHMIDT - J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 2780.

64 - BONNEMAY (M.) - J. Chim. Phys. 1949, 46, 176 et 459.
1952, 49, C199.

" Proceedings of the 6th meeting of the International Committee of electrochemical Thermodynamics and Kinetics ". Butterworths, Londres, 1954.

65 - LEMAN (G.) - Diplôme d'Etudes Supérieures, Lille, 1956.

66 - MOREAU (C.)- Diplôme d'Etudes Supérieures, Lille, 1955.

67 - BERNHARDT et CROCKFORD - J. Phys. Chem. 1942, 46, 413.

68 - RICHARDS (T.W.) - Z. Phys. Chem. 1897, 24, 39.

69 - GOODRICH - Thèse, Université de Californie, 1941.

70 - HARNED (H.S.) et EHLERS (R.W.) - J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 1350.

71 - HOLTAN (H.) - Act. Chem. Scand., 1955, 9, 1022.

72 - HARNED (H.S.) et OWEN (B.B.) " The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions "Reinhold, N.Y.1949.

73 - ELSEY - J. Am. Chem. Soc. 1920, 42, 2454.

74 - DARMOIS (E.) - J. Phys. Rad. 1941, 1 , 2.

75 - BERNAL & FOWLER , J. Chem. Phys., 1933, 1, 515.

76 - BAKER (L.E.) et LAMER (V.K.) - J. Chem. Phys. 1935, 3, 406.

77 - LONGSWORTH (L.G.) et Mc INNES (D.A.) - J. Am. Chem. Soc. 1937,59,1666.

78 - SHEDLOVSKY (T.) - J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 1411.

79 - OWEN (B.B.) et WATERS (G.W.) - J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 2371.

80 - WYMAN (J.) - Phys. Rev. 1930, 35, 623.

81 - AKERLOF (G.) et SHORT (C.A.) - J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 1241.

82 - OWEN (B.B.) et SWEETON (F.H.) - J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2811.

83 - Travail non publié de R. LOBODA et G. LEPOUTRE.