# FACULTÉ DES SCIENCES

DE LILLE

Mise au point d'une méthode d'étude des F. E. M. des piles de concentration des solutions Sodium-Ammoniac, en vue de la détermination des nombres de transport.



Diplôme d'Études Supérieures

de

Sciences Physiques

par

Jacques Corset

Soutenu le 20 Octobre 1958 devant la Commission

d'Examen:

MM.

Président,

Examinateurs.

Le sujet de ce travail m'a été proposé par Monsieur l'abbé Gérard Lepoutre, qui m'a guidé constamment au cours de cette recherche. Il a été effectué en son laboratoire de Chimie-Physique aux Facultés Catholiques de Lille, où Monsieur l'abbé Gérard Frappé m'a initié aux techniques expérimentales.

Monsieur Brochard, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, a fait bénéficier ce travail de ses conseils et encouragements.

Que tous trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements. Puis-je y associer les autres membres du laboratoire pour leur amicale collaboration.

#### TABLE DES MATTERES

#### INTRODUCTION

#### APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EMPLOYEES

- I Ligne à vide et préparation des solutions
  - A/ Ligne à vide
  - B/ Préparation des solutions
- II Les appareils de mesure
  - A/ Le cryostat et la mesure de température
  - B/ Le pont de mesures de résistances C/ Le potentiomètre
- III La cellule et son étalonnage
  - A/ Première conception de la cellule

  - B/ Techniques de mesure C/ Mesure des constantes de cellule
  - D/ Cellule définitivement adoptée
  - IV Le dosage et rejet de la solution
    - A/ Pesée de l'ammoniac
    - B/ Dosage du sodium :

a)Potentiométrique b) Photométrique

#### RESULTATS

- I Etude détaillée d'une solution
  - A/ Etalonnage de la cellule
  - B/ Etude de la pile de concentration
    - a) Mesures
    - b) Calcul du rapport des concentrations : Log Cy/Co
    - c) Application de la méthode des moindre carrés aux résultats.
    - d) Dosage de la solution
- II Résultats obtenus pour d'autres solutions, et comparaison avec ceux obtenus par Charles A. Kraus.

CONCLUSION.

# INTRODUCTION

Le but de ce travail est de reprendre une étude détaillée de la mesure et de la variation des forces électromotrices des piles de concentration avec jonction liquide, des solutions de sodium dans l'ammoniac liquide. Cette étude a été ébauchée par Charles A. Kraus (I) et devrait permettre de préciser les phénomènes de transport dans ces solutions.

Les très intéressantes propriétés de ces solutions ont déjà été bien étudiées comme l'a montré Gérard Frappé (2), mais certains résultats manquent ou restent à préciser. Il est maintenant bien connu que les métaux alcalins et alcalino-terreux, et notamment le sodium en solution dans l'ammoniac liquide, présentent une ionisation suivant une équation telle que :

Na Na + e

Ainsi la conduction de ces solutions est assurée par l'ion métallique Na<sup>+</sup>, porteur positif, et l'électron e<sup>-</sup>, porteur négatif; ces ions et électrons sont évidemment solvatés.

Il faut rappeler au début de ce travail, que l'instabilité de ces solutions constitue toujours une difficulté de leur étude, bien qu'une technique de préparation très rigoureuse permette de la rendre négligeable.

# Force Electromotrice des piles de concentration.

La pile que nous nous proposons d'étudier est à jonction liquide et comporte deux électrodes identiques en platine, réversibles aux électrons. Ces deux électrodes plongent dans une solution de sodium à deux concentrations différentes  $\mathbf{C}_1$  et  $\mathbf{C}_2$  suivant le schéma :

La force électromotrice d'une telle cellule avec transfert à travers une jonction liquide, peut être exprimée par (3)

$$E_{12} = 2RT/F$$

$$I \qquad (T_{Na} +) dLn \quad a^{+}$$

avec les notations suivantes :

R constante des gaz parfaits

F équivalent électrolytique

TNa+ nombre de transport du porteur positif Na+

a+ activité moyenne des porteurs positifs et négatifs

$$a + = \sqrt{a_{Na} + a_{e}}$$

Cette expression peut encore s'écrire avec :

y+ coefficient d'activité

c concentration

$$E_{12} = 2RT/F$$

$$\int_{I}^{II} (T_{Na}^{+}) d \ln y + \int_{I}^{II} (T_{Na}^{+}) d \ln c$$

 $T_{\rm Na}^+$  étant une fonction de la concentration, nous ne pouvons à priori intégrer cette équation entre les limites I et II. Cependant en première approximation, si l'on ne considère que des rapports de concentration  $C_1/C_2$  très

faibles, on peut admettre que le nombre de transport reste constant. Il garde alors la valeur  $T_{Na}^+$  correspondant à la concentration moyenne  $C = (C_1 + C_2)$  /2 On a alors,  $E_{12} = 2RT/F \left(T_{Na}^+\right) Ln \frac{a_2^+}{a_1^+}$ 

Si l'on ne considère que la région des solutions diluées, on pourra dans une approximation qui nous ramène aux hypothèses de travail de Charles A. Kraus, confondre activités et concentrations. Ceci est une approximation assez large. Elle ne tient pas compte des intéractions des ions entre eux, ce que la dilution peut rendre négligeable. Elle ignore également les interactions des ions avec le solvant et notamment l'entraînement de molécules d'ammoniac par les électrons. Néanmoins cette approximation reste raisonnable si l'on ne considère que de très faibles rapports de concentration comme a essayé de le montrer Charles A. Kraus (I)

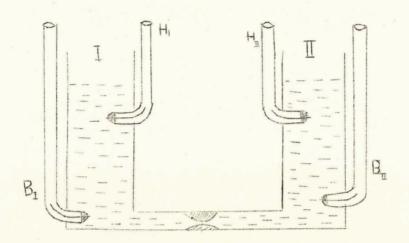
L'expression de la force électromotrice pourra alors être exprimée par la relation qui fut utilisée par Kraus:

$$E_{12} = 2 RT/F (T_{Na}^+) Ln C_2/C_1$$

## Principe de notre méthode expérimentale

Le but de notre étude expérimentale, est de mesurer la variation de la force électromotrice en fonction du rapport des concentrations, autour d'une valeur de cette concentration  $C = (C_1 + C_2)/2$ 

Les concentrations des compartiments i et 2 seront mesurées à l'aide des conductivités prises entre deux électrodes. Ces mêmes électrodes seront celles qui serviront aux mesures de potentiel. (cf. schéma)



Si nous considérons une variation très faible de la concentration entre les compartiments l et II, soit dc. On a alors  ${\rm C_1}={\rm C}+{\rm dc}$  et  ${\rm C_2}={\rm C}-{\rm dc}$ ; la force électromotrice qui en résultera sera exprimée par :

$$dE = 2RT/F T_{Na} + dLn a+$$

ou en solution diluée, toujours dans une première approximation dE = 2RT/F  $T_{Na}^++$  dLn c

En traçant alors la courbe donnant  $E = f (\log C_1/C_2)$ 

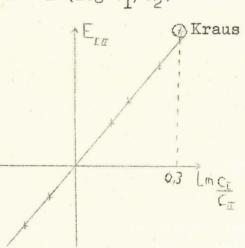
cette courbe que l'on peut assimiler à une droite au voisinage du zéro, aura pour pente à l'origine

$$\left(\frac{dE}{d\ln c_1/c_2}\right)$$
  $c_1 \rightarrow c_2 = \frac{2RT}{F} T_{Na}^+$ 

La mesure de la pente de cette droite; permet donc de déterminer 'e nombre de transport

TNa+ à la concentration c
de la solution puisque l'on a

de la solution, puisque l'on a alors  $C_1 = C_2 = C$ .



Ceci constitue une nette amélioration de la détermination de ces nombres de transport par Charles A. Kraus. Ses valeurs de  $T_{\rm Na}^+$  calculées à partir de la relation

$$E_{12} = 2RT/F T_{Na} + Ln C_1/C_2$$

ne le sont que pour une valeur moyenne de c, et ne sont déterminées que par une seule mesure souvent assez écartée de l'origine. Ces mesures de Kraus ont été faites pour des rapports de concentration  $\mathrm{C_1/C_2} \cong 2$ . Ceci peut conduire à des erreurs importantes, surtout dans la région de forte variation du nombre de transport.

Nos résultats devraient de plus, permettre une détermination plus rigoureuse de ces nombres de transport lorsque seront connues les activités de ces solutions.

# Appareillage et techniques employées

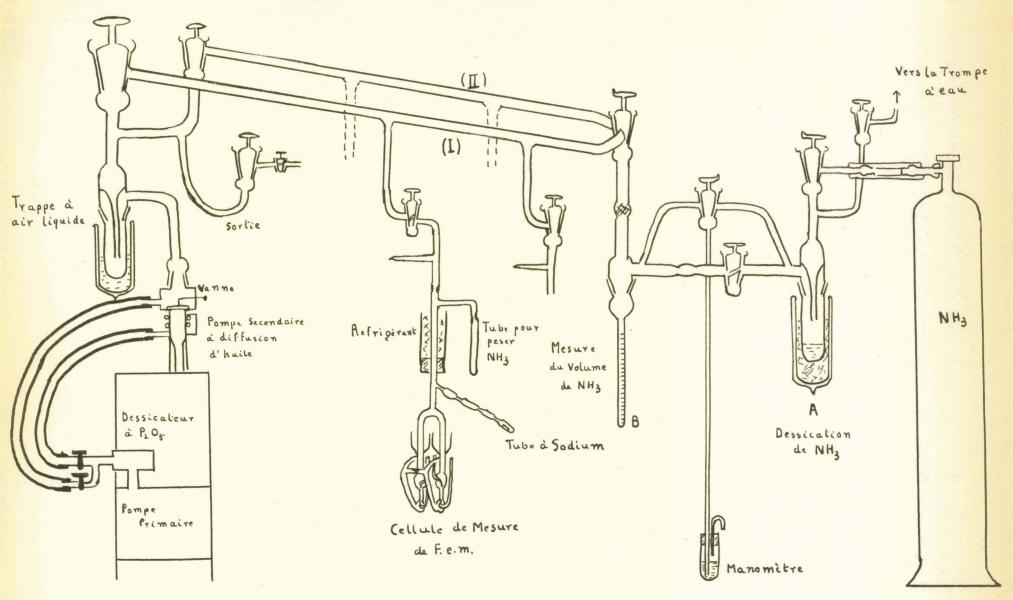
## I - Ligne à vide et préparation des solutions

## A/ La ligne à vide

La préparation des solutions étant chose assez délicate, à cause de l'instabilité même de ces solutions, nous avons essentiellement repris les techniques mises au point par Gérard Frappé et décrites par lui dans son Diplôme d'Etudes supérieures (Lille, Mars 1958). Elles ont donné entière satisfaction.

La ligne à vide utilisée par Gérard Frappé étant plus ou moins souillée et de nettoyage difficile, a été entièrement démontée et reconstruite suivant le même principe, à ceci près que nous avons prévu deux lignes : l'une (I) étant exclusivement réservée aux solutions de sodium, l'autre (II) servant à d'autres travaux exigeant moins de précautions, et servant de ligne secondaire pour pomper sur la bouteille d'ammoniac et éviter ainsi d'introduire toute trace d'impuretés dans la ligne (I).

Chaque sortie de la ligne a été pourvue d'un robinet ce qui permet le montage de plusieurs cellules et évite de devoir faire à chaque fois une rentrée d'air générale. Les manomètres étant gênants pour la préparation des solutions (vapeurs de mercure, gaz dissous), nous n'en avons gardé qu'un seul pour le détendeur à ammoniac. La qualité du vide sur la ligne pouvait être estimée par la disparition de toute lumière à la décharge électrique, et par la persistance d'une couche monomoléculaire de sodium, avant sa dernière distillation dans la cellule.



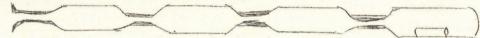


APPAREILLAGE POUR LA PREPARATION

des Solutions Sodium-Amoniac

## B/ La préparation des solutions

Pour garantir une bonne stabilité à nos solutions, nous avons en général pompé 20 ou 30 heures sur la cellule après avoir sorti le sodium de son petit tube réservoir (cf. schéma)

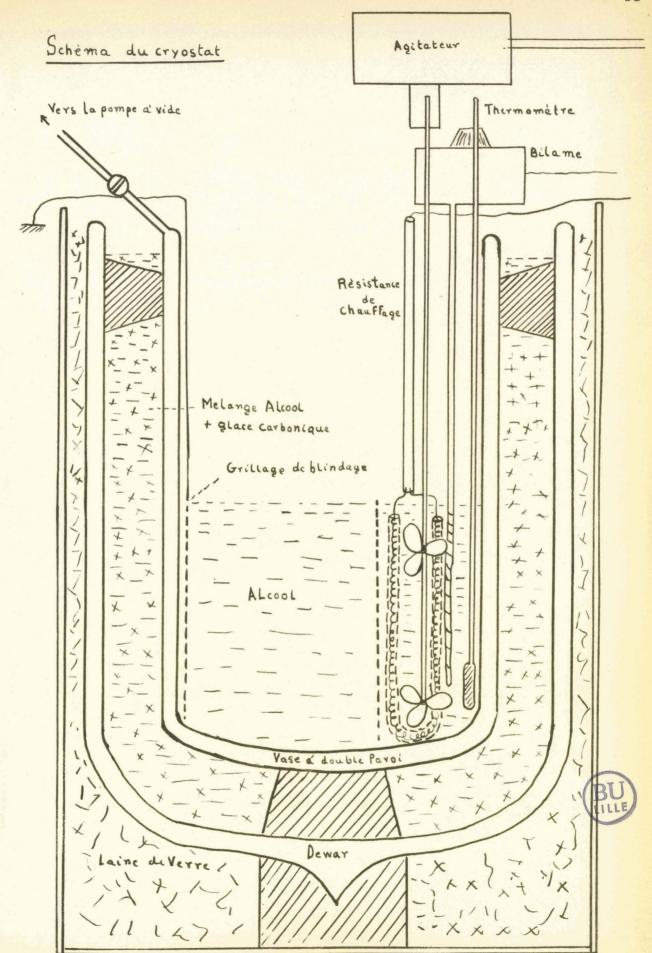


Dans le cas de solutions assez diluées, nous effectuions une première distillation supplémentaire du sodium au bout de 10 heures de pompage, en vue de le séparer des traces d'oxyde qui se sont formées et d'en assurer un meilleur dégazage. A cet effet, on avait prévu 4 ampoules au lieu de 3 sur le tube à sodium initial.

Les mêmes précautions que celles prises par Gérard Frappé ont été méticuleusement observées pour le reste des opérations :

- Pompage préliminaire sur la bouteille d'ammoniac et le raccord de caoutchouc,
- Dégazage de l'ammoniac en cours de dessication dans le réservoir (A) en pompant sur ce réservoir pour geler la solution,
- Distillation de la quantité exacte d'ammoniac à introduire dans le tube gradué (B)
  - Distillation du sodium dans la cellule
  - Distillation de l'ammoniac dans la cellule
- Nettoyage du sodium resté fixé sur les parois de la cellule en fin de distillation de l'ammoniac.

La cellule est ensuite séparée de la ligne après scellement pour être transportée dans la salle des mesures.



#### II - Les appareils de mesure

## A/ Le cryostat et la mesure de température

Désirant étudier la variation de la force électromotrice en fonction du rapport des concentrations, il nous fallait éliminer toute variation du paramètre température. De plus une bonne connaissance de la température était nécessaire pour mesurer les concentrations à l'aide des conductivités. Pour cela nous avons réalisé la stabilisation d'un cryostat dont la température peut être réglée entre -30° et - 78° à 1/10 de degré près.

Le cryostat (fig. p.ll) comprend essentiellement:

- un Dewar de grand diamètre isolé thermiquement de l'extérieur par une épaisseur de bois et de laine de verre. Ce Dewar est rempli d'un mélange compact de glace carbonique et d'alcool constituant la source de froid.
- A l'intérieur de ce Dewar plonge un vase à double parois de 21 cm de haut sur l1 cm de diamètre. Il contient environ 12 cm d'alcool; cet alcool constitue le liquide à thermostater, dans lequel plongera la cellule.
- Dans cette seconde enceinte plongent :
  - un agitateur à double rangée de palettes
  - une résistance d'environ 25 ohms. Elle assure le chauffage permanent et le chauffage d'appoint.
  - un bilame de grande sensibilité ("Sunvic Controls L.T.D) permettant la commande du chauffage d'appoint. Ce bilame est conçu pour avoir une échelle de ±7° pour toute sa graduation; cette échelle peut être utilisée autour de n'importe quelle température entre 0° et 78° C, à l'aide d'une vis de réglage.

- un thermomètre servant à la mesure de température et de référence pour le bilame.

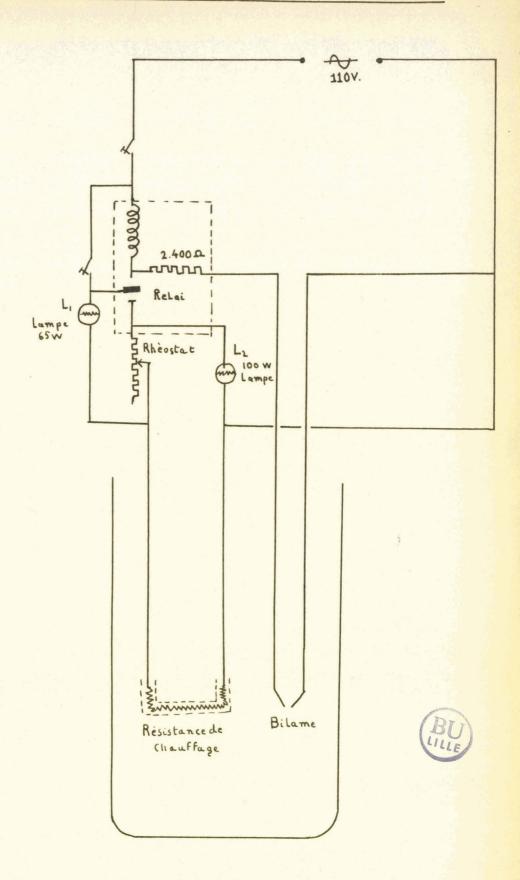
La stabilisation de la température est obtenue de la façon suivante :

le refroidissement par le mélange glace carbonique -alcool est facilement réglable par l'établissement d'un vide plus ou moins poussé dans le vase à double paroi.

Ce refroidissement est compensé en majeure partie, par le chauffage permanent du mélange à l'aide d'une résistance de 25 ohms immergée dans l'alcool sous une protection de porcelaine.

Pour réaliser la stabilisation, il faut ensuite ajouter à ce chauffage permanent un chauffage intermittant. Ce chauffage est assuré par la même résistance que le chauffage permanent, comme le montre le schéma (fig. p.14). Cette résistance est constamment en série avec une lampe  $L_1$  qui peut être mise ou non en parallèle avec une lampe  $L_2$  de plus forte puissance, en série avec un rhéostat, permettant de régler l'importance du chauffage d'appoint. Il peut ainsi être adapté au refroidissement qui varie avec le vide établi au début de l'expérience. Ce chauffage d'appoint est commandé par le bilame par l'intermédiaire d'un relai sous vide.

Nous obtenons finalement une stabilisation de la température à moins de 1/10 de degré quand le bilame bat toutes les 30 S avec égalité des temps de chauffe et de coupure du chauffage d'appoint; ceci peut être réglé par le rhéostat et la puissance de la lampe  $L_2$ . On peut également adapter le chauffage permanent au refroidissement en remplaçant la lampe  $L_1$  par d'autres de puissance plus faible ou plus forte.

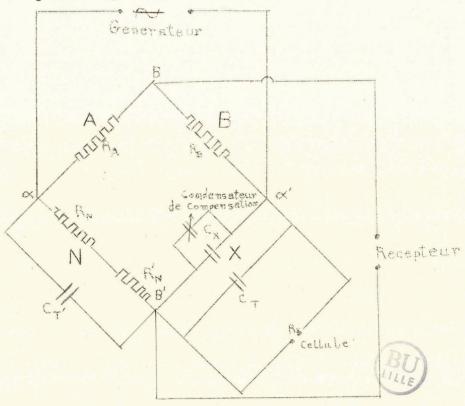


Signalons enfin qu'il a été nécessaire d'isoler la cellule de mesure à l'intérieur de l'enceinte thermostatée par un grillage de blindage porté à la masse.

La température est réglée par rapport à une série de trois thermomètres au toluène, gradués au 1/10 de degré dans les échelles -20°, -40°; -40°, -60°; -60°, -80° (fournis par la maison Seive), nous avons vérifié la fidélité de ces thermomètres l'un par rapport à l'autre et le premier par rapport au point de congélation du mercure T = -38°37. Cette stabilité est satisfaisante si l'on prend soin d'assurer à chacun de ces thermomètres une descente très lente et régulière de température.

## B/ Le pont de mesure de résistances

Ce pont est conçu pour la mesure d'impédances, en haute fréquence (30 Kc/s à environ 4 Mc/s).



Il a été mis au point par Gérard Frappé et nous l'avons utilisé dans les mêmes conditions que lui, pour la mesure des résistances. Avec le générateur utilisé, ce pont ne travaille qu'à la fréquence de 25 Kc/s ce qui rend négligeables beaucoup de compensations indispensables en H.F. et prévues par les constructeurs (Pont type M.10, fourni par la C.I.T.). En fait, la partie utile du pont pour ce qui nous concerne, peut être résumée dans le schéma cidessus.

Il comprend essentiellement :

 $\mathbf{R}_{\mathbf{A}}$  et  $\mathbf{R}_{\mathbf{B}}$  , deux résistances égales de 1000 ohms constituant la Tête de pont.

 $\mathbf{R}_{\mathbb{N}}\text{, résistances étalons comportant trois décades variables de 0,1 à 122,1 ohms.$ 

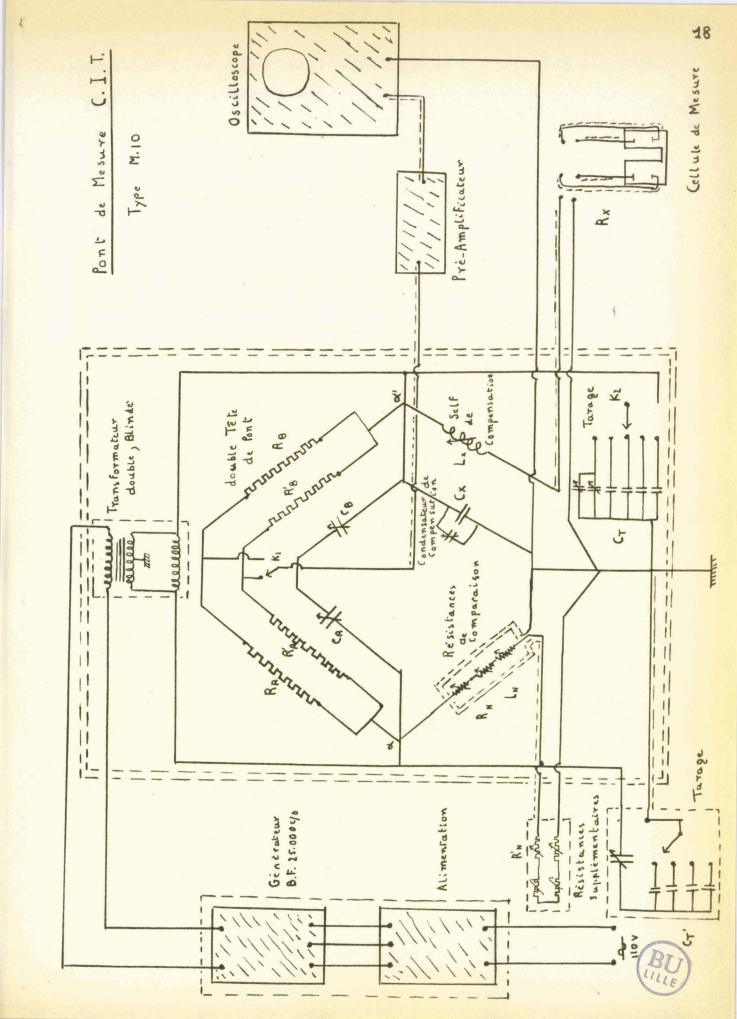
 $R_{\rm N}^{\prime}$ , est une boîte de résistances étalon, supplémentaire que nous avons ajoutée pour la mesure de résistances supérieures à 122,1 ohms. Elle comporte quatre décades variables de l ohm à 11.110 ohms.

 $\mathbf{C}_{\mathrm{T}},$  condensateur de tarage capacitif, en parallèle sur le bras "Inconnue" X;

 $^{\rm C}_{\rm T}$ , condensateurs de tarage capacitif, que nous avons placés en parallèle sur le bras "Etalon" N, et qui permettent d'améliorer l'équilibrage des capacités dans les bras X et N. Ceci est surtout utile, quand la capacité présentée par la cellule est faible et améliore la précision. Un condensateur ajustable  $^{\rm C}_{\rm X}$  est placé en dérivation sur le bras X, il permet de rendre la capacité du sommet  $\approx$  ' par rapport à la masse, égale à celle du sommet  $\approx$  par rapport à la masse. Le réglage de ce condensateur de compensation  $^{\rm C}_{\rm X}$ , se fait les bras de pont X et N étant ouverts, de façon à avoir un zéro au récepteur.

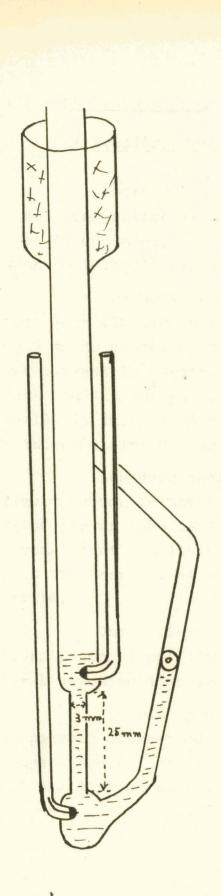
Le bras "Etalon" étant fermé, et la cellule introduite dans le bras "Inconnue" ainsi fermé, il suffit d'équilibrer les capacités  $\mathbf{C}_{\mathbf{T}}$  d'une part, et  $\mathbf{C}_{\mathbf{T}}$ , + capacité présentée par la cellule de l'autre, pour avoir un minimum au récepteur. Les capacités étant ainsi équilibrées, il n'y a plus qu'à réaliser l'égalité des résistances  $\mathbf{R}_{\mathbf{N}}$  et  $\mathbf{R}_{\mathbf{X}}$  pour obtenir un zéro au récepteur.

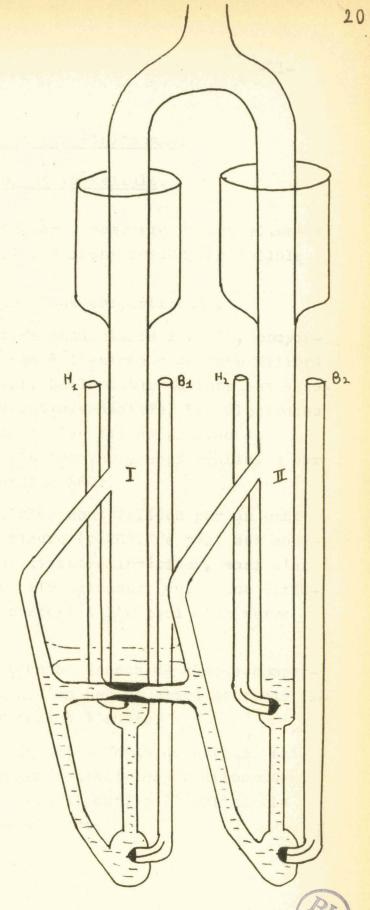
Le schéma d'utilisation du pont est donné ciaprès. Quelques perfectionnements, ont été apportés au blindage qui semblait défectueux pour certaines parties du circuit. La précision des mesures est toujours supérieure à 1 ohm pour 1000 ohms et dans certains cas atteint 1 ohm pour 10.000 ohms.



# C/ <u>Le potentiomètre</u>

Le potentiomètre est un potentiomètre Meci, type S.K.M. permettant des mesures de 0 à 160 mv. Comme nos résistances de cellule étaient inférieures à 1.000 ohm, nous avons pu utiliser avec une précision très satisfaisante, et une grande commodité de mesure, un galvanomètre à cadre mobile type A.O.I.P., comme appareil de zéro. Ce galvanomètre nous permet d'utiliser toute la précision du potentiomètre soit 0,5 10<sup>-6</sup> v. Cette précision dépasse largement celle de nos mesures. Pour une bonne définition de ces mesures, il est indispensable de réajuster l'étalonnage du potentiomètre avant chaque mesure.





Première cellule essayée

# III - La cellule de mesure et son étalonnage.

## A/ Première conception de la cellule.

Notre cellule de mesure, comporte essentiellement:

- deux compartiments I et II réalisant chacun une cellule de conductance,
- un pont liquide reliant ces deux compartiments.

Les deux cellules de conductance I et II, comportent deux électrodes disposées à l'entrée d'un tube calibré de 5 mm de diamètre intérieur. La longueur du tube est ajustée suivant la constante de cellule désirée. Les électrodes sont constituées par la pointe d'un fil de platine de 25/100 de mm. Les soudures platine verre sont réalisées par l'intermédiaire du verre Corning 660.

Les deux demi-cellules sont reliées par un pont liquide comme le montre la figure (p.20). Ce pont est constitué par un tube de 4 mm de diamètre intérieur, muni d'un étranglement capillaire. Cet étranglement, évite une diffusion trop rapide, et a été préféré à l'emploi d'un verre fritté.

Une collerette placée au dessus de chaque compartiment, permet par l'addition d'un peu de glace de redistiller l'ammoniac d'un compartiment à l'autre.

Le grand avantage de cette forme de cellule est de pouvoir séparer ou mettre en contact les solutions des compartiments I et II. Pour cela il suffit d'incliner la cellule dans un sans ou dans l'autre.

## B/ Technique de mesure.

La solution une fois préparée dans la cellule, celle-ci est scellée puis transportée dans le cryostat. On laisse alors la solution se stabiliser à la température de celui-ci par de fréquentes agitations de la cellule. Ceci homogénise en même temps la solution. Nous avons au début placé un tube parallèlement au pont liquide pour faciliter cette homogénéisation de la solution. (en pointillé sur le schéma).

Après une dernière agitation, compartiments I et II étant séparés, on mesure les résistances entre :

$$H_{I}$$
 et  $B_{I}$  soit :  $R_{1}$   $H_{2}$  et  $B_{2}$  soit :  $R_{2}$ 

Les compartiments I et II sont ensuite mis en contact et on prend les mesures de potentiel suivantes :

entre 
$$H_1$$
 et  $H_2$  ::  $E_{H_1H_2}$  entre  $B_1$  et  $B_2$  ::  $E_{B_1B_2}$  entre  $H_1$  et  $B_2$  ::  $E_{H_1B_2}$  entre  $H_2$  et  $B_1$  ::  $E_{H_2B_1}$  entre  $H_1$  et  $B_1$  ::  $E_{H_2B_1}$  entre  $H_2$  et  $B_2$  ::  $E_{H_2B_2}$ 

Ces deux dernières mesures donnent un contrôle de l'homogénéité de la solution, et de la diffusion.

Le contact liquide étant rompu, on reprend après agitation, les valeurs de  $R_1$  et  $R_2$ . Si la mesure a été réalisée dans de bonnes conditions, on doit trouver des valeurs identiques aux erreurs de mesure près.

La suite de ces mesures est répétée après chaque variation du rapport  $\mathrm{C_1/C_2}$ . Pour faire varier ce rapport on place un peu de glace carbonique dans une des collerettes prévues à cet effet, et on laisse distiller l'ammoniac vers ce côté, les deux compartiments étant séparés. La distillation étant terminée, on rétablit le contact liquide pendant quelques secondes. Ceci permet de rétablir l'égalité des niveaux dans les deux compartiments. On répète alors la suite des mesures précédentes et en général, si on distille vers l,  $\mathrm{R_1}$  augmente et  $\mathrm{R_2}$  décroit, d'où  $\mathrm{C_1/C_2}$  augmente.

Pour faire varier rapidement le rapport  ${\rm C_1/C_2}$ , il est préférable de faire passer la plus grande partie de la solution d'un côté, l par exemple, le contact liquide étant établi par inclinaison de la cellule. On distille ensuite le contact liquide étant rompu, une partie de l'ammoniac dans le tube réservoir prévu pour recueillir l'ammoniac en fin d'expérience (fig. p.31). On place alors de la glace dans la collerette côté II et on redistille rapidement l'ammoniac dans la cellule. On a ainsi ramené du sodium du côté l et dilué la solution du côté II. Ceci permet de faire augmenter facilement le rapport  ${\rm C_T/C_2}$ . Il suffit alors de mettre en contact les compartiments l et II pour rétablir les niveaux et après les avoir séparés, agiter vigoureusement pour homogénéiser la solution.

# C/ Mesure des constantes de cellule.

Pour interpréter ces résultats, il nous fallait connaître les constantes  $K_1$  et  $K_2$ , des cellules l et II. En effet, la conductivité spécifique de la solution est donnée par : Log  $\times$  = Log K - Log R avec X conductivité spécifique de la solution.

On possède les courbes donnant Log  $\times$  = f (log C) (Charles A. Kraus, Gérard Frappé), d'où connaissant K et R on peut connaître la concentration C de la solution.

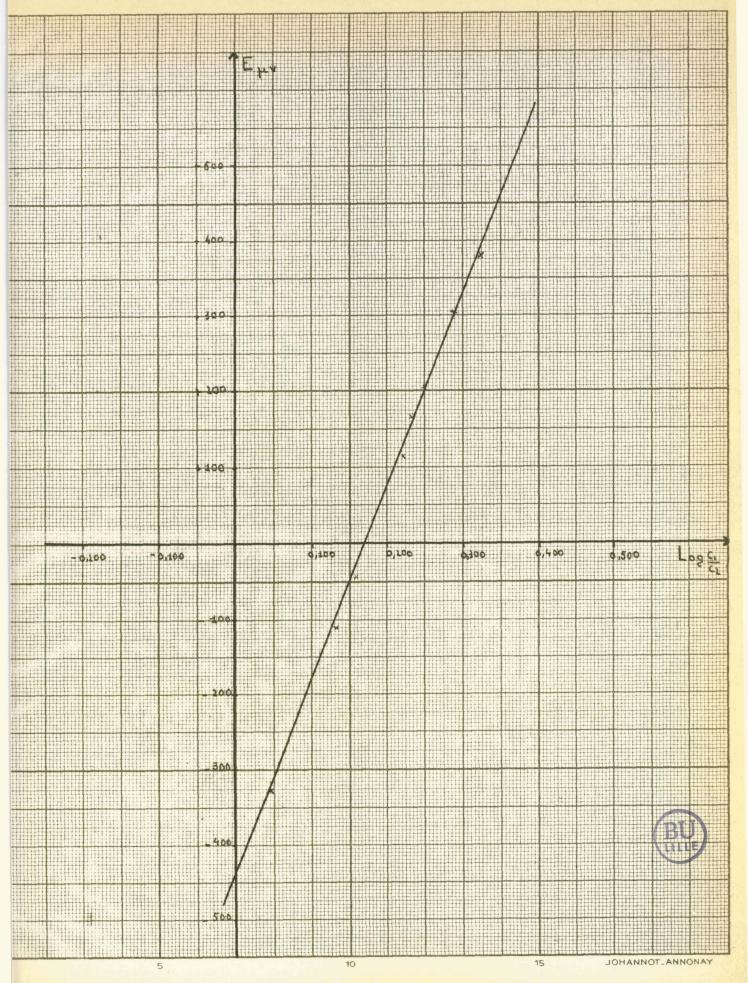
# a) Etalonnage avec des solutions de KCl.

Les mesures de K ont d'abord été faites avec des solutions diluées de KCl: N/10, N/100 suivant la technique adoptée par G. Lepoutre et G. Frappé. Il fallait retenir la première mesure trouvée en étant aussi bref que possible, pour éviter la polarisation.

L'interprétation des premiers résultats par le tracé de la courbe donnant  $\rm E_{12}=f$  (log  $\rm C_1/\rm C_2)$  donnait une droite. Cette droite qui théoriquement devait passer par l'origine, s'en écartait notablement :  $\rm E_0=-420~\mu\,v$  (fig. p.25). Après avoir éliminé l'hypothèse d'un possible gradiant de température à l'intérieur du cryostat, nous avons pensé que le déplacement de la droite provenait d'une mauvaise définition de  $\rm K_1$  et  $\rm K_2$ , ce qui entraînait un déplacement de l'échelle du rapport des concentrations : log  $\rm C_1/\rm C_2$ ; il nous fallait alors entreprendre une étude systématique de cette mesure.

Nous avons alors repris la mesure des valeurs de K avec diverses solutions de KCl, ce qui pour une même cellule conduisait aux résultats suivants :

Sol. KCl	× α -1 cm-1	R a	K = X R
N	0,11173	404,2	45,2
N/2	0,0682	674,0	46,96
N/5	0,0307	1581	48,5
N/10	0,0128	2983	37,4
N/20	0,0065	5661	36,8



Pour une autre cellule, nous avons trouvé les résultats suivants :

Sol.	N	N/2	N/5	N/lo	N/20	N/50
K	56,2	51,2	48,6	36,6	35,4	31,3

Toutes ces mesures ont été prises dans les mêmes conditions: thermostat à 25°00; solutions de KCl réalisées par pesées avec une précision de 0,005g pour l'eau et 0,000lg pour le KCl. L'eau utilisée est de l'eau bipermutée et le KCl a été purifié par plusieurs cristallisations fractionnées successives. La cellule était lavée au mélange chromique et rincée plusieurs fois à l'eau bipermutée entre chaque mesure (au moins 6 fois). Cette variation de K, avec la concentration était à prévoir à cause de la polarisation des électrodes.

# b) Reprise de la mesure de K avec des solutions de $1_2$ dans K1.

L'imprécision de la précédente mesure semblant liée à la polarisation des électrodes que leur très faible surface rendait impossible de platiner, il nous fallait éviter ce phénomène gênant. Nous avons alors repris la méthode utilisée par Charles A. Kraus (1). Cette méthode consiste à étalonner hos cellules par comparaison à une cellule de constante bien déterminée par des solutions de KCl. La comparaison se fait par l'intermédiaire d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

La dissolution de l'iode dans l'iodure de potassium, se fait suivant les réactions :

$$l_2$$
 + 2 e  $\rightarrow$  21  $E_0$  = + 0,5355 v  
 $l_3$  + 2 e  $\rightarrow$  31  $E_0$  = + 0,536 v  
ce qui se résume dans l'équilibre

ce système rédox devrait rendre la solution réversible aux électrodes et éviter la polarisation.

Ces solutions d'iode dans l'iodure ont été préparées avec la proportion de l atome d'iode pour deux moles de Kl. Ces solutions sont dites normales quand elles contiennent l mole de Kl par litre.

Nous avons utilisé deux cellules de référence de constantes de cellule mesurées avec des solutions standard de KCl. On a pour l'une K' = 0.822 = + 0.001

pour l'autre K" = 42,45 + 0,05

On a alors refait plusieurs séries de mesures avec des solutions de  $l_2$  dans KI, et l'on a trouvé :

Sol.	N/20	N/lo	N/2,5
Kl	57,7	59,5	58,4
K <sub>2</sub>	59,6	62,8	61,0

pour une autre cellule :

Sol.	N/20	N/15	N/lo
Kı	52,5	52,1	52,8
K <sub>2</sub>	52,6	52,0	52,6

ces mesures, bien que meilleures, n'ont pas donné la précision escomptée malgré le grand soin qui leur a été porté, il semble que l'imprécision soit alors liée à une autre cause que la polarisation. Nous avons pensé que la mauvaise définition du champ électrique entre les deux électrodes, pouvait en être la cause. Nous avons donc été amené à changer la disposition des électrodes pour améliorer ceci. Plusieurs séries de mesures ont été faites avec une cellule modifiée comme décrit plus bas.

Nous avons constaté que les valeurs moyennes de chacune de ces séries de mesures se correspondaient à au moins 2/100 près. C'est la précision maximum que nous pouvions escompter sur  $K_1$  et  $K_2$ . Nous avons d'ailleurs pu recouper ces valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  avec des solutions de sodium dans l'ammoniac. On a en effet, laissé plusieurs fois lors d'expériences, s'homogénéiser la solution entre les compartiments l et II. Les valeurs de  $R_1$  et  $R_2$  donnent le rapport de  $K_1$  et  $K_2$ , la solution étant identique des deux côtés, on a :

$$Log R_1 = Log K_1 - Log X$$

$$Log R_2 = Log K_2 - Log x$$

d'où Log 
$$R_1/R_2 = Log K_1/K_2$$

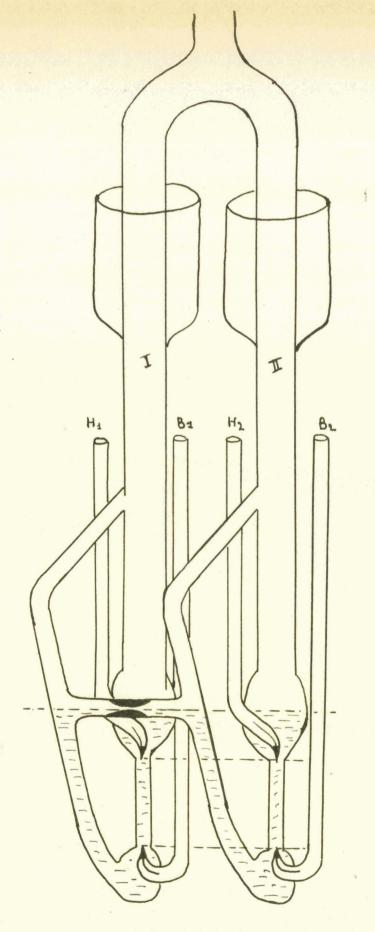
Nous avons pu constater que les valeurs de Log  $K_1/K_2$  trouvées par cette méthode sont égales à celles trouvées en formant le rapport  $K_1/K_2$  déterminé précédemment.

Nous n'avons pu constater lors de ces mesures une force électromotrice nulle, même après avoir attendu très long-temps l'égalisation de la solution entre les compartiments l et II.

Comme nous le verrons, les valeurs ainsi trouvées, nous ont permis d'interpréter nos résultats avec entière satisfaction.

## D/ Cellule définitivement adoptée.

La cellule définitivement adoptée, comporte deux électrodes placées cette fois en regard l'une de l'autre dans chaque compartiment. Ces électrodes sont placées aussi





Cellule définitivement adoptée pour l'étude

près que possible de l'entrée du tube calibré constituant la cellule de conductance et dont le diamètre intérieur a été ramené à 3mm. Sa longueur est d'environ 25 mm pour une constante de cellule de l'ordre de 50.

En plus de cette modification, deux renflements ont été formés au dessus des électrodes  $H_1$  et  $H_2$ . Cette modification a été apportée dans le but d'augmenter le volume de solution dans chacun des compartiments, et de faciliter le changement des concentrations  $C_1$  et  $C_2$ . Il diminue en même temps l'inclinaison nécessaire pour établir le contact liquide entre les deux compartiments (cf. Fig.p.29).

Nous pouvons dire que la plus grandé difficulté dans la réalisation de cette cellule, a été d'obtenir quatre électrodes de bonne qualité : tenant bien le vide et ne donnant pas de parasites. Les critères qui nous ont permis de sélectionner ces électrodes restent empiriques.

# IV - Le dosage et rejet de la solution.

#### A - Pesée de l'ammoniac.

Les mesures une fois terminées, on place l'ampoule prévue pour recueillir l'ammoniac dans un mélange de glace carbonique et d'alcool. Cette ampoule a été soudée sur la cellule avant le début de l'opération, avec un rétrécissement pour pouvoir la sceller sous vide. Quand tout l'ammoniac est distille dans l'ampoule, on la place dans l'azote liquide, pour recueillir les dernières traces d'ammoniac. L'ampoule est alors scellée sous vide. On la laisse ensuite se réchauffer lentement à la température ambiante avant de la peser. On la reporte ensuite dans l'azote liquide de façon à pouvoir l'ouvrir sans danger. L'ammoniac étant évaporé, le verre de l'ampoule est lavé et séché, puis pesé avec precision. Par différence de ces deux pesées on peut connaitre la masse de NHz introduite

## B - Dosage du Sodium.

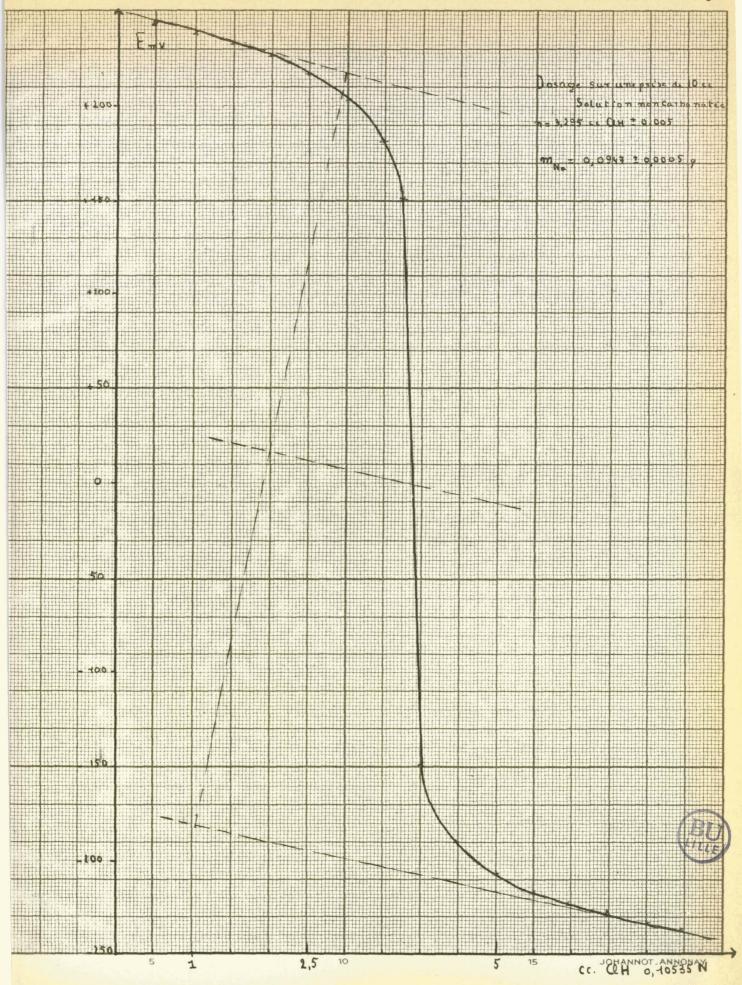
dans la cellule à moins de 1 mg.

## a) Potentiométrique,

L'ammoniac étant éliminé, il ne reste plus dans la cellule que le sodium. Celui-ci est repris directement par l'eau. La solution est ensuite portée à 100 cc dans un

On peut alors en déduire le volume de NH3 à - 33°4, con-

naissant sa densité à cette température : d = 0,6820.



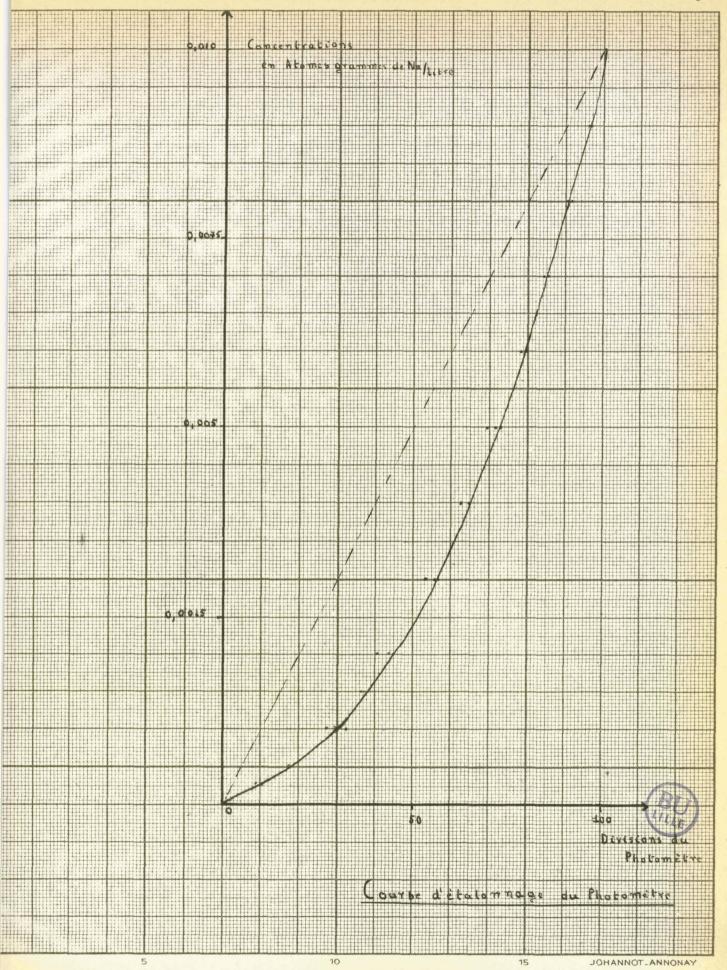
jaugé en pyrex (ceci en vue du dosage photométrique).

Une prise de 10 cc est titrée au pH mètre, par une solution de HCl étalonnée, environ 0,1 N. Ce dosage doit être effectué aussi rapidement que possible pour éviter la carbonatation. Dans la plupart des cas, nous avons obtenu en opérant assez rapidement, après un premier essai pour se repérer, une courbe de dosage du type ci-après (fig. p.32). Cette montre repérer courbe que l'on peutyle point équivalent avec une très bonne précision. Il peut en effet être repéré à ± 0,005 cc, les additions de HCl ayant été faites à la microburette. Ceci correspondait en général à une erreur inférieure à quelques mg sur le poids de sodium total introduit.

## B - Dosage photométrique (Photomètre à flamme).

Une prise des 100 cc initiaux est étendue au 1/50 ou 1/100 suivant les cas, de façon à obtenir une concentration satisfaisante pour effectuer le dosage dans de bonnes conditions. Le Photomètre à flamme utilisé est monocellulaire (Electro-Synthèse - Type Ph F 56). Ce dosage doit être fait avec une courbe d'étalonnage, car il serait difficile de serrer suffisamment la mesure entre deux étalons pour admettre une linéarité de l'échelle photométrique entre ces deux points d'étalonnage.

N'ayant pas pris cette précaution au début, nous avons obtenu plusieurs mesures que nous avons du ensuite rejeter. La courbe d'étalonnage du photomètre ne peut être considérée comme linéaire qu'entre les divisions 80 et 100. (fig. p.34). Pour les dernières mesures que nous avons retenues, elles ont été faites à l'aide de la courbe d'étallonnage, et montrent une très bonne concordance avec le dosage potentiométrique.



## RESULTATS

## I - Etude détaillée d'une solution.

Nous exposerons ici, les résultats obtenus avec l'une des cellules mises au point : Cellule I, et pour l'une des solutions que nous avons retenues, toutes mises au point faites.

## A - Etalonnage de la cellule I.

L'étalonnage a été réalisé comme décrit dans la première partie, par comparaison avec la cellule de constante :

 $K'' = 42,45 \pm 0,05$  Log  $K'' = 1,628 \pm 0,001$  avec des solutions d'iode dans l'iodure de potassium.

Des mesures de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R", on peut déduire :

$$Log K_1 = Log R_1 - Log R'' + Log K''$$

$$Log K_2 = Log R_2 - Log R'' + Log K''$$

Sol.	R	R <sub>2</sub> D	R 🙃	Log K <sub>l</sub>	Log K <sub>2</sub>
N/10	2025	3058	3470	1,394	1,573
N/4	893,1	1407,7	1471,8	1,410	1,608
N/8	1654	2545	2835	1,394	1,581
N/12	2525	3841	4463	1,371	1,563
N/16	3127	5275	5579	1,416	1,603
			·		
Valeur moyenne			1,396	1,585	

## B - Etude de la pile de concentration.

L'étude de cette pile est faite paur une solution de concentration C et à la température constante T = -33;  $4^{\circ} + 0^{\circ}$ ,  $1^{\circ}$ 

#### a) Mesures

Nous ne reporterons ici que les mesures suivantes :

R <sub>1</sub> -s-	R <sub>2</sub> s	EH1H2 W	EB1B2 HV	No
165,6	278	+ 151	+ 151	1
143,1	302,2	+ 279	+ 250	2
135,0	325,3	+ 378	+ 378	3
143,4	290,4	+ 270	+ 275	4
154,2	264,5	+ 175	+ 183	5
160,9	252,3	+ 113	+ 113	6
164,0	243,8	<b>-</b> 65	<b>-</b> 70	7
176	225,5	<b>-</b> 145	-125	8
181,8	228,5	-165	-145	9

Les mesures de  $\mathbf{E}_{\mathbf{H_1}\mathbf{B_1}}$  et  $\mathbf{E}_{\mathbf{H_2}\mathbf{B_2}}$  servent uniquement en cours d'expérience à voir si la solution est convenablement homogénéisée. Elles doivent pour cela être le plus faible possible.

La mesure de  $E_{H_1B_2}$  et de  $E_{H_2B_1}$ , n'a pas été faite pour toutes les solutions; mais nous avons constaté qu'elle donnait des résultats peu différents de  $E_{H_1H_2}$  et de  $E_{B_1B_2}$ . Les courbes tracées en portant en ordonnées ces grandeurs, sont toujours parallèles entre elles. Ces droites présentent de faibles translations l'une par rapport à l'autre, dues à une force électromotrice résiduelle liée à la paire d'électrodes.

### b) Calcul\_du rapport Log C1/C2

A partir des résultats précédents, on détermine Log  $\infty$ , et Log  $\infty$ , par la relation :

Log x + = Log K - Log R

Sur une courbe construite à partir des données de Charles A. Kraus (fig.p.38) donnant Log $\infty$  = f (Log C) à - 33°4, on détermine Log C<sub>1</sub> et Log C<sub>2</sub>, d'où Log C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>.

A partir de là, on peut aussi calculer la concentration moyenne  $C = (C_1 + C_2)/2$ . La détermination de cette concentration moyenne nous renseigne sur la stabilité de la solution.

Log R <sub>1</sub>	Logxl	Log C <sub>l</sub>	Cl
2,219	0,823	-0,622	0,239
2,155	0,759	-0,577	0,265
2,130	-0,734	-0,560	0,276
2,168	-0,772	-0,586	0,260
2,188	-0,792	-0,600	0,251
2,206	-0,810	-0,612	0,244
2,215	-0,818	-0,618	0,241
2,245	-0,849	-0,642	0,228
2,259	<b>-</b> 0,863	<b>-</b> 0,652	0,223

Log R <sub>2</sub>	Log x 2	Log C <sub>2</sub>	c <sub>2</sub>
2,444	<b>-</b> 0,859	-0,650	0,224
2,480	<b>-0,</b> 895	-0,685	0,207
2,512	-0,927	-0,704	0,198
2,463	-0,878	-0,665	0,216
2,422	-0,837	-0,631	0,234
2,402	-0,816	-0,617	0,242
2,387	-0,802	-0,607	0,247
2,353	-0,768	-0,584	0,261
2,359	-0,773	-0,587	0,259



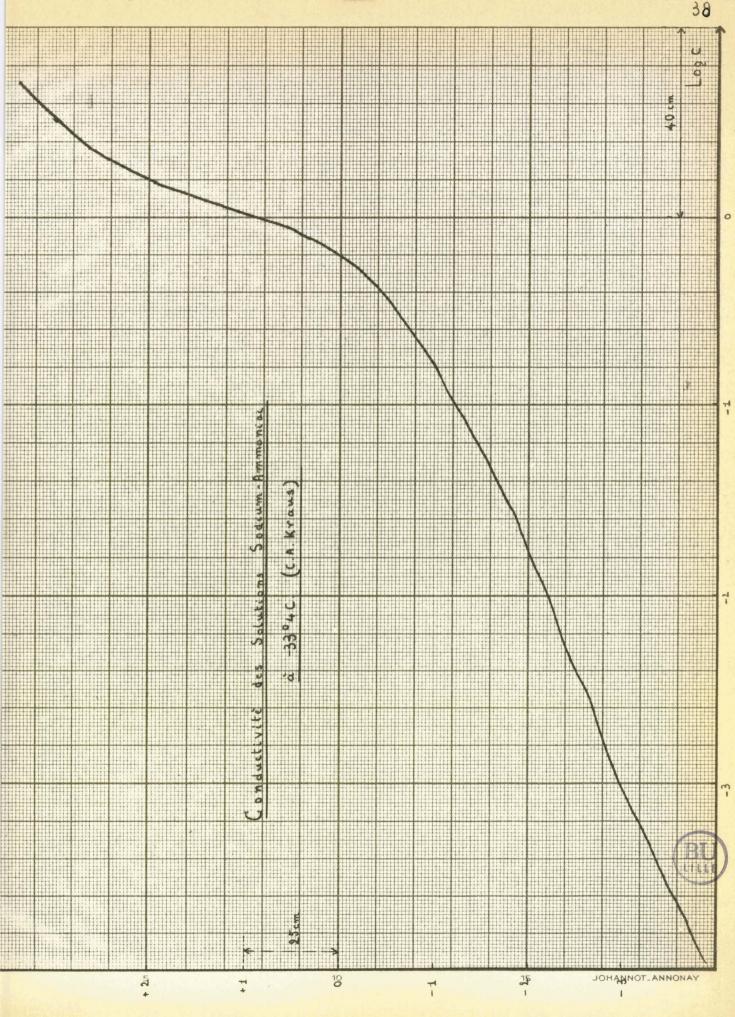


Tableau (1)

_					
	No	EH1H2 KV	Log C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub>	C	C C
	1	+ 151	+0,028	0,231	0,008
	2	+ 279	+0,108	0,236	0,003
	3	+ 378	+0,144	0,237	0,002
	4	+ 270	+0,079	0,238	0,001
	5	+ 175	+0,031	0,242	0,003
	6	+ 113	+0,005	0,243	0,004
	7	+- 65	-0,008	0,244	0,005
	8	- 145	-0,058	0,244	0,005
	9	- 165	-0,065	0,241	0,002
		Valeur	moyenne	0,239	0,004 (BU
		1 2 3 4 5 6 7 8	1 + 151 2 + 279 3 + 378 4 + 270 5 + 175 6 + 113 7 +- 65 8 - 145 9 - 165	1 + 151 +0,028 2 + 279 +0,108 3 + 378 +0,144 4 + 270 +0,079 5 + 175 +0,031 6 + 113 +0,005 7 +- 65 -0,008 8 - 145 -0,058	1       + 151       +0,028       0,231         2       + 279       +0,108       0,236         3       + 378       +0,144       0,237         4       + 270       +0,079       0,238         5       + 175       +0,031       0,242         6       + 113       +0,005       0,243         7       +- 65       -0,008       0,244         8       - 145       -0,058       0,244         9       - 165       -0,065       0,241

c) Application de la méthode des moindres carrés aux résultats.

La courbe donnant E=f ( $Log C_1/C_2$ ) montre toujours un alignement assez bon des points expérimentaux. Pour déterminer le nombre de transport  $T_{\rm Na}+$ , à la concentration C, il faut connaître avec précision la pente à l'origine de cette courbe.

Pour obtenir une bonne approximation de cette pente, on supposera que E = Y et Log  ${\rm C_1/C_2}$  = X, sont liés par une équation de la forme :

avec =: 
$$b = \left(\frac{dE}{d \log \frac{C_1}{C_2}}\right) \subset C_1$$

Pour déterminer les coefficients a et b, utilisons la méthode des moindres carrés. On mesure n valeurs de Y correspondant à n valeurs de X Appelons  $\mathbf{Z}_1$ ,  $\mathbf{Z}_2$  .....  $\mathbf{Z}_n$  les corrections à apporter aux valeurs expérimentales  $\mathbf{Y}_1$ ,  $\mathbf{Y}_2$  .....  $\mathbf{Y}_n$ , pour que la loi théorique soit vérifiée.

$$Z_1 = a + B X_1 - Y_1$$
  
 $Z_2 = a + b X_2 - Y_2$   
 $Z_n = a + b X_n - Y_n$ 

La probabilité pour que ces corrections soient précisément les erreurs expérimentales commises est, d'après la loi de Gauss, proportionnelle à exp (-S), avec :

$$S = Z_1^2 + Z_2^2 + \dots + Z_n^2 = Z_{i}^2$$

Il faut déterminer a et b de façon que cette probabilité soit maximum, que S soit minimum, ou que les dérivés partielles de S par rapport à a et b soient nulles.

Or 
$$\frac{\partial Zi}{\partial a} = I$$
  $\frac{\partial Zi}{\partial b} = X_i$ 

Il faut donc que :

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 2 \le_{1}^{n} Z_{i} \frac{\partial Z_{i}}{\partial a} = 2 \le_{1}^{n} (a + b X_{i} - Y_{i}) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 2 \begin{cases} n \\ 1 \end{cases} Z_{i} \quad \frac{\partial Z_{i}}{\partial b} = 2 \begin{cases} n \\ 1 \end{cases} (a + b X_{i} - Y_{i}) X_{i} = 0$$

Ce qui donne :

$$n + b = \sum_{i=1}^{n} X_{i} = \sum_{i=1}^{n} Y_{i}$$

$$a \stackrel{n}{\underset{1}{\sum}} X i + b \stackrel{n}{\underset{1}{\sum}} X_{i}^{2} = \stackrel{n}{\underset{1}{\sum}} X_{i} Y_{i}$$

D'où : 
$$b = n \ge \frac{n}{1} \times x_{i} \times y_{i} - \sum_{j=1}^{n} x_{j} \times y_{j}$$

$$= \frac{1}{n} \times x_{j}^{2} - (\sum_{j=1}^{n} x_{j})^{2}$$

$$= \frac{n}{1} \times y_{j} - b \ge x_{j} \times y_{j}$$

$$= \frac{1}{n} \times y_{j} - b \ge x_{j} \times y_{j}$$

On peut évaluer l'erreur maximum commise sur b (sauf erreur systématique) c'est :

$$\triangle b = n \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{i} \triangle Y_{i} - \sum_{i=1}^{n} x_{i} \sum_{i=1}^{n} \triangle Y_{i}}{n \sum_{i=1}^{n} x_{i}^{2} - (\sum_{i=1}^{n} x_{i})^{2}}$$

Avec  $\triangle$  Y<sub>i</sub> = Y exp. - Y calc.; ce  $\triangle$  Y<sub>i</sub> peut d'ailleurs être calculé sur la courbe (fig.p.43) où ont été reportés les points expérimentaux et la droite Y = a + b x. A partir de ces relations nous pouvons calculer, à l'aide du tableau (1) donnant Y<sub>i</sub> et X<sub>i</sub>, a et b pour cette solution.

Yi	Xi	X <sub>i</sub> Y <sub>i</sub>	x <sup>2</sup>	ΔYi	X <sub>1</sub> Y <sub>i</sub>	No
+151	+0,028	4,228	0,0078	+ 40	+1,12	1
+279	+0,108	30,132	0,016	- 28	-2,8	2
+378	+0,144	54,432	0,0207	- 16	-2,3	3
+270	+0,079	21,33	0,0063	+ 16	+1,28	4
+175	+0,031	5,425	0,0009	+ 56	+1,68	5
+113	+0,005	0,565	0,0000	+ 52	+0,26	6
+ 65	+0,008	0,520	0,00006	+ 56	+0,45	7
<b>-1</b> 45	-0,058	8,420	0,00336	- 48	+2,78	8
-165	-0,065	10,725	0,0042	- 50	+3,25	9
Yi	Xi	₹X <sub>i</sub> Y <sub>i</sub>	$\sum X_i^2$	₹∆Y <sub>i</sub>	XiYi	n
1,121	0,264	135,7	0,0478	82	5 <b>,</b> 7	9

d'où:

$$a = + 59$$

Détermination du nombre de transport :

$$b = \begin{pmatrix} \frac{dE}{d \log C_1} \\ \hline C_2 \end{pmatrix} = 2 \times 2,3 \quad RT/F \quad T_{Na}^+$$

d'où 
$$T_{N_8} + = 0.0239 + 0.0009$$

d) Dosage de la solution.

Pesée de l'ammoniac : Tube plein 34,1785 g

Tube vide 26,4735 g

Masse d'ammoniac 7,7050 g

Dosage du sodium :

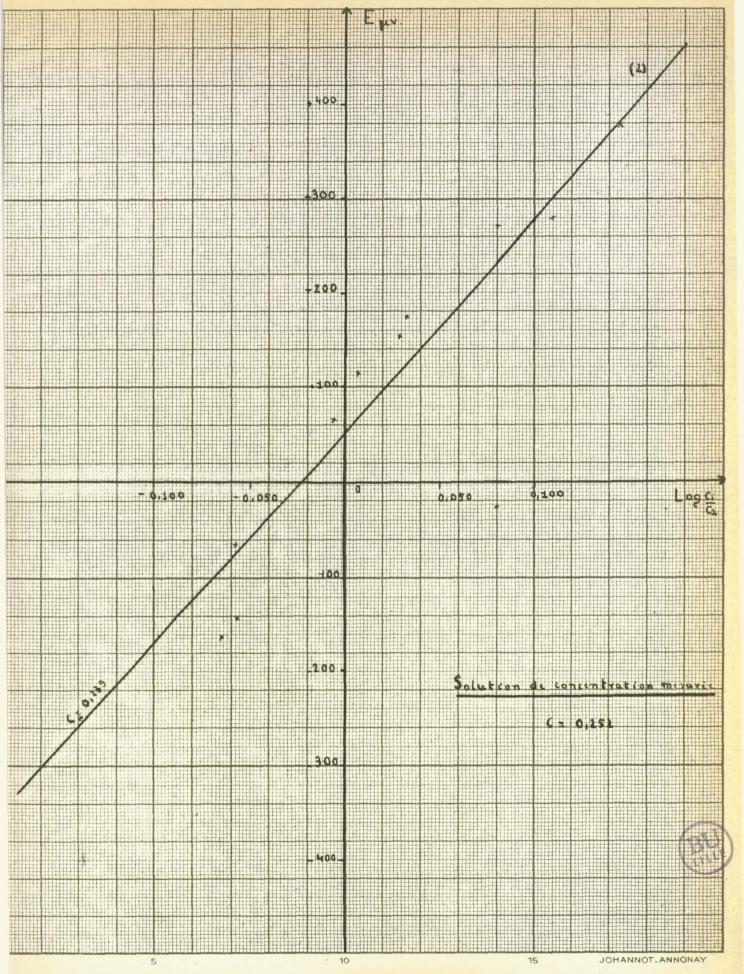
Par potentiomètrie 2,921/1000 d'atome g. de Na

Au photomètre 2,875/1000

On a donc :

C = 0,258 AT. g. de Na/1. NH<sub>3</sub> à - 33°4 (Potentiomètrie)

C = 0,254 At. g. de Na/1. NH<sub>3</sub> à - 33°4 (Photomètre)



## II - Résultats pour d'autres solutions et comparaison avec ceux obtenus par Charles A. Kraus.

#### A - Résultats pour d'autres solutions.

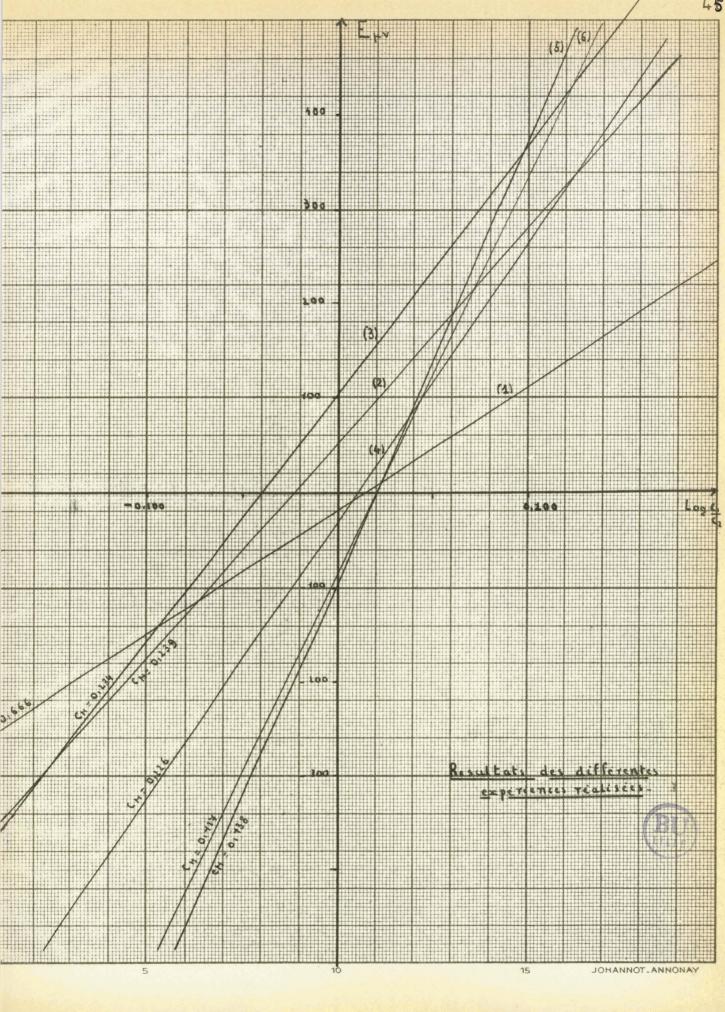
Nous donnerons ici sous forme de tableau, l'ensemble des résultats que nous avons pu retenir après mise au point.

No	cel.	Cmoy.	a µv	b Hv	∆b MV	C pot.	C phot
0	(1)	0,666 + 0,004	-15	. 999	5	0,688	0,679
I	(2)	$0,239 \pm 0,004$	+59	2273	83	0,250	0,254
I'	(3)	0,234 + 0,005	+104	2332	72		w(
I	(4)	0,226 + 0,003	- 29	2426	45		A proposed and the state of the
I	(5)	0,138 + 0,009	-100	2523	1365	0,181	0,184
I	(6)	0,127 + 0,002	- 79	2650	55	The state of the s	Na constitution of the con
I	(6)	0,127 + 0,002	- 79	2650	55		

Dans ce tableau, certaines valeurs de C n'ont pu être retenues, car les mesures ont été faites en admettant la linéarité de l'échelle du photomètre et ceci conduit à des valeurs beaucoup trop fortes comme nous l'a montré une courbe d'étalonnage précise du Photomètre.

Les valeurs de a, montrent que les mesures de E comprennent un  $\rm E_{\rm O}$  assez faible qui varie à chaque expérience. Nous considérons qu'une expérience est bonne, quand cette F.E.M. résiduelle reste inférieure à 50  $\mu v$  (4).

A partir des valeurs b, nous pouvons calculer la valeur de  $\rm T_{Na}{}^+$  et le rapport ( I -  $\rm T_{Na}{}^+)/\rm T_{Na}{}^+$  ;



No	T <sub>Na</sub> +	(I-T <sub>Na</sub> +)/T <sub>Na</sub> +	C moy.	Log C
I	0,01051	94,1 + 0,5	0,666	-0,176
2	0,02390	40,4 + 1,4	0,239	-0,621
3	0,02453	39,7 + 1,2	0,234	-0,630
4	0,02552	38,1 + 0,7	0,226	-0,646
5	0,02654	36,6 <u>+</u> 14,4	0,138	-0,860
6	0,02788	34,8 + 0,7	0,127	-0,896

Ce tableau montre que par la méthode utilisée, les nombres de transports de ces solutions peuvent être déterminés avec une précision d'environ 2/100.

# B - Comparaison de nos résultats avec ceux de Charles A. Kraus.

Pour comparer nos résultats avec ceux de Kraus, nous ne possédons encore que quelques mesures, dont trois ne peuvent être retenues à cause de l'incertitude sur la mesure de c.

Nous avons porté sur la courbe représentative des résultats de Kraus (1) pour la région qui intéresse nos mesures, les trois points suivants :

Мо	I-T <sub>Na</sub> +)/T <sub>Na</sub> +	C Mes.	Log I/C
I	94,1 ± 0,5	0,682	0,171
2	40,4 ± 1,4.	0,252	0,605
5	36,6 ± 14,4	0,182	0,735

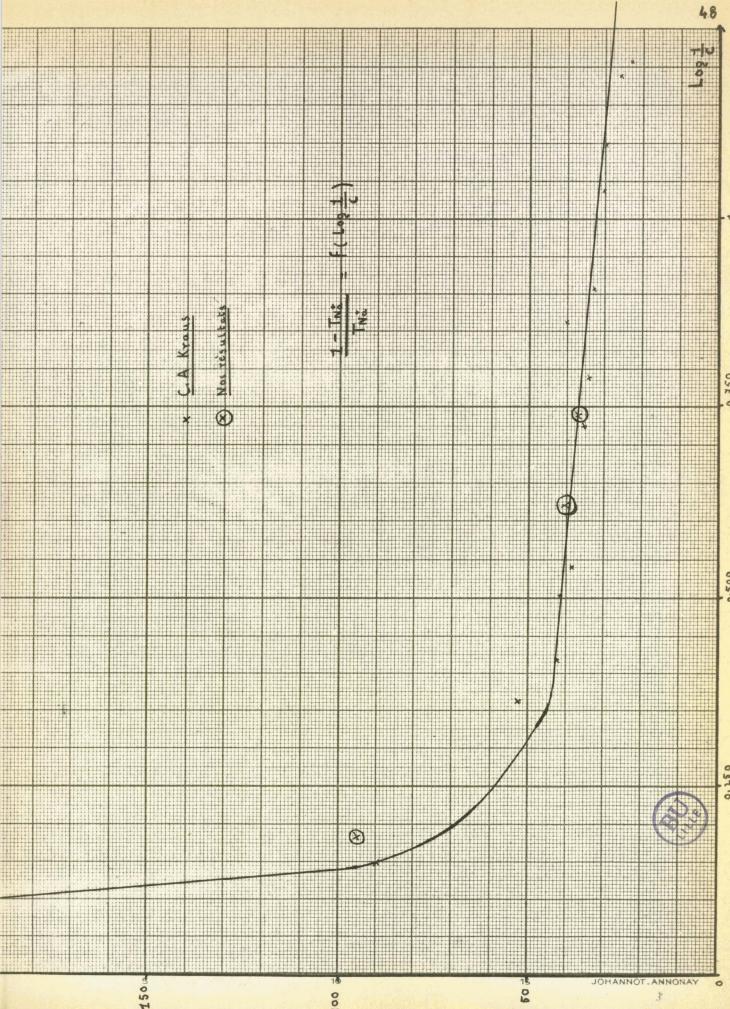
Nous constatons que lorsque  $T_{\rm Na}^+$  ne présente que de faibles variations avec C, nos mesures recoupent

très bien celles de Kraus, c'est-à-dire pour la région où Log c  $\left< -0.5 \right>$ .

Dans la région de forte variation de  $T_{\rm Na}^+$ , notre mesure s'écarte nettement de la courbe de Kraus. Cet écart semble lié au fait que les valeurs de Kraus ne sont que des valeurs moyennes du nombre de transport, entre deux concentrations  $C_1$  et  $C_2$ . Il n'a d'ailleurs donné que deux points dans cette région, définis comme suit :

Cl	c <sup>2</sup>	Log C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub>	C <sub>m</sub>	E	1-T <sub>Na</sub> +	Log C <sub>m</sub>
1,014 0,9738	0,6266		0,870 0,732	800	277,6 90,6	-0,060 -0,135





#### CONCLUSION

Ce travail est le début d'une reprise complète de l'étude des nombres de transport de ces solutions. La méthode de mesure mise au point donne entière satisfaction, et permettra la détermination exacte de ces nombres de transports quand seront connues les activités de ces solutions.

Cette étude a été l'occasion de réaliser un cryostat qui peut être stabilisé à toute température entre -30° C et - 77°,4 C, ce qui permet une définition de la température à ±0°,1 C. Il pourra être utilisé avec avantage pour la mesure de ces nombres de transport à diverses températures.

#### REFERENCES

- I C.A. KRAUS J. Am. Chem. Soc., Mai 1914, Vol 32 N°5
- 2 Gérard FRAPPE, D.E.S. Lille, Mars 1958.
- 3 H.S. HARNED et B.B. OWEN, "The Physical Chemistry of electrolytic solutions ", Reinhold Publishing Corp. New-York, 1950, (2° éd.) P. 309-316.
- 4 G. LEPOUTRE, Thésis (Ph.D.) Yale University (U.S.A.), 1953.

Thèse de Doctorat, Lille 1957.

