

50376

1968

10

50.376

1968

10

TABLE DES MATIERES



0300086684

	pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
Travaux Antérieurs	2
1 - Demixtion métal-Ammoniac	2
2 - Effet de sel sur la démixtion	
<u>DEUXIEME PARTIE</u>	
Résultats Expérimentaux	10
A - <u>Diagramme K - KBr-NH₃</u>	10
La température	10
Le vide	20
Les réactifs	11
Préparation d'une solution	12
Cellules utilisées	12
Dosages	14
Résultats	17
Causes d'erreurs	19
B - <u>Tension de vapeur et activité du KI dans l'ammoniac</u>	27
1) Technique expérimentale	27
2) <u>Résultats</u>	28
Précision des résultats	28
Activité du solvant	31
Activité du soluté	35
Variation des coefficients d'activité avec la concentration	36
Variation des coefficients d'activité avec la température	38
<u>CONCLUSION</u>	40



TROISIEME PARTIE - DISCUSSION

	Pages
1) Comparaison entre les diagrammes K-KBr-NH ₃ et K-KI-NH ₃	43
2) Essai d'interprétation thermodynamique	44
I) Cas des solutions binaires	44
II) Cas des solutions ternaires	45
III) Application à nos solutions	45
a) application au diagramme Na NaI-NH ₃	46
b) application aux diagrammes Na-NaBr-NH ₃ et Na-NaN ₃ NH ₃	51
c) Calcul des concentrations en sel des points critiques	51
d) Essai d'interprétation des valeurs de k	52
3) Discussion	54
<u>Conclusion</u>	57
<u>Bibliographie</u>	58

INTRODUCTION

Les métaux alcalins sont tous solubles dans l'ammoniac liquide. Les solutions diluées ont une coloration bleu foncé et leurs propriétés se rapprochent de celles des électrolytes. Les solutions concentrées ont une coloration bronze et leurs propriétés les rangent du côté des métaux liquides.

Dans la zone de concentration intermédiaire et au-dessus d'une température critique, l'on passe d'une façon continue d'une solution électrolytique à un métal liquide. Mais à basse température les solutions de cette concentration moyenne se séparent en deux phases liquides ; l'une est bleue et électrolytique, l'autre bronze et métallique.

Les températures critiques de démixtion sont de -41°C pour les solutions de sodium et -70°C pour les solutions de potassium. Mais l'addition d'un sel alcalin à ces solutions a toujours pour effet d'augmenter considérablement la température critique de démixtion.

Nous rappellerons d'abord les travaux antérieurs qui ont eu pour objet l'étude de la zone de démixtion dans ces solutions et l'effet de sel sur la température critique de démixtion ainsi que les hypothèses qui ont été émises pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

Nous décrirons ensuite nos propres travaux et comparerons nos résultats et hypothèses aux données et théories déjà existantes.

PREMIERE PARTIE

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

I Démixtion métal-ammoniac

C. Kraus et Lucasse (1) ont établi les premiers la courbe de démixtion liquide-liquide du système Sodium-Ammoniac.

D. Loeffler (2) a étudié les systèmes Sodium-Ammoniac, Lithium Ammoniac et Potassium Ammoniac - G. Frappe (3) a précisé la courbe du Sodium. Enfin A. Patterson et P. Schettler (4) ont étudié les équilibres pour les trois systèmes Na - K - et Li - NH₃ par une méthode différente de tous les autres chercheurs.

Le Rubidium et le Césium ne présentent pas de séparation de phases dans l'ammoniac.

Les courbes de démixtion sont tracées sur la figure 1. (p.8.)

Une remarque importante doit d'abord être signalée. La démixtion liquide-liquide étudiée ici est tout à fait différente des séparations que l'on rencontre habituellement dans les mélanges binaires de deux liquides. Habituellement l'une des phases est riche en un composant et l'autre riche en l'autre composant et le phénomène s'explique qualitativement par une incompatibilité plus ou moins grande entre les deux liquides, ce qui entraîne une zone de concentration du mélange qui est instable. Dans le cas présent la fraction molaire du métal ne dépasse jamais 0,1 dans la phase concentrée c'est à dire que chacune des phases contient toujours au moins 90 % d'ammoniac et que le rapport des concentrations en ammoniac dans chacune des phases n'est jamais éloigné de l'unité.

Ainsi la démixtion métal ammoniac ne peut être expliquée par une incompatibilité existant entre le solvant et le métal mais par un équilibre entre deux états que peut prendre le métal en solution dans l'ammoniac.

K. Pitzer (5) regarde l'ammoniac comme un milieu diélectrique dans lequel le métal se sépare en un gaz et un liquide lorsque la température descend en dessous de la température critique. La phase diluée en métal correspond au sodium gazeux qui se trouve en équilibre avec du sodium liquide formé par la phase concentrée en métal. En partant de cette hypothèse l'auteur prévoit d'une façon presque quantitative la température critique de démixtion et le volume critique.

M.J. Sienko (6) étudie la forme de la courbe de démixtion. Dans les équilibres entre un gaz et un liquide, la courbe critique a toujours une forme cubique. Or pour les trois métaux alcalins qui provoquent une démixtion avec l'ammoniac la forme de la courbe suit la loi

$$T_c - T = a (x_1 - x_2)^n$$

où T_c est la température critique de démixtion

T est une température inférieure à T_c

x_1 et x_2 sont les fractions molaires du métal dans chacune des deux phases en équilibre à la Température T

n est un exposant qui varie entre 2 et 2,1

Et la démixtion métal-ammoniac ne peut s'expliquer par un simple équilibre gaz-liquide dans un milieu diélectrique.

Mais que signifie la forme de la courbe dans le phénomène de démixtion ? L'étude des interactions moléculaires pour un gaz, dans les trois dimensions, indique que la courbe de démixtion doit être cubique. La courbe ne deviendrait parabolique que si le système avait un nombre infini de voisins ou, en d'autres termes, si les forces d'interactions à courte distance ont lieu entre une particule et un nombre infini de voisins. Physiquement ce phénomène a lieu lorsqu'il y a une délocalisation des orbitales. Or le passage des solutions diluées aux solutions concentrées de métaux est essentiellement le passage d'une solution électrolytique, dans laquelle l'anion est l'électron solvaté, à une solution métallique ; c'est à dire lorsqu'a lieu le passage d'électrons localisés à des électrons libres dans un réseau métallique.

A. Patterson et P. Schettler (7) étudient le potentiel chimique de chacune des phases en tenant compte des forces à long rayon d'action. A. Patterson et P.W. Doumaux (8) ont poursuivi les mêmes travaux par des méthodes semi empiriques. Il reste un large fossé entre la théorie et la réalité expérimentale mais des raffinements apportés à la méthode pourraient améliorer les résultats.

II Effet de sel sur la démixtion

L'étude de l'effet de sel sur la démixtion peut, selon tous les auteurs, apporter de grands enseignements sur la démixtion métal ammoniac.

D.D. Cubicciotti (9) le premier établit le diagramme K - KI - NH₃ à - 31°C et le diagramme Na - NaI - NH₃ à - 33°C.

Il apparait clairement que le sel ajouté à la solution métal ammoniac est soluble dans la phase diluée en métal et pratiquement insoluble dans la phase concentrée en métal.

M.J. Sienko (10) a étudié l'effet du NaI sur la séparation de phase du système Na - NH₃ à - 43°C en ajoutant de très petites quantités de sel. Plus tard (6), il étudia avec Frank Holly la variation de la température critique de démixtion et la composition du point critique en fonction de la quantité de sel ajouté. Trois essais seulement furent faits qui indiquaient une relation linéaire entre la concentration en métal au point critique et la concentration en sel ajouté. Or, pour une courbe de démixtion parabolique, la théorie prévoit qu'il doit en être ainsi. Mais trop peu d'essais ont été faits et l'auteur ne tire pas de conclusions définitives.

P. Schettler (7) a établi le diagramme Na I - Na - NH₃ à -33,5°C - 56,5°C et - 75°C, avec beaucoup plus de précision que Cubicciotti. Le diagramme est représenté sur la figure 2 aux (pp 9 et 9 Bm) trois températures. La phase diluée est considérée comme une solution d'un composé peu soluble dans l'ammoniac, ce composé obéissant à la loi d'action de masse $[Na^+] [e^-_{am}] = K_{sp}$. Si l'on ajoute un ion commun au sodium métal, du sodium $[Na^+] + [e^-]$ doit précipiter dans la phase concentrée. Mais les résultats obtenus ne semblent pas cohérents, même en tenant compte du coefficient de dissociation du sel. A. Patterson et P. Schettler (11) ont repris leurs discussions en suggérant que le produit $(Na^+) (e^-)$ devait être égal dans chacune des deux phases car l'activité du sodium doit être la même dans chacune des deux phases en équilibre. Mais le quotient $(Na^+) (e^-)$ dilué / $(Na^+) (e^-)$ concentré varie dans le rapport de 1 à 50. Les auteurs regrettent de ne pas connaître l'activité du Na I dans l'ammoniac parce qu'aucune discussion valable ne pourra être faite sans connaître les activités.

P. W. Doumaux (8) a établi le diagramme NaBr - Na-NH₃ et NaN₃ - Na - NH₃ à - 32,90°C afin d'observer l'effet que peut avoir l'anion sur l'effet de sel. La composition du point critique de démixtion est la suivante pour les trois systèmes NaI - NaBr NaN₃ - Na-NH₃ qui ont été étudiés.

	NaI	NaBr	NaN ₃
Concentration en NaX	0,00255	0,00408	0,00340
Concentration en Na	0,0369	0,0361	0,0358

Il faut donc 1,60 fois plus de NaBr que de NaI et 1,33 fois plus de NaN₃ que de NaI pour provoquer la démixtion à -32,90°C. Comme les constantes de dissociation sont respectivement de $27,0 \cdot 10^{-4}$ et $28,0 \cdot 10^{-4}$ pour le NaBr et le NaI (12), c'est à dire de grandeur presque identique, un effet spécifique de l'anion sur la démixtion serait à rechercher plutôt qu'un effet de cation commun.

P.W. Doumaux compare les volumes apparents de NaBr et NaI et NaN₃ dans l'eau à 25°C, ces volumes sont de 22,95 33,75 et 23,43 cm³ par mole pour le NaBr - NaI et NaN₃ respectivement. P. Doumaux conclue que la démixtion est provoquée par les forces de répulsion qui existent entre l'anion et l'électron. Si cette répulsion est proportionnelle à la charge par unité de volume de l'anion, il est normal que l'iodure provoque plus facilement la démixtion que la NaN₃ ou le NaBr.

R. Catterall et Symons (13) montrent que les interactions sont plus grandes entre les anions et les électrons qu'entre les cations et les électrons. De plus les iodures ont plus d'interactions avec les électrons que les bromures.

Par contre G. Lepoutre (14), par mesure de conductance, trouve que l'addition d'un peu de chlorure de sodium à une solution diluée de sodium dans l'ammoniac diminue la conductance de celle-ci; cet effet s'expliquerait par un effet d'ion commun. Dans une solution concentrée l'addition de chlorure de sodium augmente la conductance ; la conductance ainsi obtenue est supérieure à la somme des conductances du sodium et du chlorure. Ceci s'explique par une plus grande 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 favorise la délocalisation des électrons.

On voit que si la cause de la démixtion $M-NH_3$ peut être attribuée à un phénomène de délocalisation électronique, il ne s'agit que d'une orientation prise pour expliquer le phénomène et l'explication définitive est loin d'être donnée.

Quant à l'effet de sel, nous sommes en présence de deux hypothèses qui semblent contradictoires. Pour apporter de nouvelles données expérimentales nous avons établi le diagramme $K - KBr - NH_3$ à $-35^\circ C$ qui pourra être comparé au diagramme $K - KI - NH_3$ déjà existant.

Comme toutes les discussions qui portent uniquement sur les concentrations en sel et en métal sont très fallacieuses nous avons entrepris de déterminer les activités de l'iodure de Potassium dans l'ammoniac dans une très large gamme de température et de concentration.

Figure 1

Diagrammes de Phases

des Solutions Métal-NH₃

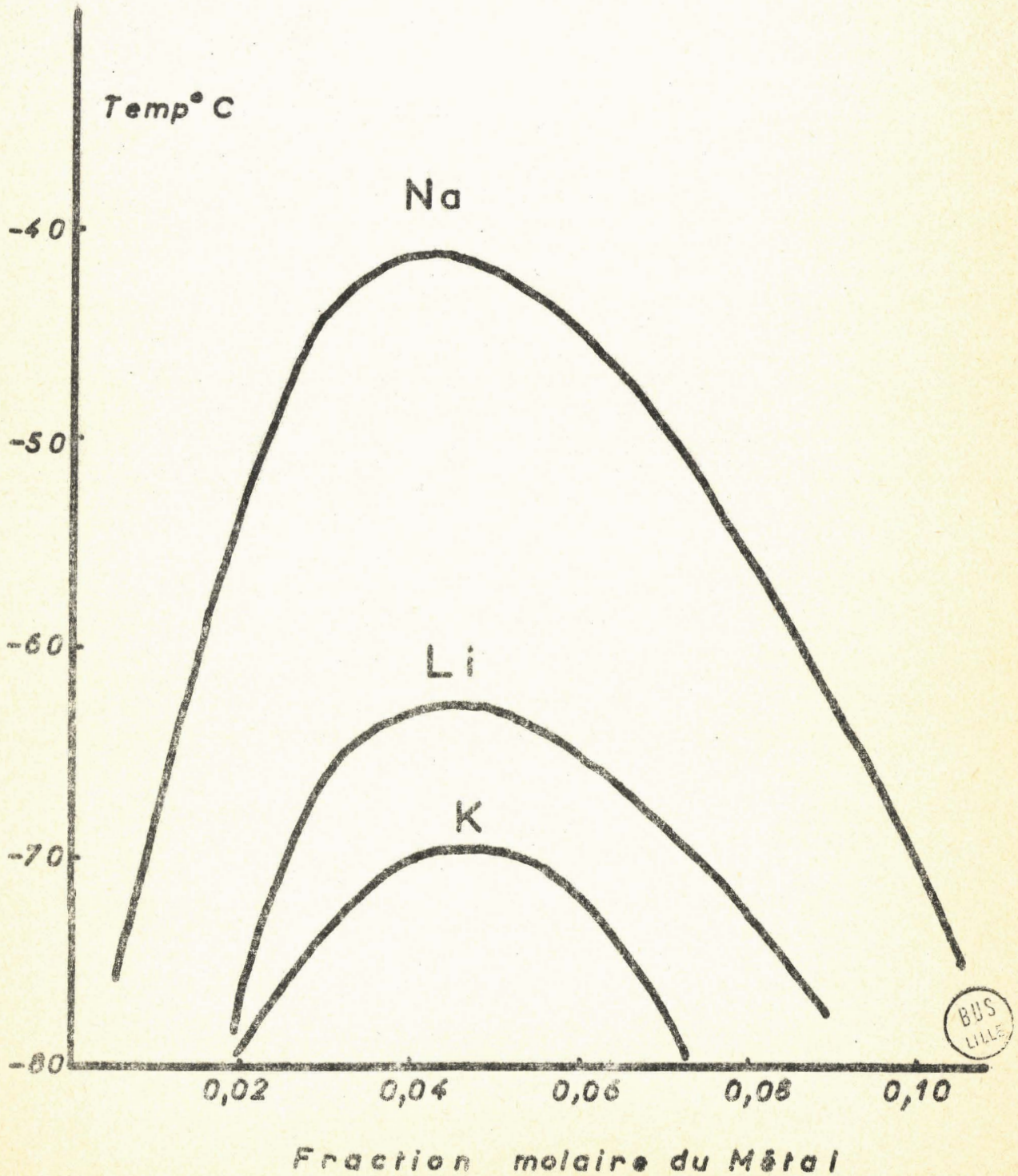


Figure 2

Diagramme Na-NaI-NH_3

à $-33,5^\circ\text{C}$

Fraction molaire du Sel

Fraction molaire du Métal

0,08

0,06

0,04

0,02

0,02

0,04

0,06

0,08

0,10



Figure 2

Diagramme Na-Nal-NH₃

à -56,5°C

Fraction molaire du Sel

Fraction molaire du Métal

986

0,08

0,06

0,04

0,02

0,02

0,04

0,06

0,08

0,10

0,12



DEUXIEME PARTIE

R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

A Diagramme K - K Br NH₃ à - 35°C

Technique Expérimentale

La température

Le point de fusion de l'ammoniac se situe à - 77,8°C et son point d'ébullition à - 33,5°C . Le diagramme K - KBr - NH₃ sera établi à - 35°C qui est l'une des trois températures standard choisies pour l'ammoniac (15)

On dispose d'un bain de méthanol thermostaté à -35°C avec une précision meilleure que le dixième de degré. Pour préparer les solutions et distiller l'ammoniac un bain d'éthanol saturé en glace carbonique est utilisé.

Le vide

Les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac doivent être préparées dans des conditions de propreté extrêmement rigoureuses ; en effet les électrons ammoniés provenant de la dissolution du métal dans le solvant sont sensibles à toutes les traces d'impureté qui catalysent la réaction



Une ligne à vide en verre pyrex est utilisée. Un double étage de vide comprenant une pompe p'' primaire à palettes et une pompe à diffusion d'huile permet d'atteindre facilement un vide de 10^{-6} mm. L'utilisation du pyrex présente plusieurs avantages : le verre nettoyé au mélange sulfochromique catalyse beaucoup moins la réaction de décomposition que les autres matériaux ; l'ammoniac ne réagit pas sur le verre le dégazage sous vide est rapide et facile ; enfin le verre se scelle facilement ce qui permet de séparer sans difficulté les cellules de la ligne à vide.

Le schéma de l'appareillage de vide est représenté sur la figure 3. (p. 23)

Les réactifs

Le bromure ^{de} potassium est un produit RP Prolabo qui a été recristallisé trois fois et desséché à 350°C pendant plusieurs jours. Une fois introduit dans la cellule, le KBr est fondu sous vide pour enlever les dernières traces d'eau de cristallisation.

Le potassium est introduit dans un tube comportant quatre prescelllements ce qui permet d'introduire le métal dans la cellule après quatre distillations successives sous vide.

L'ammoniac est liquéfié dans un piège contenant du potassium. Le métal alcalin réagit sur l'eau résiduelle qui se trouve dans l'ammoniac. Le solvant est distillé deux fois pour être liquéfié dans la cellule où se trouve le K et le KBr.

Préparation d'une solution

Le potassium est introduit dans le tube à prescelllements B (fig. 3) ^(p 23) et le bromure de potassium desséché dans la cellule A. On tourne convenablement les robinets I, II, III et IV pour faire un vide primaire puis secondaire. L'ensemble est dégazé plusieurs fois. Le piège C refroidi à l'azote liquide protège les pompes. Le sel est alors fondu et le potassium distillé plusieurs fois jusqu'à être introduit dans la cellule A.

De l'ammoniac avait été liquéfié au préalable dans le piège D qui contient du potassium divisé. Après séchage le vide est fait sur cet ammoniac, ce qui a pour but d'enlever l'hydrogène produit par la réaction de l'eau sur le potassium et les gaz qui ont un point d'ébullition inférieur à -80°C . Un peu d'ammoniac est lui aussi attiré par le piège refroidi à l'azote et la chaleur absorbée par la vaporisation suffit à geler tout le reste du solvant.

L'ammoniac sec est ensuite liquéfié dans le tube gradué E et liquéfié à nouveau dans la cellule A. Quand toutes ces opérations sont terminées, la cellule A qui comporte un prescelllement en F est isolée de la ligne à vide et portée dans le bain thermostaté.

Cellules utilisées

Comme les solutions $\text{NH}_3 - \text{K-KBr}$ peuvent présenter une séparation de phase liquide-liquide dans une certaine gamme de concentration, trois types d'essais sont à envisager ce qui entraîne l'utilisation de trois cellules différentes.

Les premiers essais ont pour objet de déterminer les concentrations en métal et en sel des solutions qui ne sont formées que d'une seule phase liquide. Une simple filtration est nécessaire pour séparer la solution du sel précipité et le type de cellule N°1 est utilisé (fig. 4)^(p.24). Lorsque l'équilibre de température a été atteint et que la solution a été bien agitée pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint, une partie de la solution est filtrée à travers un verre frité de porosité 1. La partie A de la cellule est ensuite séparée de la partie E par un scellement effectué en D. L'ammoniac est ensuite liquéfié lentement de E en G et ces deux parties de cellule sont séparées par un scellement en H afin de doser séparément le solvant et les solutés.

Le second type d'essai consiste à séparer la phase surnageante d'une solution formée de deux phases liquides en équilibre et la cellule n° II (fig. 5)^(p.25) est alors utilisée. L'équilibre de deux phases liquides est plus difficile à maintenir qu'un équilibre liquide solide car une légère agitation suffit à mélanger les deux phases. La cellule II permet de séparer la phase liquide surnageante dans la cellule F en faisant tourner la cellule dans son plan, ce qui peut se faire sans aucune agitation. Les deux parties de la cellule sont alors séparées par un scellement en D.

La cellule n° III (fig. 6)^(p.25Bis) permet de séparer la phase inférieure d'une solution qui présente deux phases liquides en équilibre. La solution est faite dans la partie B et les quantités de solvant et de soluté sont prévues de telle sorte que le tube de pyrex plonge assez profondément dans la phase inférieure. La partie D a été isolée sous vide ou sous pression réduite par le robinet C.

Quand la solution a été agitée et l'équilibre des phases atteint, il suffit d'ouvrir le robinet C pour recueillir une partie de la solution en D. La cellule D est scellée en G et l'ammoniac séparé dans la cellule E.

Dosage du potassium, du KBr et de l'Ammoniac

La quantité d'ammoniac qui est assez grande est toujours déterminée par pesée, soit directement si l'ammoniac a été séparé dans une ampoule latérale soit par différence si ce n'est pas le cas. Les erreurs commises sur les pesées sont de quelques dixièmes de milligrammes et peuvent être négligées car les quantités pesées sont toujours supérieures à 1 gramme.

Le dosage du sel se fait par potentiométrie. Une électrode au calomel et une électrode d'argent sont mises en opposition avec une pile débitant un courant continu. Le réactif est le nitrate d'argent et le dosage se fait à courant nul par mesure de zéro sur un galvanomètre. Avec du Ag NO_3 N/100 on peut déterminer des quantités de KBr inférieures à 10^{-5} mole.

Le dosage du potassium peut se faire de plusieurs façons selon le cas. Pour les solutions diluées en métal le potassium et le KBr repris par l'eau forment une solution de KBr et KOH. Le potassium venant du sel et du métal est dosé par spectrophotométrie de flamme. Mais lorsque la quantité de KBr est plus importante que le métal, le dosage acide base a été préféré pour le potassium bien qu'il ne soit pas très précis pour des solutions trop diluées. En effet le dosage au spectrophotomètre donne la quantité de potassium par différence entre le potassium total et le KBr.

Si ces deux quantités sont grandes l'erreur sur le métal peut devenir trop importante. Pour les solutions concentrées en métal, le dosage acide base a été utilisé, le spectrophotomètre étant fait pour doser de faibles quantités de K^+ . Comme la potasse peut être carbonatée on effectue un dosage en retour ; un excès connu d'acide chlorhydrique est ajouté à la solution que l'on fait bouillir à reflux pendant une heure pour déplacer tout le carbonate et évaporer le CO_2 . L'excès d'acide chlorhydrique est dosé par de la soude. Un essai témoin permet de déterminer le titre exact de la soude qui a servi au dosage. Enfin pour les solutions très concentrées en métal, la pesée donne une précision aussi bonne que le dosage acide-base pour doser le potassium.

Précision des dosages

L'erreur commise sur l'ammoniac est toujours très petite par rapport aux autres erreurs et nous la négligeons toujours. Cette erreur est toujours de l'ordre de 1/1000.

Voici le processus suivi pour évaluer la précision des dosages du K et KBr. Nous avons d'abord fait une solution N/10 de KBr et une solution N/10 de $AgNO_3$, le tout par pesée. Nous avons alors dosé l'une des solutions par l'autre au moyen du montage potentiométrique et il fallait exactement 2,00 cm³ de $AgNO_3$ pour neutraliser 2,00 cm³ de KBr. Le dosage a été reproduit plusieurs fois et le résultat a toujours été reproductible au 1/100 de centimètre cube près. Ceci nous a montré que le dosage était reproductible avec une précision de 0,5% et que la précision des solutions était aussi de 0,5%. La solution de KBr fut alors prise comme étalon pour tous les dosages de métal et de sel.

L'erreur commise sur le dosage du sel a donc été déterminée à $\pm 0,5\%$ et plusieurs dosages successifs d'une même solution ont toujours montré que l'erreur ne dépassait pas 0,5% lorsque le sel n'était pas à l'état de trace dans la solution.

A partir de la solution étalon de KBr, des solutions de K^+ destinées à étalonner un spectrophotomètre de flamme ont été dosées. L'étalonnage du spectrophotomètre a montré que les mesures étaient reproductibles à $\pm 1\%$.

La solution étalon de KBr a servi également à vérifier le titre d'une solution N/10 en HCl destinée à doser le potassium des solutions pauvres en métal par PH métrie.

Trois cas se présentent : celui des solutions riches en KBr et pauvres en K, les solutions dont la concentration en sel est à peu près égale à celle du métal et enfin les solutions très concentrées en métal et pauvres en sel.

Dans le premier cas le dosage du potassium a été fait par PH métrie et celui du KBr par potentiométrie. L'erreur du dosage acide base est expérimentalement égale à $\pm 5\%$.

Dans le second cas la solution à doser contient x potassium et x KBr. L'erreur commise sur la somme KBr + K au spectrophotomètre est de $\pm \frac{2x}{100}$ et l'erreur sur le KBr de $\pm \frac{0,5 x}{100}$

$$\text{ainsi } (K + KBr) = 2x \pm \frac{2x}{100}$$

$$KBr = x \pm \frac{0,5 x}{100}$$

$$K = (K + KBr) - KBr = x \pm \frac{2,5 x}{100}$$

Enfin lorsque la solution est très riche en métal l'erreur est de $\pm 1\%$ sur le métal mais l'erreur commise sur le sel peut être très grande. Le sel se trouve à l'état de trace et l'on doit utiliser du nitrate d'Argent N/100 ; de plus la grande quantité de KOH peut gêner le dosage car si le produit de solubilité du Ag Br est de 10^{-12} , celui de Ag_2O est de 10^{-8} ; il faut donc neutraliser la solution par de l'acide nitrique. L'erreur a été déterminée expérimentalement à $\pm 15\%$ lorsque la concentration en sel est trente fois plus faible que celle du métal.

Résultats

A - 35°C le diagramme de solubilité présente plusieurs parties caractéristiques qui sont reportées sur le diagramme théorique de la figure 7^(p 26). De A à D le diagramme représente les solutions saturées en sel et non saturées en métal ; de D à E les solutions sont saturées en métal et pas en sel tandis que le point D représente les solutions saturées à la fois en métal et en sel.

Etudions la partie de courbe allant de A à D. Le point A représente la solution saturée en KBr à concentration nulle en potassium. La variance $v = c - \varphi + 2$ et à température constante $v = c - \varphi + 1$. Le nombre de constituants est 2, le nombre de phase est de 3 (une phase vapeur, une phase liquide et une phase solide) et $v = 0$; le système est représenté par un point.

De A à B le constituant potassium vient s'ajouter ; la variance est 1 et le système est représenté par une courbe.

Les points B et C représentent les solutions qui comportent deux phases liquides en équilibre. Quand la concentration globale en métal se situe entre les concentrations représentées par B et C, la solution se sépare en deux phases liquides dont les concentrations respectives en K et en KBr sont figurées par les points B et C. Le nombre de constituants est 3, le nombre de phases est 4 ; le système est invariant et se représente par 2 points. Le point B représente les solutions bleues les plus concentrées qui puissent exister à cette température et C les solutions bronze les plus diluées. La portion de courbe allant de C à D représente les solutions bronze saturées en sel et concentrées en potassium.

De D à E Les solutions sont saturées en potassium et non saturées en KBr, la variance est égale à 1. Le point E figure les solutions saturées en K et en KBr. Enfin la portion de courbe qui rejoint B à C représente les solutions qui ont deux phases liquides et qui ne sont pas saturées en KBr ; le nombre de phases étant 3, le système est monovariant.

Causes d'erreurs

Le nombre d'essais de solubilité a été assez important mais les causes d'erreurs limitent considérablement le nombre de valeurs exploitables.

En solution diluée, la principale cause d'erreur a été, au début de nos mesures, la non saturation en KBr. Une série de cinq essais menés avec des cellules du type I semblait donner une courbe régulière. Ces cinq essais ont été menés ensemble, c'est peut être ce qui explique leur apparente concordance. Mais d'autres solutions ont présenté des solubilités en KBr tantôt beaucoup plus grandes, tantôt beaucoup plus faibles que la courbe établie pour une même concentration de K.

Les résultats de neuf des 22 premiers essais avaient d'abord été retenus mais l'agitation insuffisante et donc la non saturation en sel nous ont obligés à les éliminer ensuite.

D'autres causes nous avaient obligé à éliminer les 13 autres essais de la première série. Essais 1 et 17. Un peu de potassium et de KBr sont entraînés pendant l'évaporation de l'ammoniac.

Essais 2-3-4- La température du thermostat n'était pas de -35°C .

Essais 6 et 16 - Les solutions se sont décomposées rapidement.

Essais 14 et 18 - On était en présence de deux phases liquides.

et le type de cellule ne permettait pas la séparation.

Essais 8-10-13 - Les solutions ne présentaient pas de KBr solide précipité.

Pour les solutions diluées, nous ne faisons donc état que des résultats des essais ultérieurs (essais 41-42-43-44-45 et 47) L'essai 46 n'a pas été dosé car la cellule a explosé au cours de la pesée.

Pour les solutions concentrées en potassium, quatre essais ont été réussis. Les solutions concentrées se décomposent très lentement, de plus le KBr devient peu soluble et les solutions sont facilement saturées en sel.

Les essais 22, 23, 24 et 25 représentent ces solutions concentrées en potassium.

Les essais 26 à 28 avaient pour but de séparer la phase liquide bronze surnageant au dessus de la phase bleue pour les solutions présentant deux phases liquides. La cellule du type II a été utilisée.

Les essais 26-28 et 36 n'ont pu donner de résultat car la phase bronze était en quantité trop faible.

Les solutions 30-31 et 32 se sont décomposées rapidement, la pompe secondaire ne marchant pas convenablement.

L'essai 27 ne présentait qu'une phase bronze. Les solutions qui ont pu être dosées portent les numéros 33, 34, 35, 37, 38 et 29.

L'essai 39 poursuivait le même but que les précédents mais le type de cellule utilisé était le numéro III.

Les résultats sont reportés sur le tableau de la figure 6. (p 22)
La première colonne indique le numéro de l'essai, la seconde, le type de cellule utilisé, la troisième, indique la partie du diagramme qui est étudiée et les quatrième, cinquième et sixième colonnes indiquent les fractions molaires respectives de l'ammoniac, du potassium et du KBr.

Le diagramme de solubilité est reporté sur la figure 7. (p 26 Ann)

Quelques essais ont été tentés avec des cellules du type III pour séparer les phases bleue et bronze de solutions non saturées en KBr mais présentant néanmoins deux phases liquides. Ces essais n'ont pas donné de résultats.

Une solution très concentrée en potassium et saturée en KBr a aussi été faite. Bien que la solution ne soit pas saturée en potassium, elle ne contenait plus de KBr dosable, donc, la courbe de solubilité rejoint l'axe à concentration nulle en KBr et le point E de double saturation n'est pas visible.

Numéro de l'essai	Type de cellule	Fractions molaires		
		NH ₃	K	KBr
Solutions diluées en potassium (coloration bleue)				
41	I	0,9429	0	0,0571
42	I	0,9465	0,0054	0,0481
43	I	0,9523	0,0105	0,0372
44	I	0,9428	0,0052	0,0520
45	I	0,9494	0,0072	0,0434
47	I	0,9499	0,0099	0,0402
Solutions concentrées en potassium (coloration bronze)				
22	I	0,9070	0,0901	0,0029
23	I	0,9047	0,0953	0,0012
24	I	0,9186	0,0795	0,0019
25	I	0,9229	0,0740	0,0031
Phase bronze en équilibre avec la phase bleue				
29	II	0,9397	0,0583	0,0020
33	II	0,9364	0,0593	0,0043
34	II	0,9406	0,0573	0,0021
35	II	0,9363	0,0610	0,0027
37	II	0,9387	0,0595	0,0021
38	II	0,9341	0,0612	0,0047
39	III	0,9450	0,0604	0,0031
Phase bleue en équilibre avec la phase bronze				
48	III	0,9488	0,0153	0,0359



Figure 3
Ligne à Vide

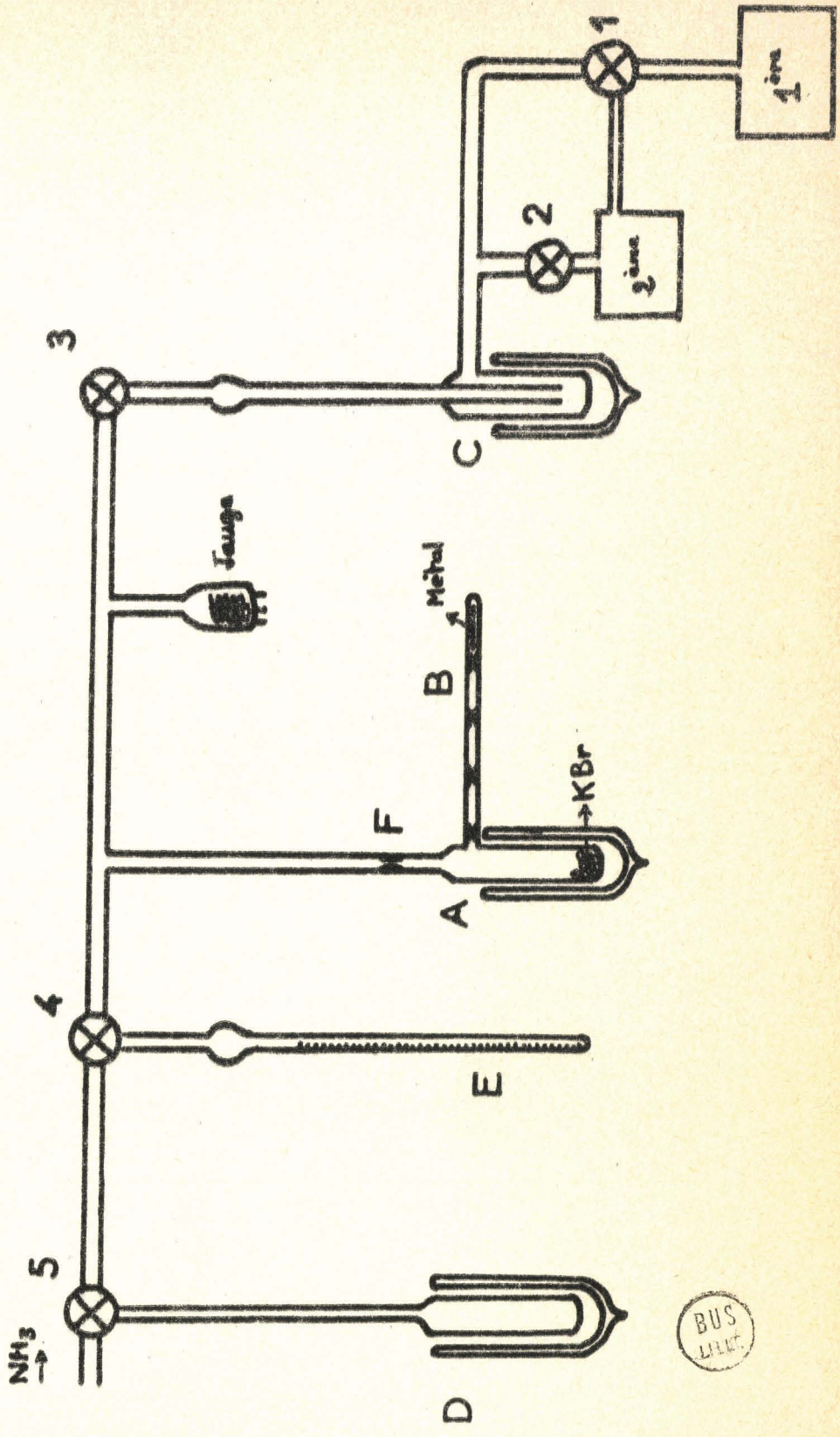


Figure 4

Cellule 1

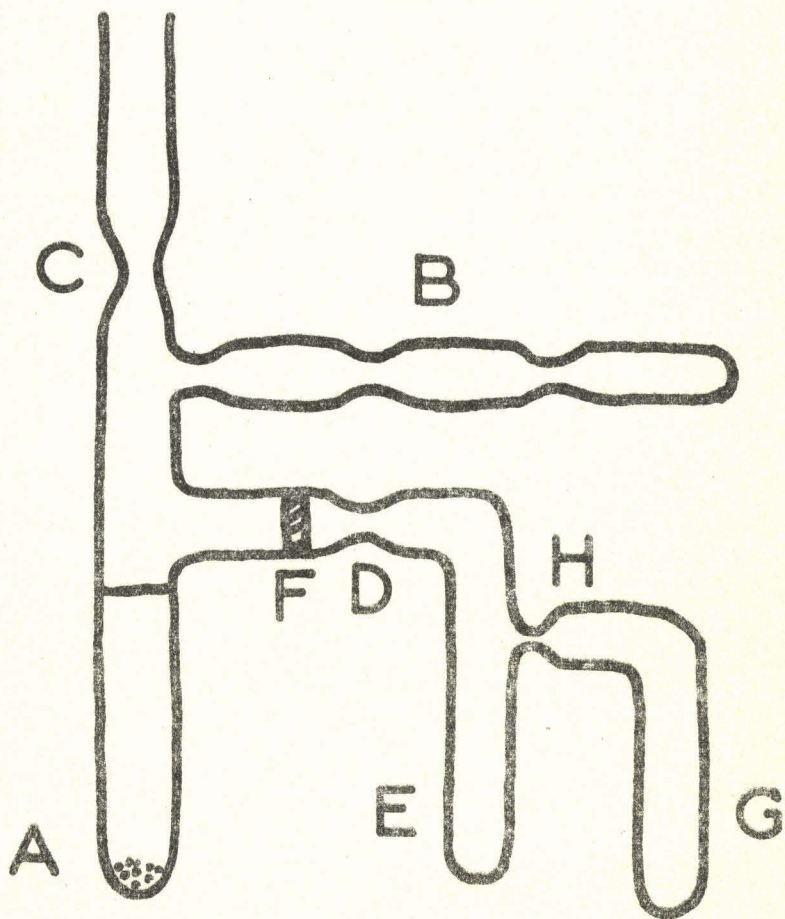
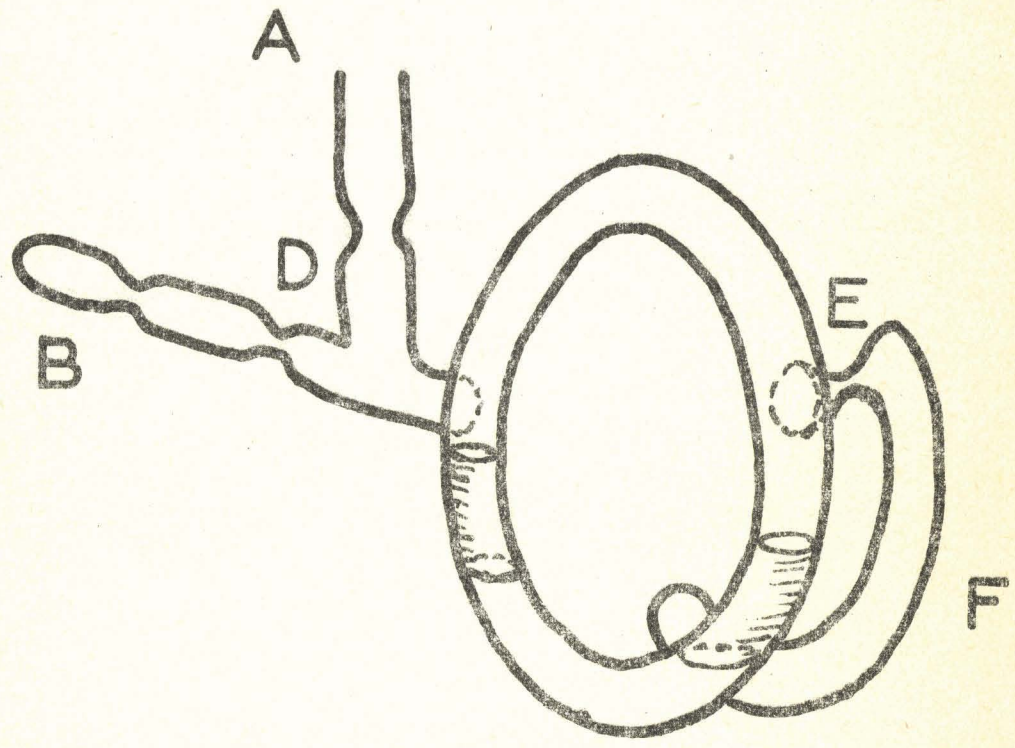


Figure 5

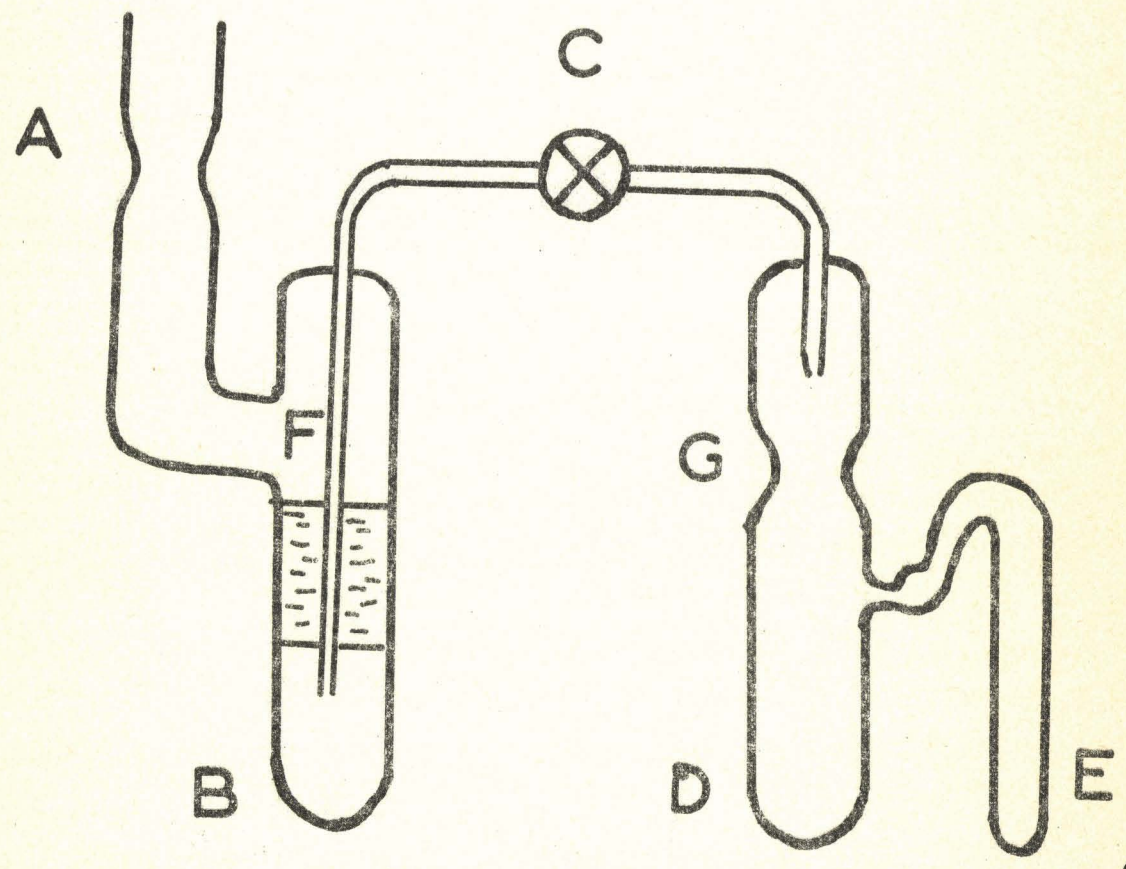
Cellule 2



BUS
LILLE

Figure 6

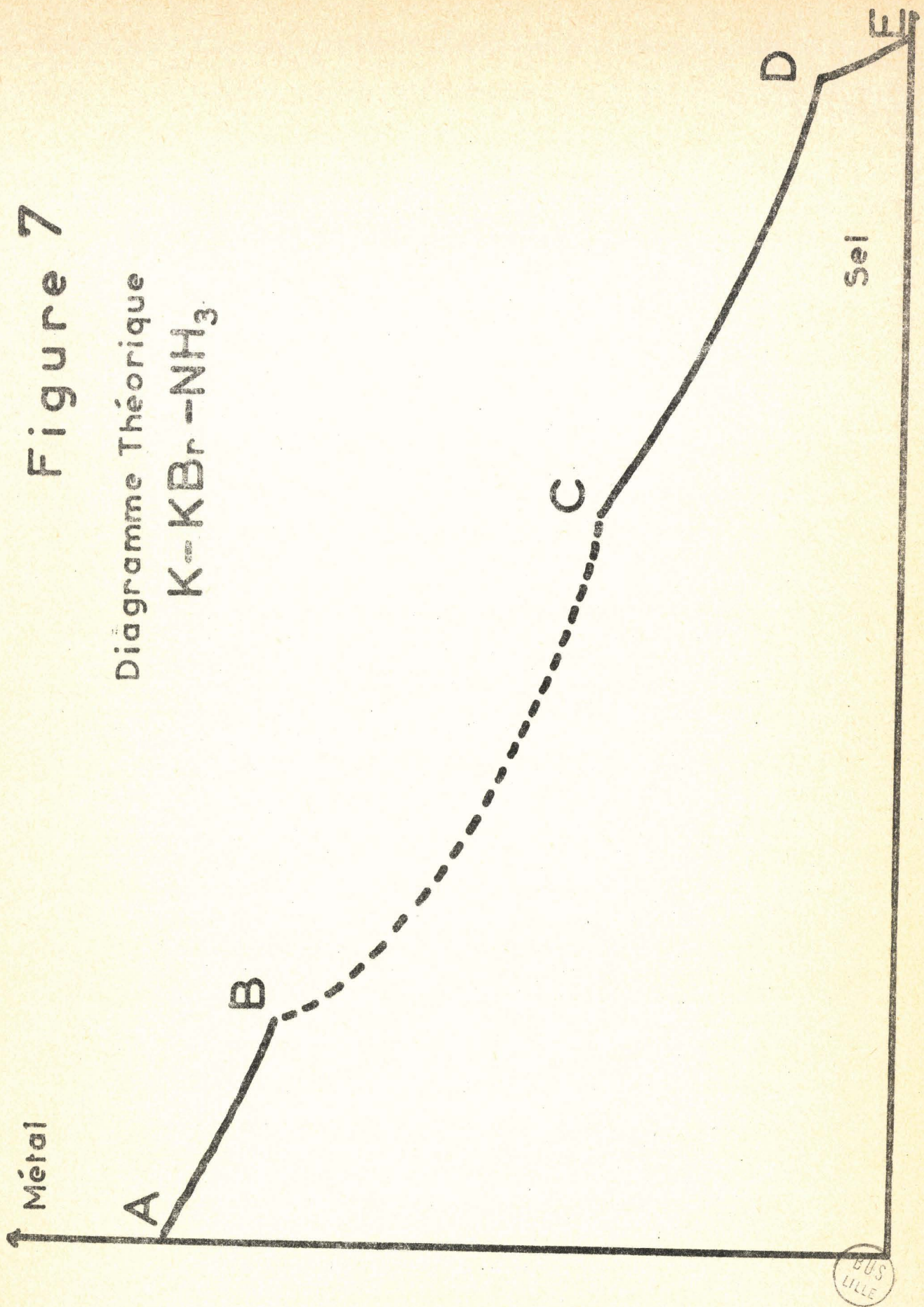
Cellule 3



BUS
LILLE

Figure 7

Diagramme Théorique
 $K-KBr-NH_3$



BUS
LILLE

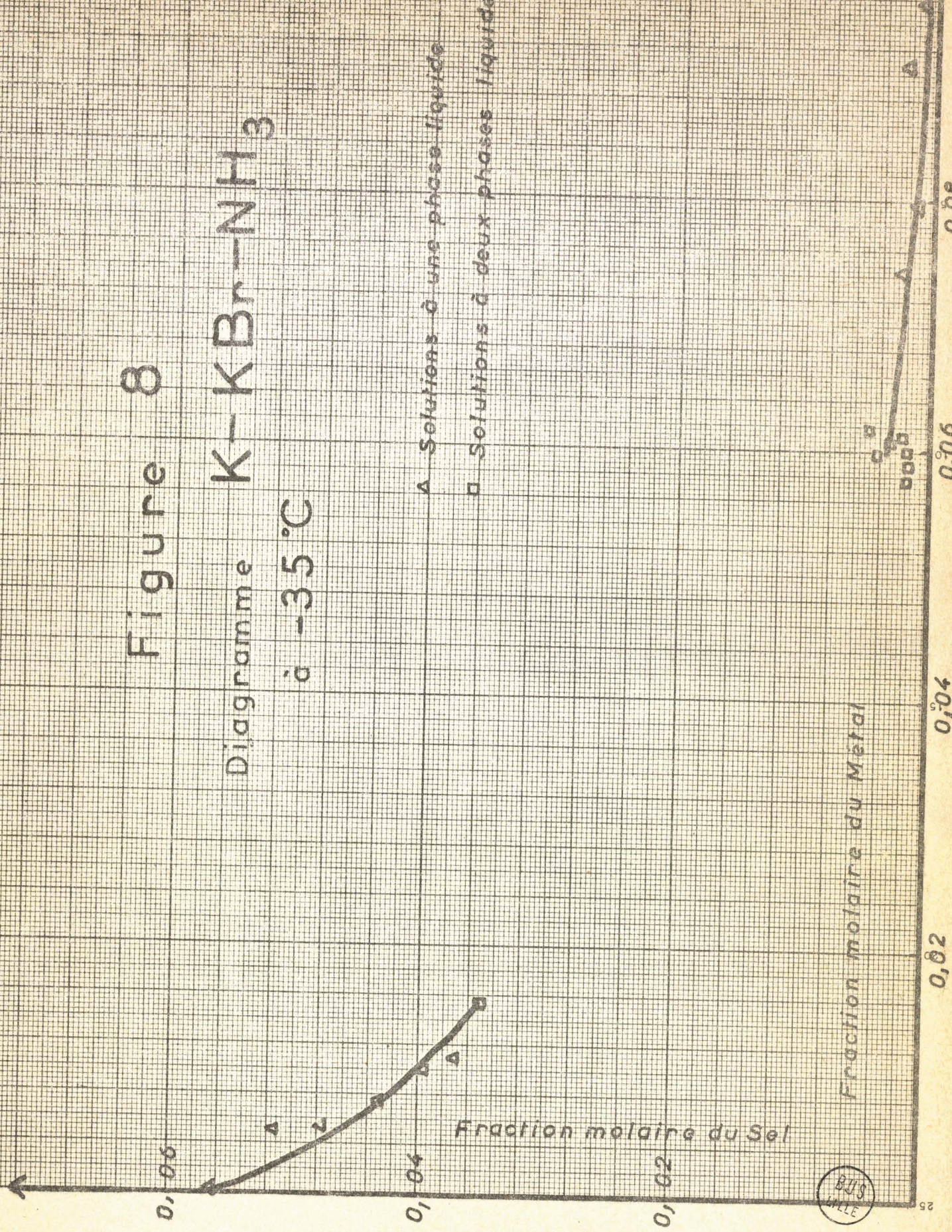
Figure 8



Diagramme
à -35°C

△ Solutions à une phase liquide

□ Solutions à deux phases liquides



B Tension de vapeur et activité du KI dans l'ammoniac

1 Technique Expérimentale

Les tensions de vapeur des solutions de KI dans l'ammoniac liquide sont mesurées par différence de pression entre la solution et l'ammoniac pur. La cellule de mesure est représentée sur la figure 10. ^(p. 278a) Une cellule contenant la solution KI - NH₃ et une autre cellule contenant de l'ammoniac pur à la même température sont reliées à un manomètre différentiel à mercure.

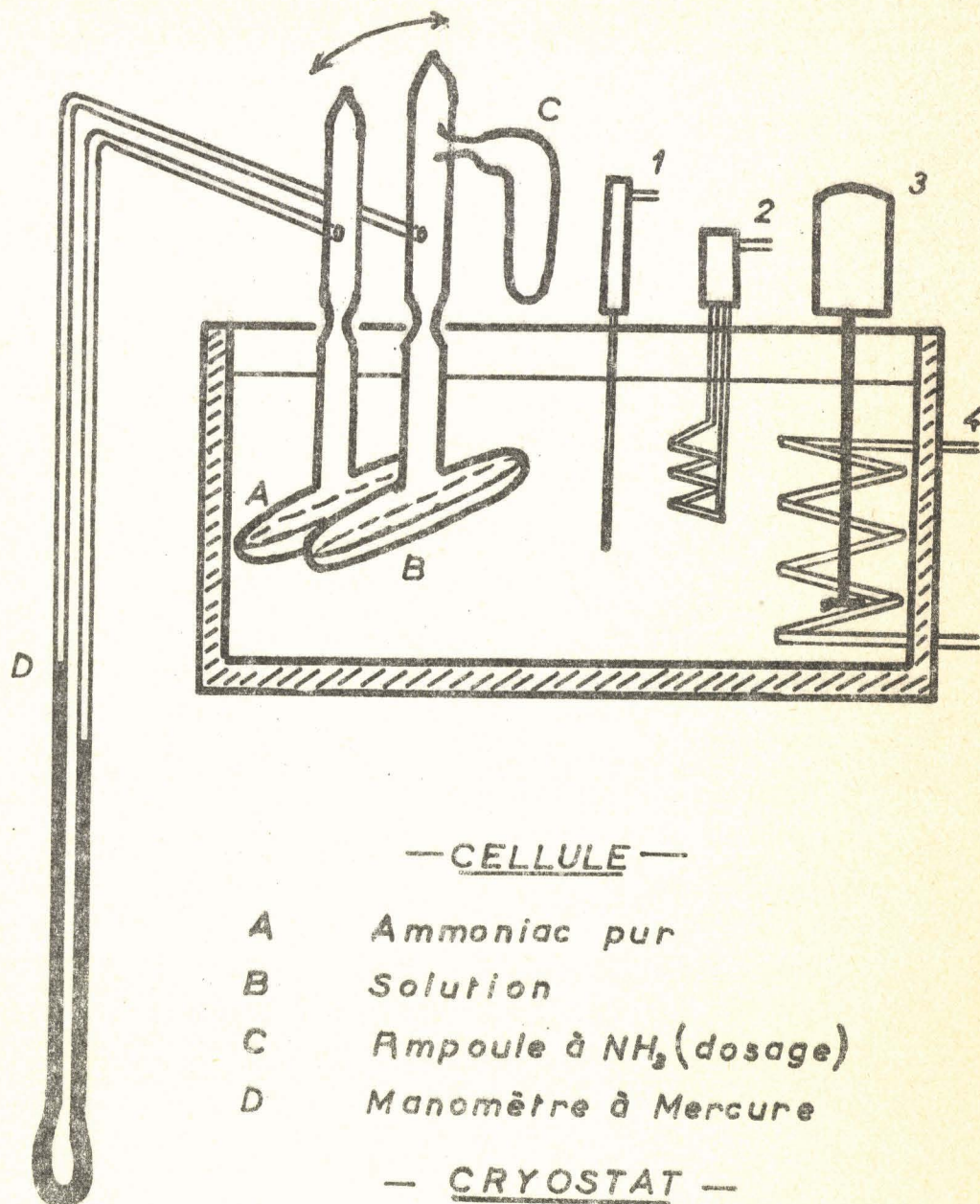
Les différences de pression sont mesurées à l'aide d'un cathétomètre dont la précision est le 1/100 de millimètre pour les différences de pression inférieures à 1 cm et du 1/50 de millimètre pour les différences supérieures.

Toute température comprise entre -75°C et 0°C peut être maintenue avec une dérive inférieure au dixième de degré au bout de plusieurs heures. De plus le bain froid est agité fortement afin d'éviter tout gradient de température ; la cellule est elle-même agitée constamment entre les mesures. La reproductibilité des mesures permet de montrer que la différence de température entre les deux cellules est inférieure au 1/50ème de degré.

Les mesures sont faites toutes les trois ou quatre minutes à une même température et c'est seulement lorsque cinq mesures donnent le même résultat que la température est changée.

Figure 10

Mesure de Tension de Vapeur



2 Résultats

Précision des résultats

Les pressions de vapeur du KI dans l'ammoniac liquide ont été mesurées pour 13 concentrations différentes dans la gamme de température allant de -75°C à -20°C . Les mesures ont été faites tous les 2 à 3 degrés ; ainsi pour chaque concentration nous disposons de 20 à 30 mesures. Comme la valeur de la pression à chaque température est donnée par une suite de cinq mesures identiques faites à plusieurs minutes d'intervalle, la courbe est construite à partir d'environ 150 points expérimentaux valables.

Seuls les résultats des essais 2 à 11 ont été retenus. L'essai n°1 n'a pu être dosé car la cellule s'est cassée en cours de mesure. Les essais 12 et 13 n'ont pas donné de résultats cohérents ; il s'agissait de solutions extrêmement diluées en sel ce qui excluait l'emploi d'un manomètre à mercure. Nous avons employé un manomètre à huile de Silicone, mais l'huile mouille les parois et la stabilisation de la pression ne se fait pas ; de plus l'ammoniac est très soluble dans l'huile.

Les courbes obtenues en portant $\log \Delta p$, c'est à dire $\log (p - p_0)$ où p_0 est la pression de l'ammoniac pur et p la pression de la solution, en fonction de $1/T$ sont des droites ; ceci permet de chercher la pente moyenne de la droite en minimisant l'erreur par la méthode des moindres carrés. Cette méthode n'a pas été utilisée pour les essais 10 et 11 car il s'agissait de solutions presque saturées ou saturées et les courbes obtenues n'étaient pas des droites.

Ainsi les courbes sont de la forme $\log \Delta p = -\frac{a}{T} + b$
 Les valeurs de a étant comprises entre 1,246 et 1,269 pour les huit courbes calculées, il a été possible de calculer une pente moyenne qui tient compte de tous les résultats expérimentaux.

Sur le tableau de la figure 11, la première colonne indique le numéro de l'essai ; la deuxième colonne donne le nombre des valeurs expérimentales, la troisième colonne indique l'écart moyen du $\log \Delta p$ en tenant compte de toutes les valeurs; sur la quatrième colonne l'écart moyen sur le $\log \Delta p$ est donné en ne tenant pas compte de trois valeurs qui s'écartent le plus de la courbe et dans ce dernier cas la cinquième colonne donne l'écart moyen du Δp

TABLEAU N° 11

Numéro	Nbre de valeurs expérimentales	Ecart moyen sur $\log \Delta p$ en % sur toutes les valeurs	Ecart moyen sur $\log \Delta p$ en % -3 valeurs	Ecart moyen sur Δp en %	Erreur due au cathétomètre en %	Erreur due à la température en %
2	26	1,01	0,78	1,79	1,05	0,60
3	26	0,61	0,46	1,06	0,93	0,56
4	29	0,93	0,75	1,72	0,84	0,57
5	24	0,43	0,26	0,60	0,28	0,54
6	30	0,42	0,28	0,61	0,24	0,53
7	25	0,30	0,24	0,51	0,20	0,53
8	26	0,22	0,18	0,41	0,15	0,57
9	25	0,56	0,34	0,78	0,11	0,58

Pour les essais 2, 3 et 4 le cathétomètre a une précision du vingtième de millimètre ce qui fait une erreur moyenne assez importante que l'on peut voir dans la sixième colonne du tableau N° 11. Pour les autres essais la précision de l'appareil est du 1/50ème de millimètre et l'erreur devient beaucoup plus petite.

La température est lue ^{des} sur thermomètres au 1/10ème de degré. L'erreur moyenne sur le Δp provenant de cette erreur sur la température est reportée sur la septième colonne de la figure 11.

On voit que l'erreur expérimentale sur le Δp n'est pas plus grande que l'erreur attendue par la précision des appareils de mesure. Cette erreur étant minimisée par l'application de la méthode des moindres carrés sur un nombre important de valeurs expérimentales, on peut s'attendre à ce que les résultats rendent compte du phénomène étudié avec une bonne précision. Il est toutefois utile de noter que les valeurs qui s'écartent le plus de la courbe moyenne sont toutes situées à des températures supérieures à -35°C . Il est donc probable que la courbe $\log \Delta p = f(1/T)$ ne soit pas une droite mais possède une légère courbure qui n'est visible qu'au dessus de -35°C . Aussi les résultats obtenus pour ces températures seront-ils plus sujets à discussion.

Les quantités d'ammoniac et de sel sont déterminées par pesée sur une balance au dixième de milligramme. Comme les masses de KI sont toujours au moins égales au gramme et les masses d'ammoniac à plusieurs grammes, l'erreur est considérée comme inférieure au millième. De plus, à toutes les températures la quantité de solvant se trouvant en phase vapeur a été déterminée et cette correction qui est fort petite aux faibles concentrations peut être de l'ordre du pour cent à haute température et pour des solutions voisines de la saturation.

Activité du solvant

Si l'on considère l'ammoniac gazeux comme un gaz parfait, l'activité du solvant est donné par la relation $a_1 = \frac{p}{p_0}$

où p est la pression de vapeur de la solution

p_0 est la tension de vapeur de l'ammoniac seul à la même température.

Le coefficient d'activité est alors $\gamma_1 = \frac{p}{p_0 x_1}$

Les activités et coefficients d'activité de l'ammoniac ont été calculés tous les 10°C de -75 à -25°C. Les résultats sont reportés sur le tableau 12.

x_2 est la fraction molaire du sel

Δ_p en millimètres de mercure représente la valeur $(p_0 - p)$, $-\ln \gamma_1$ est le cologarithme népérien du coefficient d'activité du solvant.

A toutes les températures le coefficient d'activité est inférieur à l'unité ; l'écart à la loi de Raoult est négatif ce qui peut correspondre à une association entre le solvant et le soluté. L'écart à la loi de Raoult est beaucoup plus important à -75°C qu'à -35°C ce qui indiquerait une solvatation plus forte à basse température.

Pour les essais 10 et 11, les solutions sont saturées ou presque saturées et la concentration en sel est difficile à déterminer. De plus la saturation en sel n'est pas connue en fraction molaire.

TABLEAU N° 12

-75 °C	x_2	Δp	$-P_{n\gamma 1}$
2	0,01559	1,12	0,00445
3	0,01770	1,29	0,00539
4	0,01950	1,45	0,00595
5	0,02193	1,72	0,00896
6	0,02554	2,02	0,01079
7	0,03088	2,54	0,01496
8	0,04549	4,34	0,03396
9	0,06986	8,38	0,08935
11		33,70	solution saturée

-65 °C	x_2	Δp	$-P_{n\gamma 1}$
2	0,01560	2,20	0,00410
3	0,01772	2,61	0,00466
4	0,01950	2,86	0,00503
5	0,02195	3,46	0,00779
6	0,02557	4,08	0,00956
7	0,03092	5,15	0,01401
8	0,04556	8,77	0,03131
9	0,07002	16,92	0,08345
11		64,10	solution saturée



-55 °C	x_2	Δp	$- \rho_{n \gamma 1}$
2	0,01562	4,28	0,00379
3	0,01775	4,95	0,00422
4	0,01953	5,42	0,00453
5	0,02198	6,56	0,00719
6	0,02561	7,73	0,00882
7	0,03098	9,73	0,01249
8	0,04569	16,61	0,02949
9	0,07030	32,03	0,07979
10		121,70	solution saturée
11		121,70	solution saturée

-45 °C	x_2	Δp	$- \rho_{n \gamma 1}$
2	0,01565	7,94	0,00317
3	0,01778	8,86	0,00394
4	0,01958	9,74	0,00435
5	0,02205	11,75	0,00685
6	0,02568	13,84	0,00839
7	0,03108	17,42	0,01193
8	0,04591	29,75	0,02850
9	0,07077	57,37	0,07769
10	0,1465	224	0,382
11		239	solution saturée



TABLEAU N° 12 (suite)

-35 °C	x_2	Δp	$-\ln \gamma_1$
2	0,01570	13,40	0,00308
3	0,01785	15,11	0,00384
4	0,01965	16,56	0,00413
5	0,02213	20,04	0,00670
6	0,02579	23,60	0,00821
7	0,03124	29,71	0,01168
8	0,04625	50,73	0,02798
9	0,07147	97,84	0,07663
10	0,1480	382	0,446
11		429	solution saturée

-25 °C	x_2	Δp	$-\ln \gamma_1$
2	0,01577	21,28	0,00310
3	0,01794	24,68	0,00383
4	0,01970	27,05	0,00418
5	0,02226	32,72	0,00668
6	0,02597	38,56	0,00818
7	0,03148	48,56	0,01617
8	0,04675	82,87	0,02778
9	0,07255	159,81	0,07612
10	0,1506	612	0,456
11		690	solution saturée



La variation de $\ln \gamma_2$ en fonction de x_2 peut se calculer pour les solutions qui ne sont pas trop concentrées par l'équation de Gibbs Duhem. En effet

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 \quad (1)$$

$$x_1 \partial \ln \gamma_1 + x_2 \partial \ln \gamma_2 = 0 \quad (2)$$

$$\partial \ln \gamma_2 = -\alpha \frac{1-x_2}{x_2} 2x_2 dx \quad (3)$$

$$\ln \gamma_2 = \alpha \left(x_2 - x_2^{\circ} \right) \left(2 - x_2 - x_2^{\circ} \right) \quad (4)$$

Les coefficients d'activité sont reportés sur la quatrième colonne du tableau 13. ^(p. 35 Bn) A -75°C et -65°C les valeurs trouvées par les deux méthodes coïncident bien jusqu'à $x_2 = 0,040$ qui est la limite de validité de l'équation (1). A -35°C la coïncidence est moins bonne ce qui peut indiquer un domaine de validité moins grand de l'équation (1).

La comparaison entre les valeurs de $\ln \gamma_2$ données par la résolution graphique et par le calcul à partir de l'équation empirique (1) permet d'avoir une idée de la précision de la méthode graphique et de la valeur de α trouvée. L'imprécision est de l'ordre du pour cent.

5) Variation des coefficients d'activité avec la température

Le potentiel chimique de l'ammoniac et son potentiel standard peuvent s'écrire :

$$\mu_1 = \bar{H}_1 - T\bar{S}_1$$

$$\mu_1^\circ = H_1^\circ - T S_1^\circ$$

On en déduit :

$$\frac{\partial \left(\frac{\mu_1}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{\bar{H}_1}{T^2}$$

$$\frac{\partial \left(\frac{\mu_1^\circ}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{\bar{H}_1^\circ}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{P, x_1, x_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{P, x_1, x_2} = - \frac{\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ}{R T^2}$$

La différence $\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ$ représente la chaleur dégagée lorsque l'on transporte une mole de solvant de l'ammoniac pur dans une grande quantité de solution de composition x_1, x_2 .
Si l'on remplace $\ln \gamma_1$ par αx_2^2 on obtient :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{P, x_1, x_2} = - \frac{\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ}{R x_2^2 T^2}$$

$$\alpha = \frac{\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ}{R x_2^2 T} + C$$

et à chaque température, dans la gamme de concentration où α reste constante

$$\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ = \alpha x_2^2 RT + C$$

En portant α en fonction de $\frac{1}{T}$, on obtient une courbe dont la pente est

$$\frac{\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ}{R x_2^2}$$

Le tableau ci-dessous donne l'enthalpie de solvation du solvant en fonction de la concentration et de la température

		- ($\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ$) en calories par mole de solvant							
x_2		0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040	0,045	0,07
T°									
- 70		2,60	4,70	7,30	10,50	14,3	18,7	22,9	+49,5
- 60		2,20	4,00	6,25	9,00	12,2	16,0	20,2	+34,2
- 50		1,63	2,90	4,55	6,52	8,78	11,60	14,5	+22,0
- 40		1,20	2,16	3,37	4,85	6,52	8,65	10,9	+17,2

En solution idéale $\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ$ serait nulle à toute concentration et toute température. On constate ici un phénomène exothermique de solvation. Cette enthalpie de solvation augmente avec la concentration ; elle en dépend par une loi en x_2^2 pour $0,015 < x_2 < 0,040$, et en x_2^n avec $n > 2$ aux concentrations supérieures ; cette forte dépendance vis à vis de la concentration pourrait indiquer que l'enthalpie de solvation d'une mole de soluté augmente

avec la concentration, ou, autrement dit, que les zones d'influence des molécules du soluté se recoupent et que tout le solvant est concerné par la présence du soluté dans toute cette gamme de concentration.

L'enthalpie de solvatation diminue quand la température augmente ; il semble donc que la solvatation se fait moins forte quand la température augmente ; cela correspond à son caractère exothermique. Mais la dépendance vis à vis de la concentration ne varie pas de manière appréciable avec la température ; tout le solvant semble donc influencé par le soluté à toutes les températures explorées. Remarquons que pour $x_2 = 0,015$, il y a environ 66 molécules de solvant par molécule de soluté, ou 33 molécules de solvant par ion soluté, que pour $x_2 = 0,040$ ces chiffres sont réduits à 24 et 12, que pour $x_2 = 0,07$, ils sont réduits à 13 et 6,5.

6) Conclusion

Les activités de l'ammoniac et du KI ont été déterminées dans la gamme de température allant de -75°C à -35°C . L'iodure ne se comporte plus comme un électrolyte fort lorsque x_2 atteint 0,015

L'enthalpie de solvatation molaire de l'ammoniac est une fonction linéaire de x_2^2 lorsque x_2 est compris entre 0,015 et 0,040 à température constante. Cette enthalpie de solvatation diminue fortement lorsque la température s'élève.

La forte déviation négative par rapport à la loi de Raoult et ses dépendances vis à vis de la concentration et de la température peuvent s'expliquer par une forte interaction solvant-soluté. Cette forte interaction vient d'être confirmée et interprétée par l'étude des spectres infra-rouge de ces solutions (18).

Collegio JOHANNIOT-A. ROMARI

Figure 14

$\text{Log } \gamma_1 = f(x_2)$

-0,005

-0,010

-0,015

-0,020

-0,025

△ a - 35°C

□ a - 75°C

Etat de référence NH₃ pur



Fraction molaire du KI

0

0,01

0,02

0,03

0,04

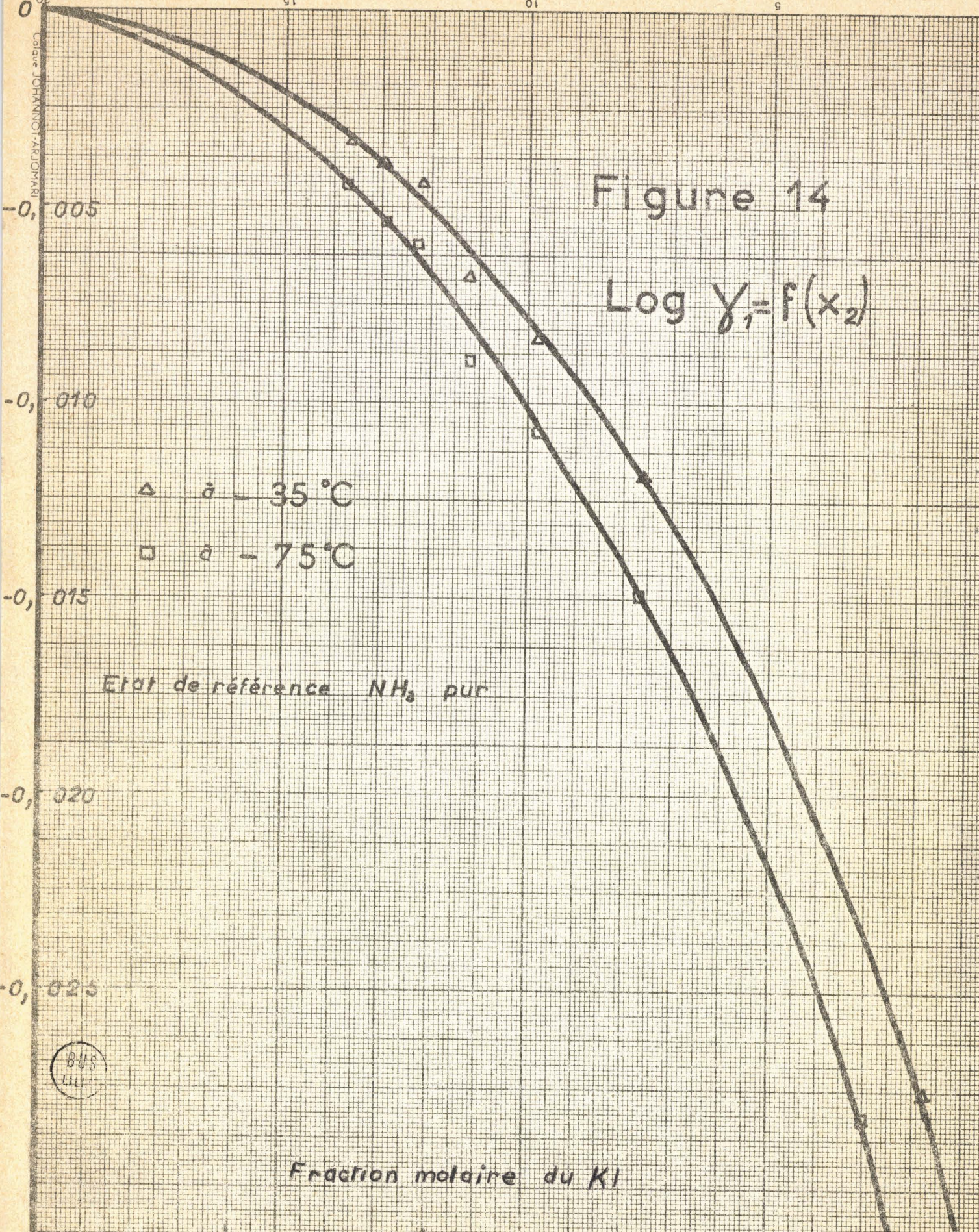
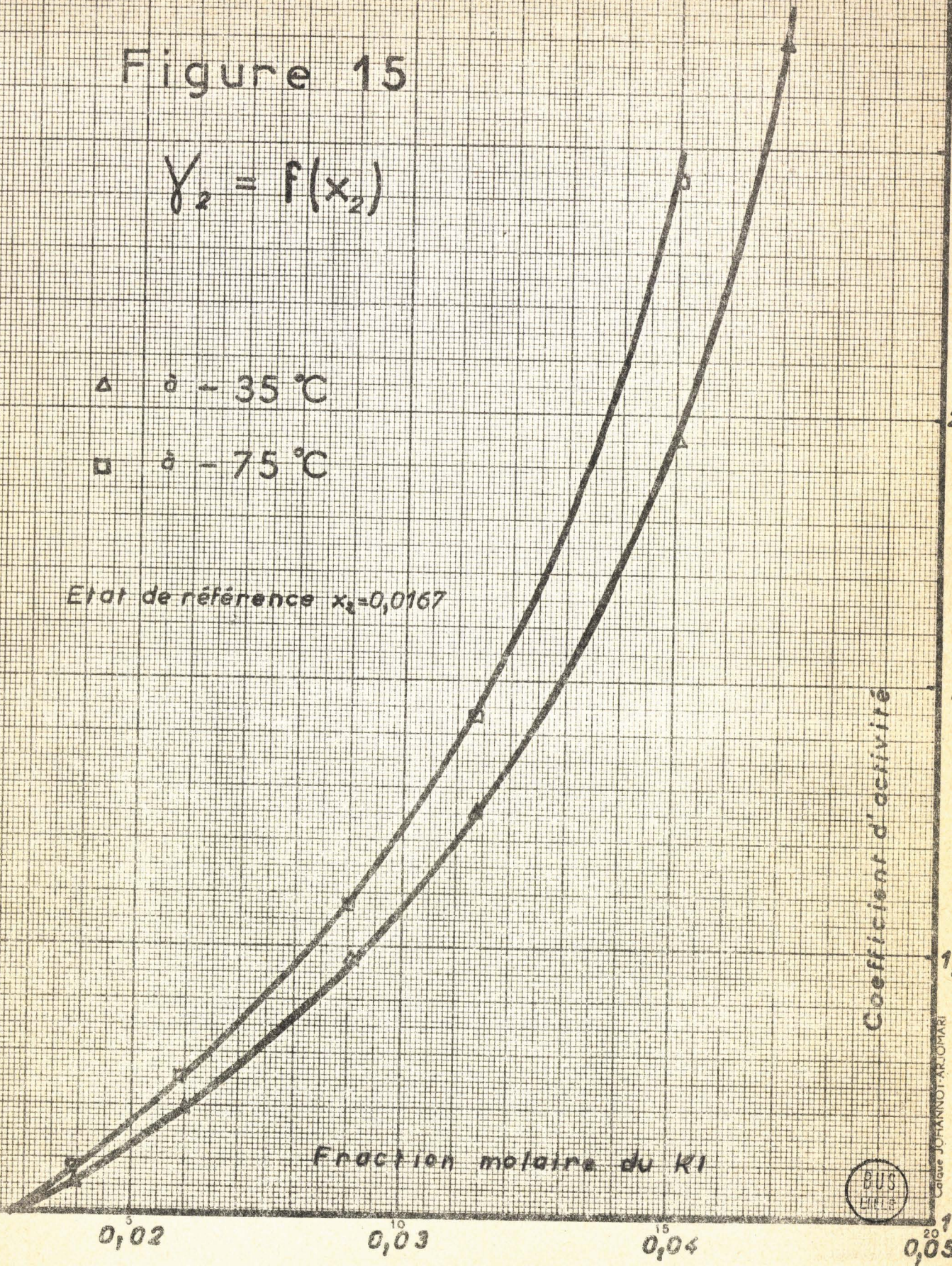


Figure 15

$$\gamma_2 = f(x_2)$$

- Δ $\delta - 35^\circ\text{C}$
- \square $\delta - 75^\circ\text{C}$

Etat de référence $x_2 = 0,0167$



Coefficient d'activité

Fraction molaire du KI



0,02

0,03

0,04

0,05

TROISIEME PARTIE

DISCUSSIONI) Comparaison entre les diagrammes K-KI-NH₃ et K-KBr-NH₃

Le diagramme K-KBr-NH₃ établi à -35°C peut être comparé au diagramme K-KI-NH₃ établi par Cubiccioti (9) à -31°C. Ce dernier diagramme représente essentiellement des solutions à deux phases en équilibre. Une seule solution de notre diagramme possédait deux phases liquides ; les concentrations de ces deux phases sont les suivantes :

	Phase diluée	Phase concentrée
x_K	0,0153	0,0596
x_{KBr}	0,0359	0,0031

Sur le diagramme K-KI-NH₃, la phase concentrée qui a une fraction molaire de 0,0596 en K contient une fraction molaire de 0,0045 en KI ; cette phase est en équilibre avec une phase diluée où $x_K = 0,0160$ et $x_{KI} = 0,0350$. En prenant une même quantité de chacune des deux phases, les fractions molaires globales pour la solution sont respectivement de 0,039 et 0,020 pour le K et le KI. De même pour la solution K-KBr-NH₃ $x_K = 0,039$ et $x_{KBr} = 0,020$.

Ainsi une même quantité de KI ou de KBr, mise dans une solution de fraction molaire 0,039 en Potassium, provoque la même augmentation de la démixtion. L'effet du KBr serait donc à peu près identique à l'effet du KI ce qui ne s'accorde pas avec les résultats obtenus par P.W. DOUMAUX (8) qui a comparé l'effet de Na Br et Na I sur la démixtion du sodium dans NH_3 . Il faudrait en effet 1,60 fois plus de Na Br que de Na I pour provoquer la même démixtion .

2) Essai d'interprétation thermodynamique : influence d'un troisième constituant sur une démixtion liquide-liquide:

1) Cas des solutions binaires régulières

Dans le cas le plus simple des solutions régulières étudié par PRIGOGINE (17) où le logarithme du coefficient d'activité peut se mettre sous la forme :

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha x_2^2$$

le potentiel chimique devient

$$\mu_1 = f(T, P) + RT \ln a_1 = f(T, P) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T, P} = - \frac{RT}{1-x_2} + 2x_2 \alpha$$

pour que le système soit en équilibre stable, il faut

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} < 0 \quad \text{et} \quad \frac{2\alpha}{RT} < \frac{1}{x_2(1-x_2)}$$

Pour une valeur grande et positive de α , cette inégalité n'est pas respectée et la solution n'est plus stable. Les constituants 1 et 2 sont symétriques dans le cas de ces solutions régulières et la température critique supérieure de démixtion se trouve située à $x_1 = x_2 = 0,5$ avec la valeur $T_c = \frac{\alpha}{2R}$

II) Cas des solution ternaires

Pour un système ternaire les coefficients d'activité se mettent sous la forme

$$RT \ln \gamma_1 = (x_2^2) \alpha_{12} + x_3^2 \alpha_{13} + x_2 x_3 (\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13})$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_3^2 \alpha_{23} + x_1^2 \alpha_{12} + x_3 x_1 (\alpha_{23} - \alpha_{13} + \alpha_{12})$$

$$RT \ln \gamma_3 = x_1^2 \alpha_{13} + x_2^2 \alpha_{23} + x_1 x_2 (\alpha_{13} - \alpha_{12} + \alpha_{23})$$

où les α_{ij} sont représentatifs des interactions entre les composés ij . En étudiant les conditions de stabilité et la forme de la surface de démixtion, il est possible d'obtenir la relation suivante

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial x_3} \right)_P = - \frac{1}{2R} \frac{(\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13})(\alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{23})}{\alpha_{12}} = R$$

III) Application à nos solutions

Les solutions métal ammoniac sont très différentes des solutions régulières. Dans les solutions régulières les deux constituants ont des propriétés physiques voisines ; ce sont, par exemple, deux liquides organiques qui ont des points de fusion et des points d'ébullition voisins. La température critique de démixtion se situe à $x_1 = x_2 = 0,5$. Or pour les solutions métal ammoniac $x_1 = 0,96$ et $x_2 = 0,040$. Envisageons plutôt ces solutions comme le mélange d'une solution électrolytique $M-NH_3$ diluée en métal (solution bleue) avec une solution $M-NH_3$ concentrée en métal (solution bronze). L'image proposée permet de rendre les composés 1 et 2 plus semblables puisque tous deux contiennent alors surtout de l'ammoniac, et l'exemple simple des solutions régulières peut être gardé. De plus cette image se rapproche du phénomène physique de la démixtion métal ammoniac qui est dû

au passage d'électrons liés à des électrons libres. Il semble toutefois qu'une représentation aussi simple ne permette pas de poursuivre la discussion fort loin et nous n'essaierons pas de l'utiliser quantitativement. En application du paragraphe II ci-dessus, nous allons regarder si $\frac{\partial T_c}{\partial x_3}$ est une constante pour les solutions

métal-sel-ammoniac ; x_1 , x_2 et x_3 représentent les fractions molaires respectives de l'ammoniac, du métal et du sel et α_{12} représente les interactions métal ammoniac, α_{13} les interactions sel-ammoniac et α_{23} les interactions sel-métal.

M.J. SIENKO et P.WIDOM (6) ont montré que la courbe de démixtion M-NH₃ pouvait se mettre sous la forme

$$T_c - T = a (x_2 - x'_2)^n$$

avec $n = 2$

x_2 et x'_2 = fraction molaire de M dans chacune des deux phases en équilibre.

Si la forme parabolique est due, comme nous l'avons vu dans la première partie (page 4) au passage d'électrons localisés à des électrons délocalisés, l'addition d'un sel MX ne doit pas changer la valeur de n parce qu'elle ne change pas la cause de la démixtion. Par contre l'addition d'un sel risque de faire varier la valeur de la constante a

a) application au diagramme Na-NaI-NH₃

Le diagramme Na-NaI-NH₃ a été établi à -32,90°C et -56,5°C par P.SCHETTLER (7) ce qui permet de déterminer la valeur de a en fonction de la concentration en sel. En effet, pour une même concentration globale en sel aux deux températures A et B nous pouvons écrire

$$T_c - T_A = a (x_{2A} - x'_{2A})^2 = a \Delta x_{2A}^2$$

$$T_c - T_B = a (x_{2B} - x'_{2B})^2 = a \Delta x_{2B}^2$$

$$T_A - T_B = a (\Delta x_{2A}^2 - \Delta x_{2B}^2)$$

où T_c est la température critique après addition de sel

x_{A2}, x'_{A2} sont les fractions molaires de métal dans les deux phases en équilibre à la température T_A , x_{B2}, x'_{B2}

sont les fractions molaires de métal dans les deux phases en équilibre à la température T_B

La valeur de a pour $x_3 = 0$ est de 3750. Les différentes valeurs de a sont reportées sur le tableau (17) et (p 49) la courbe $a = f(x_3)$ se trouve sur la figure (19). (p. 50 bis)

Lorsque la fonction $a = f(x_3)$ est connue, il est possible de déterminer la valeur de k aux différentes températures et concentrations en sel. La formule du paragraphe II ci-dessus, intégrée, donne en effet

$$\Delta T_c = T_c - T_{c0} = k x_3$$

où T_{c0} est la température critique de démixtion lorsque $x_3 = 0$

En utilisant

$$T_c - T = a (x_2 - x'_2)^2$$

on écrit

$$T - T_{c0} = k x_3 - a (x_2 - x'_2)^2$$

soit

$$k = \frac{T - T_{c0} + a (x_2 - x'_2)^2}{x_3}$$

Pour les solutions Na-NaI-NH₃, les valeurs de k calculées à -32,90°C et -56,5°C, pour x₃ allant de 0,00500 à 0,0200 sont reportées dans les septièmes et huitièmes colonnes du tableau 17. ^(p. 49) Il apparait que cette valeur de k varie assez peu avec la concentration et la température. L'écart moyen est de 120 pour une valeur de 2400. En première conclusion, le diagramme Na-NaI-NH₃ semble se prêter assez bien à l'interprétation proposée d'interactions 1-2, 1-3 et 2-3.

TABLEAU N° 17

x_3 (NaI)	-32,90°C $x_2 - x'_2$	-32,90°C $(x_2 - x'_2)^2$ 10^{-4}	-56,5°C $x_2 - x'_2$	-56,5°C $(x_2 - x'_2)$ 10^{-4}	a	-32,90°C k	-56,5°C k
0,006	0,0384	14,7	0,0319	67	4500	2520	2440
0,007	0,0420	17,6	0,0332	69,2	4570	2400	2260
0,008	0,0454	20,6	0,0342	71	4680	2290	2300
0,009	0,0497	24,6	0,0355	73	4870	2300	2260
0,0100	0,0520	27,0	0,0363	74,5	4970	2220	2220
0,0110	0,0554	30,6	0,0373	76	5200	2230	2250
0,0120	0,0589	34,5	0,0382	78	5420	2280	2280
0,0130	0,0621	38,5	0,0390	79,2	5780	2340	2300
0,0140	0,0650	42,2	0,0399	81	6080	2400	2340
0,0150	0,0678	46,0	0,0403	82,2	6520	2480	2390
0,0160	0,0699	49,0	0,0417	84	6780	2500	2420
0,0170	0,0719	50,8	0,0426	86	6700	2490	2520
0,0180	0,0740	55,0	0,0436	88	7140	2620	2590
0,0190	0,0758	57,5	0,0445	89,3	7420	2660	2640
0,0200	0,0773	99,8	0,0454	91	7560	2660	2680
0,0048	0,0343	11,8				2860	
0,0140	0,0650	42,3				2400	
0,00620			0,0827	63			2460
0,0218			0,0954	91			2720

k moyen = 2420 à - 32,9°C

= 2390 à - 56,5°C

l'écart moyen est de 120



TABLEAU N° 18

à -32,90°C

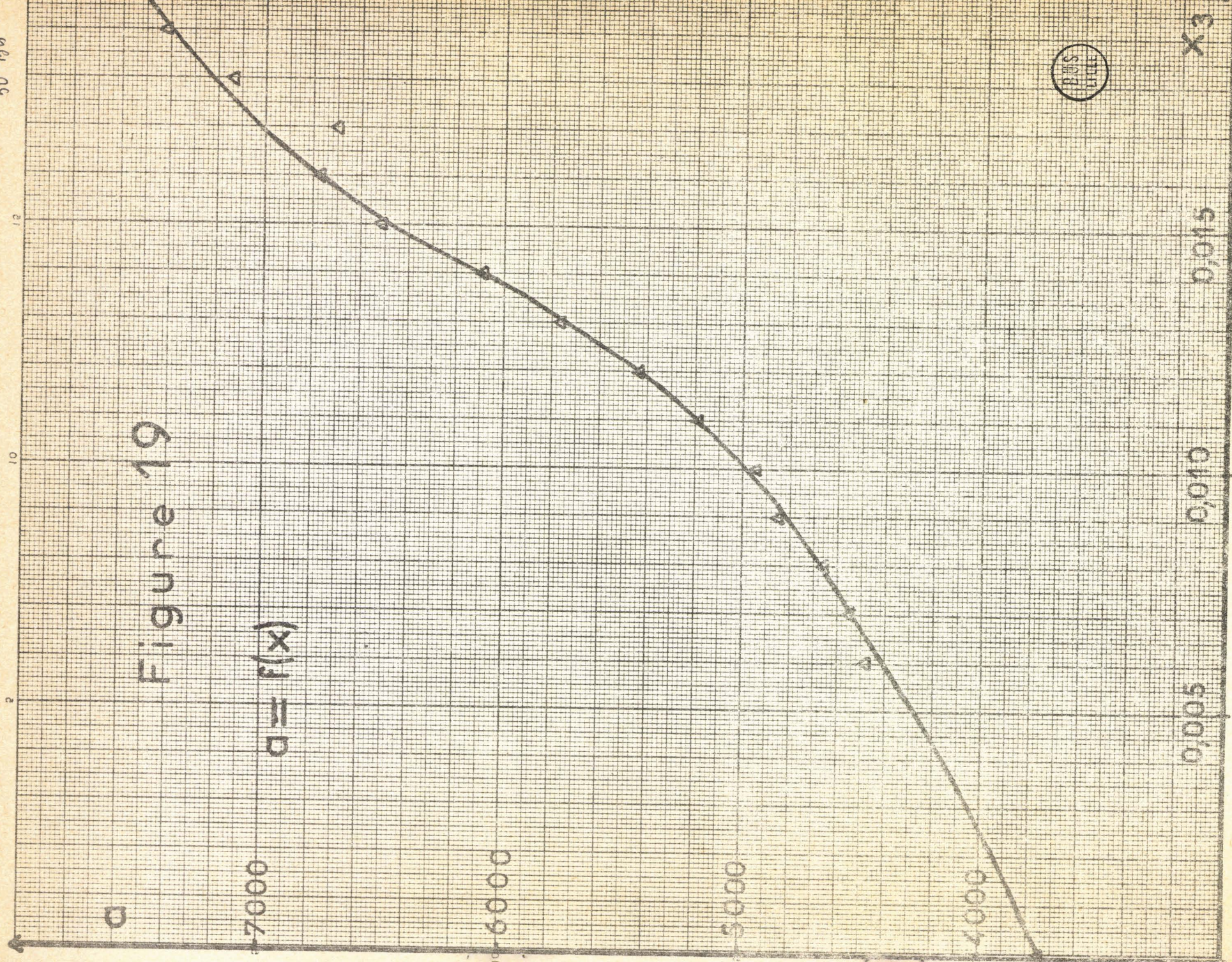
x_3	$x_2 - x'_2$	$\frac{(x_2 - x'_2)^2}{10^{-4}}$	k	
Na Br				
0,00400	0,0186	3,46	2 540	k moyen = 2100
0,00515	0,0254	6,45	2 230	
0,00720	0,0392	15,4	2 190	
0,00870	0,0436	19,0	2 050	
0,0109	0,0532	28,3	2 140	
0,0112	0,0500	25,0	1 940	
0,0116	0,0525	27,5	2 005	
NaN ₃				
0,0128	0,0660	43,5	2 570	k moyen = 2550 sauf la deuxième valeur
0,0077	0,0572	32,9	3 100	
0,0050	0,0327	10,7	2 600	
0,0050	0,0296	8,75	2 490	



50 Bin

Figure 19

$$a = f(x)$$



X3

0,015

0,010

0,005

b) application aux diagrammes $N_a - N_a B_a - NH_3$ et $N_a - N_a N_3 - NH_3$
 Nous extrapolons aux diagrammes $N_a - N_a B_a - NH_3$ et

$N_a - N_a N_3 - NH_3$ en faisant l'hypothèse supplémentaire que la nature du sel ne change pas la fonction $a = f(x_3)$.

Ces diagrammes n'ont en effet été établis qu'à une seule température et il n'est donc pas possible de recalculer $a = f(x_3)$.

En utilisant les valeurs de a trouvées pour le $N_a I$, les constantes k pour les deux systèmes ont pu être calculées

$$k = 2100 \quad \text{pour } N_a - N_a B_a - NH_3$$

$$k = 2550 \quad \text{pour } N_a - N_a N_3 - NH_3$$

Ces valeurs trouvées aux différentes concentrations sont reportées au tableau 18.

c) calcul des concentrations en sel des points critiques .

Connaissant les valeurs de k , il est possible, grâce à la formule $\Delta T_c = T_c - T_{c0} = k x_3$ de déterminer x_3 , concentration en sel des points critiques, à toute température T_c , et en particulier à $-32,90^\circ C$, température à laquelle les diagrammes ont été faits. La détermination de ce point critique a été faite par les auteurs au moyen d'une interpolation parfois difficile surtout lorsque les expériences sont faites loin du point critique, c'est-à-dire avec une concentration globale en sel bien supérieure à celle du point critique. Cette nouvelle méthode possède elle aussi son erreur, car les valeurs $(x_2 - x_2')$ qui ont permis de déterminer k ont été obtenues par

.../...

lecture sur un graphique.

Les points critiques à $-32,9^{\circ}\text{C}$ ont les fractions molaires x_3 suivantes pour les trois systèmes

$$\begin{array}{l} N_a I \quad x_3 = \frac{8,7}{2420} = 0,00359 \\ N_a B_r \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0,00414 \\ N_a N_3 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0,00341 \end{array}$$

P.W. Doumaux trouve des valeurs respectives de 0,00255 0,00405 et 0,00340 pour les trois sels.

On trouve une grande différence pour le $N_a I$ où l'interpolation graphique était particulièrement dangeureuse. Les quantités de $N_a B_r$ et $N_a I$ nécessaires pour une même augmentation de la démixtion restent cependant sensiblement différentes.

d) Essai d'interprétation des valeurs de $k = \frac{\partial T_c}{\partial x_3}$ en calculant les α_{12} , α_{13} et α_{23} .

En supposant les deux solvants symétriques que sont les solutions bleues et bronze nous obtenons

$$T_{c0} = \frac{\alpha}{2R} = 231,6^{\circ}\text{C} \text{ pour les solutions } \text{sodium - ammoniac}$$

$$\text{et } \alpha_{12} = 231,6 \times 1,987 \times 2 = 923 \text{ calories/mole}$$

.../...

En utilisant la formule :

$$k = \frac{\partial T_c}{\partial x_3} = - \frac{1}{2R} \frac{(\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13})(\alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{23})}{\alpha_{12}}$$

nous pouvons , pour les solutions ternaires

$N_a - N_a I - NH_3$, étudier la différence $\alpha_{23} - \alpha_{13} = \Delta\alpha$

$$k = - \frac{1}{2 \cdot 1,987 \cdot 925} \frac{(925 - \Delta\alpha)(925 + \Delta\alpha)}{925} = 2420$$

$$\text{et } \Delta\alpha = \alpha_{23} - \alpha_{13} = 3100$$

Cette valeur représente la différence d'affinité qui existe entre le sel et la solution diluée d'une part, et entre le sel et la solution concentrée d'autre part.

La valeur de α indique l'écart à l'idéalité pour les solutions. Pour $\alpha = 0$ la solution est idéale. Un α négatif montre un écart ^{négatif à la loi de Raoult} entre les deux composants envisagés (Par exemple, pour les solutions $KI - NH_3$, nous trouvons grâce à nos mesures de pressions de vapeur et d'activité, $\alpha = - 11,85 \times 1,987 \times 238 = -5560$ kcal/mole

il y a lieu de croire que notre α_{13} , correspondant aux solutions $N_a I - NH_3$, est également négatif.)

Un α positif montre un écart positif à la loi de Raoult et une répulsion entre les composants. Pour une valeur élevée et positive de α on peut avoir une démixtion liquide-liquide comme le montre la condition de stabilité étudiée plus haut.

.../...

Lorsque l'on ajoute un sel aux solutions métal-ammoniac, ce dernier possède une affinité pour la solution électrolytique et une affinité beaucoup plus faible ou une répulsion pour la solution métallique, et nous calculons une différence $\alpha_{23} - \alpha_{13}$ égale à 3100.

L'augmentation de la température critique de démixtion serait ainsi provoquée par cette différence d'affinité.

Rappelons que les solutions de métaux alcalins et de leurs hlogénures fondus donnent aussi des démixtions liquide-liquide ; il y a lieu de croire que notre α_{23} , correspondant aux solutions $\text{N}_a\text{-N}_a\text{I}$ - est positif.

3) Discussion.

Un traitement thermodynamique global donne une première approche en termes d'affinité globale des divers constituants.

L'étude de l'activité du KI justifie cette approche globale en solution assez concentrée ; en effet ce sel se comporte déjà plus en sel fondu qu'en électrolyte lorsque la fraction molaire dépasse 0,015 ; il est vraisemblable qu'il en est de même pour les autres sels.

Il resterait à interpréter le fait que les "k" sont différents pour les différents sels, c'est à dire que des quantités différentes de différents sels sont nécessaires pour obtenir la même modification de la démixtion.

.../...

Nos conclusions montrent qu'un effet spécifique de l'anion sur la démixtion est discutable. En effet la différence notée par P.W. Doumaux entre le I^- et le Br^- n'apparaît pas lorsque l'on compare les diagrammes $K - KI - NH_3$ et $K - KBr - NH_3$.

De plus la nouvelle valeur trouvée pour la concentration critique en NaI à $-32,90^\circ C$ semble remettre en question une répulsion anion-électron qui soit proportionnelle à la charge par unité de volume de l'anion ; les erreurs faites dans un cas comme dans l'autre sur la détermination de cette concentration critique ne permettent cependant pas d'être fort catégorique sur ce point. Nous ne reprenons pas la discussion en terme de constante d'ionisation, puisque nous avons montré qu'il ne s'agit plus d'un électrolyte.

L'effet de cation commun est aussi difficile à analyser à de telles concentrations où les coefficients d'activités sont fort éloignés de l'unité et où le caractère électrolytique a disparu.

D'autres travaux qui ont été faits dans notre laboratoire viennent confirmer l'hypothèse qu'il est préférable d'étudier un effet de composé MX pris dans sont ensemble et appuyer l'image que nous avons prise des solutions métal ammoniac. Le sodium peut former avec la monométhyl hydrazine des solutions diluées bleues mais pas de solutions métalliques et ce solvant est très miscible en toutes proportions avec l'ammoniac. En reprenant notre image des solutions métal-ammoniac, nous pouvons dire que le troisième constituant est soluble dans les solutions diluées Métal-ammoniac et insoluble dans les solutions concentrées ; ainsi $\alpha_{23} - \alpha_{13}$ serait grand et positif. La monométhylhydrazine doit donc augmenter elle aussi la température critique de démixtion. C'est bien ce qui se produit et les solutions métal-ammoniac-monométhylhydrazine présentent une démixtion liquide à $-30^\circ C$; l'une des phases est riche en métal et l'autre riche en monométhylhydrazine.

CONCLUSION

En résumé, notre contribution à l'étude de l'effet de sel sur la démixtion métal-ammoniac est la suivante :

Au point de vue expérimental, nous avons établi le diagramme K-KBr-NH₃ à -35°C qui peut être comparé au diagramme K-KI - NH₃ et nous avons déterminé les activités du KI dans l'ammoniac ce qui donne une idée plus générale des interactions entre les halogénures alcalins et l'ammoniac.

Au point de vue interprétation, nos résultats et des calculs effectués sur des données expérimentales préexistantes nous ont permis de donner une nouvelle interprétation de l'effet de sel sur la démixtion. Au lieu d'un effet de cation commun ou un effet de répulsion électron-anion, l'élévation de la température critique de démixtion due à l'addition d'un sel serait à regarder comme le cas plus général de l'addition d'un troisième constituant à une solution qui présente deux phases liquides. La grande affinité de ce troisième constituant pour l'une des phases et sa répulsion pour l'autre provoquerait l'augmentation de la température critique de démixtion.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - C. Kraus et Lucasse J. Am. Chem. Soc. 44 1949 (1922)
- 2 - D. Loeffler Ph. D. Dissertation Stanford University Californie (1949)
- 3 - G. Frappé D. E. S. Lille (1958)
- 4 - A. Patterson et P. Schettler J. Phys. Chem. 68 2870 (1964)
- 5 - K. Pitzer J. Am. Chem. Soc. 80 5046 (1958)
- 6 - M. J. Sienko dans solutions métal-ammoniac propriétés physico-chimiques (W. A. Benjamin New-York 1963) page 30
- 7 - Schettler P. Ph. D. Dissertation - Yale University - Conn. (1963)
- 8 - P. Doumaux Ph. D. Dissertation - Yale University - Conn. (1967)
- 9 - DD Cubicciotti J. Phy. Chem. 53 1302-8 (1949)
- 10 - M. J. Sienko J. Am. Chem. Soc. 71 2707 (1949)
- 11 - P. Schettler and A. Patterson J. Phys. Chem. 68 2870 (1964)
- 12 - C. Kraus and Bray J. Am. Chem. Soc. 35 1315 (1913)
- 13 - R. Catterall et Symons J. Chem. Soc. 4342 (1964)
- 14 - G. Lepoutre Thèse de Doctorat Lille (1957)
- 15 - G. Lepoutre et M. J. Sienko Solutions métal ammoniac. Propriétés Physico Chimiques Thermodynamique Chimique page 357
- 16 - Prigogine Thermodynamique Chimique page 254
- 17 - Prigogine Thermodynamique Chimique page 254
- 18 - J. Corset Thèse de Doctorat Bordeaux 1967

