

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences

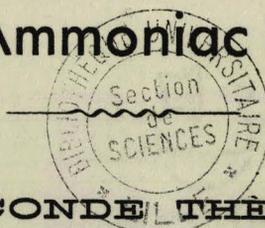
pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Lille

Mention Sciences

par

PIERRE LOBRY

Contribution à l'Étude des masses volumiques
et des coefficients de viscosité
des solutions de Lithium, Sodium et Potassium
dans l'Ammoniac liquide



SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Méthodes de mesure des contraintes internes
dans les métaux

Projet d'application à l'essai CHARPY

Thèses soutenues le 21 Février 1969 devant la Commission d'Examen

JURY : MM. J. HEUBEL, Président
F. MONTARIOL, } Examineurs
M. DELHAYE, }
G. LEPOUTRE, Membre invité

MM. DEDECKER	Mathématiques Pures
DEFRETIN	Biologie et Physiologie Animales
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique
DELATTRE	Sciences de la Terre'
DELEAU	Sciences de la Terre
DELHAYE	Chimie
DERCOURT	Sciences de la Terre
DESCOMBES	Mathématiques Pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physique
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mathématiques Appliquées
HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
HEUBEL	Chimie
HOCQUETTE	Biologie Végétale
LEBRUN	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Melle LENOBLE	Physique
MM. LIEBAERT	Electronique, Electrotechnique et Automatique
LINDER	Biologie Végétale
LUCQUIN	Chimie
MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Melle MARQUET	Mathématiques Pures
MM. MONTARIOL	Chimie
MONTREUIL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
PARREAU	Mathématiques Pures
PEREZ	Physique
PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures
POUZET	Mathématiques Appliquées
PROUVOST	Sciences de la Terre
SAVARD	Chimie
SCHILTZ	Physique
SCHALLER	Biologie et Physiologie Animales
Mme SCHWARTZ	Mathématiques Pures
MM. TILLIEU	Physique
TRIDOT	Chimie
VAILLANT	Mathématiques Pures
VIVIER	Biologie et Physiologie Animales
WATERLOT	Sciences de la Terre
WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BELLET	Physique
BENABOU	Mathématiques Pures
BILLARD	Physique
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques Pures
CHERRUAULT	Mathématiques Pures
DEVRAINNE	Chimie
Mme DRAN	Chimie
MM. GOUDMAND	Chimie
GUILPAULT	Biologie et Physiologies Animales
GUILLAUME	Biologie Végétale
HERZ	Mathématiques Appliquées
HUARD DE LA MAPRE	Mathématiques Appliquées
LABLACHE-COMBIER	Chimie
LACOSTE	Biologie Végétale
LANDAIS	Chimie
LEHMANN	Mathématiques Pures
Mme LEHMANN	Mathématiques Pures
MM. LOUCHEUX	Chimie
MAES	Physique
MONTEL	Physique
PANET	Electronique, Electrotechnique et Automatique
PARSY	Mathématiques Pures
RACZY	Physique
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie
VIDAL	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques Pures

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION :

Messieurs COLLIGNON
FACON
JANS
LEROY

A mes parents, à ma femme,

Messieurs les Professeurs Heubel, Lepoutre et Montariol ont bien voulu m'accueillir dans leurs laboratoires et accepter de m'initier à la recherche.

Monsieur Lepoutre, Recteur des Facultés Catholiques de LILLE, professeur à la Faculté Libre des Sciences et à l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles m'a guidé avec patience tout au long du travail qui compose le premier sujet de ce mémoire et a pris en charge ma formation humaine et scientifique.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude.

Monsieur Montariol, Professeur à la Faculté des Sciences, a choisi un second sujet qui me permette, grâce à son aide, de prendre contact avec le domaine des essais mécaniques en métallurgie. Il m'a introduit auprès de nombreuses personnalités universitaires et industrielles qui m'ont apporté leur concours sans jamais épargner leurs efforts et leur temps.

Qu'il veuille bien, ainsi que ceux qui m'ont aidé, trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur Heubel, Professeur à la Faculté des Sciences, Assesseur de Monsieur le Doyen, m'a fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse. Je me permets de lui exprimer mes remerciements et ma respectueuse gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur DELHAYE de la Faculté des Sciences d'avoir bien voulu juger ce travail.

J'ai toujours trouvé le meilleur accueil auprès de Monsieur le Professeur Servigne de l'Institut Supérieur d'Agronomie de Paris qui a témoigné un intérêt constamment renouvelé pour les recherches sur les solutions métal-ammoniac et m'a toujours prodigué de précieux conseils ; qu'il veuille bien croire en mes remerciements.

Ma reconnaissance s'adresse également aux membres des laboratoires pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et les concours divers qui ont facilité la réalisation de ce travail d'équipe.

Je pense en particulier à Monsieur Bonte maître assistant (Laboratoire de Monsieur Montariol) qui m'a initié à l'étude des essais de résilience des métaux et à Messieurs Demortier (Ingénieur H.E.I.) et Billaud (D.E.S.T.) du Laboratoire de Monsieur Lepoutre avec qui j'ai mesuré la variation des densités et des coefficients de viscosité des solutions métal-ammoniac en vue d'une interprétation.

Le travail exposé dans le premier sujet a pu être réalisé grâce à l'aide matérielle de la Société Air Liquide.

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

Dès 1863 WEYL (1) à Berlin signale que les métaux alcalins sont solubles dans l'ammoniac liquide.

En 1899 MOISSAN (2) prépare des solutions de lithium et de calcium dans ce même solvant.

En 1900 FRANKLIN et KRAUS (3) étudient quantitativement les propriétés de ces solutions métal-ammoniac.

En 1908, KRAUS (4) utilise ses données pour calculer des grandeurs telles que le "poids moléculaire apparent du sodium dissous dans l'ammoniac liquide" dans le but d'accéder à la connaissance de la structure de la solution. Depuis lors, plusieurs centaines de travaux ont contribué, en élargissant le champ des grandeurs étudiées, à élaborer des modèles structuraux de plus en plus fins.

Notre travail a pour objet d'augmenter le nombre de données disponibles en ce qui concerne les masses volumiques et les coefficients de viscosité des solutions de trois alcalins (lithium, sodium et potassium) dans l'ammoniac liquide.

Nous essaierons alors, à partir de l'ensemble des résultats connus, de lier la variation des grandeurs étudiées aux hypothèses structurales existantes. Après avoir exposé la technologie de préparation des solutions métal-ammoniac notre travail se présentera sous la forme de deux chapitres distincts l'un consacré aux masses volumiques, l'autre aux coefficients de viscosité.

Chacun de ces chapitres, commencera par une revue bibliographique ce qui permettra de délimiter notre domaine d'études expérimentales ; viendront ensuite une description de notre tech-

nique de mesure, un exposé de nos résultats suivi d'un essai d'interprétation structurale et enfin nous tenterons de dégager le rôle joué par le cation par une analyse comparative des solutions des trois alcalins précités.

Nous réunirons dans notre conclusion les hypothèses élaborées à partir des masses volumiques et des coefficients de viscosité.

CHAPITRE 1

PREPARATION DES SOLUTIONS

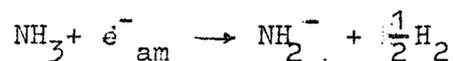
PREPARATION DES SOLUTIONS

Il s'agit d'amener le solvant ammoniac à se condenser sur l'alcalin placé à basse température (-80°C).

Cette opération doit s'effectuer en observant des conditions de propreté rigoureuse.

En effet la dissolution de l'alcalin dans le solvant produit des électrons rattachés à la structure du solvant que l'on notera e_{am}^- .

Ces électrons ammoniatés, en présence d'impuretés, réagissent sur le solvant en donnant NH_2^- et H_2 selon le schéma réactionnel suivant :

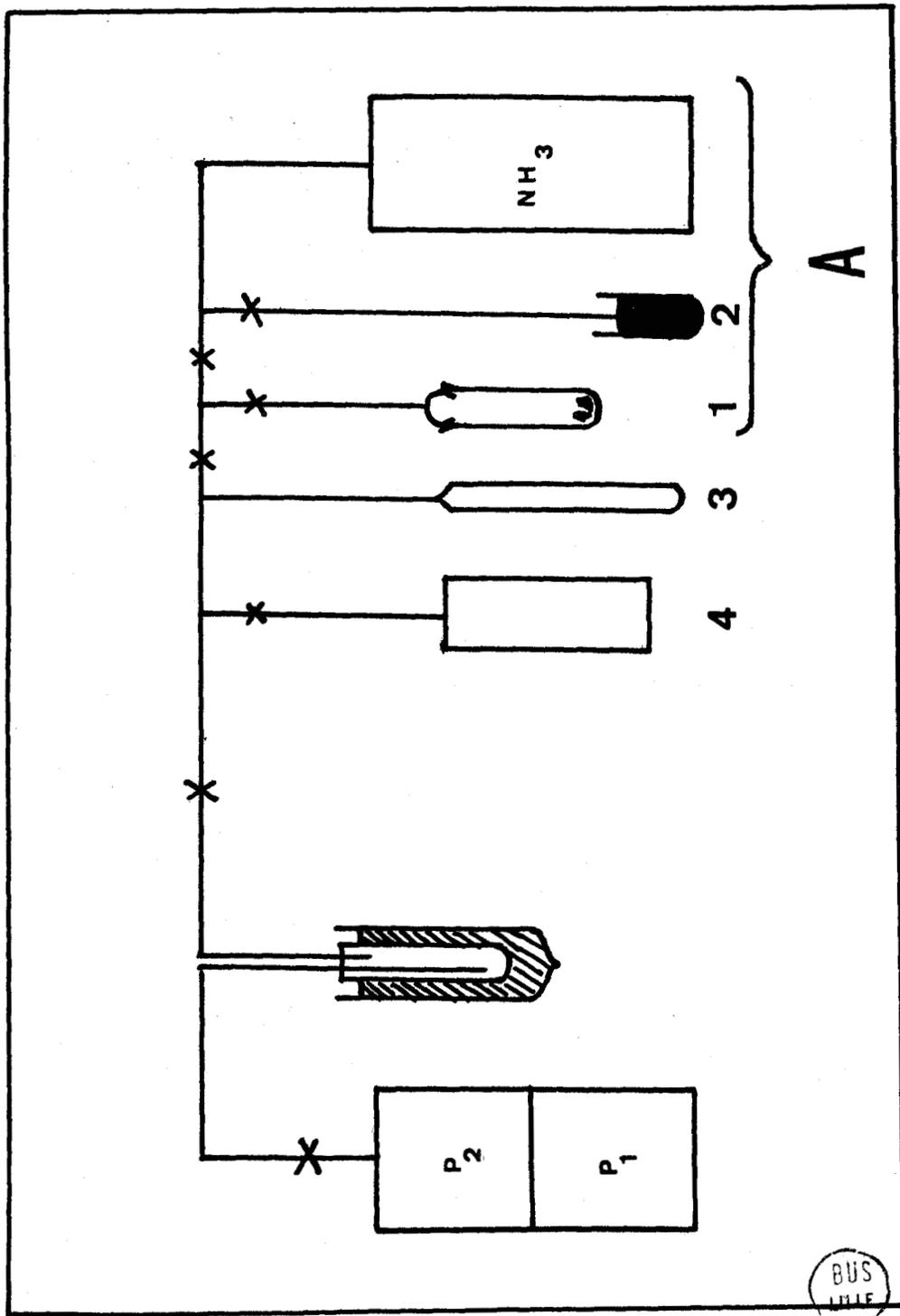


L'impureté joue le rôle de catalyseur pour cette réaction de décomposition.

La méthode de préparation que nous utilisons va essayer, d'une part de fournir un solvant et un alcalin purs, d'autre part d'éviter tout apport d'impureté lors des opérations d'amenée du gaz sur l'alcalin.

En choisissant le verre comme matériau de construction de nos appareils de préparation et de nos cellules de mesure, nous disposons de surfaces qui se nettoient aisément et qui ne sont pas attaquées par nos solutions. Nous avons dû éliminer de nos cellules, pour cette dernière raison, tout élément métallique autre que la platine.

1



BUS
LHLE

La propreté à laquelle nous sommes tenus nous oblige à effectuer toutes les opérations à l'abri de l'air.

Nous utilisons, assemblés sur un même bati, les appareils en verre Pyrex, de préparation des réactifs, de distillation du solvant sur le soluté, reliés à un groupe de pompage qui y réalise un vide d'environ 10^{-6} Torr.

Cette mise sous vide de l'ensemble de préparation a été précédée d'un lavage interne de l'appareil au mélange sulfochromique et de rinçages à l'eau bidistillée ; les parois de verre ont été de nombreuses fois dégazées à chaud jusqu'à obtention du vide désiré. figure 1.

Pour obtenir un vide "propre", nous avons isolé le corps de pompage à deux étages (primaire à huile, secondaire à mercure) de la partie "préparation" par un piège cryogénique à l'azote liquide.

Nous allons décrire les opérations qui se succèdent lors de la préparation d'une solution.

A. PREPARATION DU SOLVANT.

Nous utilisons le gaz ammoniac commercial comme produit de départ. Ce gaz contient des traces d'eau que nous devons éliminer.

La partie A de la figure 1 montre le circuit d'amenée du gaz à partir de sa bouteille jusque I où nous le condensons sur quelques morceaux d'alcalin vers $- 80^{\circ}\text{C}$.

Cette première mise en solution d'alcalin dans l'ammoniac a pour but de faire disparaître les traces d'eau dont nous avons parlé plus haut. Nous laissons l'ammoniac au contact de l'alcalin pendant une journée. La réaction de l'eau sur l'alcalin dégage de

l'hydrogène ce qui permet de contrôler l'avancement de la réaction en suivant le niveau du manomètre à mercure II. Quand ce niveau est stabilisé nous pompons l'hydrogène dégagé par le circuit de vide primaire. En même temps que cet hydrogène, la pompe entraîne vers le piège cryogénique une certaine quantité d'ammoniac qui se vaporise à partir de la solution. La chaleur de vaporisation de l'ammoniac étant importante, le départ de l'ammoniac entraîne un refroidissement brutal du liquide restant qui passe à l'état solide. Nous établissons alors un vide secondaire dans tout l'appareillage en éliminant ainsi les dernières traces de gaz hydrogène de la surface de la solution et des parois de Pyrex. Il reste à séparer l'ammoniac de l'alcalin restant et de la base formée ; nous effectuons une distillation lente. Nous isolons le groupe de pompage de l'ensemble de préparation et nous amenons l'ammoniac depuis le piège jusqu'au réservoir III.

Une dernière distillation, lors de la phase finale de la préparation, amènera l'ammoniac dans la cellule de mesure IV.

B. PREPARATION DU SOLUTE.

Nous avons utilisé trois métaux alcalins : sodium, potassium et lithium.

Les deux premiers métaux se préparent selon le même mode opératoire.

Le lithium demandera en revanche une technologie tout à fait particulière.

1. Sodium et potassium.

Il suffit pour ces deux alcalins de partir du produit commercial ordinaire livré en général sous bain d'huile. Pour éliminer cette huile, nous immergeons l'alcalin pendant une quinzaine de jours dans l'hexane. Puis après avoir coupé à l'air les morceaux d'alcalins nous faisons fondre le métal dans un grand

tube à essais en verre Pyrex.

L'extrémité d'une canne de verre propre et préchauffée est introduite dans le bain métallique ; nous aspirons le métal à l'intérieur de la canne à l'aide d'une propipette. On laisse refroidir après avoir sorti l'extrémité de la canne hors du bain. Cette opération parfois délicate à réaliser (le métal en fusion étant susceptible de s'enflammer au contact de l'air) permet de disposer d'un cylindre de métal sans huile ni oxydes (les oxydes flottent à la surface du métal). On pourra estimer le poids de métal, contenu par unité de longueur dans le tube de verre, par pesée d'un échantillon vide et plein.

L'étape suivante de la purification du soluté se compose de trois ou quatre distillations sous vide poussé.

La figure 2 montre la disposition des ampoules de distillation munies chacune d'un prescellement.

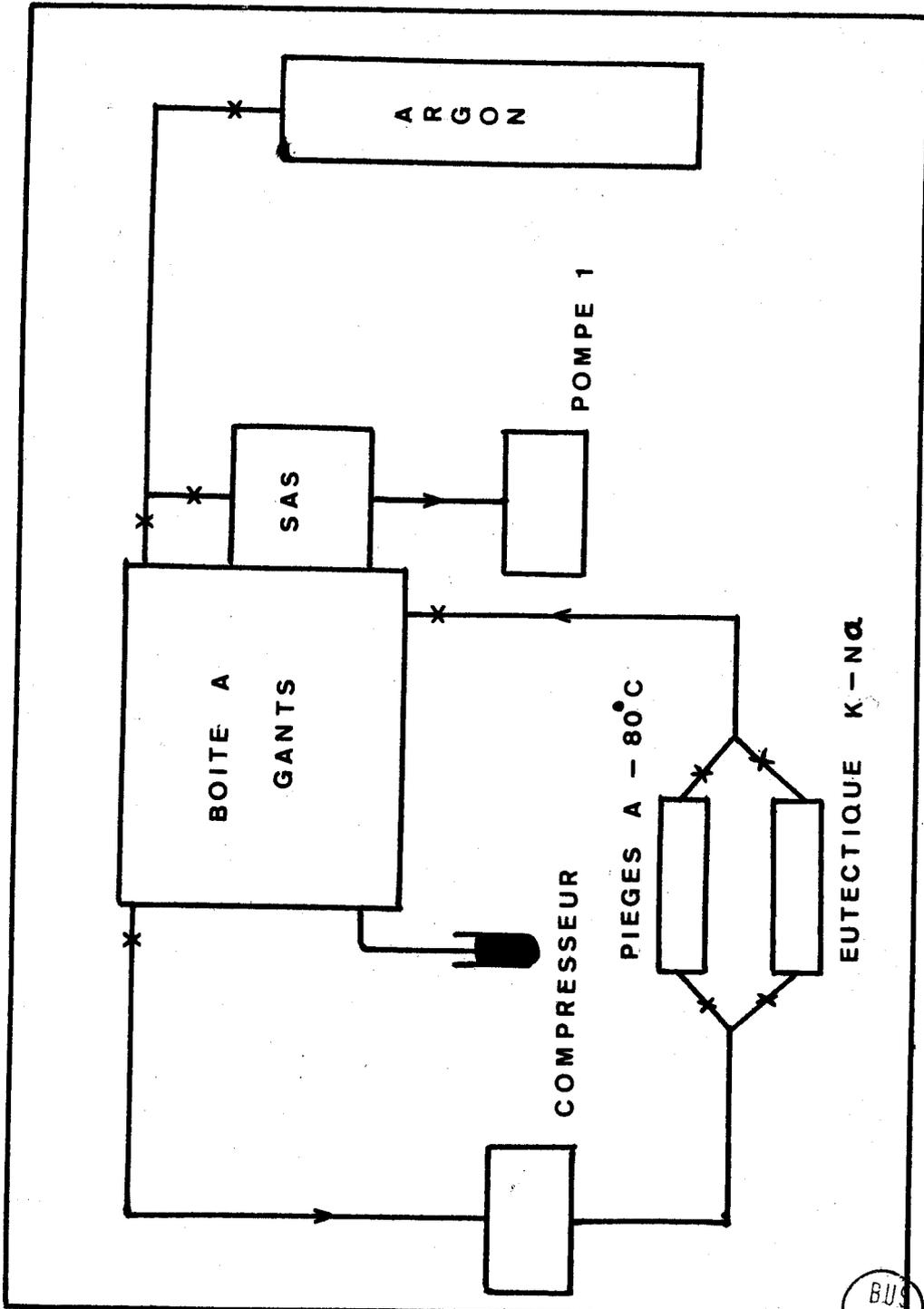
Les tubes de verre contenant le poids voulu d'alcalin sont introduits dans l'ampoule D qui est fermée puis soudée sur l'ampoule précédente ; l'ensemble est mis sous vide secondaire.

Les distillations successives amènent le métal dans l'ampoule où sera préparée la solution par aménée de l'ammoniac depuis le réservoir où il est conservé. Au cours de ces distillations, on note une réaction de l'alcalin sur le verre Pyrex qui noircit et tend à devenir fragile.

2. Lithium.

Il est impossible de préparer le lithium selon le procédé que nous venons de décrire.

Le verre Pyrex est attaqué à chaud par le métal et l'ampoule qui est soumise à de grandes tensions internes dès le début de la distillation sous vide, implose. La seule possibilité restante est alors de disposer de lithium très pur en travaillant sous atmosphère contrôlée. Nous avons du envisager la manipulation



du métal pur sous atmosphère inerte et le transport de l'échantillon sous cette même atmosphère jusque la cellule de préparation et de mesure soudée sur l'ensemble à vide.

Les laboratoires KOCH LIGHT ont fourni, sous forme de petits lingots, du lithium à très haute pureté préparé et expédié sous atmosphère inerte, en boîte scellée. Le lithium est introduit en boîte à gants dans son emballage d'origine. La boîte à gants dont nous disposons, en acier inoxydable de même que le sas qui y donne accès, est suffisamment spacieuse pour qu'il soit possible d'y placer une balance de précision, les outils nécessaires au tronçonnage des lingots et les récipients étanches qui permettront de mettre le lithium à l'abri d'une détérioration accidentelle de l'atmosphère de la boîte.

Cette boîte travaille sous atmosphère d'argon. Nous avons muni la sortie de gaz de la boîte d'un manomètre à mercure réglé de telle façon que la boîte soit toujours en surpression de quelques millimètres de mercure par rapport à l'atmosphère extérieure. figure 3. La boîte étant balayée par un courant d'argon de 5 litres/minute nous avons établi un circuit dérivé de recyclage partiel de l'atmosphère. Ce circuit permet de faire passer le gaz de la boîte sur une batterie de pièges cryogéniques portés à -80°C . Le gaz est aspiré hors de la boîte par un compresseur étanche et y est réintroduit après passage sur pièges avec un débit de 20 litres/minute. Il nous a été possible par ce moyen très simple de descendre le taux d'humidité, mesuré par un hygromètre placé dans la boîte, vers 6%.

Pour continuer à éliminer l'eau et pour enlever l'oxygène de l'atmosphère de la boîte sans utiliser de trop grands volumes d'argon, nous avons remplacé les pièges à -80° par un ballon contenant 300 cm^3 d'un alliage liquide à température ambiante de K et de Na. Le gaz venant de la boîte est projeté à la surface de l'eutectique raclée par un agitateur à larges pales. L'eau réagit sur l'alliage en formant des bases et l'oxygène donne des oxydes pulvérulents.

(Il est évidemment nécessaire de ne faire entrer l'eutectique en action que dans une atmosphère à faible taux d'humidité sous peine de voir l'eutectique s'échauffer et s'enflammer).

Un piège à poussières (filtre à laine de quartz) retient les poudres d'oxydes et de bases à la sortie du ballon ; le gaz sec et desoxygéné (inerte) est renvoyé dans la boîte.

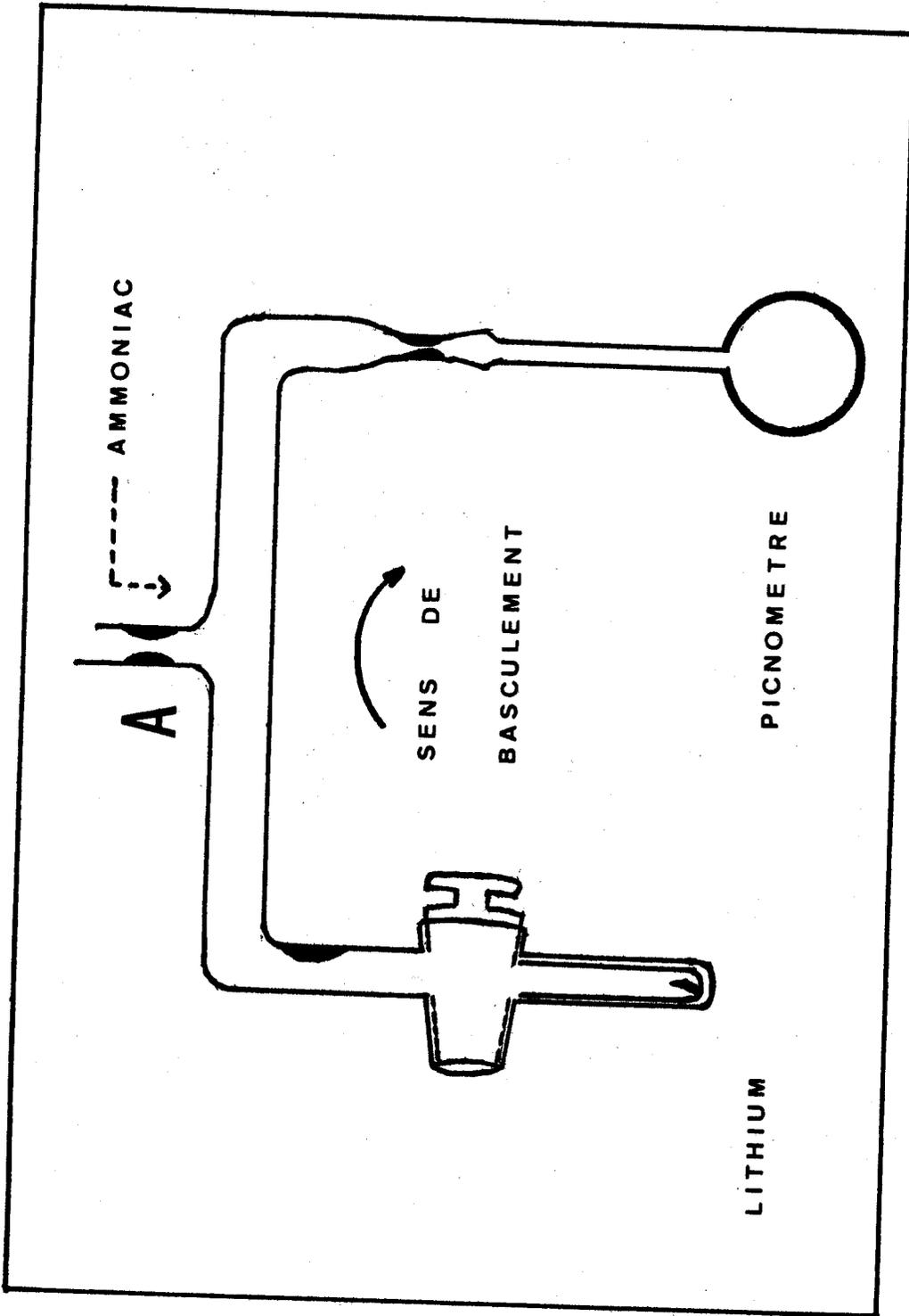
Nous n'avons pu mettre en oeuvre au laboratoire de mesures précises de taux d'oxygène et d'humidité dans l'atmosphère de la boîte.

Toutefois, un morceau de sodium fraîchement coupé conserve, dans l'atmosphère obtenue, son brillant métallique pendant plus de deux heures. Nous considérons que ceci est une preuve de l'élimination suffisante de l'eau et de l'oxygène, compte tenu du fait que la manipulation de notre échantillon de lithium dans la boîte s'effectue en dix minutes environ.

Nous avons aménagé le sas de la boîte de façon à pouvoir y faire le vide; trois mises sous vide et remplissages successifs à l'argon suffisent pour y créer une atmosphère identique à celle de la boîte.

A partir du lingot de lithium pur nous coupons les morceaux de métal que nous pesons en boîte à gants.

Une fois obtenu le poids de métal cherché pour la solution à fabriquer, on introduit l'échantillon dans un tube contenant un tube concentrique terminé par un robinet à vide à large voie, que l'on ferme (le tube concentrique sert à éviter le contact graisse-métal au cours du basculement). Il suffit de sortir l'ensemble par le sas pour disposer du lithium pur sous atmosphère inerte. On reliera l'ensemble à la cellule de préparation par soudure et on fera immédiatement le vide sur le métal en ouvrant le robinet.



C. PREPARATION DE LA SOLUTION.

Pour les solutions de sodium et de potassium, l'ammoniac est amené par distillation au contact de l'alcalin déjà dans l'ampoule de préparation ou dans la cellule de mesure.

Le volume d'ammoniac à distiller est déterminé approximativement par lecture des traits repères placés sur le réservoir à ammoniac. Pour les solutions de lithium, l'ammoniac est amené directement dans la cellule de mesure reliée au doigt de gant muni de son robinet.

L'ensemble est alors détaché de la ligne par scellement en A. Figure 4. Tout l'ensemble est porté à -35°C et on le bascule dans son plan de façon à amener le lithium dans l'ammoniac, puis la cellule est séparée par scellement.

C H A P I T R E I I

MASSES VOLUMIQUES

MASSES VOLUMIQUES

A. INTRODUCTION - BIBLIOGRAPHIE.

La littérature concernant les masses volumiques de solutions d'alcalins dans l'ammoniac est assez abondante.

De nombreux auteurs se sont attachés à étudier soit la variation de cette grandeur pour un alcalin dans toute la gamme de température et de concentration, soit cette même variation pour un domaine de concentration étendu mais à une seule température, soit encore l'évolution de la masse volumique en fonction de la température mais dans un domaine restreint de concentrations. Tous ces travaux, qu'ils réfèrent à un domaine d'investigation large ou limité, montrent que la masse volumique des solutions décroît si la température croît. Ces travaux montrent également que la masse volumique des solutions décroît à mesure que l'on concentre la solution en alcalin.

Nous allons donner, en passant du sodium au lithium puis au potassium, un état des travaux figurant dans la littérature en précisant pour chacun d'entre eux les limites du domaine expérimental étudié.

SODIUM.

C'est l'alcalin dont les solutions ont été les plus mesurées.

Dès 1927 Kraus, Carley et Johnson (5) donnent pour la température de $-33^{\circ}8$ la densité des solutions Na-NH₃, la concentration allant d'un rapport molaire NH₃/Na = 5,48 à un rapport 32,608.

En 1940, KIKUCHI (6) couvre tout le domaine de concentration pour des températures allant de -30° à $+30^{\circ}\text{C}$.

En 1967, Naiditch (7) reprend les mêmes investigations pour une gamme de température plus étendue (-60° à + 40°). Kikuchi et Naiditch ont utilisé une méthode picnométrique classique.

LITHIUM.

(De même que pour le sodium, tout le domaine expérimental a été exploré). LO en 1966 est allé du solvant jusqu'aux solutions saturées pour des températures allant de -70° à + 30°C(8). Il a repris une méthode qui utilise la mesure de la poussée d'Archimède sur un ludion. On note antérieurement quelques mesures dans un domaine restreint de températures et de concentrations effectuées par Jaffe (9) en 1935 et Johnson et Meyer (10) en 1950.

POTASSIUM.

La littérature mentionne assez peu de travaux sur les solutions K-NH₃. On relève en 1932 les travaux de Johnson et Meyer (11) qui parcourent la gamme de concentration à -33,8° et en 1955 quelques résultats concernant des solutions diluées données par O'Reilly et Hutchison (12) pour -33°7,0°, + 20°C.

Compte tenu de ces résultats, nous avons adopté deux plans de travail distincts, l'un expérimental, l'autre étant consacré à l'exploitation et à l'interprétation des données expérimentales. Le travail expérimental consistera à mesurer la variation de la masse volumique des solutions de potassium dans l'ammoniac dans un domaine aussi large que possible de températures et de concentrations.

La seconde partie de notre travail en ce qui concerne les masses volumiques se composera, à partir des données de la littérature pour le sodium et le lithium, à partir de nos résultats pour le potassium de trois points principaux :

- Etude pour chaque alcalin de la variation de la masse volumique en fonction de la température à concentration constante.

- Etude pour chaque alcalin de la variation de la masse volumique en fonction de la concentration à température constante.
- Calcul de grandeurs telles que le volume apparent du métal au sein de la solution et accroissement de volume de la solution selon la définition donnée par Kraus(5).

Nous essaierons, grâce aux conclusions tirées de ces trois paragraphes, d'envisager le rôle du cation au sein de la solution et de rattacher les résultats de nos mesures et calculs aux hypothèses structurales.

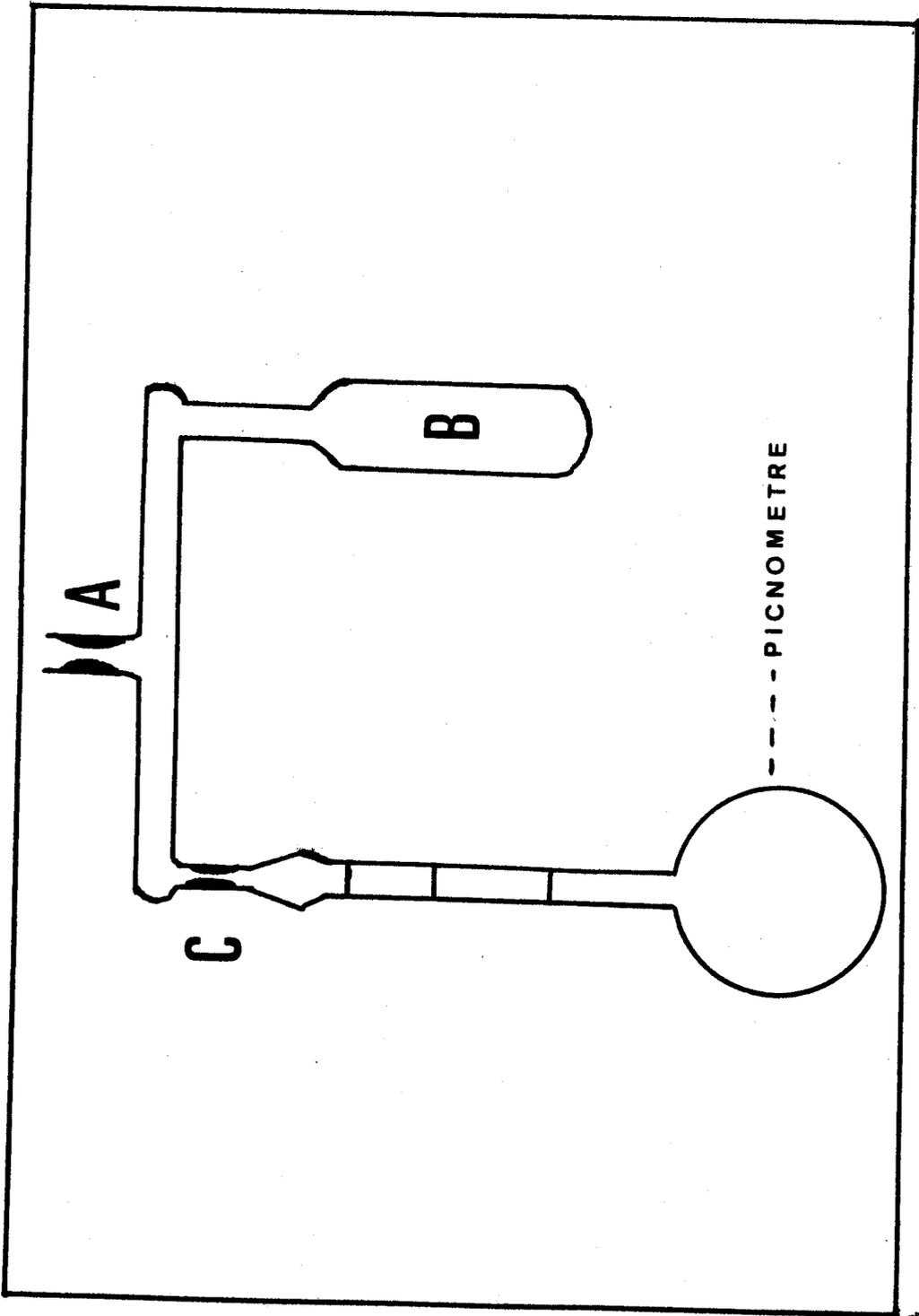
B. TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

Il faut noter avant de concevoir un processus expérimental que la densité de l'ammoniac et des solutions métal ammoniac varie notablement avec la température.

Pour le solvant pur, un volume v à -70°C devient environ $1,2 v$ à $+20^{\circ}\text{C}$. Notre but étant de mesurer la variation de masse volumique dans ce même domaine de température, nous avons choisi de déterminer la variation d'un volume v_0 initial de solution par la méthode picnométrique.

La cellule doit permettre de parcourir avec la même solution toute la gamme de température ce qui demande un tube calibré d'assez grand diamètre (9 mm) pour un volume initial de solution d'environ 25 cm^3 à -70°C . La longueur utile du tube calibré est alors de 12 cm environ. Le calcul d'erreur théorique effectué à partir de ces chiffres donne un terme d'erreur qui n'influe que sur le quatrième chiffre qui suit la virgule. Nous avons pensé que les résultats obtenus dans ces conditions, s'ils ne peuvent permettre une investigation très fine d'un phénomène cadré dans un petit domaine expérimental, peuvent néanmoins donner une idée correcte de l'évolution de la grandeur étudiée dans une large bande de température et de concentration

5



BUS
LILLE

et servir aux calculs d'autres grandeurs telles que volume apparent du métal ou coefficient de viscosité dynamique à partir du coefficient cinématique.

Nous allons décrire l'appareillage de mesure utilisé, donner le mode opératoire de manipulation et indiquer comment nous déterminons la concentration de la solution mesurée.

1. Appareillage.

- Picnomètre.

Réservoir sphérique 25 cm³.

Tube calibré : diamètre maximal=9mm ; section moyenne $0,6264 \pm 0,004$ cm².

2. Étalonnage du picnomètre.

Trois traits repères sont gravés sur le tube calibré. Ces traits vont permettre de mesurer le niveau du ménisque par rapport au plus proche d'entre eux. Les trois étalonnages sont effectués avec de l'eau bi-distillée à $+ 20^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Le picnomètre est placé dans un bain thermostaté et on ajuste le niveau de l'eau à la marque gravée en observant le tube au cathétomètre. Le volume d'eau ainsi défini est déterminé par pesée de la cellule vide et pleine sur une balance au $1/10^{\text{em}}$ de milligramme. Il est nécessaire d'effectuer une correction de ménisque (due à l'eau retenue au dessus de la marque par tension superficielle).

Nous mesurons au cathétomètre le rayon r du ménisque et nous en déduisons le terme correctif par calcul en admettant que la surface du ménisque est une calotte sphérique.

Le picnomètre étalonné est placé sur la ligne à vide par l'intermédiaire du montage de la figure 5. La solution est préparée dans l'ampoule B comme nous l'avons décrit au chapitre I.

L'ensemble retiré de la ligne à vide après scellement en A, est immergé dans un bain à -40°C .

La solution est amenée dans le picnomètre par basculement de l'en-

semble dans son plan et son niveau est ajusté approximativement à la marque médiane gravée sur le tube. Le picnomètre est ensuite séparé de l'ensemble par scellement en C.

3. Mode opératoire

Le picnomètre, placé selon une verticale, par repérage optique, est entièrement immergé dans un bain d'alcool thermostaté refroidi par un ultra-cryostat. Ce bain possède deux fenêtres alignées permettant d'éclairer la cellule avec une source lumineuse blanche et de l'observer avec un cathétomètre au 1/50 de millimètre.

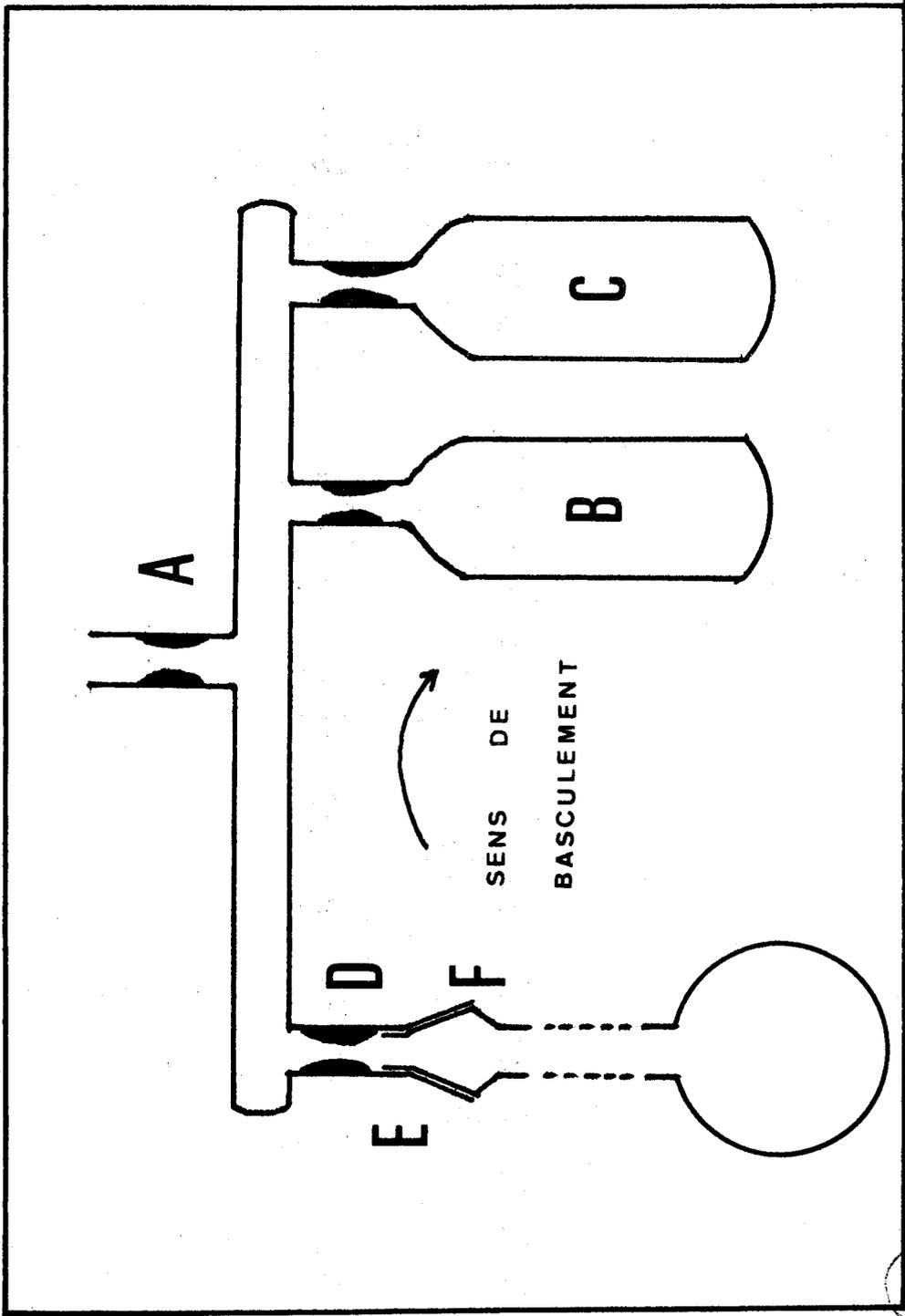
La température du bain est maintenue constante à $0,05^{\circ}$ près par une régulation de température Tacussel de type RTP 1. Chaque repérage de la position du ménisque par rapport à la marque la plus proche est répété au moins trois fois. Les mesures sont faites lorsque la température est établie depuis une demi-heure et que la stabilité du niveau du ménisque montre que les échanges thermiques ont cessé entre le bain et la cellule. La mesure retenue sera la moyenne des pointés ainsi effectués.

4. Dosage de la solution.

Divers essais nous ont montré qu'il était préférable de doser toute la solution ayant servi à la mesure plutôt que de faire un prélèvement lors du remplissage du picnomètre.

S'il est en effet possible de contrôler la température de l'ensemble de préparation en le plongeant entièrement dans un bain thermostaté, le scellement de l'ampoule de prélèvement suffit à modifier l'équilibre de tension de vapeur au dessus de la solution et à changer sa concentration.

Lorsque les mesures sont terminées et que le picnomètre a été pesé à température ambiante afin d'éviter toute condensation d'eau sur la cellule, on amène celle-ci à la température de



BUS
VILLE

N_2 liquide. Le densimètre est ouvert en E par un trait de coupe-verre et relié rapidement par l'intermédiaire du rodage male F à l'ensemble de récupération monté sur la ligne à vide et portant le rodage femelle correspondant. Figure 6.

Le densimètre étant toujours dans l'azote liquide, on réalise un vide secondaire au dessus de la solution et on sépare l'ensemble de récupération de la ligne par scellement en A. L'ensemble de dosage est fait de telle façon que lorsqu'on l'a ramené à $-30^\circ C$, il soit possible de transférer par basculement la solution dans l'ampoule C. Le densimètre est alors isolé par scellement en D ; on enlève le rodage femelle, la graisse à vide qui assurait l'étanchéité et on pèse le densimètre muni de la partie de verre qui était au dessus du trait de coupe-verre dont nous avons parlé précédemment. Par différence, on a ainsi le poids de la solution. L'ammoniac est séparé du métal par distillation dans l'ensemble de dosage et amené en B. On détermine par pesée les quantités de métal et d'ammoniac contenus maintenant dans deux ampoules séparées. Le poids de métal est vérifié par un dosage acide-base après reprise de l'alcalin par de l'eau ; cette reprise se fait lentement par passage sur le métal d'un courant d'azote humide.

Nous avons obtenu une excellente concordance entre :

- poids de solution mesuré directement.
- poids de solution venant de l'addition du poids de métal et du poids de solvant.
- enfin le poids de métal déterminé par pesée et par dosage acide base. (dosage tensiométrique, réactifs de dosage Titrisol Merck).

Ce processus expérimental compliqué et délicat à mettre en oeuvre, car il fait appel à de nombreuses pesées transvasements à $-30^\circ C$ et distillations, présente trois avantages :

- d'abord, la détermination de la concentration est effectuée sur 25 cm^3 de solution il s'agit de toute la solution contenue dans la cellule de mesure.

- ensuite, la valeur trouvée pour la concentration est vérifiée trois fois (nos résultats expérimentaux sont reproductibles en tenant compte d'un écart inférieur à 1%).

- enfin, en ne laissant lors des mesures qu'un volume très faible (5cm^3) au-dessus de la solution, nous éliminons toute correction due au fait que la solution doit fournir à ce volume la tension de vapeur d'ammoniac d'équilibre à toute température.

5. Précision de la manipulation et causes d'erreur.

Le calcul d'erreur conduit à une incertitude absolue de l'ordre de 0,001 unité. L'écart expérimental constaté par rapport aux résultats donnés dans la littérature est de 0,002 unité exceptionnellement et très souvent inférieure à 0,001 unité.

L'une des causes expérimentales d'erreur provient du fait suivant :

lors d'une remontée en température, la solution fournit de l'ammoniac au volume laissé libre au dessus de son niveau. La montée en température produit sur les parois de la cellule des petites bulles d'ammoniac qui viennent éclater à la surface du liquide. Ce phénomène provoque de faibles projections de solution sur les parois du tube. Une certaine quantité de solution reste donc sur ces parois sans qu'on puisse en estimer l'ordre de grandeur.

Une autre cause d'erreur vient du fait que les solutions métal-ammoniac sont opaques ; on est alors obligé de supposer que le niveau de la solution est plan alors qu'il existe en réalité un faible ménisque concave.

REMARQUE

La présente manipulation permet de suivre l'évolution de la masse volumique avec une précision suffisante. Cela n'exclut pas de reprendre les mesures avec la même méthode en essa-

yant d'obtenir une meilleure précision mais pour un domaine de température plus restreint.

Comme la fabrication de grandes quantités de solution métal-ammoniac concentrées est fastidieuse car elle nécessite la distillation de grandes quantités d'alcalins, on pense alors à amener le diamètre du tube calibré vers 2mm environ ce qui augmente considérablement la précision de la mesure de variation de volume.

Pour un volume initial de 25 cm^3 , avec un tel capillaire de 20 cm de long, il est possible d'explorer une gamme de 30°C au plus. On peut alors prétendre donner un quatrième chiffre significatif après la virgule pour les résultats obtenus.

La difficulté expérimentale majeure que nous avons rencontrée lors de tels essais sur une solution Na-NH_3 -Monométhylhydrazine vient du fait que les bulles d'ammoniac, qui se créent sur les parois du capillaire lors de la présence d'un gradient de température, restent stationnaires dans la colonne de liquide. On peut réussir à éviter en partie ce phénomène en établissant une pression de gaz inerte (hélium ou argon) au dessus de la solution. Néanmoins, on aborde là une limite expérimentale de la méthode utilisée, adaptée à nos solutions, dont la préparation et la relative durée de conservation demandent une succession rapide des phases de fabrication, mesure et dosage.

C. RESULTATS. SOLUTIONS DE POTASSIUM DANS L'AMMONIAC
LIQUIDE.

Nous donnons ci-dessous notre tableau de résultats
expérimentaux bruts.

Nous avons effectué huit essais qui nous ont permis d'al-
ler de l'ammoniac pur à une concentration très proche de la satu-
ration. Nous avons mis au point la technique expérimentale sur
des solutions de sodium dans l'ammoniac dont nous connaissions les
masses volumiques ce qui avait demandé une dizaine d'essais, nous
avons pu ensuite mener à terme sans ennui nos huit essais de la
série potassium.

Les concentrations sont exprimées par le rapport

$$\frac{\text{nb de moles de K}}{\text{nb de moles d'ammoniac}}$$

les températures sont en degrés centigrades. Les parties du
tableau laissées en blanc à -75°C correspondent aux solutions
qui démixtionnent à cette température. D'après le diagramme de
phase (9) et nos constatations expérimentales, ce phénomène n'in-
tervient plus dès -70°C quelle que soit la concentration.

1. MASSES VOLUMIQUES K NH₃. VALEURS EXPERIMENTALES ET
ALIGNEMENT PAR MOINDRES CARRES PARABOLIQUES.

Tableau I

ESSAI 7

T°	d	d calcul
-68.9	0.7247	0.7248
-59.4	0.7141	0.7139
-49.7	0.7025	0.7027
-44.7	0.6971	0.6968
-34.8	0.6849	0.6850
-25.2	0.6736	0.6734
- 9.3	0.6538	0.6538

ESSAI 2-1

T°	d	d calcul
-68.8	0.7161	0.7160
-60.0	0.7066	0.7062
-50.9	0.6956	0.6951
-41.0	0.6848	0.6849
-31.1	0.6731	0.6735
-19.1	0.6597	0.6600
-10.2	0.6490	0.6490
0.0	0.7372	0.6365
+ 9.4	0.6248	0.6249
+20.7	0.6105	0.6108

ESSAI 5-1

T°	d	d calcul
-69.7	0.7046	0.7045
-59.6	0.6948	0.6942
-50.9	0.6845	0.6854
-40.2	0.6744	0.6745
-30.3	0.6642	0.6643
-20.3	0.6542	0.6541
-10.4	0.6441	0.6438
+ 0.4	0.6330	0.6326
+ 9.6	0.6229	0.6230
+19.2	0.6127	0.6130

ESSAI 3-1

T°	d	d calcul
-70.3	0.6996	0.6996
-60.7	0.6903	0.6894
-50.0	0.6771	0.6782
-40.0	0.6676	0.6680
-30.4	0.6583	0.6583
-20.1	0.6488	0.6483
-10.1	0.6391	0.6387
- 1.1	0.6300	0.6303
+ 9.4	0.6210	0.6207
+19.4	0.6115	0.6118

N° ESSAI	RAPPORT K/NH ₃
7	AMMONIAC PUR
2-1	0.0108
5-1	0.0336
3-1	0.0475



MASSES VOLUMIQUES K-NH₃.
 VALEURS EXPERIMENTALES ET ALIGNEMENT PAR MOINDRES CARRES
 PARABOLIQUES.

Tableau I (suite)

ESSAI 10-1			ESSAI 0-1		
T°	d	d calcul	T°	d	d calcul
-70.0	0.6756	0.6756	-71.7	0.6660	0.6659
-59.6	0.6669	0.6663	- 0.7	0.6560	0.6567
-49.8	0.6574	0.6579	-50.8	0.6487	0.6494
-40.2	0.6495	0.6499	-40.9	0.6432	0.6424
-30.3	0.6415	0.6419	-31.3	0.6343	0.6358
-19.5	0.6337	0.6335	-21.4	0.6296	0.6293
- 9.8	0.6265	0.6262	-10.9	0.6238	0.6227
+ 0.5	0.6191	0.6187	- 1.0	0.6171	0.6168
+10.5	0.6119	0.6117	+ 9.5	0.6110	0.6109
+19.1	0.6055	0.6060	+19.4	0.6049	0.6055

ESSAI 6-1			ESSAI 0-1		
T°	d	d calcul	T°	d	d calcul
-71.3	0.6542	0.6543	-70.3	0.6484	0.6481
-59.5	0.6467	0.6465	-58.6	0.6412	0.6410
-50.0	0.6406	0.6405	-49.9	0.6362	0.6360
-40.1	0.6344	0.6345	-40.6	0.6299	0.6311
-29.7	0.6282	0.6284	-30.0	0.6255	0.6259
-19.8	0.6229	0.6228	-19.9	0.6208	0.6213
- 9.9	0.6173	0.6174	-10.5	0.6184	0.6173
+ 0.1	0.6123	0.6123	- 0.2	0.6141	0.6134
+ 9.7	0.6077	0.6076	+ 9.6	0.6105	0.6101
+19.9	0.6027	0.6028	+21.4	0.6057	0.6065

N° ESSAI	RAPPORT Moles de K/Moles de NH ₃
10-1	0.0924
1-1	0.119
6-1	0.1625
0-1	0.201



2. VARIATION DE LA MASSE VOLUMIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A CONCENTRATION CONSTANTE.

La variation de la masse volumique en fonction de la température est susceptible d'être étudiée analytiquement. Divers auteurs ont attribué une allure quasi linéaire à cette variation, notamment pour les solutions sodium-ammoniac. Les essais d'ajustement par la méthode des moindres carrés à une équation de type $Y=at + b$ donnent, pour les solutions de potassium dans l'ammoniac, des écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales de l'ordre de 1%. La variation apparaît ici également comme quasi linéaire. Nous avons essayé de réduire cet écart entre valeurs expérimentales et calculées en effectuant, à l'aide d'une calculatrice programmable, un ajustement par la méthode des moindres carrés à une équation parabolique de type :

$$Y = at^2 + bt + c.$$

Cet essai s'est révélé positif car, pour chaque expérience, nous retrouvons les points expérimentaux avec un écart de l'ordre de 0,001 unité. Nous atteignons ici la limite de la précision expérimentale de la manipulation et nous avons considéré que les équations paraboliques obtenues sont représentatives de notre phénomène.

Nous donnons ci-dessous les valeurs des coefficients a,b,c, calculés en introduisant dans la calculatrice, pour des raisons de bon déroulement de programme, les températures et les densités de telle façon que les chiffres soient toujours compris entre 0,1 et 1. (Ex. -30°C devient -0,3 et les densités restent exprimées par le même nombre). Les calculs ont été menés de façon à obtenir au moins 5 décimales exactes.

Tableau II.

ESSAIS	a	b	c
NH ₃ pur	-0,009805	-0,12696	0,64071
2-1	-0,009735	-0,12210	0,63651
5-1	-0,002274	-0,10407	0,63302
3-1	0,011180	-0,09223	0,62927
10-1	0,01359	-0,07119	0,61906
1-1	0,014217	-0,05803	0,61624
6-1	0,011883	-0,05041	0,61233
0-1	0,019197	-0,03590	0,61335

Ceci nous a permis de calculer tous les 10°C la valeur de la masse volumique et de constituer le tableau III qui comprend également les masses volumiques de l'ammoniac mesurées lors d'un huitième essai et les masses volumiques du potassium metal en fonction de la température que nous utiliserons ultérieurement.

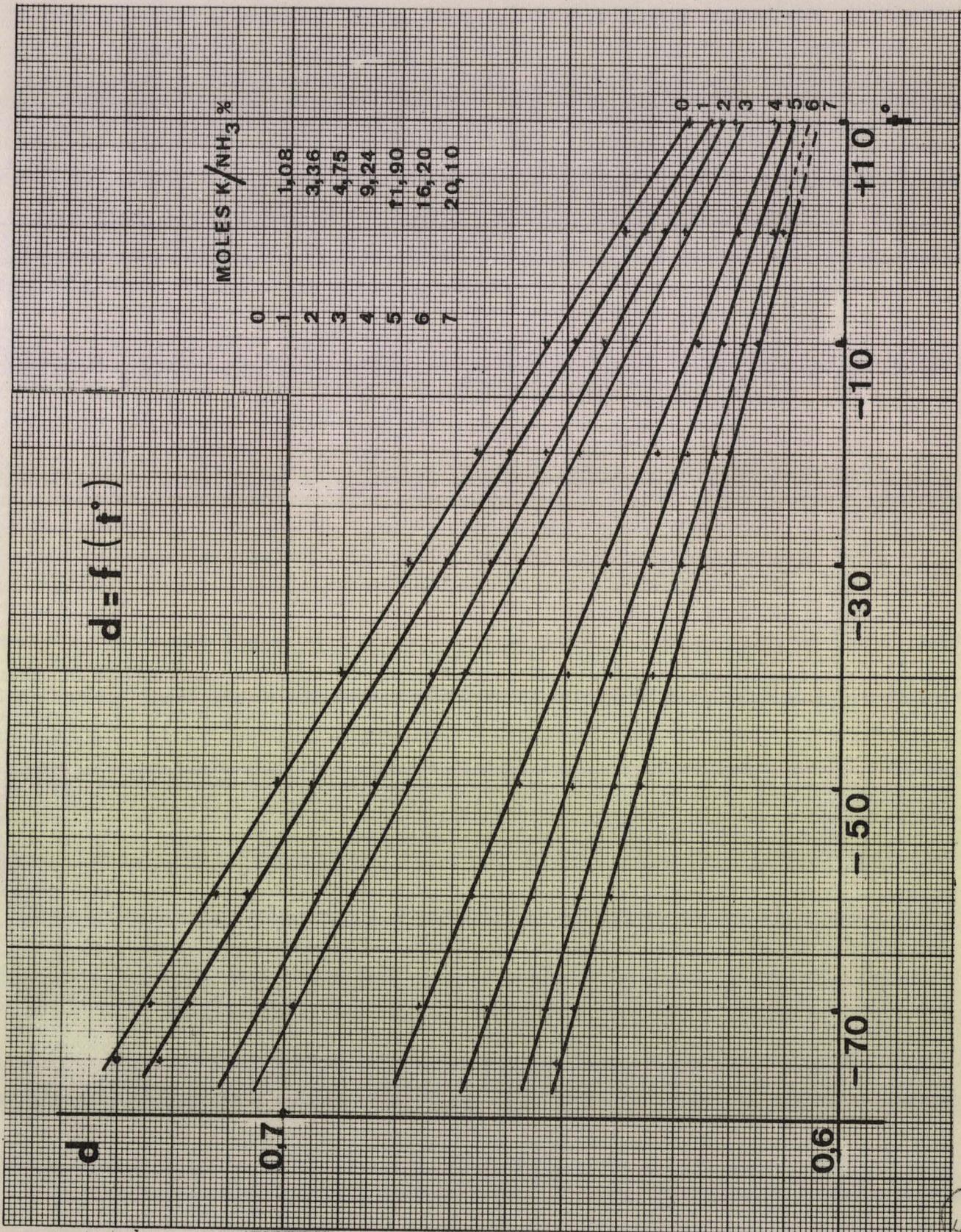
Les masses volumiques du metal ont été calculées à partir de la formule donnée par Orgell (13) dans sa thèse.

Tableau III

T°C	d_k	d NH ₃	2-1	5-1	3-1	10-1	1-1	6-1	0-1
-75		0.7304	0.7226			0.6806	0.6678	0.6568	0.6511
-70	0.8778	0.7248	0.7172	0.7048	0.6993	0.6756	0.6638	0.6534	0.6479
-65		0.7191	0.7118	0.6997	0.6940	0.6711	0.6600	0.6501	0.6448
-60	0.8760	0.7134	0.7063	0.6947	0.6886	0.6667	0.6562	0.6469	0.6418
-55		0.7076	0.7007	0.6896	0.6834	0.6623	0.6524	0.6437	0.6389
-50	0.8741	0.7017	0.6951	0.6844	0.6782	0.6581	0.6488	0.6405	0.6361
-45		0.6958	0.6895	0.6794	0.6730	0.6539	0.6452	0.6374	0.6334
-40	0.8722	0.6899	0.6838	0.6743	0.6680	0.6497	0.6417	0.6344	0.6308
-35		0.6839	0.6781	0.6692	0.6629	0.6456	0.6383	0.6314	0.6283
-33,5	0.8709	0.6821	0.6763	0.6676	0.6614	0.6444	0.6373	0.6306	0.6275
-30	0.8702	0.6779	0.6723	0.6640	0.6580	0.6416	0.6349	0.6285	0.6259
-25		0.6718	0.6664	0.6589	0.6530	0.6377	0.6316	0.6257	0.6235
-20	0.8683	0.6657	0.6605	0.6537	0.6482	0.6338	0.6284	0.6229	0.6213
-15		0.6595	0.6546	0.6486	0.6434	0.6300	0.6253	0.6202	0.6192
-10	0.8662	0.6533	0.6486	0.6434	0.6386	0.6263	0.6222	0.6174	0.6171
- 5		0.6470	0.6426	0.6382	0.6339	0.6227	0.6192	0.6149	0.6152
0	0.8642	0.639	0.6365	0.6330	0.6293	0.6191	0.6162	0.6123	0.6134
+ 5			0.6304	0.6278	0.6247	0.6155	0.6134	0.6099	0.6116
+10	0.8621	0.628	0.6242	0.6226	0.6202	0.6121	0.6106	0.6074	0.6100
+15			0.6180	0.6174	0.6157	0.6087	0.6079	0.6050	0.6084
+20	0.8600	0.611	0.6117	0.6121	0.6113	0.6054	0.6052	0.6027	0.6069
+25			0.6054	0.6069	0.6069	0.6021	0.6026	0.6004	0.6056

moles
 $\left(\frac{K}{NH_3}\right)$
 0.0108 0.0336 0.0475 0.0924 0.119 0.1625 0.201





Observations sur la variation de la masse volumique en fonction de la température.

Pour tous nos essais, si l'on fait croître la température, la masse volumique décroît. Figure 7.

Que l'on observe l'essai sur l'ammoniac pur ou bien l'essai concernant la solution très proche de la saturation, cette décroissance est quasi linéaire. Cette similitude d'allure de variation pour le solvant pur et la solution concentrée fait penser que l'effet thermique peut s'expliquer en grande partie par une modification de la structure du solvant.

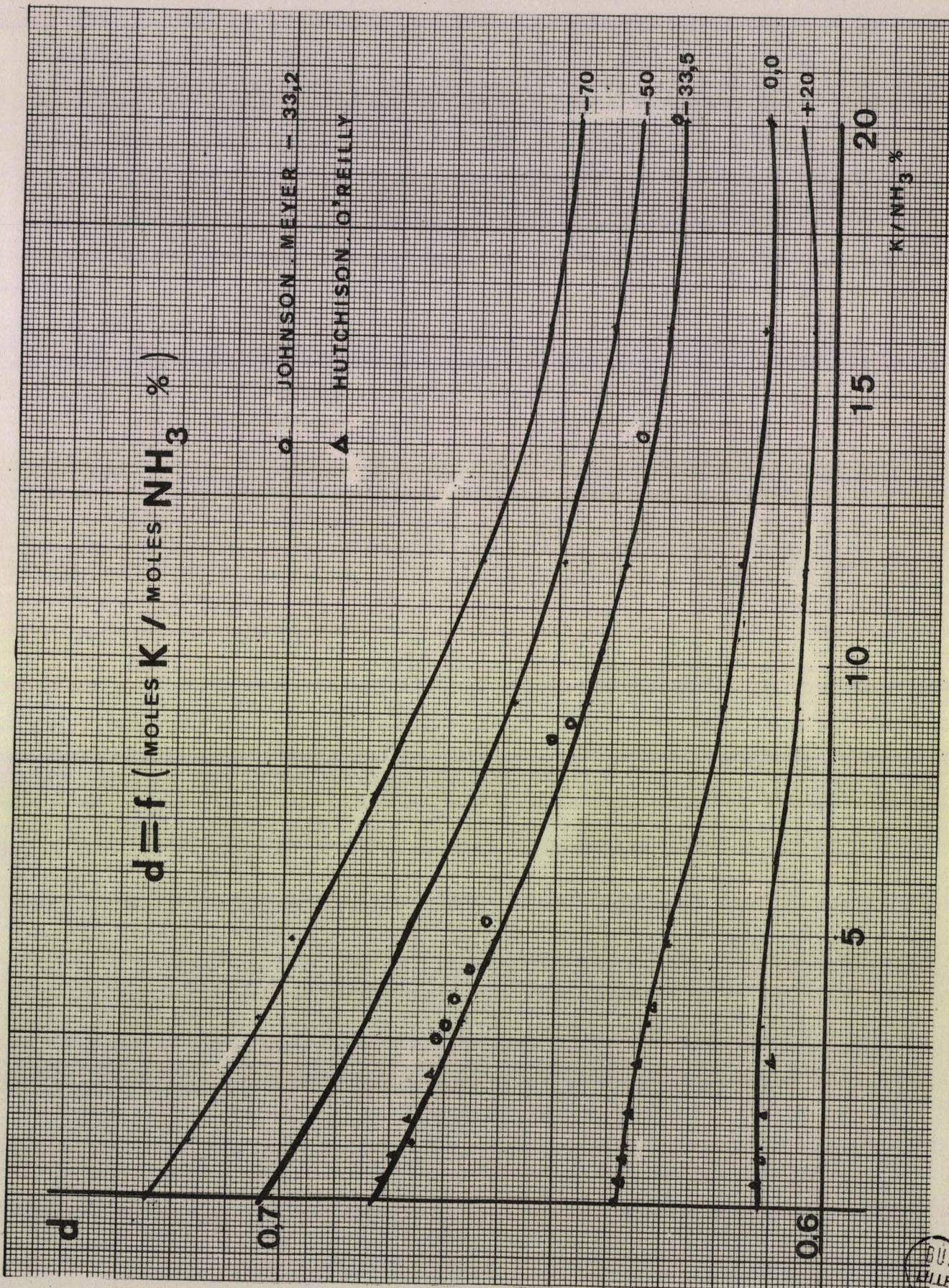
L'énergie thermique fournie au solvant pur est utilisée pour ouvrir la structure tétraédrique de l'ammoniac ce qui explique la décroissance de la densité qui passe de 0,7034 à -75°C à 0,6281 à $+ 10^{\circ}\text{C}$.

Nous observons que pour le même intervalle de température, pour la solution concentrée, la densité ne varie que de 0,651 à 0,611. Cette modification notable de l'ordre de grandeur de la variation de densité peut s'expliquer par une inter-action solvant soluté. En partant du solvant pur, à mesure que nous ajoutons de l'alcalin, celui-ci s'entoure d'une gaine d'ammoniac solvaté moins sensible à l'effet thermique.

Nous observons qualitativement que la pente de la courbe $d = f(t)$ diminue à mesure que la concentration augmente.

Pour les solutions qui approchent de la saturation, on peut penser que tout l'ammoniac se trouve sous l'influence du métal alcalin et que sa liberté structurale est très réduite d'où le faible effet thermique que nous constatons.

Ces observations nous amènent à étudier cette inter-action soluté solvant lorsqu'à une même température, on ajoute de l'alcalin au solvant pur pour aller jusqu'à la solution saturée.



BUS FILE

3. Variation de la masse volumique en fonction de la concentration à température constante.

Nos points expérimentaux sont reportés sur la figure 8 ainsi que les valeurs précédemment données par la littérature.

Nous constatons notre accord avec ces auteurs compte tenu des marges d'erreur expérimentales admises de part et d'autre. Pour toute température, la masse volumique des solutions K-NH₃ décroît à mesure que l'on ajoute de l'alcalin à la solution. Il apparaît, dès la première observation qualitative, qu'aucune équation mathématique simple n'est susceptible de représenter l'une des courbes du réseau qui parcourt tout le domaine de concentrations.

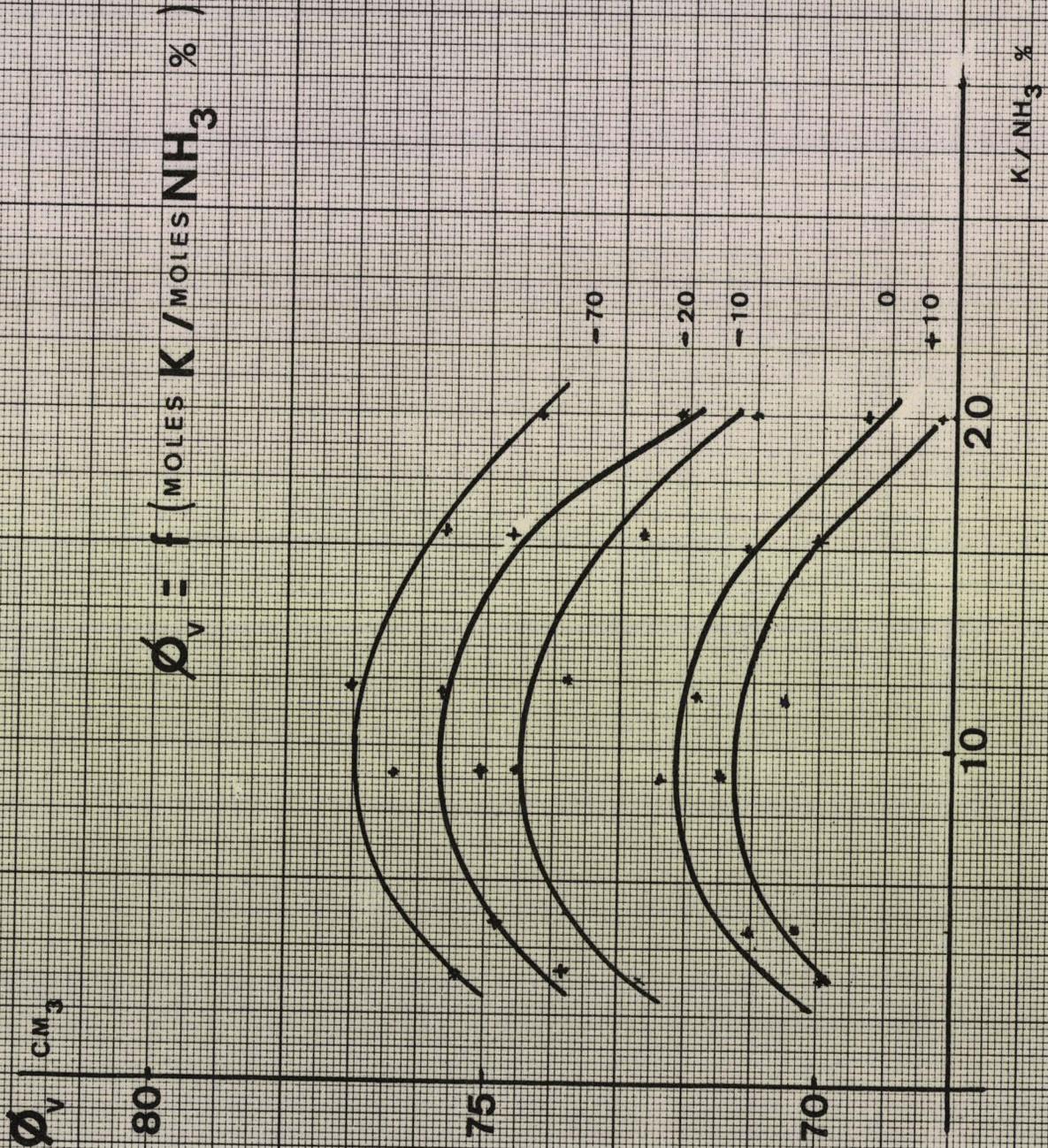
Il est logique d'attribuer ce fait expérimental à la modification de la nature de l'inter-action solvant soluté et aux conséquences structurales qui en découlent.

Tous les auteurs considèrent que la mise en solution d'alcalins dans l'ammoniac commence par la création d'une solution de couleur bleue dont les propriétés sont proches des solutions électrolytiques pour de très faibles concentrations en alcalin (fraction molaire inférieure à 1%).

Brendley et Evers en 1965 (14,15) ont donné une revue des résultats expérimentaux concernant ces régions très diluées. Si l'on continue à ajouter de l'alcalin, on passe de cette solution électrolytique à une solution de couleur bronze d'aspect quasi métallique par l'intermédiaire d'une région de transition.

Lelieur, Chieux et Lepoutre (16) situent à une fraction molaire de 4% l'instant où la plupart des molécules d'ammoniac sont engagées autour des cations ou des électrons encore solvatés et forment un réseau métallique liquide.

L'observation directe du réseau de courbes de la figure ne nous révèle pas ces divers changements et nous allons calculer, pour essayer de mettre en évidence le rôle que joue le cation, une



7/11/53
A1114

grandeur indirecte qui sera le témoin des changements de structure de la solution : le volume apparent du métal. Le volume apparent du métal utilisé par Kraus (5) en 1927 pour les solutions de sodium dans l'ammoniac a été défini comme suit :

$$\phi_V = \frac{\text{Vol solution} - \text{Vol ammoniac}}{\text{nb atomes grammes de métal.}}$$

Il permet de suivre l'évolution de l'arrangement structural de l'ammoniac autour du cation. Il faut remarquer, tout d'abord, que si nous disposons de résultats de masse volumique avec une précision permettant d'atteindre la troisième décimale, les valeurs calculées du volume apparent font l'objet de termes d'erreur plus conséquents ; en effet, pour les solutions diluées, la densité de la solution est très voisine de celle du solvant pur et l'erreur relative sur le numérateur du ϕ_V est importante et peut atteindre 10%. Pour les solutions concentrées, l'erreur relative se réduit à moins de 5%.

Il apparaît impossible à partir de nos résultats, cette remarque étant faite, de se livrer à une interprétation ponctuelle et détaillée de l'allure des courbes en fonction de la température et de la concentration.

En revanche, il semble plausible de pouvoir trouver trace des phénomènes qui donnent lieu à une variation importante de la masse volumique dans la zone de concentration qui fait transition entre la zone électrolytique et la zone quasi métallique.

a) Variation du volume apparent en fonction de la concentration.

Le tableau IV donne les valeurs de ϕ_V . Nous avons tracé à partir de ces valeurs les deux réseaux de courbes des figures 9 et 10.

Les courbes de la figure 9 montrent que le ϕ_V passe par un maximum à toute température pour un rapport K/NH_3 compris entre 8 et 10 moles %. Il ne semble pas que la concentration qui définit

ce maximum varie notablement avec la température. Il nous semble possible d'expliquer l'existence d'un tel maximum en partant des hypothèses structurales données par Lepoutre et Patterson (17) :

Pour un rapport K/NH_3 de 8%, on peut remarquer que douze moles d'ammoniac environ sont disponibles par cation. Ces douze moles vont s'organiser en deux couches de solvation autour du cation.

En partant de la solution diluée pour aller jusque 8 moles % environ, l'arrangement des molécules solvatées autour du cation explique la croissance du ϕ_V , l'état solvaté étant moins compact que l'arrangement initial qui existait dans le solvant pur. Quand on concentre la solution au delà de 8 moles %, le cation nouvellement introduit doit "voler" de l'ammoniac déjà engagé dans un processus de solvation vis à vis d'autres cations. Il va donc y avoir destruction de la seconde couche de solvation. Nous pensons que la destruction de cette seconde couche est susceptible d'expliquer la chute du ϕ_V pour des concentrations supérieures à 10 moles %. Le ϕ_V maximum serait défini par une concentration en alcalin telle que chaque cation soit entouré de deux couches de solvation.

b) Variation du ϕ_V en fonction de la température.

Nous avons représenté cette variation pour trois solutions. Figure 10.

La courbe 2 correspond à une concentration de 9,24 moles % (zone de concentration du maximum de ϕ_V). La courbe 1 correspond à une concentration plus faible (4,75 moles %) et la courbe 3 à une solution concentrée (16,3 moles %). Il apparaît que pour des températures proches de l'ambiante, les trois courbes tendent vers des valeurs de ϕ_V comparables. L'effet thermique important se traduit par un état structural souple auquel on aboutit quelle que soit la concentration.

En revanche, en allant de -70° à $-30^\circ C$, on voit que :

solution 1: pente de la courbe positive

solution 2 : pente de la courbe presque nulle
 solution 3 : pente de la courbe négative.

Ce qui revient à dire que pour cette gamme de température, l'effet thermique est faible pour la zone de concentration du ϕ_V maximum, soit 8 à 10 moles %.

Tableau IV

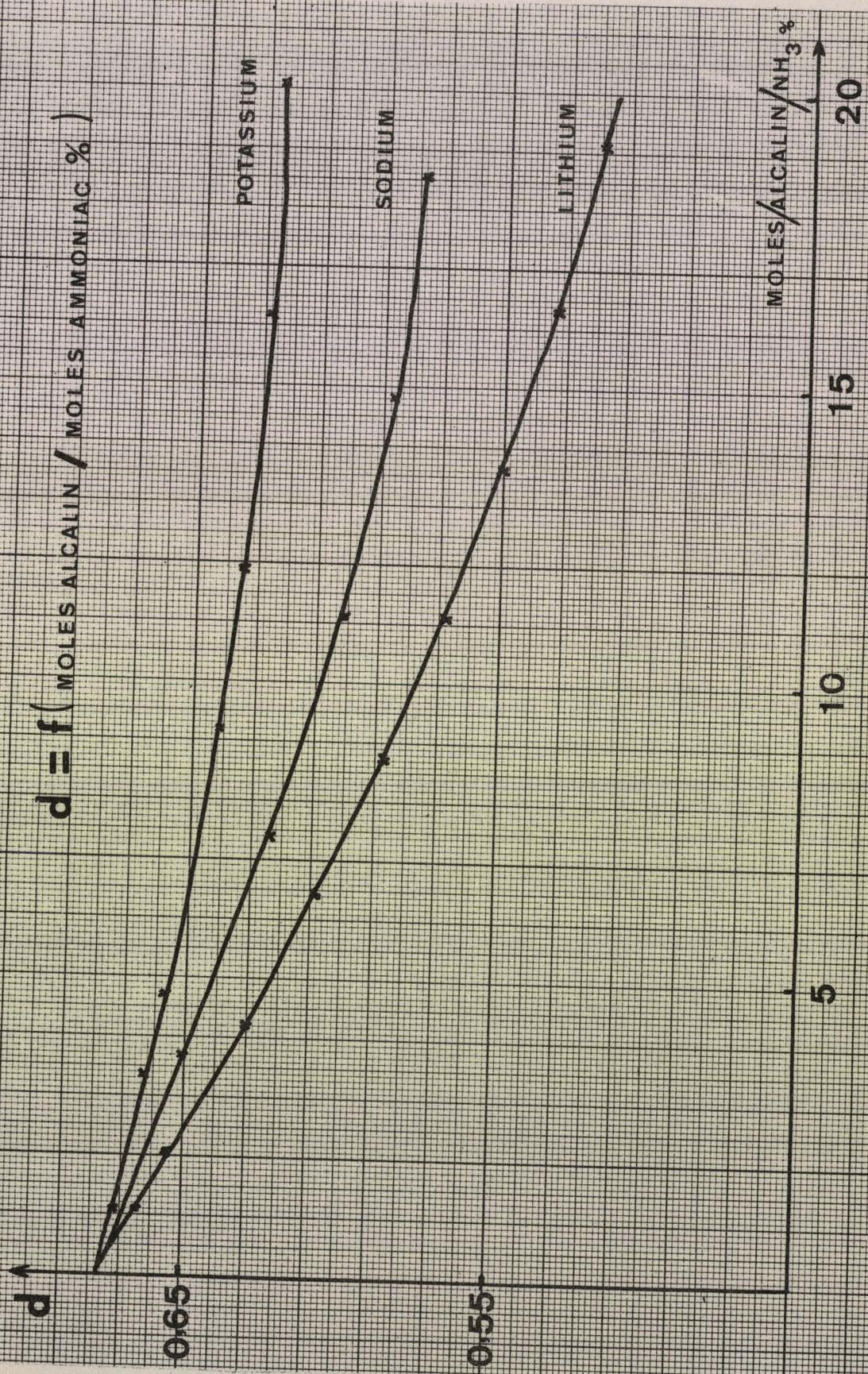
VOLUME APPARENT DU METAL - SOLUTIONS K-NH₃.

T°	5-1	3-1	10-1	1-1	6-1	0-1
-70	75.32	73.95	76.39	77.05	75.64	74.22
-60	75.41	74.88	76.75	77.07	75.54	74.17
-50	75.39	75.36	76.81	76.90	75.32	73.92
-40	74.98	75.57	76.71	76.51	74.92	73.49
-33.5	74.71	75.57	76.49	76.10		73.12
-20	73.79	74.86	74.98	75.63	73.59	72.03
-10	72.71	73.86	74.59	73.79	72.66	70.97
0	69.29	70.78	72.43	71.74	71.01	69.28
+10	69.80	70.22	71.50	70.53	70.03	68.08
$\frac{\text{moles K}}{\text{moles NH}_3}$	0.0336	0.0475	0.0924	0.119	0.163	0.201

$$\phi_V = \frac{\text{Vol solution} - \text{Vol ammoniac}}{\text{nb atome gramme de métal}}$$

Cette faible variation de ϕ_V , qui conduit à penser à une stabilité de l'arrangement structural de la solution dans un intervalle de température relativement large, ne nous a pas semblé être explicable à ce jour. Il nous reste cependant à étudier l'évolution des variations observées pour d'autres cations que le potassium, d'une part pour vérifier que nous n'avons pas traité un cas particulier et d'autre part pour essayer de mettre en évidence d'éventuelles modifications de l'inter-action cation-solvant.

$$d = f \left(\frac{\text{MOLES ALCALIN}}{\text{MOLES AMMONIAC \%}} \right)$$



D. MASSES VOLUMIQUES DES SOLUTIONS Li-NH₃, Na-NH₃-K-NH₃

1. Résultats.

Les solutions de potassium sont plus denses que les solutions de sodium, elles mêmes plus denses que les solutions de lithium. Figure 11. (Température -30°C).

Les trois courbes présentent la même allure de variation.

2. Interprétation des résultats de masse volumique pour les solutions de trois alcalins.

Pour faire cette comparaison, nous ne pouvons plus utiliser le volume apparent du métal. Il faut tenir compte de ce que les trois alcalins étudiés ont des volumes propres très différents et nous allons calculer directement le changement de volume de la solution ΔV défini comme suit par Kraus (5).

$$\Delta V = \frac{\text{Vol solution} - (\text{vol ammoniac} + \text{vol métal})}{\text{nb atome gramme de métal}}$$

Pour calculer ces ΔV , il faut connaître les densités des métaux en fonction de la température.

Ces densités sont bien connues pour le sodium et le potassium. Pour le lithium, nous n'avons pu trouver sa densité qu'à + 20°C (0,537) et nous avons utilisé ce chiffre pour tous nos calculs ; l'ordre de grandeur de l'erreur ainsi faite est d'environ 0,5 cm₃ pour un ΔV d'environ 40 cm₃.

Nous avons utilisé pour nos calculs les résultats de LO (8) pour le lithium, de Kikuchi (6) pour le sodium et nos propres résultats pour le potassium.

Les résultats de LO sont donnés avec 4 chiffres significatifs dans la thèse de Nasby (18) ce qui entraîne pour le ΔV une erreur relative de 2% environ.

Les résultats de Kikuchi et les nôtres sont donnés avec trois chiffres significatifs ce qui entraîne pour le ΔV une erreur

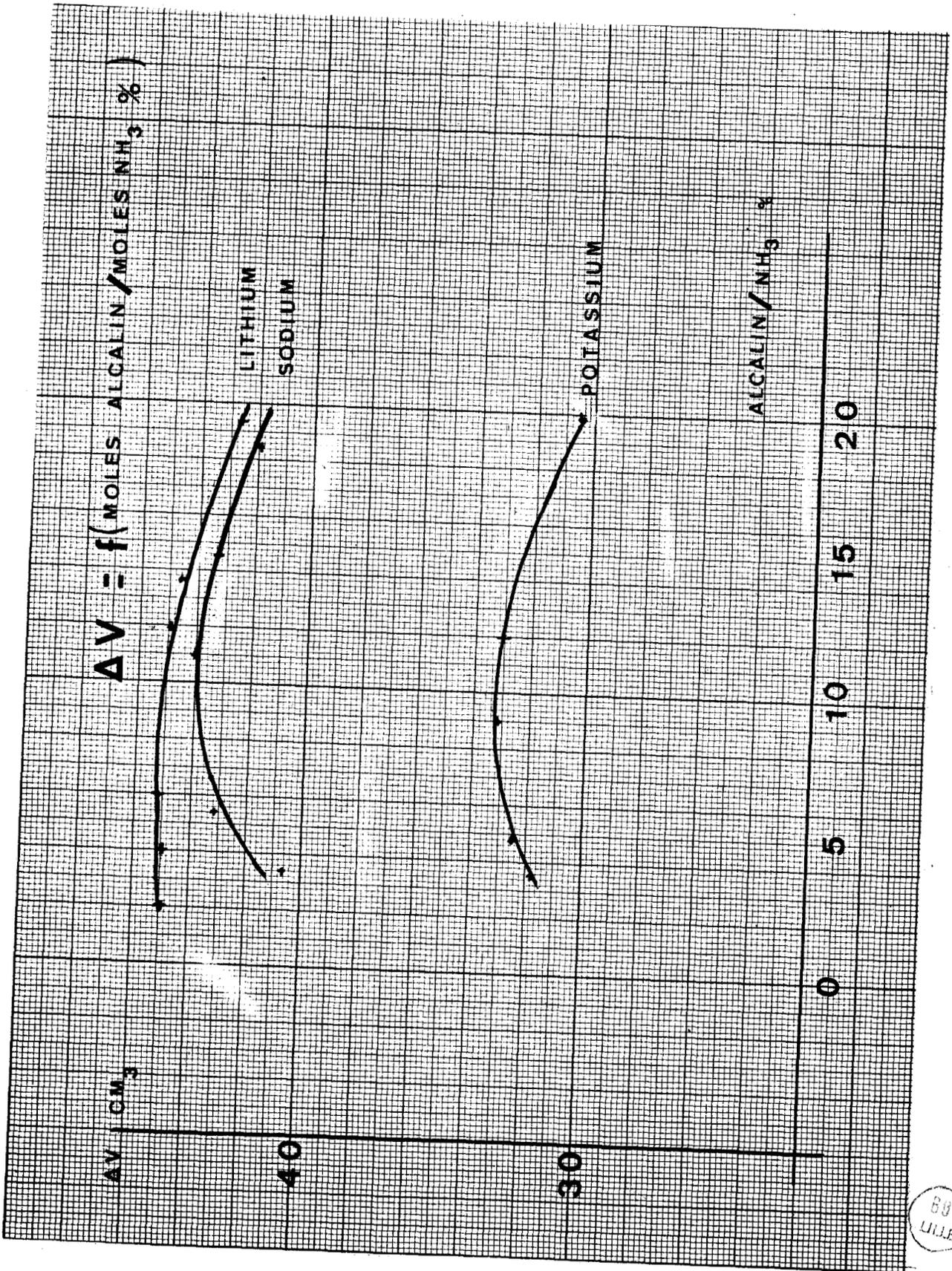
relative pouvant aller jusque 10% pour les solutions de faible concentration et jusque 6% pour des rapports alcalin/NH₃ de l'ordre de 9%.

Tableau V

Li/NH ₃	ΔV -30°	ΔV -40°	ΔV -50°	ΔV -60°	ΔV -70°
0.0101		43.15	43.54	43.91	44.94
0.0204	43.07	43.95	44.93	45.13	45.68
0.0417	43.15	44.37	45.48	45.77	46.23
0.0638	43.37	44.67	45.87	46.32	46.64
0.0870	43.36	44.61	45.77	46.16	46.29
0.111	43.12	44.15	45.30	45.80	46.02
0.136	42.59	43.73	44.58	45.31	45.48
0.163	41.70	42.80	43.78	44.51	44.91
0.191	40.77	41.89	42.98	43.77	44.79
0.220	39.70	40.74	41.84	42.74	43.57
0.250	36.79	37.82	38.97	39.63	40.39

Calculés avec d_{Li} à + 20°C = 0.537

Na/NH ₃	ΔV -30°	ΔV -20°	ΔV -10°	ΔV 0°,0	ΔV +10	ΔV +20	ΔV +30
0							
0.037	38.75	38.17	37.97	36.97	38.04	32.93	29.12
0.074	42.63	40.70	39.36	37.74	37.37	33.51	30.45
0.011	42.76	41.42	39.73	37.76	36.75	34.47	30.61
0.148	41.50	40.21	38.43	36.79	35.66	32.81	30.20
0.185	40.04	38.75	37.18	35.65	34.64	31.92	29.50



BUS
LILLE

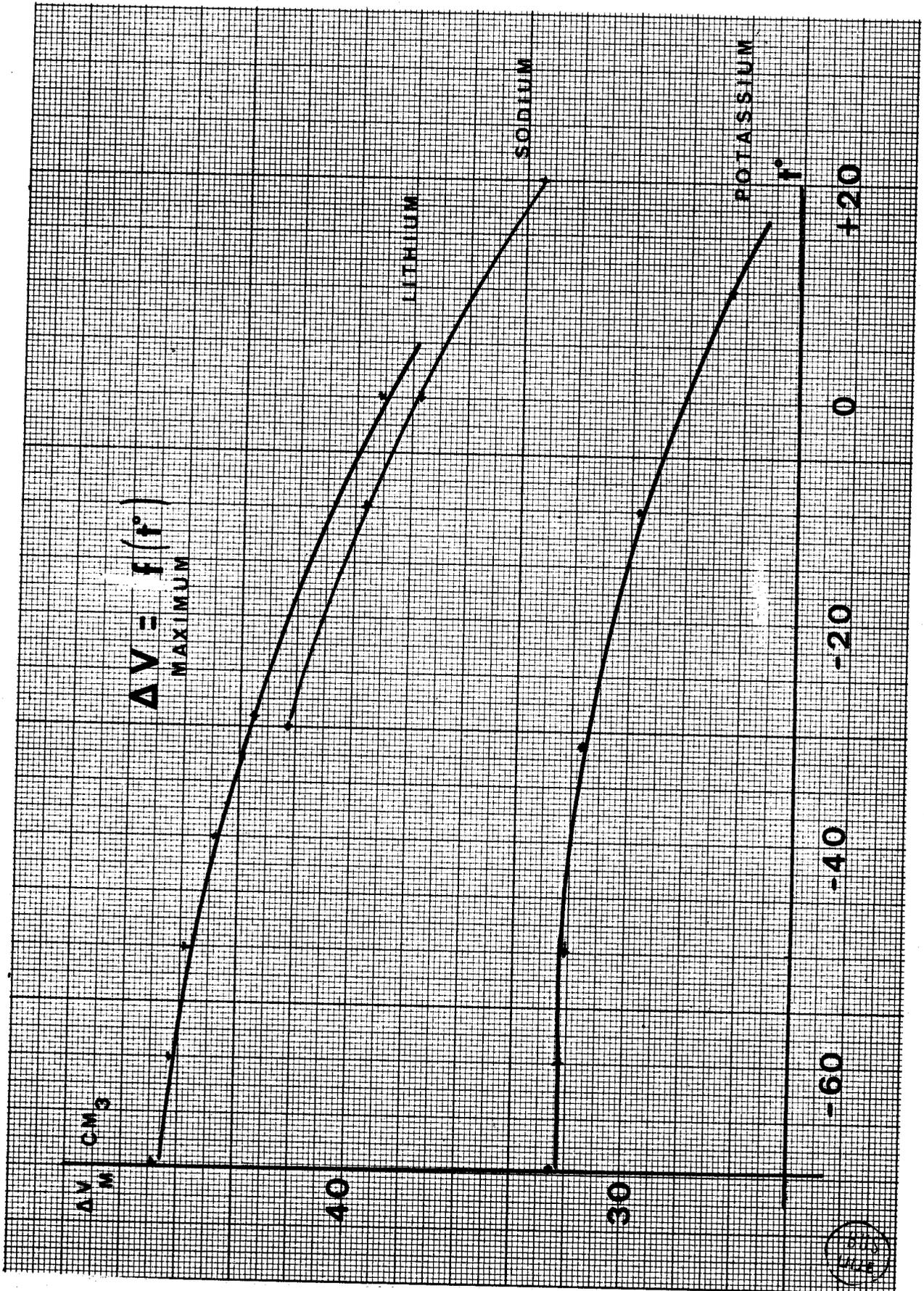


Tableau V (suite)

SOLUTIONS K-NH₃.

t°	ΔV					
-70	30.78	29.41	31.85	32.51	31.10	29.68
-50	30.24	30.83	31.97	31.77	30.18	28.75
-33.5	29.81	30.67	31.58	31.20		28.22
-10	27.57	28.72	29.45	28.65	27.52	25.83
+10	24.44	24.86	26.14	25.17	24.67	22.72
moles $\frac{K}{NH_3}$	0.0336	0.0475	0.0924	0.119	0.1625	0.201

a) Variation du ΔV en fonction de la concentration pour Li-NH₃, Na-NH₃ et K-NH₃.

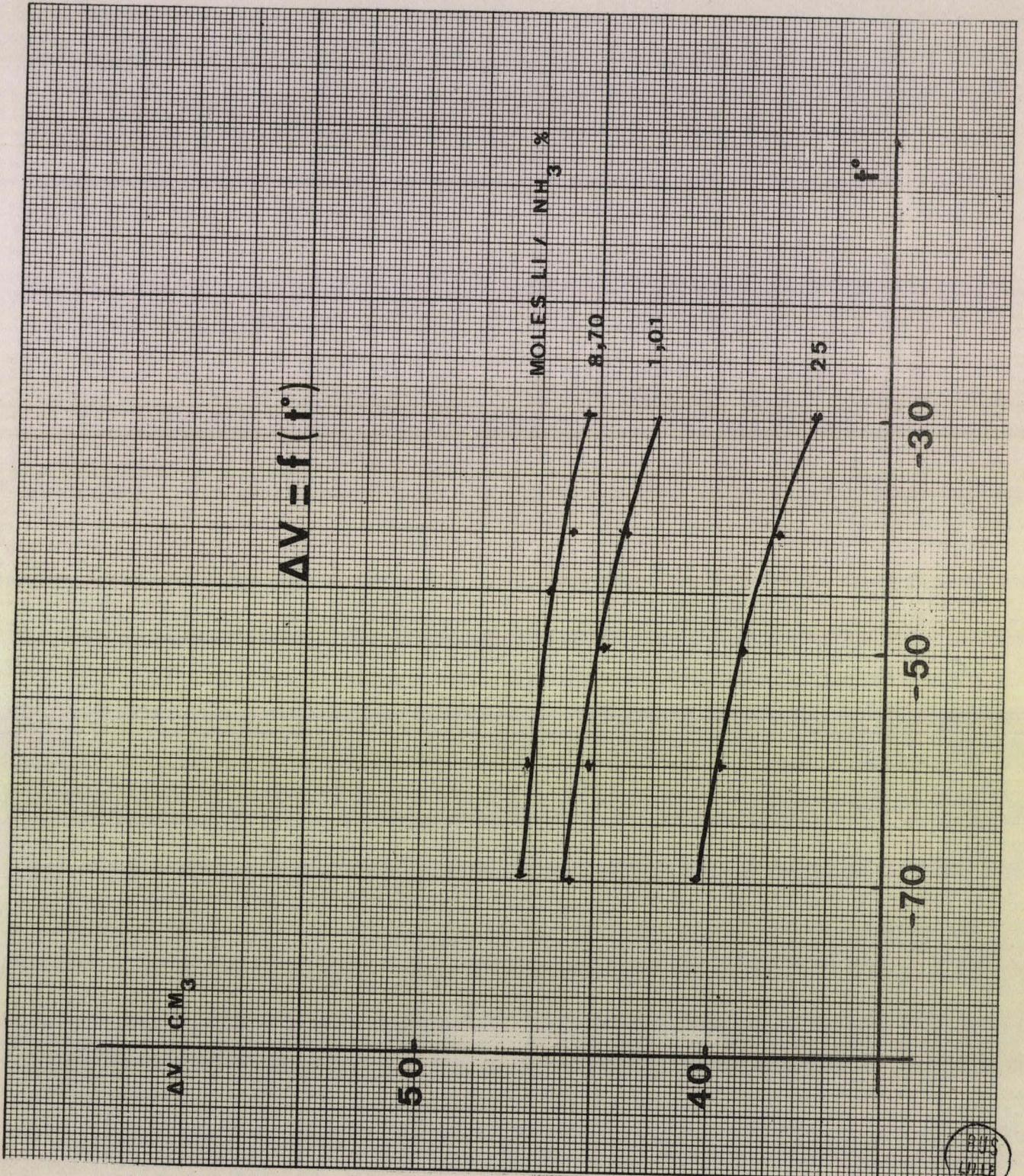
La figure 12 montre que dans les trois cas apparaît un ΔV maximum pour un rapport mole alcalin/mole ammoniac de 10% environ. Il faut remarquer que la courbe de la solution lithium-ammoniac est beaucoup plus plate que les courbes des solutions de sodium et de potassium.

On peut encore noter qu'à une même température, (en tenant compte des erreurs sur le ΔV) lorsque l'on compare entre elles les valeurs de ΔV maxi pour les trois solutions, ces valeurs varient en sens inverse du rayon ionique du cation d'une façon presque quantitative.

Il semble donc que l'ordre de grandeur de ΔV soit spécifique du cation.

b) Variation du ΔV en fonction de la température pour Li-NH₃ / K-NH₃, Na-NH₃. Figure 13.

Il est impossible de suivre la variation du ΔV pour les solutions de sodium entre -70° et -30° car on atteint la zone de démixtion.



PLS
COPY

Pour le lithium, la figure 13 montre que l'on retrouve pour une concentration d'environ 9 à 10 moles d'alcalin pour 100 moles d'ammoniac l'effet de température quasi nul que nous avons noté pour le potassium. Mais, pour les solutions diluées de lithium, le ΔV décroît sans cesse alors qu'il commençait par augmenter pour le potassium. Figure 14.

C O N C L U S I O N 1

=====

Nous avons pu mesurer les masses volumiques des solutions de potassium dans l'ammoniac pour une large gamme de températures et de concentrations. Les solutions de potassium dans l'ammoniac sont les plus denses, viennent ensuite par ordre de densité décroissante les solutions de sodium et de lithium.

A partir de ces données nous avons calculé le volume apparent du métal et trouvé qu'il présentait un maximum pour une concentration de 10 moles d'alcalins pour 100 moles d'ammoniac.

Nous avons attribué ce maximum à la création de deux couches de solvation autour du cation.

En comparant les résultats connus pour trois alcalins nous avons montré que l'ordre de grandeur de l'accroissement de volume de la solution est lié à la taille du cation.

L'effet thermique sur cet accroissement de volume semble très faible pour les solutions définies par le rapport :

$$\frac{\text{moles alcalin}}{\text{moles ammoniac}} = 10\%$$

CHAPITRE III

COEFFICIENTS DE VISCOSITE

A. INTRODUCTION.

On trouve dans la littérature un petit nombre de travaux concernant la mesure des coefficients de viscosité des solutions métal-ammoniac.

Aux difficultés technologiques de mesure dues à la grande fluidité de ces solutions viennent s'ajouter d'importantes difficultés théoriques d'interprétation.

En milieu aqueux, pour des solutions électrolytiques très diluées, on sait mettre en équation la variation du coefficient de viscosité en fonction de la concentration.

Toutes les théories font appel à la déformation de la structure de la solution par un gradient de vitesse pendant l'écoulement du fluide dans une conduite de section déterminée.

La variation de ce coefficient échappe à toute analyse quantitative quand on quitte la région diluée.

En milieu non aqueux, les solutions métal-ammoniac sont parmi celles qui montrent un changement de structure extrêmement important quand on passe de la solution diluée à la solution saturée. Nous nous demandons s'il est possible de lier qualitativement les variations du coefficient de viscosité en fonction de la concentration aux modifications structurales de la solution.

B. BIBLIOGRAPHIE.

Sodium.

Kikuchi (19) en 1944 a exploré tout le domaine de concentration pour des températures allant de -30°C à $+30^{\circ}\text{C}$. Il a constaté que le coefficient de viscosité des solutions décroît quand la température et la concentration augmentent.

Potassium.

O.Reilly (20) étudie pour trois températures ($-33,6^{\circ}$; $0,0^{\circ}$; $+ 20^{\circ}\text{C}$) la gamme des solutions diluées. Mérand (21) a effectué quelques mesures de solutions moyennement concentrées avec un viscosimètre d'Ostwald à -30°C . (14).

Lithium

Nous n'avons trouvé aucun travail antérieur. Nous nous fixons comme but de travail, la mesure du coefficient de viscosité des solutions de Potassium et de Lithium dans l'ammoniac pour une large gamme de températures et de concentrations. Comme pour les masses volumiques, nous posséderons un grand nombre de résultats pour trois alcalins.

Nous essaierons de lier la variation de la grandeur étudiée aux modifications structurales de la solution en fonction de la température, de la concentration, et de l'alcalin utilisé.

C. TECHNOLOGIE EXPERIMENTALE

Nous avons décrit, au début de ce mémoire, les diverses exigences expérimentales que nous devons respecter pour la préparation, la conservation et le dosage des solutions métal-ammoniac. Nous n'avons pu utiliser, pour nos mesures, un appareil déjà commercialisé sous une forme qui réponde à toutes nos conditions. Nous commençons donc par donner un bref rappel théorique du problème qui nous conduira au choix et à la réalisation d'un viscosimètre.

1) Rappel théorique.

Bernoulli, d'Alembert et Lagrange élaborent la notion de "fluide parfait" où l'on ne trouve aucune trace de l'idée de force interne de frottement.

De tels fluides sont caractérisés par le fait que toute force exercée à travers un élément de surface à l'intérieur du fluide est normale à cette surface ; il n'existe pas de composante tangentielle de cette force.

Il apparaît alors que le fluide ne peut gagner ou perdre de l'énergie (énergie cinétique mise à part) que par compression ou dilatation.

Un mouvement de cisaillement au cours duquel une partie de liquide se déplace tangentiellement à une autre partie ne peut se concevoir dans cette hypothèse.

Navier et Stokes développent profondément la théorie des fluides visqueux en introduisant dans la théorie la notion de composante tangentielle dont nous avons parlé plus haut.

Les fluides sont alors classés en deux catégories :

- Fluides Newtoniens, dans lesquels les composantes de force sont proportionnelles aux gradients de vitesse qui leur correspondent.

La constante de proportionnalité est alors appelée "coefficient de viscosité du fluide".

- Fluides non Newtoniens qui n'admettent pas la proportionnalité des composantes et des gradients de vitesse.

L'ammoniac et les solutions métal-ammoniac sont classés étant donné leur forte fluidité parmi les liquides newtoniens.

D'une façon générale, le mouvement d'un fluide en un point P (x,y,z) est représenté par un vecteur vitesse Q qui a comme composantes u,v,w, dans les directions x,y, et z.

Le fluide en ce point est également soumis à une force externe F qui admet comme composantes X,Y et Z. La densité du fluide est ρ , la pression p et sa viscosité η au même point P.

Nous admettons que ρ et η sont constants et que la viscosité est indépendante de la direction et du taux de cisaillement ; enfin nous supposons le fluide incompressible.

Les fluides incompressibles admettent l'équation : $\text{div } q \equiv \nabla \cdot q =$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

Les équations différentielles de mouvement d'un liquide visqueux peuvent s'écrire :

$$\rho \left(\frac{\partial q}{\partial t} + q \cdot \nabla q \right) = \rho F - \nabla p + \eta \nabla^2 q$$

dans lesquelles q , ∇q , $\nabla^2 q$ et $\nabla^2 p$ réfèrent aux définitions ci-dessus.

Cette équation a pour composantes cartésiennes :

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \rho X - \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \nabla^2 u$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \rho Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \eta \nabla^2 v$$

$$\rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = \rho Z - \frac{\partial p}{\partial z} + \eta \nabla^2 w$$

$$\text{avec } \nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

Ce sont les équations de Navier-Stokes pour un liquide incompressible.

Etant donné l'existence de termes du type $u \frac{\partial u}{\partial x}$... etc, dans les membres de gauche, ces équations ne sont pas linéaires en fonction de la vitesse et peu de solutions exactes leur correspondent. Afin de pouvoir négliger ces termes quadratiques, il suffira de réaliser expérimentalement un écoulement à faible vitesse. L'importance relative des termes quadratiques dans les équations de Navier-Stokes peut être estimée à l'aide du nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{u_m d_m \rho}{\eta}$$

où u_m = la vitesse moyenne du mouvement du fluide

d_m le diamètre du conduit circulaire à travers lequel le liquide s'écoule

ρ la densité du fluide.

On pourra admettre de négliger les termes quadratiques lorsque le nombre de Reynolds sera inférieur à 1000. On aura alors un régime d'écoulement calme à vitesse constante pour lequel $\Delta q = 0$ c'est l'écoulement laminaire.

Pour ce type particulier d'écoulement, les équations de Navier-Stokes admettent des solutions exactes, qui, appliquées au cas de la conduite de section circulaire, conduisent à la Loi de Poiseuille que nous utiliserons.

Pour appliquer cette loi, il faut donc réaliser un écoulement laminaire et de plus il faut admettre qu'il n'existe pas de gradient de vitesse au contact "fluide/surface solide" dans le cas de l'écoulement de liquides visqueux.

Nous donnons ci-dessous les équations des grandeurs dont nous nous servirons pour exprimer la viscosité.

Coefficients de viscosité.

Toutes ces définitions réfèrent aux équations de Navier-Stokes appliquées aux fluides Newtoniens.

* Viscosité absolue ou dynamique

Lors d'un écoulement laminaire, la viscosité absolue est la force par unité de surface qui entretient une différence de vitesse unitaire entre deux couches parallèles de liquide éloignées d'une unité de longueur.

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{\partial u}{\partial y}} \quad \tau = \eta \frac{\partial u}{\partial y} \quad \begin{array}{l} \eta = \text{viscosité absolue} \\ \tau = \text{force par unité de surface ou force de cisaillement} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{unités : } M.L^{-1} \cdot s^{-1} \\ \text{cgs} \quad \quad g.cm^{-1} \cdot s^{-1} \\ \text{Poise} = 1.g.cm^{-1} \cdot s^{-1} \end{array} \quad \frac{\partial u}{\partial y} = \text{gradient de vitesse normal aux plans d'écoulement.}$$

Comme η apparaît comme un coefficient de proportionnalité entre la force de cisaillement et le gradient de vitesse, on l'appelle "coefficient de viscosité".

* Viscosité cinématique

C'est le rapport de la viscosité absolue et de la densité

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

$$\begin{array}{l} \text{unités. } L^2.T^{-1}. \\ \quad \quad \quad cm^2 \cdot s^{-1} \text{ en cgs.} \\ 1 \text{ Stokes} = 1.cm^2 \cdot s^{-1} \end{array}$$

* Viscosité relative

La viscosité relative, c'est le rapport de la viscosité d'une solution à la viscosité du solvant pur dans les mêmes conditions.

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0$$

* Viscosité spécifique

La viscosité spécifique est le rapport de la différence entre les viscosités de la solution et du solvant à la viscosité du solvant.

$$\eta_{\text{specif}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{rel}}^{-1}$$

* Viscosité spécifique réduite

$$\eta_r = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} \quad c = \text{concentration}$$

2) Choix d'un viscosimètre.

Nous disposons, au départ de trois types de viscosimètres susceptibles d'être construits en verre Pyrex et de travailler en régime laminaire. Il s'agit des appareils d'Ubbelohde, de Cannon-Fenske et d'Ostwald.

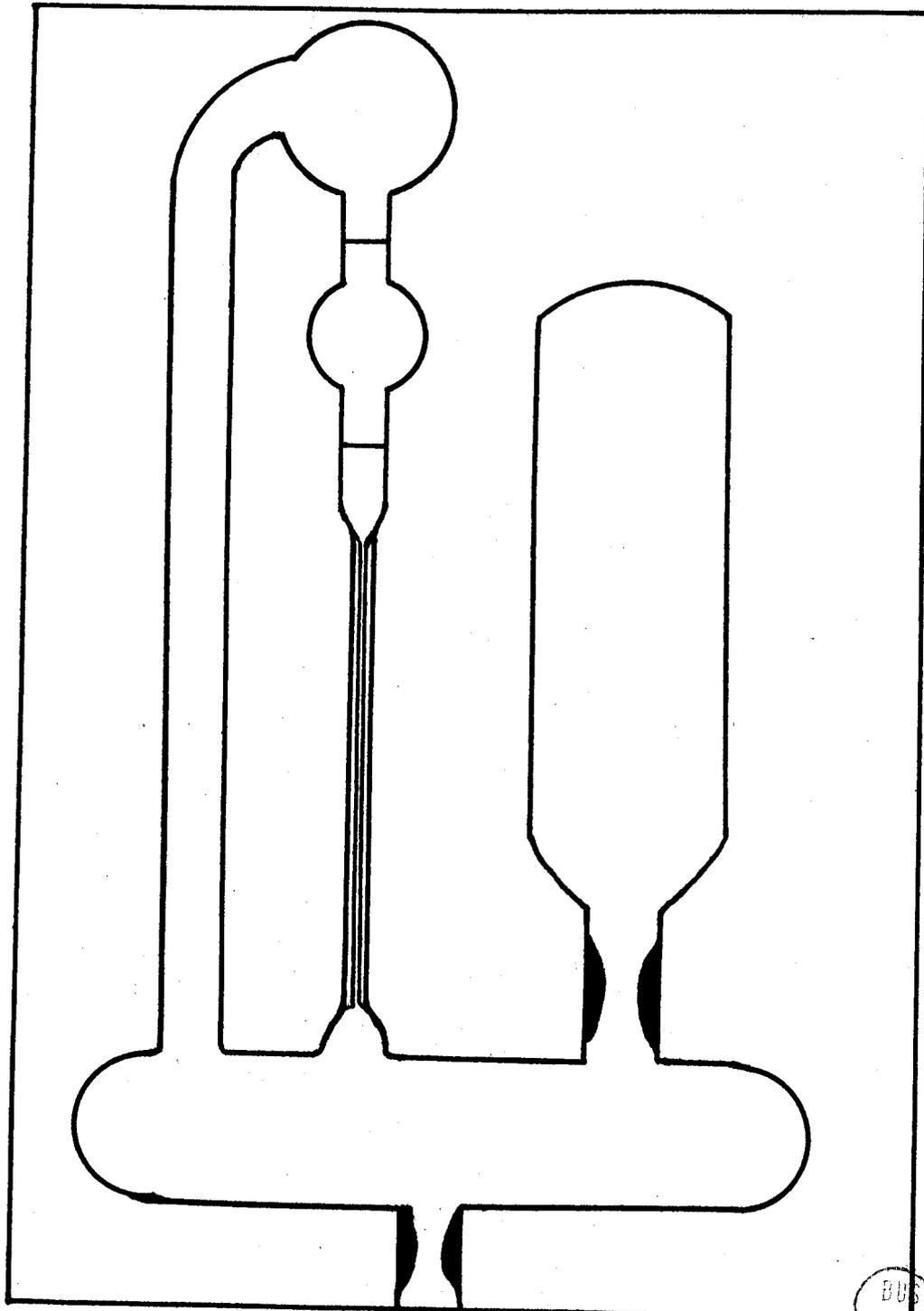
Nous savons que le coefficient de viscosité de l'ammoniac est très faible : la littérature (22) donne $1,74 \cdot 10^{-3}$ poises à 0°C alors que celui de l'eau est encore de $10 \cdot 10^{-3}$ poises à $+ 20^\circ\text{C}$.

Nous savons encore que la dissolution d'alcalin dans l'ammoniac fait baisser ce coefficient ; dans ces conditions, la réalisation d'un écoulement de type laminaire lors de la mesure de solutions concentrées en alcalin va demander une attention particulière.

Pour obtenir un nombre de Reynolds inférieur à 1000, nous allons devoir utiliser des capillaires de deux ou trois dixièmes de millimètre d'une longueur de 10 cm environ.

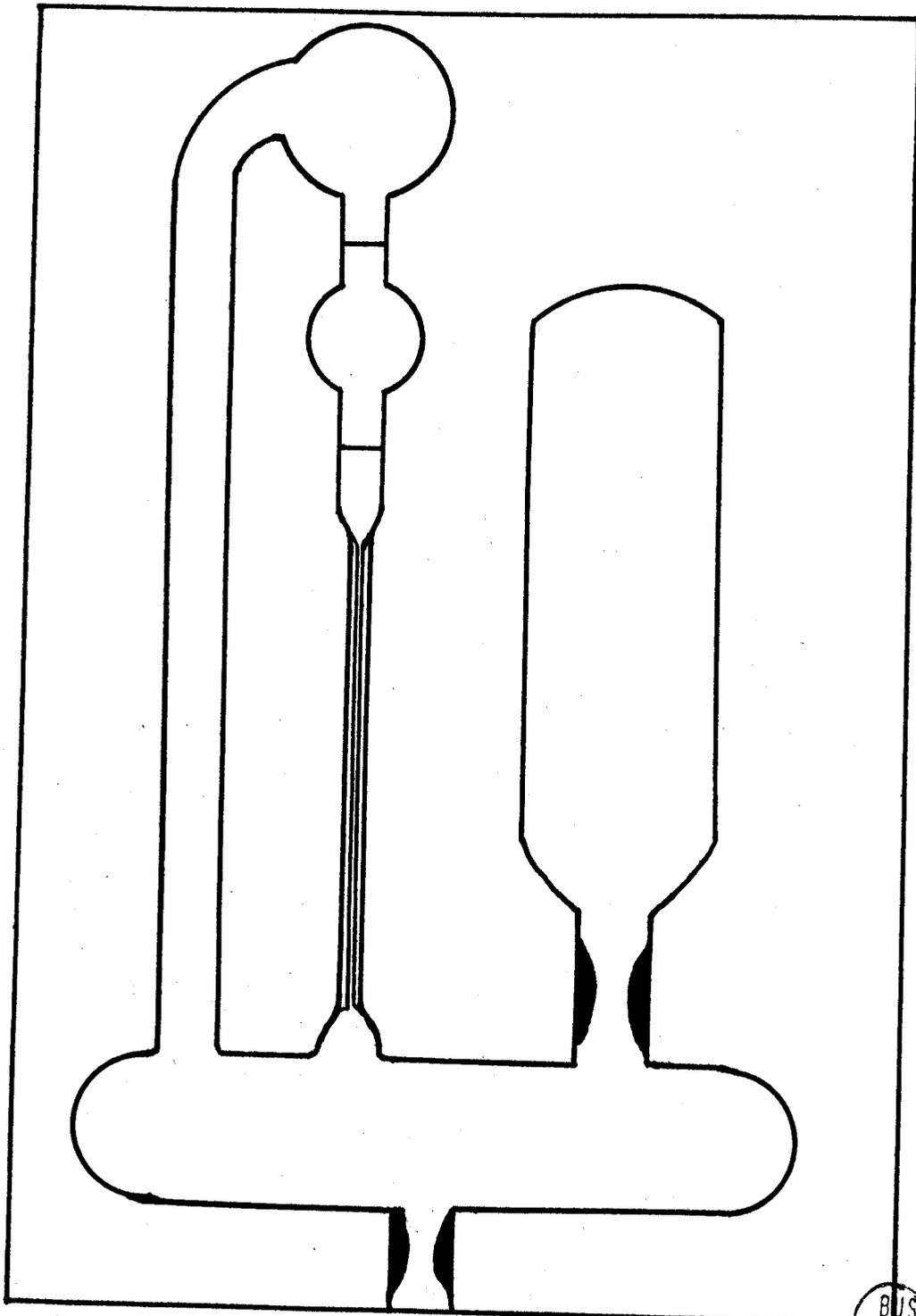
Ceci est réalisable avec les trois types de viscosimètre dont nous avons parlé et c'est l'observation suivante qui va nous faire choisir le viscosimètre d'Ostwald. A l'intérieur d'une cellule de mesure, nos solutions sont en équilibre à toute température avec leur tension de vapeur ; pour mesurer le coefficient de viscosité nous sommes obligés d'immerger la cellule de mesure dans un bain thermostaté de façon que le paramètre température soit bien défini et que l'équilibre solution-tension de vapeur soit établi ; il

15



BUS
L1111

15



BIS
LITTLE

nous faut prévoir, pour effectuer une mesure, de pouvoir remplir le réservoir du viscosimètre par un basculement de la cellule à l'intérieur du bain thermostaté.

Seul le viscosimètre d'Ostwald peut répondre à cette exigence mais son emploi oblige à tenir compte d'un terme d'énergie cinétique que nous allons chercher à minimiser.

3) Cellule de mesure : viscosimètre d'Ostwald modifié.

Le viscosimètre d'Ostwald se compose d'un réservoir de fluide qui surmonte un capillaire calibré à travers lequel s'écoule le fluide. Figure 15.

Le volume du fluide est déterminé par deux marques gravées à l'entrée et à la sortie du réservoir. L'écoulement s'effectue sous la seule action de la pesanteur.

Les entrées et sorties de fluide aux deux bouts du capillaire ont la forme de cônes ; le cône d'entrée favorise la formation régulière des veines de fluide qui vont s'écouler parallèlement dans la conduite ; le cône de sortie doit, quant à lui, transformer en frottement l'énergie que possède le fluide sous forme d'énergie cinétique.

Pour un viscosimètre de ce type, on peut en effet considérer que l'énergie potentielle que possède le fluide dans son réservoir va se transformer d'une part en énergie cinétique que conserve le fluide lorsqu'il sort du capillaire avec une vitesse non négligeable et d'autre part être utilisée sous forme d'énergie de frottement des veines de fluide les unes sur les autres ce qui conduit à la viscosité.

Il apparaît que l'énergie cinétique doit être la plus faible possible vis-à-vis de l'énergie de frottement qui, seule, nous intéresse; donc, à l'intérieur même du régime laminaire, nous aurons à travailler avec les nombres de Reynolds les plus petits possible .

Ce schéma de répartition des énergies permet d'exprimer quantitativement les termes cinétiques et de frottement en utilisant la LOI de Poiseuille :

1/ Loi de Poiseuille

En première approximation on admettra que toute l'énergie potentielle disponible est utilisée à vaincre les forces de frottement.

Les dimensions du capillaire ont été calculées pour que l'écoulement soit laminaire (nombre de Reynolds < 1.000).

Dans une telle hypothèse on a :

$$\bar{\omega} = \frac{dz}{dx} = \frac{u_m^2}{2g d} \cdot Da$$

$\bar{\omega}$ = perte de charge linéaire
 u_m = vitesse moyenne du fluide
 d = diamètre du capillaire
 Da = facteur de Darcy

D'autre part, pour un capillaire rectiligne de longueur l, la force correspondant à l'énergie de frottement s'écrit :

$$F = S \rho g l \bar{\omega}$$

S = Section du capillaire
 ρ = masse volumique du fluide
 l = longueur du capillaire

$$\text{Soit } F = S \rho g l \frac{u_m^2}{2g d} Da$$

$$= \frac{S \rho l u_m^2}{2 d} Da$$

Pour un capillaire de section circulaire.

$$S = \frac{\pi d^2}{4}$$

$$\text{donc } F = \frac{\pi d}{8} \rho l u_m^2 \cdot Da$$

Comme nous sommes en régime laminaire $Da = \frac{64}{Re} = \frac{64 \eta}{\rho U_m d}$

$$\left\{ \begin{array}{l} Re = \text{Nombre de Reynolds} \\ \eta = \text{viscosité dynamique} \end{array} \right.$$

d'où

$$F = 8 \pi \eta l U_m \text{ Newtons}$$

Abstraction faite du terme cinétique, la force de frottement équilibre la force exercée par la différence de pression $P_2 - P_1$ (Pression à l'entrée et à la sortie du capillaire)

$$F = 8 \pi \eta l U_m = (P_2 - P_1) S \quad \text{avec } U_m = \frac{V}{S t}$$

$$\eta = \frac{(P_2 - P_1) S}{8 \pi l U_m} \quad \text{t, V = volume de fluide passant dans le capillaire pendant le temps t}$$

$$\eta = \frac{(P_2 - P_1) \pi^2 R^4 t}{8 \pi l V} \quad \text{R = rayon du capillaire}$$

$$\eta = \frac{\pi R^4 (P_2 - P_1) t}{8 l V} \quad \text{(Loi de Poiseuille)}$$

2/ Correction d'énergie cinétique (Hagenbach-Couette)

Le fluide sortant du capillaire avec une vitesse V_1 non négligeable la loi de Poiseuille n'est plus applicable.

On démontre que l'énergie cinétique est égale au carré de la vitesse moyenne du fluide. Soit

$$U_m^2 = \frac{V^2}{S^2 t^2} = \frac{V^2}{\pi^2 R^4 t^2}$$

Le terme pondéral correspondant à U_m^2 est : $\frac{\rho V^2}{\pi^2 R^4 t^2}$

On peut considérer que la pression utilisée pour vaincre les forces de frottement devient $P_{\text{eff}} = (P_2 - P_1) - \frac{\rho V^2}{\pi^2 R^4 t^2}$

Dans cette formule m est un coefficient numérique voisin de 1 qui est introduit pour tenir compte de la forme du bout du capillaire (correction de Hagenbach).

En reprenant la loi de Poiseuille et en introduisant la notion de P efficace on obtient

$$\eta = \frac{\pi R^4 (P_2 - P_1) t}{8 l V} - \frac{m \rho V}{8 \pi l t}$$

Le second terme représente la correction d'énergie cinétique. On peut, enfin, tenir compte de l'énergie nécessaire à la formation de veines de fluide à l'entrée et à la sortie du capillaire. On exprimera cette énergie sous forme d'un accroissement λ de la longueur effective du capillaire (correction de Couette).

La formule devient :

$$\eta = \frac{\pi R^4 (P_2 - P_1) t}{8 V (1 + \lambda)} - \frac{m \rho V}{8 \pi (1 + \lambda) t}$$

- On pose parfois $\lambda = n R$ avec $n \approx 0.56$

- Dans le cas de l'écoulement par gravité

$P_2 - P_1 = h \rho g$. où h est la hauteur de liquide comprise entre le niveau moyen du liquide dans le réservoir et la base du capillaire.

La formule devient :

$$\eta = \frac{\pi R^4 h \rho g t}{8 V (1 + n R)} - \frac{m \rho V}{8 \pi t (1 + n R)}$$

on pose $\eta = A \rho t - \frac{B \rho}{t}$ avec $A = \frac{\pi R^4 h g}{8 V (1 + n R)}$

et avec $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ $B = \frac{m V}{8 \pi (1 + n R)}$

On obtient la formule classique

$$D = A t - \frac{B}{t}$$

On peut donc, à l'aide de cette formule, déterminer le coefficient de viscosité d'un corps sous condition de connaître les constantes A et B qui sont attachées au viscosimètre utilisé. L'expérience a montré que le calcul des valeurs de A et de B à partir des valeurs mesurées de R, h, l, ... ne conduisait qu'à des valeurs approchées de A et B expérimentales, déterminées par étalonnage à l'aide d'un fluide de viscosité connue. Il est en effet impossible de faire entrer dans le calcul les influences de petits défauts de surface dans le capillaire, le réservoir et les cônes d'entrée et de sortie du fluide.

Nous avons suivi, pour étalonner nos viscosimètres et pendant les mesures, les modes opératoires définis par les normes allemandes et françaises. La norme française AFNOR NFT 60-100 décrit le processus d'étalonnage ; la norme allemande DIN N° 53012 donne la liste des conditions opératoires et techniques à réaliser pour obtenir des mesures reproductibles.

Il reste à choisir le fluide de référence que nous allons utiliser pour nos étalonnages.

4. Etalonnage des viscosimètres.

a) Choix du fluide de référence.

Nous avons choisi de déterminer la constante A par la mesure du temps d'écoulement du volume du réservoir rempli d'éther éthylique anhydre. Le choix de l'éther anhydre comme liquide de référence repose sur les considérations suivantes :

α . La densité et la viscosité de l'éther anhydre sont connues avec précision et la variation de ces grandeurs mise en équation en fonction de la température :

1/ Densité.

$$d(t) = d_s + \alpha (t-t_s) 10^{-3} + \beta (t-t_s)^2 10^{-6} + \gamma (t-t_s)^3 10^{-9}$$

$$d_s = 0,73629$$

$$\alpha = - 1,1138$$

Domaine de validité : 0°C à +70°C.

$$\beta = - 1,237$$

$$\gamma = 0$$

$$t_s = 0$$

Référence bibliographique N° 26.

2/ Viscosité.

$$\eta = \frac{c \cdot 10^{-3}}{1 + dt \cdot 10^{-3} + et^2 \cdot 10^{-6}}$$

$$c = 2,842$$

$$d = 10,40$$

Domaine de validité : 0°C à + 30°C

$$e = 26,2$$

erreur maximale admise = 0,1 %.

Référence bibliographique N° 27.

β . L'éther anhydre peut être préparé aisément par rectification, distillation puis séchage d'un produit commercial.

Le séchage et la conservation s'effectuent sur fil de sodium.

La qualité du produit obtenu peut être vérifiée par mesure de l'indice de réfraction.

BUS
LILLE

γ . On peut contrôler la viscosité de l'éther pris comme référence à l'aide d'un viscosimètre étalonné par un organisme officiel.

δ . Les températures d'étalonnage étant voisines de l'ambiante sont facilement réalisables dans un thermostat simple.

ε . Enfin, la grandeur m du terme $B = \frac{m V}{\rho \pi (1+nR)}$ varie avec la masse volumique du fluide utilisé. L'éther éthylique a une masse volumique très proche vers + 10°C de celle de l'ammoniac dans notre domaine de températures de mesure :

$$d_{\text{éther}}(+ 13^\circ\text{C}) = 0,7216 \quad \text{et} \quad d_{\text{ammoniac}}(-50^\circ\text{C}) = 0,703$$

Cette similitude relative des masses volumiques permet de calculer le terme correctif B sans introduire d'erreur due à une variation de m lorsque le viscosimètre est utilisé pour étudier l'ammoniac

ou les solutions métal-ammoniac dont la densité est de même ordre de grandeur.

Nous donnons ci-dessous nos vérifications expérimentales :

- indice de réfraction mesuré identique à celui donné par les tables
- Mesure de la viscosité à l'aide d'un viscosimètre étalon type Ubbelohde Série ATSM 445 étalonné par le Service de Métrologie du Ministère des affaires économiques de Bruxelles :

Viscosité calculée à l'aide de la formule précitée
= $2,563 \cdot 10^{-3}$ poises à $+ 10^{\circ},9$

Viscosité mesurée
= $2,558 \cdot 10^{-3}$ Poises à $+ 10^{\circ},9$

Nous avons admis aux erreurs d'expérience près que l'éther que nous avons préparé est conforme aux normes et peut servir de liquide de référence.

b) Calcul des Constantes A et B.

α . Calcul de B.

Nous négligeons la correction de Couette comme le justifient de nombreux travaux et nous prenons pour m la valeur donnée pour cette constante soit : $m = 1,12$ C.G.S.

Le terme B s'écrit $B = \frac{m V}{8 \pi l}$; V et l sont mesurés, l'un par pesée du volume d'eau contenu par V et l'autre par lecture au cathétomètre.

β . Calcul de A.

Connaissant B, il suffit de mesurer le temps d'écoulement à travers le capillaire du volume V de fluide étalon à température constante et de calculer A en utilisant la formule :

$$A = \frac{\nu}{t} + \frac{B}{t^2}$$

Le temps d'écoulement d'un volume d'environ 5 cm^3 est alors de 600 ou 700 secondes et est mesurable avec un chronomètre ordinaire au $1/10$ de seconde.

Les temps d'écoulement se sont avérés reproductibles à la seconde près.

Nous donnons ci-après le tableau d'étalonnage des viscosimètres utilisés au cours de nos séries de mesure :

Tableau VI

	N°	V	J	T°C	Δt	ρ	η	ν	B	A
	1	4,789	6,298	10°8	607	0.72325	2.548 10 ⁻³	3,523 10 ⁻³	0,03388	5,896 10 ⁻⁶
	2	6.167	6.206	13°4	706	0.72115	2.395 10 ⁻³	3,321610 ⁻³	0,04429	4.7936 10 ⁻⁶
	3	5.73	7.72	13°	737	0.7216	2.494 10 ⁻³	3.456 10 ⁻³	0.03308	4.7565 10 ⁻⁶
	4	7.22	6.71	12°8	862	0.7220	2.504810 ⁻³	3.469 10 ⁻³	0.04795	4.0984 10 ⁻⁶
explosé	5	7.20	6.10							
	6	6.20	8.20	14°2	488	0.7202	2.465 10 ⁻³	3.422 10 ⁻³	0.03370	7.1538 10 ⁻⁶
explosé	7	6.21	8.30							
	8	6.20	8.20	17°8	553	0.7160	2.382 10 ⁻³	3.326 10 ⁻³	0.03369	6.1160 10 ⁻⁶
	9	5.0	6.1	14°6	296	0.7197	2.455 10 ⁻³	3.411 10 ⁻³	0.03653	11.941 10 ⁻⁶
explosé	10	5.2	6.4							
	11	5.0	6.4	16°4	287	0.7177	2.411 10 ⁻³	3.360 10 ⁻³	0.03481	12.446 10 ⁻⁶
	12	5.00	6.5	16°0	319	0.718	2.443 10 ⁻³	3.462 10 ⁻³	0.03428	10.907 10 ⁻⁶

Unités

cm³

cm

degréC

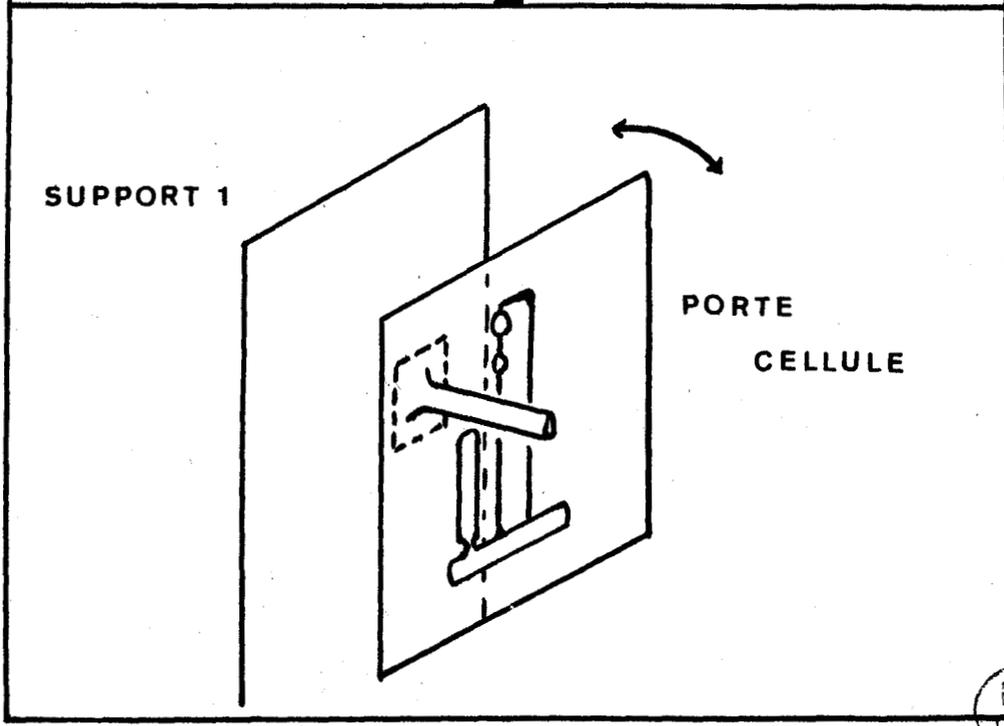
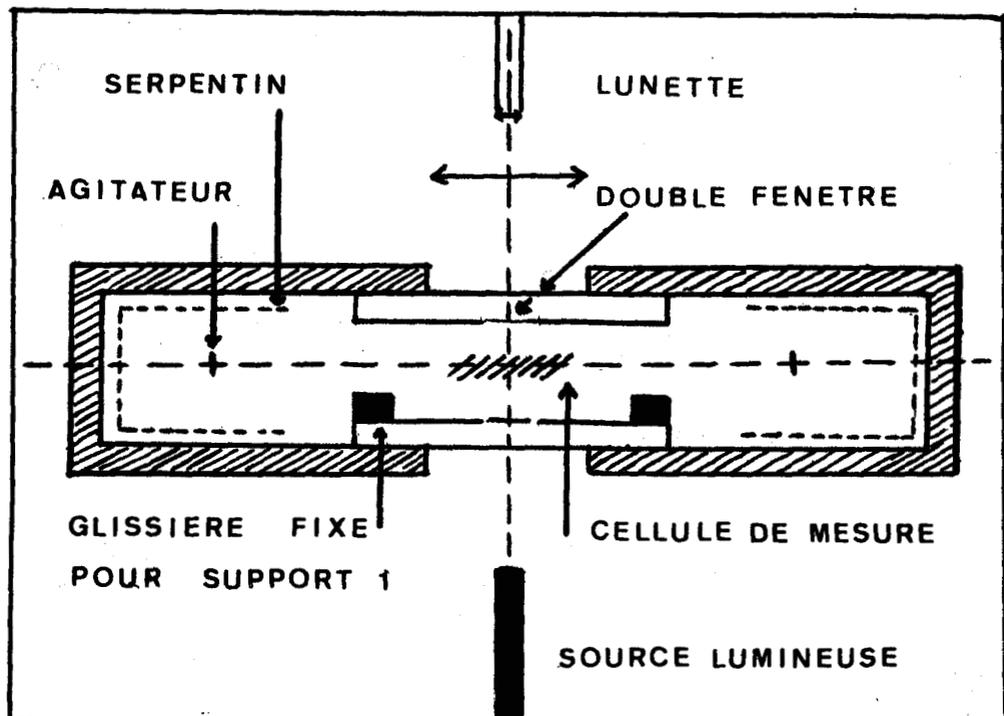
sec

g/cm³

POISES

STOKES

BUS
FILE



5. Mode opératoire de mesure.

La solution a été préparée et introduite dans la cellule selon le processus que nous avons détaillé en début de ce mémoire.

Le viscosimètre est monté sur une plaque en plastique transparent qui peut, à l'intérieur du bain, tourner autour d'un axe de rotation horizontal. Cet axe de rotation est constitué par un tube de cuivre monté sur une seconde plaque transparente qui vient s'engager entre deux glissières fixées sur la cuve qui contient le bain et alignées sur la verticale.

La cellule, peut donc tourner librement autour de cet axe dans un plan vertical. Elle est éclairée par un faisceau lumineux qui pénètre dans le bain par une première fenêtre transparente et est observée avec une lunette de visée à travers une seconde fenêtre. Figure 16. On amène la partie A de la cellule vers le bas, la solution initialement en B vient dans le volume prévu à cet effet ; on retourne rapidement la cellule en ramenant la partie A vers le haut ; la solution emplit alors le réservoir du viscosimètre. Il suffit d'attendre le passage du ménisque au niveau du repère supérieur et de mesurer le temps que mettra ce ménisque pour atteindre le repère inférieur pour pouvoir déterminer le coefficient de viscosité du fluide utilisé, à la température du bain thermostaté.

- Bain : alcool éthylique dénaturé refroidi par un ultracryostat. Température contrôlée par mesure à l'aide d'une résistance de platine et stabilisée par une régulation Tacussel. Dérive : inférieure au 1/30 de degré sur enregistrement pendant trois heures.
- Observation du ménisque :
utilisation de la lunette de visée d'un cathétomètre Boutry au 1/50 mm.
- Alignement du viscosimètre selon la verticale.
Alignement du réticule de la lunette de visée sur la verticale d'après un fil à plomb, puis

alignement du capillaire sur le réticule.

- Mesure des temps.

Chronomètre au 1/10 de seconde vérifié périodiquement par rapport à un chronomètre électronique Rochar.

- Mesure des températures.

sonde à résistance de platine + pont AOIP.

6. Dosage de la solution.

a) Potassium-ammoniac.

Comme pour les masses volumiques, nous dosons toute la solution qui a servi à la mesure et qui est contenue dans le viscosimètre.

Le viscosimètre contient environ 25 cm^3 de solution ; la figure 14 montre que l'on a placé sur le côté du capillaire une ampoule qui va servir au dosage. Après avoir pesé le viscosimètre plein à température ambiante, on amène toute la solution dans cette ampoule et on sépare l'alcalin de l'ammoniac par distillation. La partie du viscosimètre comprenant le capillaire et le circuit de retour de la solution est amenée à $- 80^\circ\text{C}$ et l'ampoule contenant l'alcalin est portée à $+ 60^\circ\text{C}$ en fin de distillation pour éviter au maximum que l'ammoniac reste adsorbé sur l'alcalin.

Les poids d'alcalin et d'ammoniac sont déterminés par pesée. Lorsque l'on fait remonter en température la partie du viscosimètre qui contient le solvant pur, il est fréquent que le viscosimètre explose. La pression de vapeur de l'ammoniac pur est en effet de 8 Kg f/cm^2 à $+ 20^\circ\text{C}$ et cette partie de la cellule comportant une boucle qui a été soumise à de nombreux gradients thermiques est particulièrement fragile.

Il n'est pas non plus possible de laisser l'alcalin dans cette partie du viscosimètre et de transférer l'ammoniac dans l'ampoule car le capillaire se bouche de façon définitive.

Pour obtenir les 7 essais de la série potassium, nous avons dû, pour ces raisons effectuer 12 manipulations.

Ici encore, les résultats obtenus par pesée globale de la solution, pesée séparée de l'alcalin et de l'ammoniac, reprise par l'eau de l'alcalin suivie d'un dosage acide-base, concordent avec un écart inférieur à 1%. Le volume total de la cellule viscosimétrique munie de son ampoule est d'environ 70 cm³ et il s'avère que les corrections de tension de vapeur sont négligeables même pour les solutions diluées et à température ambiante.

b) Solutions Lithium-ammoniac.

Pour le lithium, nous avons dit précédemment que nous déterminons le poids de métal par pesée en boîte à gants. Il suffira, ici, de connaître le poids de solution par pesée de la cellule vide et pleine.

La séparation du métal et du solvant qui nous permettrait de contrôler nos résultats est particulièrement délicate car la tension de vapeur des solutions est très faible.

Comme nous ne pouvons plonger notre cellule dans l'azote liquide étant donné sa fragilité, il reste toujours de l'ammoniac adsorbé sur l'alcalin et nos essais de pesée après distillation se sont révélés légèrement différents des résultats obtenus à partir de la pesée en boîte à gant.

7. Précision de la manipulation.

Il n'est pas facile, pour une telle manipulation, de déterminer les causes d'erreur d'une façon exhaustive et quantitative.

Si l'étalonnage tient compte des particularités de conformation d'un viscosimètre par rapport à la cellule idéale, lors d'une expérience de nombreux facteurs peuvent intervenir, par exemple :

- une poussière ou un petit bout de verre peuvent se bloquer dans le capillaire sans être décelés.
- des bulles de gaz peuvent rester accrochées aux parois du réservoir lors de son remplissage.
- l'observateur rend subjective la notion de repérage de

passage de niveau de ménisque en regard d'une marque gravée car on a affaire à un écoulement lent.

(des essais de repérage automatique de niveau par électrodes se sont révélés infructueux pour nos solutions étant donné leurs grandes variations de conductances et tension superficielles.

On peut éliminer les mesures les plus erronées en ne prenant en considération que les mesures qui s'avèrent reproductibles au cours de cinq expériences successives effectuées dans les mêmes conditions expérimentales. Pour chiffrer ces causes d'erreur impondérables nous avons mesuré le coefficient de viscosité de l'ammoniac et effectué deux essais sur les solutions sodium-ammoniac, les coefficients concernant ces deux fluides étant donnés par la littérature.

Ammoniac pur.

Nous avons mesuré le coefficient de viscosité de ce fluide avec quatre viscosimètres de construction similaire qui avaient été étalonnés au préalable.

A -36°C , nos résultats diffèrent de 0,6%, à $-13,9^{\circ}\text{C}$ de 0,47% et à $+0,3^{\circ}\text{C}$ de 0,89%.

Pour ces mesures, le terme cinétique qui est une correction empirique représente moins de 3% du terme d'énergie de frottement, et il est difficile de la réduire d'avantage.

Nous avons tenté de réduire cet écart de l'ordre de 1% en multipliant les pointés de temps d'écoulement du volume V de fluide dans les mêmes conditions expérimentales. Les moyennes de temps d'écoulement obtenues avec chaque viscosimètre se sont révélées reproductibles et l'écart des séries de résultats est resté du même ordre de grandeur quel que soit le soin apporté aux opérations d'étalonnage et de mesure.

Par rapport aux données de la littérature, nos résultats concordent avec les mesures de O. Reilly et diffèrent en moyenne de 1,5% des valeurs données par Kikuchi.

Les deux essais sur les solutions sodium-ammoniac confirment les résultats obtenus, quant à la précision, pour le solvant pur. Nous considérerons, en nous situant dans une hypothèse pessimiste, que l'erreur sur nos résultats peut atteindre 1% et qu'elle doit être assez souvent inférieure à cette valeur.

D. RESULTATS. SOLUTIONS DE POTASSIUM DANS L AMMONIAC.

1. Mesures

Nous donnons ci-dessous nos résultats expérimentaux. Nous avons porté sur le même tableau les résultats d'ajustements de nos données par moindres carrés paraboliques.

Nous détaillons ce dernier point dans le paragraphe suivant.

Tableau VII

<u>ESSAI 1</u>			<u>ESSAI 2</u>		
T°	ν	ν calcul	T°	ν	ν calcul
-39.6	0.336	0.335	-63.0	0.409	0.415
-31.6	0.307	0.309	-61.0	0.407	0.407
-21.2	0.283	0.282	-56.0	0.391	0.385
-10.2	0.260	0.258	-55.5	0.381	0.381
+ 0.3	0.238	0.239	-52.5	0.375	0.371
			-37.2	0.314	0.316
			-28.3	0.286	0.290
			-19.4	0.271	0.268
			- 2.4	0.239	0.239
<u>ESSAI 3</u>			<u>ESSAI 4</u>		
T°	ν	ν calcul	T°	ν	ν calcul
-36.5	0.283	0.283	-38.0	0.270	0.271
-27.5	0.263	0.264	-28.4	0.250	0.249
-18.8	0.248	0.247	-18.8	0.234	0.232
-10.8	0.234	0.233	- 9.6	0.219	0.218
- 0.8	0.214	0.216	- 0.4	0.208	0.212
+13.2	0.194	0.194	+10.6	0.204	0.203

Tableau VII (suite)

ESSAI 5

T°	ν	ν calcul
-65.0	0.315	0.314
-50.6	0.273	0.273
-37.2	0.242	0.243
-27.8	0.227	0.227
-19.2	0.215	0.215
- 8.3	0.209	0.204
+ 1.1	0.196	0.198

ESSAI 6

T°	ν	ν calcul
-36.0	0.220	0.221
-27.6	0.213	0.211
-10.8	0.194	0.194
- 0.8	0.191	0.192
+ 9.2	0.185	0.185

ESSAI 7

T°	ν	ν calcul
-39.4	0.231	0.230
-30.2	0.217	0.218
-20.2	0.208	0.207
-10.4	0.198	0.198
-2.0	0.193	0.193
+9.0	0.187	0.187

N° ESSAI

moles K/moles NH₃

1	0.031
2	0.036
3	0.050
4	0.071
5	0.093
6	0.161
7	0.17



2. Variation du coefficient de viscosité cinématique en fonction de la température à concentration constante.

Comme pour les masses volumiques, nous avons essayé d'ajuster nos résultats en utilisant un programme de moindres carrés paraboliques.

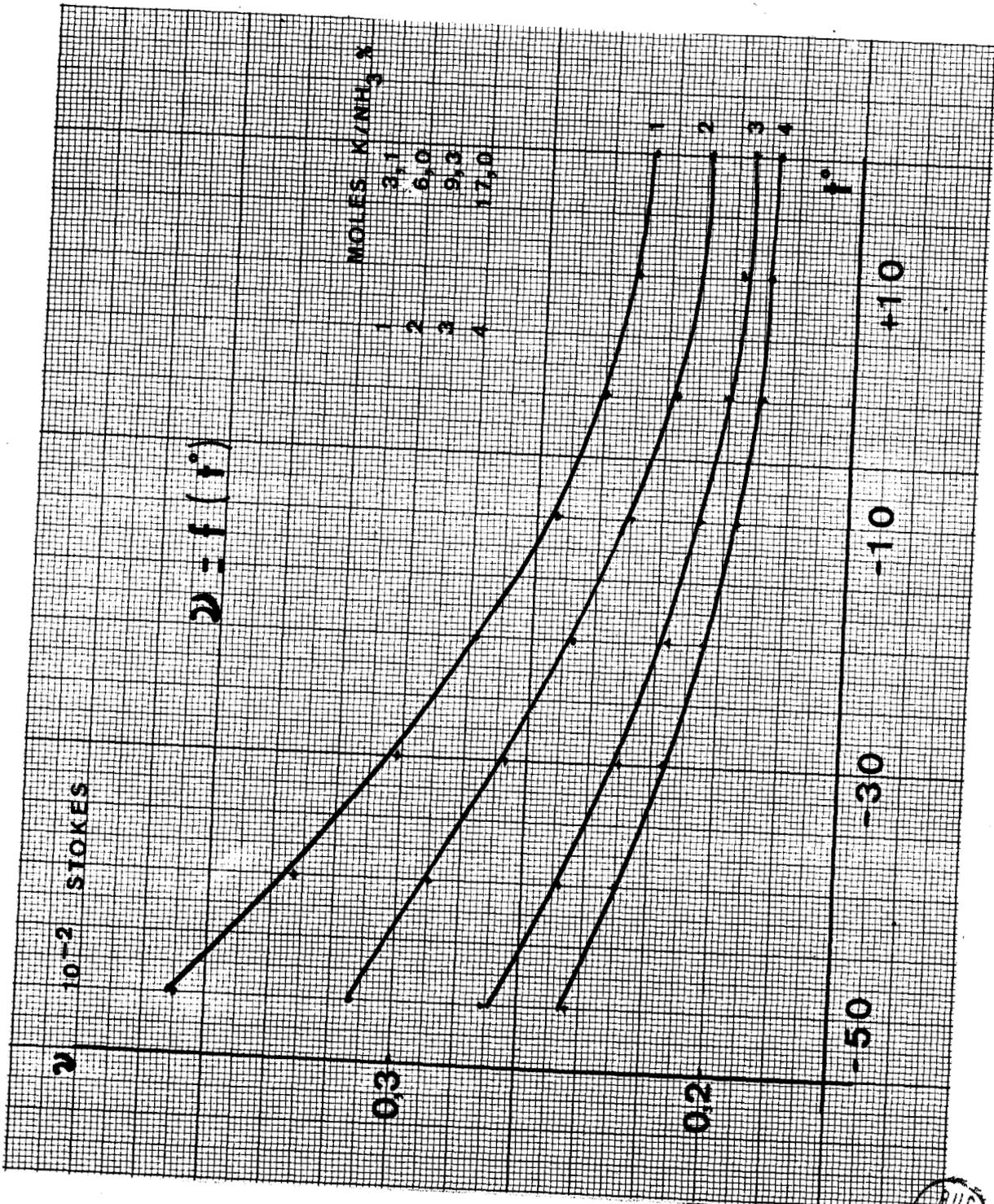
Nous avons pu constater que, pour la majorité de nos points expérimentaux, l'ajustement intervient pour le troisième chiffre après la virgule quand on exprime le coefficient de viscosité en centistokes.

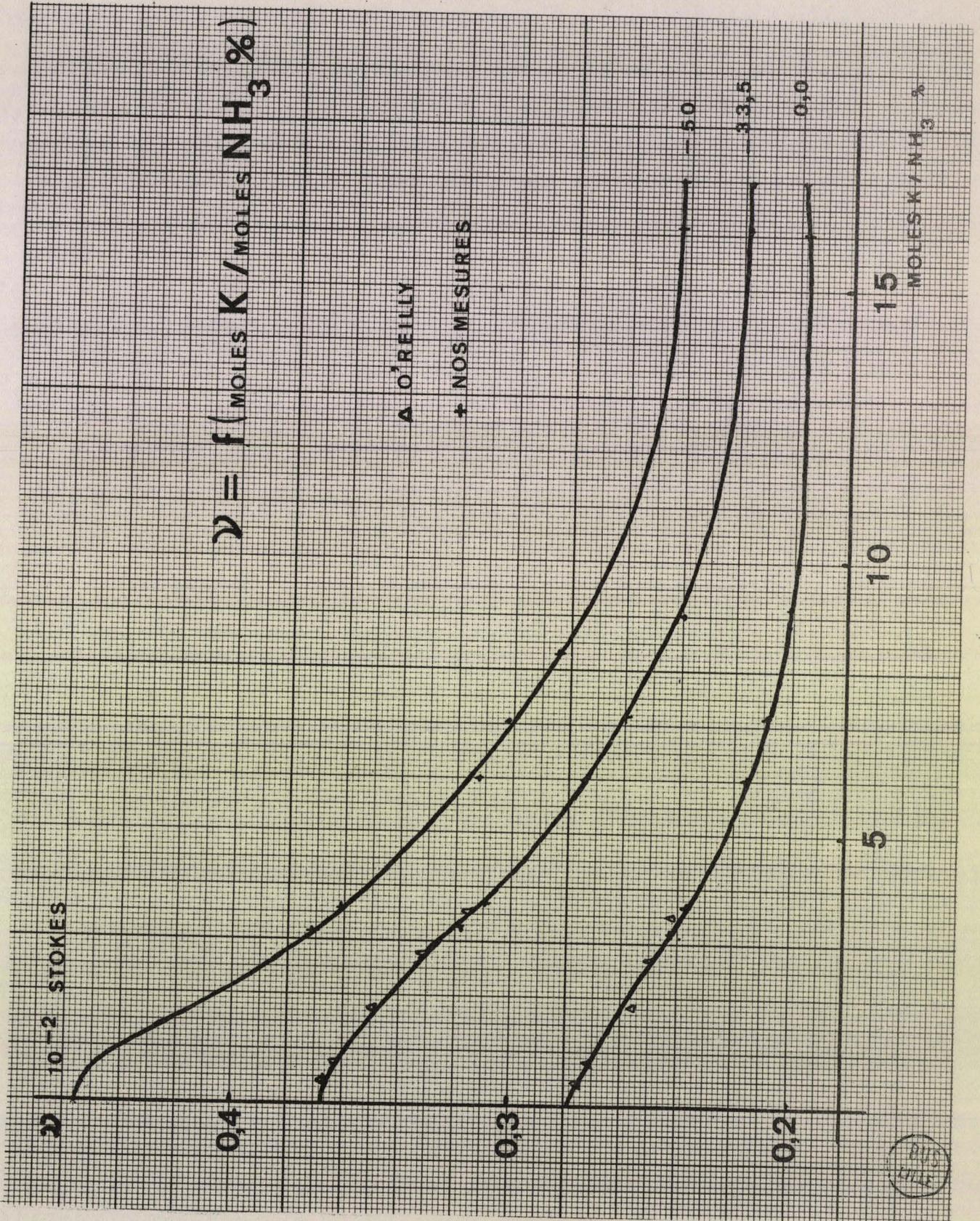
Nous avons estimé que les équations paraboliques obtenues recouvraient bien l'allure de notre phénomène expérimental. Nous avons pu, à partir de ces équations, calculer les valeurs du coefficient cinématique de viscosité pour des valeurs entières de la température. Nous donnons les valeurs obtenues dans le tableau suivant :

Tableau III

moles K/NH ₃	-50	-40	-35	-33.5	-30	-20	-10	0.0	+10	+20
0.031	0.372	0.335	0.320	0.315	0.302	0.279	0.258	0.242	0.232	0.227
0.036	0.361	0.326	0.310	0.305	0.292	0.270	0.250	0.236	0.227	0.223
0.060	0.312	0.290	0.280	0.270	0.267	0.250	0.231	0.214	0.210	0.208
0.071	0.305	0.276	0.264	0.260	0.253	0.233	0.219	0.209	0.203	0.202
0.093	0.272	0.249	0.239	0.237	0.230	0.216	0.206	0.199	0.197	0.197
0.161	0.244	0.228	0.220	0.218	0.216	0.202	0.194	0.188	0.184	0.184
0.17	0.246	0.231	0.224	0.222	0.216	0.207	0.198	0.191	0.187	0.185

BUS
G.I.E.





On peut remarquer que les valeurs trouvées pour les deux solutions les plus concentrées se confondent, ceci est dû au fait que le coefficient de viscosité varie peu dans cette région et que la précision de notre manipulation ne peut permettre de les différentier.

La figure 17 montre l'allure de la variation de ν avec la température.

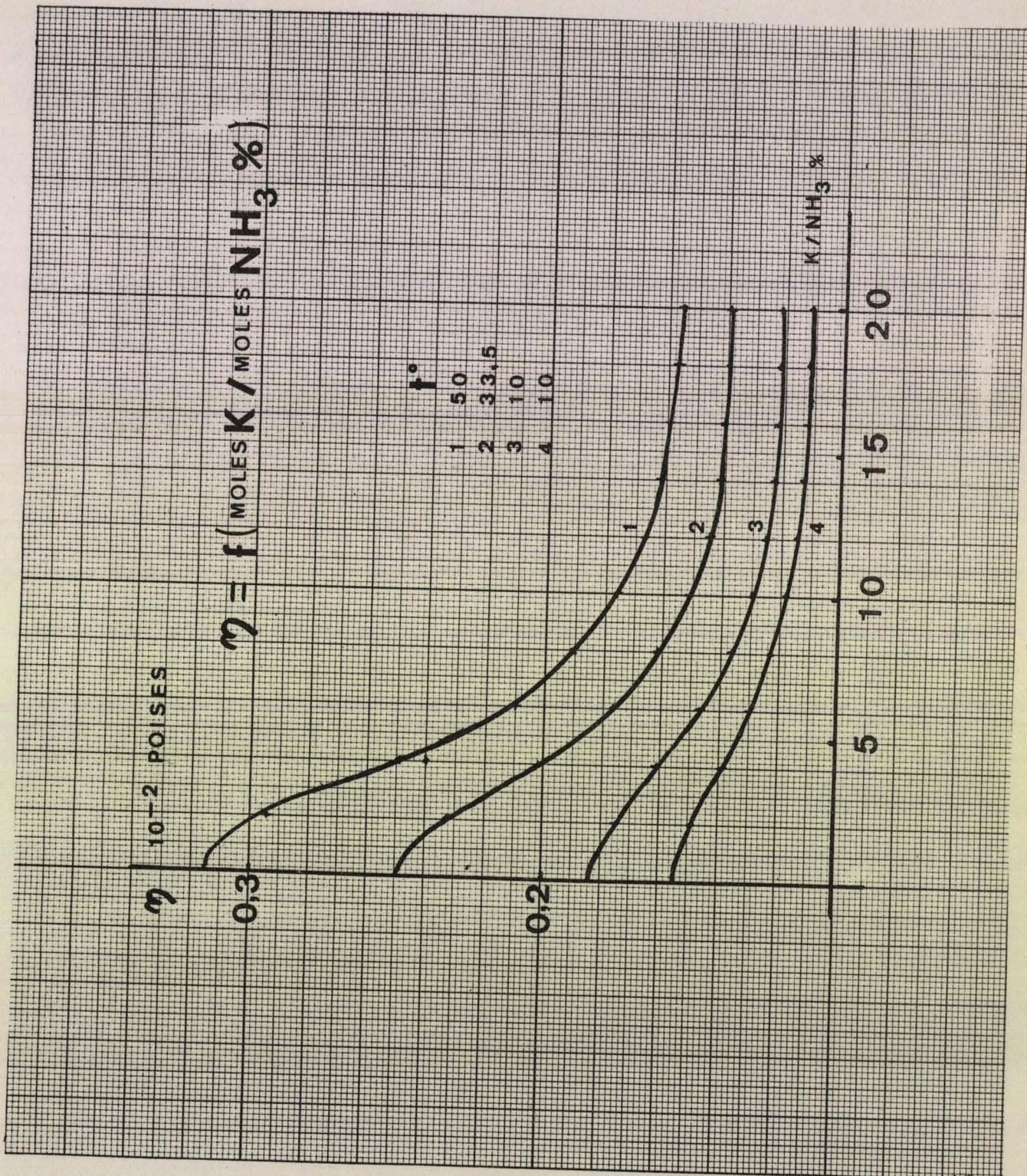
3. Variation du coefficient de viscosité cinématique en fonction de la concentration à température constante.

Le coefficient de viscosité cinématique décroît quand la concentration croît. Nos points expérimentaux sont portés sur la figure 18.

Il apparaît, comme pour la masse volumique, qu'il n'est pas possible de trouver une équation mathématique simple pour représenter l'allure du phénomène dans toute la gamme de concentration.

Pour atteindre le coefficient de viscosité dynamique qui est lié à la grandeur des forces de cohésion à l'intérieur de la solution, il suffit de multiplier ν par la densité de la solution.

En effectuant des interpolations graphiques tant sur les résultats de densité que de viscosité cinématique nous avons obtenu le tableau suivant :



BUS
LILLE

4. Coefficient de viscosité dynamique des solutionsK-NH₃.

Tableau IX

T°

Rapport molaire K/NH ₃	-50	-33.5	-10	+10
0.000	0.317	0.250	0.185	0.157
0.02	0.290	0.232	0.175	0.150
0.04	0.239	0.201	0.159	0.140
6	0.210	0.173	0.145	0.130
8	0.191	0.161	0.134	0.128
10	0.174	0.151	0.128	0.118
12	0.165	0.145	0.124	0.115
14	0.160	0.141	0.122	0.113
16	0.158	0.139	0.121	0.113
18	0.156	0.138	0.122	0.113
20	0.155	0.138	0.123	0.113

 η en centipoises.5. Analyse et discussion des résultats obtenus.Viscosité spécifique réduite.

La figure 19 montre que le coefficient de viscosité dynamique décroît à mesure que l'on concentre la solution en alcalin. Lorsque l'on part du solvant pur, η décroît d'abord lentement pour les solutions très diluées comme le montrent les mesures de O'Reilly à -33.5°.

Puis, l'on observe un domaine de concentrations intermédiaires pour lequel η décroît très rapidement. Au delà de cette zone intermédiaire, le coefficient de viscosité varie faiblement et tend à se stabiliser

Cette modification en trois phases de la variation de η en fonction de la concentration fait penser aux hypothèses structurales

que nous avons développées en étudiant la variation des masses volumiques de ces mêmes solutions.

En 1955, Mérand (21) avait étudié les solutions $K-NH_3$ avec un viscosimètre de type Ostwald comportant un capillaire de trois dixièmes de millimètre de diamètre. Il avait conclu à l'impossibilité expérimentale de faire couler dans ce capillaire une solution de concentration supérieure à $K/NH_3 = 0,148$.

Mérand déduisait de ce fait que la solution concentrée était composée de grosses entités de type colloïdal susceptibles d'interdire l'entrée du capillaire à la solution et reliait la valeur élevée de la conductance du liquide à la juxtaposition de ces grosses entités.

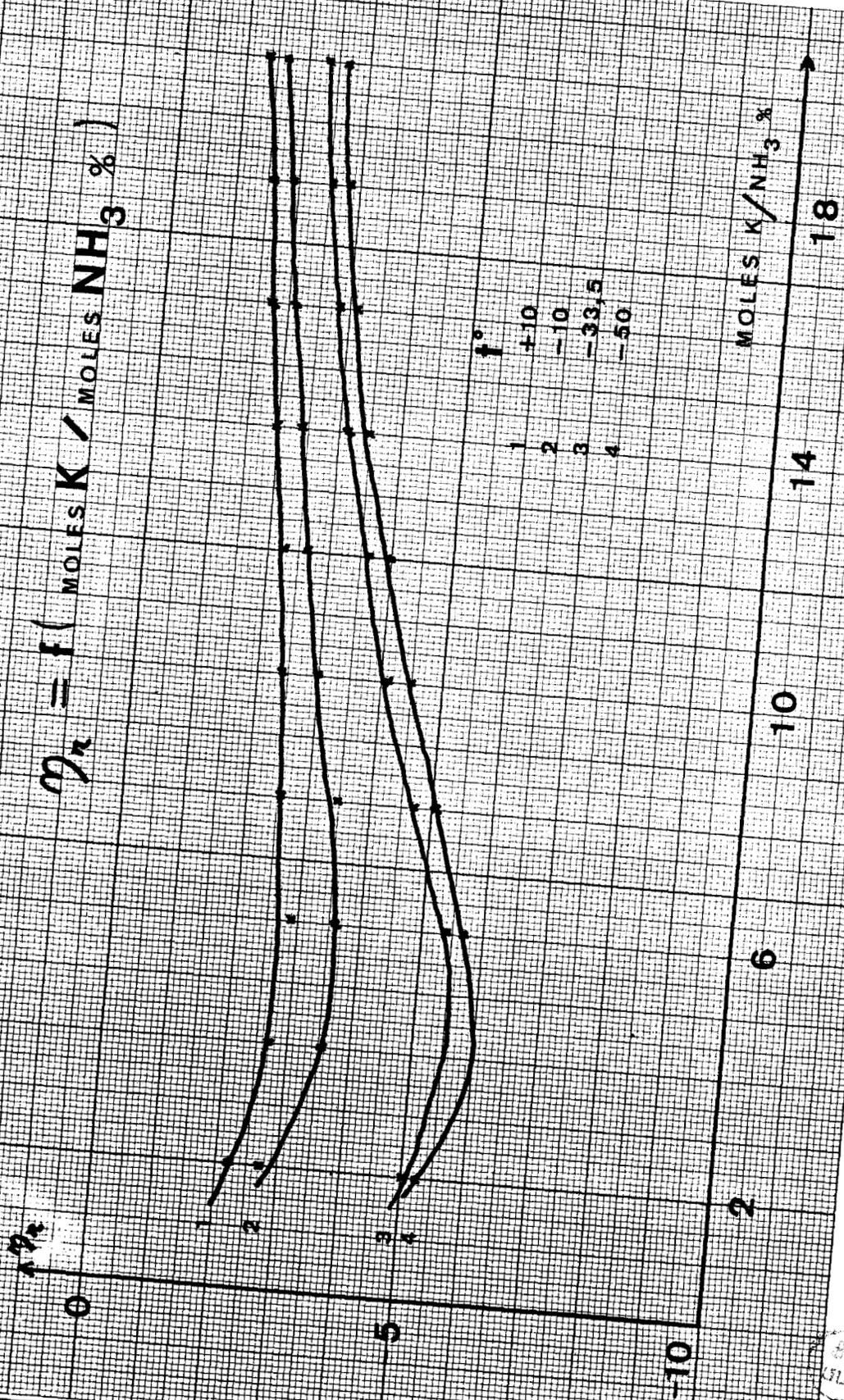
Nos résultats ne concordent pas avec ceux de Mérand puisque nous avons pu mesurer la viscosité d'une solution de concentration $K/NH_3 = 0,17$ avec un capillaire de même diamètre.

Nous avons toutefois constaté que l'établissement du régime dynamique devient délicat à réaliser pour les solutions concentrées. La faible valeur du coefficient de viscosité de ces solutions s'oppose à leur apparente difficulté de déplacement dans un appareil de verre ; nous pensons qu'il faut attribuer ce fait à la très forte tension superficielle des solutions, qui rend difficile la formation d'un film de liquide sur les parois du capillaire, et non à une propriété structurale de la solution (Sienko (23)).

En parcourant toute la gamme de concentration, le coefficient de viscosité dynamique nous paraît représenter la variation simultanée de deux effets que l'observation de ce seul coefficient ne peut permettre de séparer :

- la taille de l'entité cinétique constituée par le cation et son environnement solvaté varie en fonction de la concentration en alcalin (voir discussion des résultats de masses volumiques).

- l'inter-action entre les gaines d'ammoniac qui entourent les cations varie en fonction du nombre d'entités constituées et donc en fonction de la concentration en alcalin.



805
LILLE

Si la taille de l'entité cinétique augmente, le coefficient de viscosité croît ; si l'inter-action entre entités cinétiques augmente, on obtient un effet de même sens.

Solutions très diluées.

O'Reilly observe que la viscosité décroît lentement lorsque la concentration augmente (20).

Les cations que l'on met en solution détruisent partiellement l'ordonnance du réseau du solvant et rendent la solution plus fluide ; ces cations sont suffisamment éloignés les uns des autres pour qu'il n'y ait pas d'inter-action entre leurs gaines solvatées.

Solutions de concentrations intermédiaires.

Le réseau ammoniac est détruit au profit de la formation d'entités solvatées. Le coefficient de viscosité dynamique décroît brutalement.

On peut, en calculant la viscosité spécifique réduite de la solution

$$\eta_r = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C}$$

η_r = viscosité spécifique réduite.

η = coefficient de viscosité dynamique de la solution à la température T.

η_0 = coefficient de viscosité dynamique du solvant à la température T.

C = concentration de la solution (moles alcalin/moles solvant).

Chercher à expliciter la variation du coefficient de la solution par rapport à celui du solvant en fonction de l'apport d'alcalin.

Le tableau X donne les résultats de nos calculs ; les points déterminés figurent sur le graphique 20.

Tableau X

SOLUTIONS K-NH₃Viscosité spécifique réduite.

	-50°	-33°,5	-10	+10
0				
2	-4.97	-4.86	-2.70	-2.2
4	-6.15	-5.45	-3.53	-2.7
6	-5.63	-5.45	-3.60	-2.87
8	-4.96	-4.68	-3.45	-2.39
10	-4.51	-4.12	-3.08	-2.48
12	-3.99	-3.63	-2.75	-2.23
14	-3.53	-3.22	-2.44	-2.00
16	-3.13	-2.87	-2.16	-1.75
18	-2.82	-2.57	-1.89	
20	-2.56	-2.32	-1.68	-1.40

On constate que η_r montre un minimum pour une concentration d'environ 0.05 moles de K par mole d'ammoniac ; on obtient donc le plus grand écart entre viscosité de solution et viscosité de solvant lorsque l'on atteint ce rapport K/NH₃.

Pour cette région de concentration, de nombreux auteurs pensent que l'on a toutes les molécules d'ammoniac engagées dans un processus de solvatation et formation d'un réseau quasi-métallique. Peut-être est il possible, à l'aide des hypothèses suivantes, de lier la variation des coefficients de viscosité à cet état structural.

On pourrait expliquer l'extrémum de η_r par la disparition de la rigidité du réseau initial de solvant et par le fait que les cations sont encore séparés par de nombreux ammoniacs ce qui donne une structure souple.

Puis, quand on va vers une concentration de 10 moles %, le coefficient de viscosité continue à décroître, mais moins rapidement.

Nous avons dit précédemment que pour cette concentration, il y a deux couches de solvatation autour du cation ; la taille de l'entité cinétique a diminué ce qui explique la décroissance de η mais la translation, sous l'influence d'un gradient de vitesse, de deux entités l'une par rapport à l'autre devient plus difficile.

Le frottement s'effectue au niveau de la deuxième couche de solvatation attachée solidement au cation et qui se prête peu à une déformation ; la décroissance de η est plus faible.

Au delà de 10 moles %, en allant vers la saturation, le coefficient de viscosité de la solution tend à se stabiliser. Nous avons vu que l'alcalin nouvellement introduit "vole" de l'ammoniac aux cations en détruisant les couches de solvatation existantes (17). Nous retrouvons les deux mêmes effets :

- la taille de l'entité cinétique décroît toujours
- les frottements périphériques de translation se font au niveau de molécules encore plus liées au cation.

Peut-être pourrait on dire alors que ces deux effets antagonistes se neutralisent l'un l'autre dans cette zone de concentration puisque η est quasiment constant.

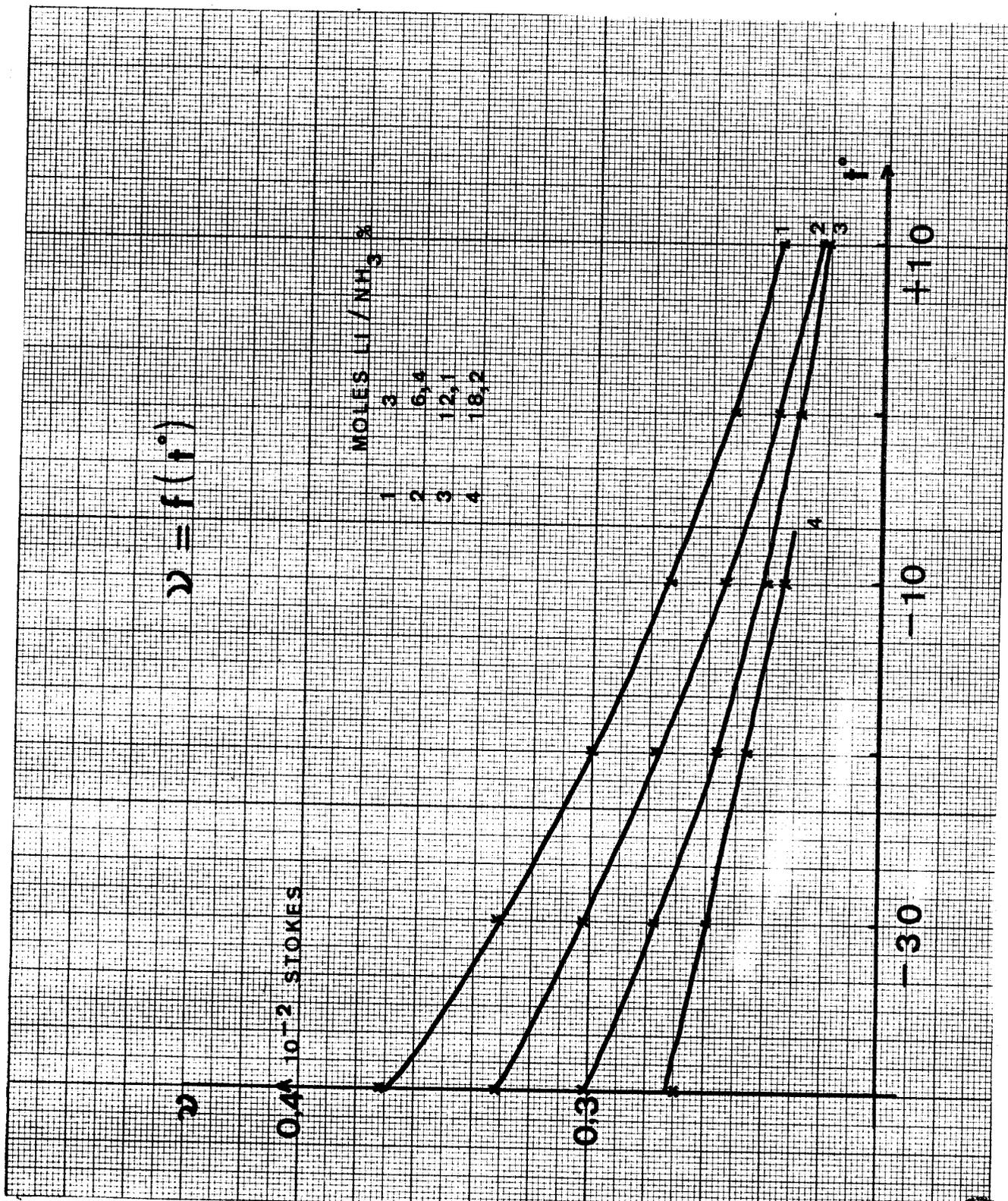
E. SOLUTIONS DE LITHIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE.

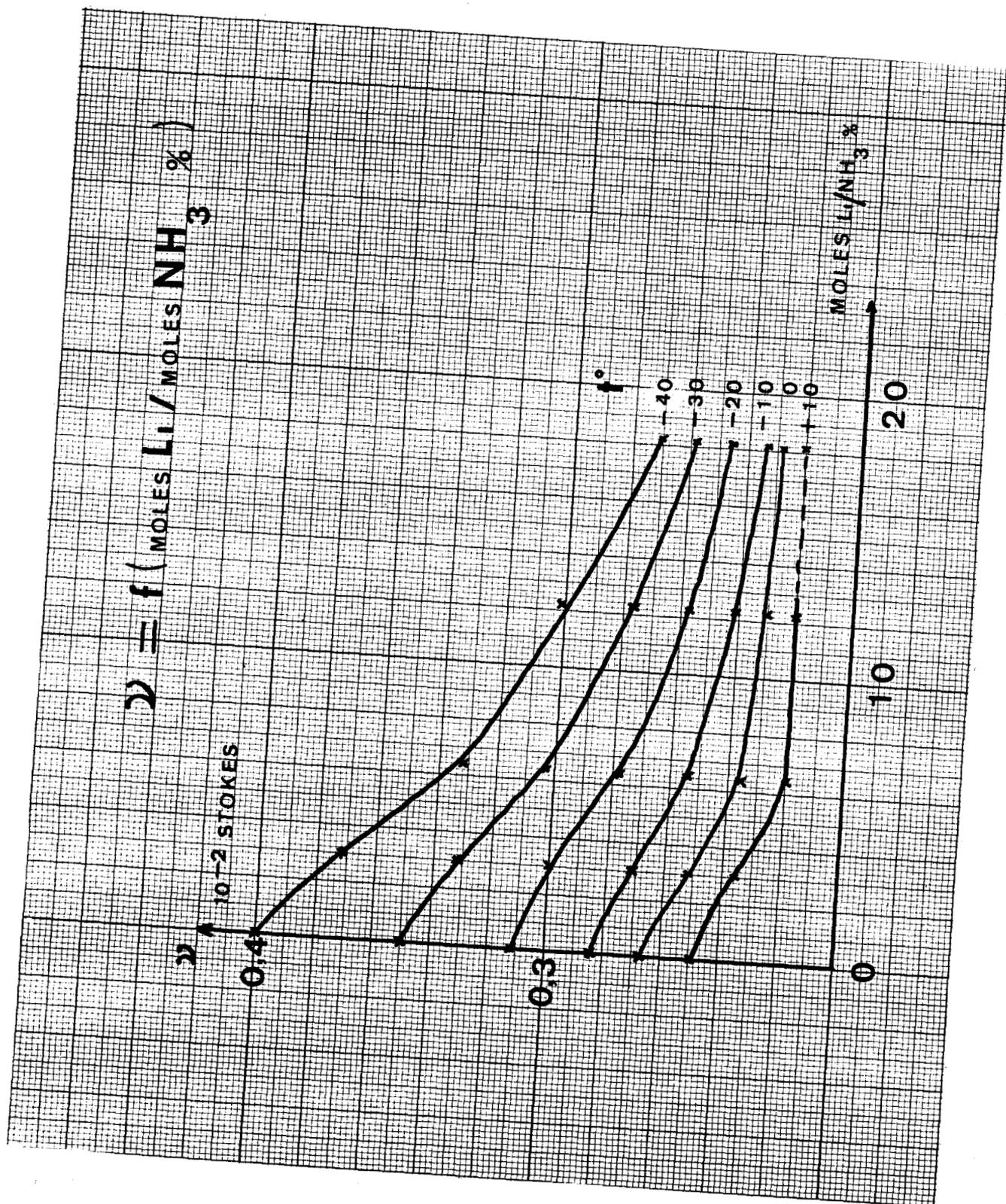
1. Mesures

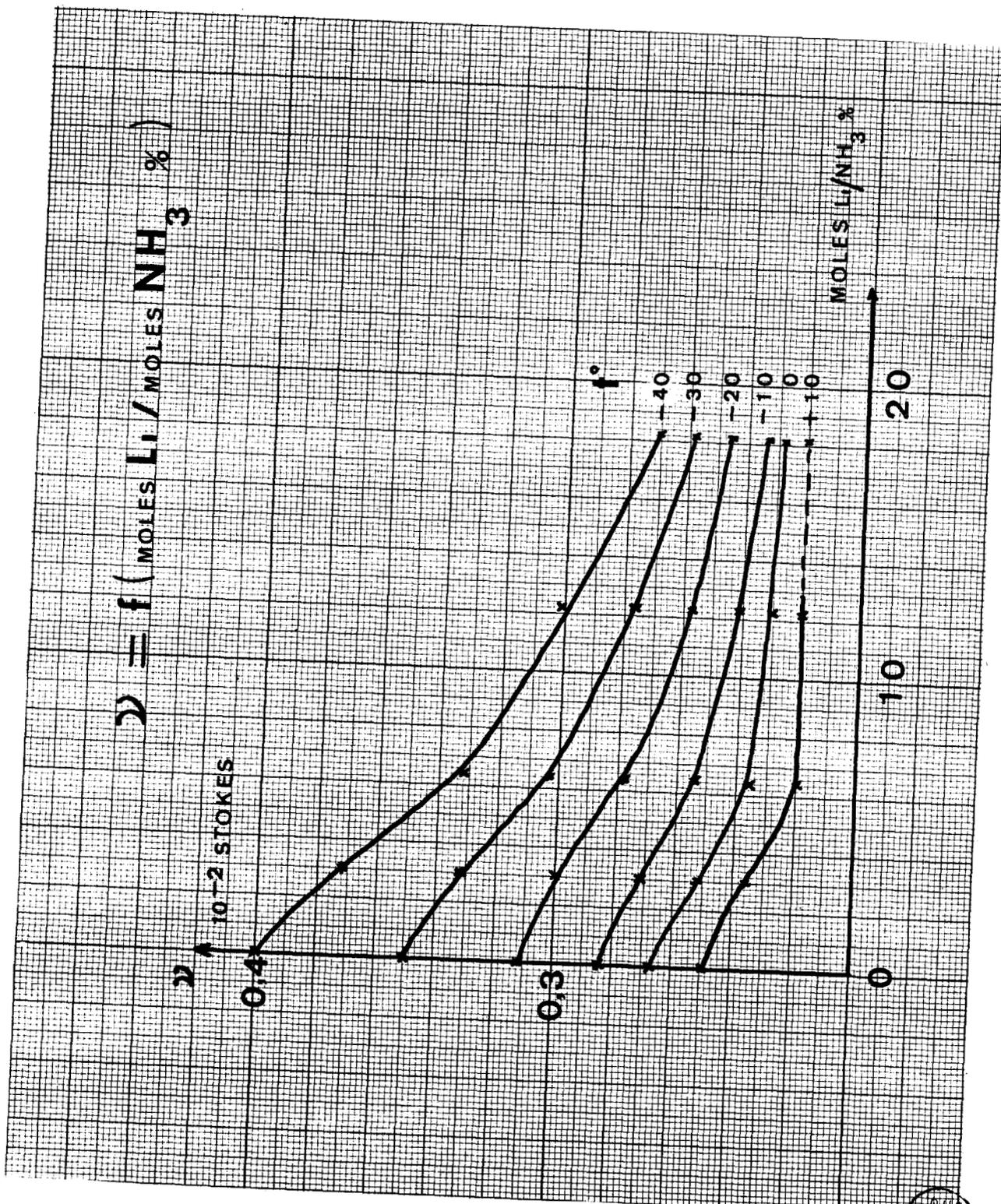
Nous avons effectué quelques essais sur les solutions de lithium.

Les résultats ont été exploités en suivant le même processus que pour les solutions K-NH₃.

Les valeurs trouvées ont été ajustées par moindre carré parabolique en fonction de la température ; en utilisant les valeurs de masse volumique mesurées par LO (8) et publiées sous forme numérique







par Nasby (18) nous avons pu calculer le coefficient de viscosité dynamique à -30°C pour une large gamme de concentration et en déduire la viscosité spécifique réduits.

Nous donnons ci-dessous les tableaux de résultats.

Les figures 21 et 22 montrent la variation de ν en fonction de la température et de la concentration.

SOLUTIONS DE LITHIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Tableau XI

<u>ESSAI 1</u>			<u>ESSAI 2</u>		
T°	ν expé.	ν calcul	T°	ν expé	ν calcul
-38.2	0.365	0.364	-38.0	0.323	0.325
-37.8	0.359	0.360	-29.4	0.304	0.302
-28.2	0.325	0.326	-28.0	0.300	0.298
-17.9	0.294	0.294	-18.6	0.274	0.274
- 8.4	0.272	0.270	- 8.8	0.251	0.253
+ 1.4	0.249	0.249	+ 1.2	0.233	0.234
			+ 10.8	0.222	0.221

<u>ESSAI 3</u>			<u>ESSAI 4</u>		
T°	ν expé	calcul	T°	ν expé	ν calcul
-59.2	0.357	0.357	-37.2	0.268	0.268
-37.4	0.295	0.294	-27.0	0.256	0.255
-28.2	0.272	0.273	-16.0	0.244	0.242
-20.0	0.258	0.257			
- 9.6	0.241	0.241			
0.0	0.229	0.229			

moles Li/NH ₃	ESSAIS	
0.030	1	Terme cinétique égal, dans le cas le plus défavorable à 7% du terme de frottement.
0.064	2	
0.121	3	
0.182	4	

2. Variation du coefficient de viscosité cinématique avec la température et la concentration.

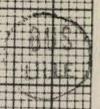
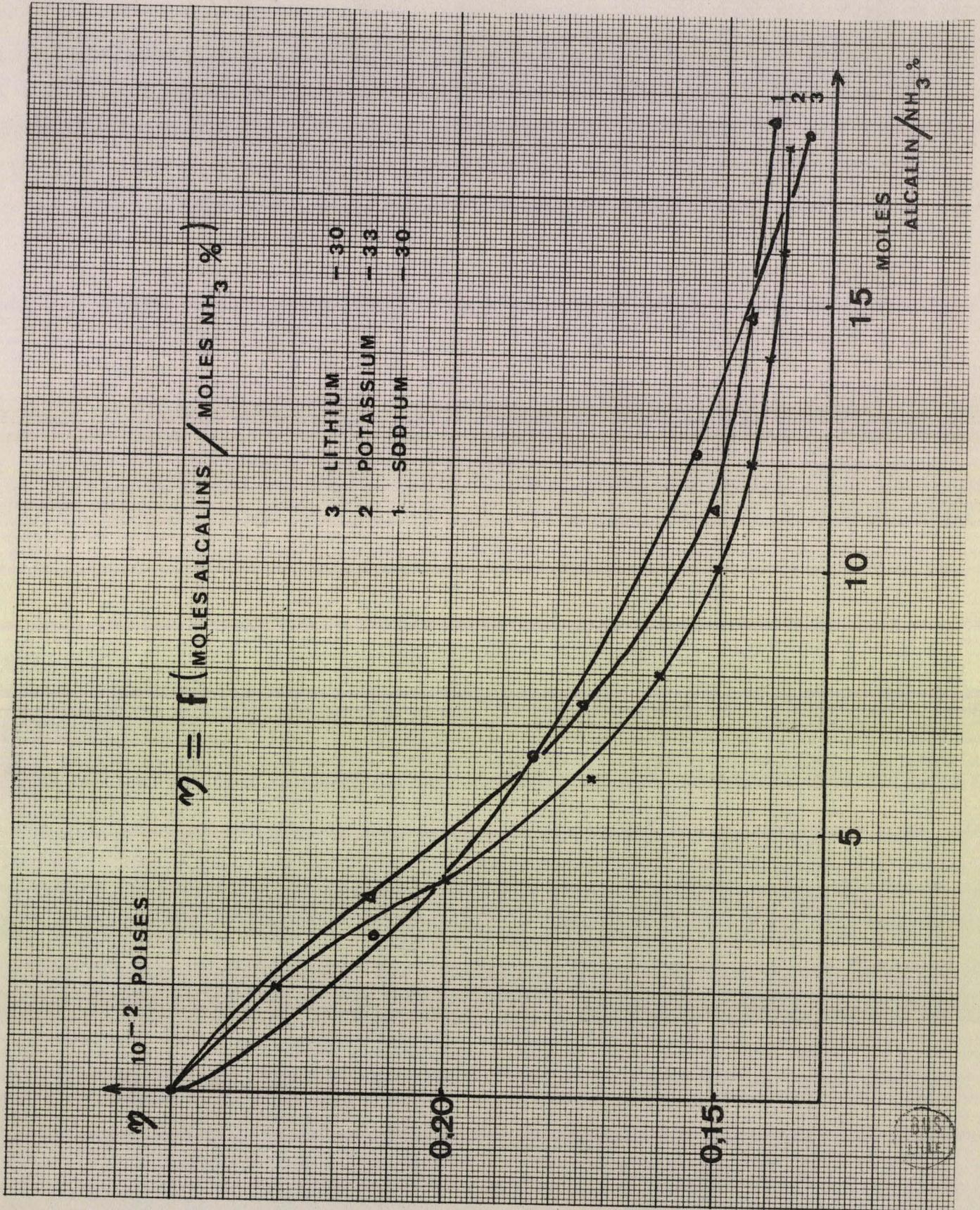
Tableau XII

Li/NH ₃	-40.0	-30.0	-20.0	-10.0	0.0	+10.0
0.030	0.371	0.333	0.300	0.273	0.252	0.236
0.064	0.332	0.303	0.278	0.255	0.237	0.221
0.121	0.301	0.277	0.257	0.241	0.229	0.220
0.182	0.270	0.259	0.245	0.234		

3. Variation du coefficient de viscosité dynamique à -30°C en fonction de la concentration et viscosité spécifique réduite.

Tableau XIII

moles Li/NH ₃	η	η_r
0.030	0.214	-4.47
0.064	0.184	-3.98
0.121	0.155	-3.07
0.182	0.135	-2.49



4. Analyse et discussion des résultats pour les solutions Li-NH₃.

Les courbes tracées à partir des quelques points dont nous disposons ne révèlent pas d'originalité dans l'allure de la variation de la viscosité cinématique en fonction de la température et de la concentration.

En revanche, à -30°C, nous n'avons pas trouvé de minimum pour la viscosité spécifique réduite.

Cette observation est sans doute à rapprocher du fait que le ΔV d'une solution diluée de lithium décroît sans cesse alors qu'il commence par augmenter pour les solutions diluées de sodium et de potassium quand on passe de -70°C à -30°C.

Le lithium solvate plus vite et plus énergiquement étant donné son faible rayon ionique et peut-être pourrait-on trouver là l'explication de ces comportements originaux à faible concentration.

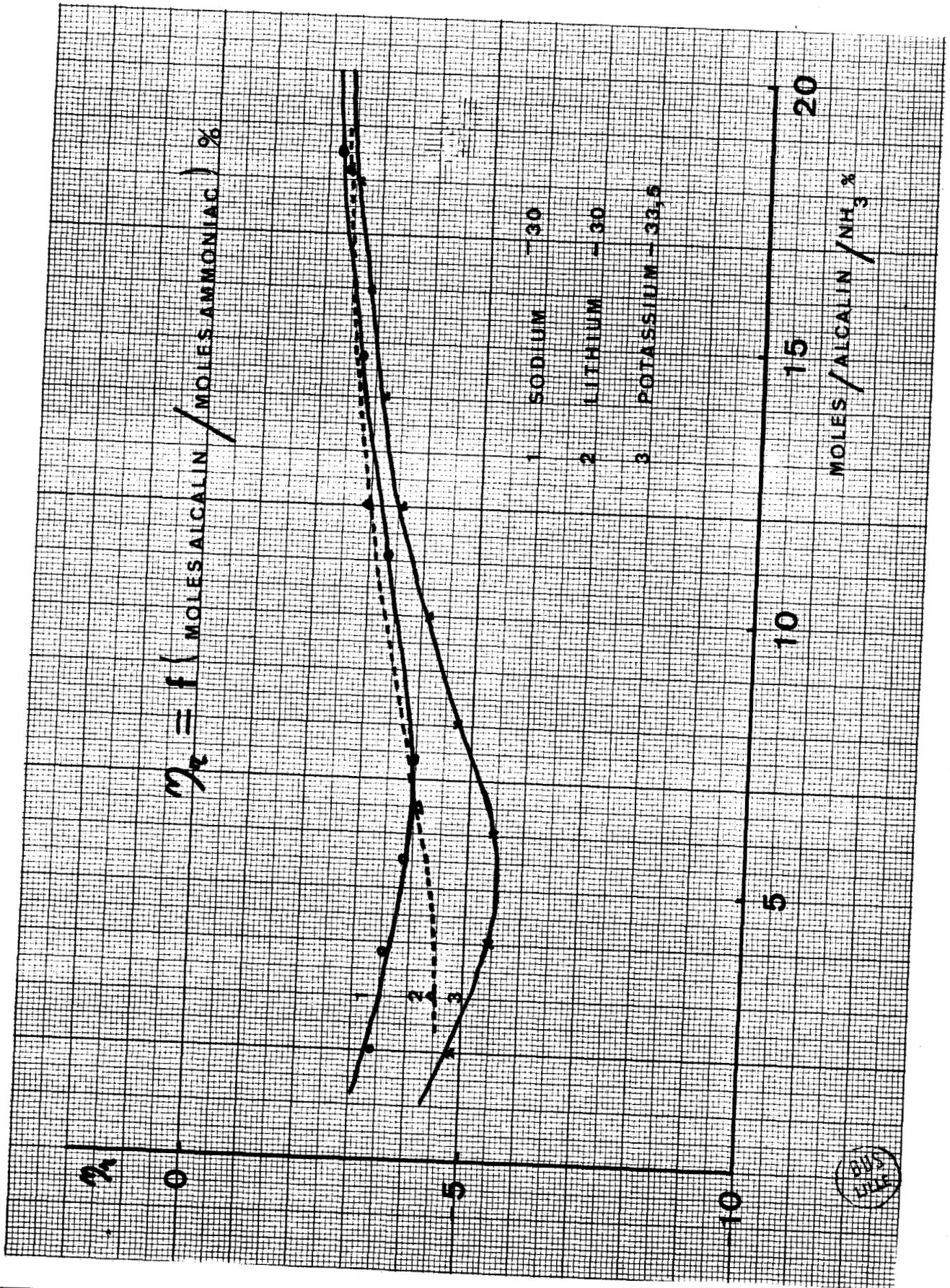
F. COMPARAISON DES RESULTATS POUR LES TROIS ALCALINS Li, Na, K. DISSOUS DANS L'AMMONIAC LIQUIDE.

A partir des valeurs de Kikuchi (19) pour les solutions Na-NH₃, nous avons calculé la viscosité spécifique réduite pour la température de -30°C.

Les figures 23 et 24 montrent respectivement la variation du coefficient de viscosité dynamique en fonction de la concentration des solutions Li-NH₃, Na-NH₃ et K-NH₃ à -30°C, -30°C et -33,5°C. et la variation de la viscosité spécifique réduite de ces mêmes solutions aux mêmes températures.

1. Variation du coefficient de viscosité dynamique en fonction de la concentration.

Dans le domaine des solutions concentrées, les solutions des trois alcalins tendent vers un état métallique identique. Dans la zone de concentrations intermédiaires, les solutions de potassium dans l'ammoniac apparaissent comme les plus fluides



toutefois les valeurs de η trouvées pour les trois alcalins sont très proches les unes des autres.

La courbe trouvée pour la solution de lithium coupe les courbes des autres alcalins et son interprétation demanderait un plus grand nombre de points expérimentaux.

2. Viscosité spécifique réduite.

La viscosité spécifique réduite des solutions Na-NH₃ montre, comme pour les solutions de potassium, un minimum pour une concentration de 5 moles d'alcalin pour 100 moles d'ammoniac. Les deux courbes, pour les deux types de solutions, évoluent selon la même allure en fonction de la concentration et semblent pouvoir être interprétées à partir des mêmes hypothèses de structure. Figure 24.

La solution de lithium ne montre pas de minimum pour η_r et évolue comme les autres alcalins pour les solutions très concentrées.

3. Solutions de sels dissouts dans l'ammoniac liquide.

Cette revue des résultats pour les trois types de solutions met en évidence le rôle important que joue la taille de l'entité cinétique dans la variation du coefficient de viscosité.

Ceci ne doit pourtant pas faire oublier l'aspect très original de la variation du coefficient de viscosité des solutions métal-ammoniac qui montre que la solution devient plus fluide à mesure que l'on augmente la concentration.

Pour mieux mettre en évidence cette originalité, il suffit de comparer les valeurs de η pour les solutions de sels dissous dans l'ammoniac aux valeurs trouvées pour nos solutions.

Pour un alcalin, le potassium, on trouve dans la littérature les données suivantes :

- concentration des solutions 1 mole/litre
- température = -33,5°C.

(22) solution de KI dans NH_3	= 0,390 10^{-2} poises
(24) solution de $\text{K}\cdot\text{NH}_2$ dans NH_3	= 0,317 10^{-2} poises
(22) solvant pur à la même température	= 0,250 10^{-2} poises
Solution K dans NH_3	= 0,221 10^{-2} poises

On trouve par ordre de coefficient de viscosité décroissant, d'abord la solution de KI puis la solution de $\text{K}\cdot\text{NH}_2$, puis le solvant et enfin la solution de K.

Si nous avons pu expliquer la décroissance de η_1 pour les solutions d'alcalins dans l'ammoniac, par la rupture du réseau initial du solvant, la création d'entités solvatées et l'inter-action entre ces entités, un travail récent de J. Corset va nous permettre d'avancer quelques hypothèses pour la variation des coefficients de viscosité des solutions de sels dans l'ammoniac (25).

Corset, étudie les spectres infra-rouges des solutions de KI et de $\text{K}\cdot\text{NH}_2$ et donne les hypothèses de structure suivantes :

Solution de KI :

Une molécule de solvant se trouve en même temps en interaction avec le cation et l'anion et une ou plusieurs de ces molécules viennent s'interposer entre ces deux ions pour former une entité.

Solution de $\text{K}\cdot\text{NH}_2$:

Le spectre infra-rouge de la solution correspond à la superposition du spectre de l'amidure et de l'ammoniac et d'autre part, la constante d'ionisation de l'amidure de potassium est beaucoup plus faible que celle du KI. Il y aurait prédominance de paires d'ions en contact sous la forme $(\text{KNH}_2)_n$.

En restant dans la ligne d'interprétation que nous avons suggérée pour les solutions métal-ammoniac, il semble plausible d'attribuer le coefficient de viscosité élevé de la solution de KI à la présence de grosses entités $\text{K}^+ \dots (\text{NH}_3)_n \dots$ I et à l'interaction soluté solvant. Pour la solution d'amidure de potassium, le

soluté n'agit que faiblement sur le solvant, il n'apporte à l'ensemble qu'une faible rigidité supplémentaire (effet Einstein) et l'on a un coefficient de viscosité inférieur à celui de la solution de KI mais néanmoins supérieur à celui du solvant pur.

C O N C L U S I O N 2

=====

Nous avons pu mesurer les coefficients de viscosité des solutions de potassium dans l'ammoniac et effectuer quelques essais sur les solutions de lithium.

Nous avons pu atteindre le domaine des solutions très concentrées. Les valeurs des coefficients de viscosité dynamique des solutions de trois alcalins (Na, Li et K) sont très comparables et montrent une allure de variation pratiquement identique en fonction de la température et de la concentration.

Pour les solutions métal-ammoniac, nous avons mis en évidence la possibilité de lier qualitativement la variation de η en fonction de la concentration à l'état structural de la solution.

Pour les solutions de sodium et de potassium, le calcul de la viscosité spécifique réduite a permis de corrélérer la chute brutale du coefficient η pour un rapport alcalin/ NH_3 d'environ 5%, à la création d'un réseau quasi métallique.

Pour les solutions concentrées, si la taille de l'entité cinétique diminue, le frottement entre deux entités se fait au niveau de couches liées plus solidement au cation et η décroît faiblement.

Pour la solution de lithium, nous avons noté un comportement légèrement différent qui pourrait être attribué à la grande énergie de solvatation de cet alcalin.

CONCLUSION GENERALE
=====

Nous avons mesuré les masses volumiques des solutions de potassium dans l'ammoniac liquide et les coefficients de viscosité des solutions de lithium et de potassium dans le même solvant. Les deux grandeurs mesurées montrent, dans leurs variations en fonction de la température et de la concentration, les importants changements de structure qui se produisent quand on passe de la solution diluée électrolytique à la solution concentrée quasi métallique (conclusion 1)

Toutefois l'interprétation de la variation de grandeurs physiques aussi macroscopiques ne peut permettre que de confirmer ou d'infirmier les hypothèses de structure de solvatation qui ont été élaborées à partir des résultats de manipulations mieux adaptées à l'examen de la structure intime de la solution.

Si les masses volumiques des solutions varient fortement en fonction de l'alcalin utilisé, nous n'avons pu retrouver un effet semblable en ce qui concerne le coefficient de viscosité dynamique (conclusion 2).

Il serait intéressant de pouvoir lier quantitativement cette dernière grandeur aux modifications structurales que nous avons développées pour décrire le phénomène sur un plan qualitatif.

LISTE DES FIGURES

- Figure 1. Ligne de préparation des solutions
Figure 2. Ensemble de distillation du soluté
Figure 3. Boite à gants pour lithium
Figure 4. Ensemble de préparation pour Li-NH₃
Figure 5. Picnomètre et ensemble de préparation
pour mesure de densité
Figure 6. Picnomètre et ensemble de dosage
Figure 7. Solutions K-NH₃ ; $d = f(t^\circ)$
Figure 8. Solutions K-NH₃ ; $d = f(C)$
Figure 9. Solutions K-NH₃ ; $\rho_V = f(C)$
Figure 10. Solutions K-NH₃ ; $\rho_V = f(t^\circ)$
Figure 11. Solutions Li-NH₃, Na-NH₃, K-NH₃; $d = f(c)$
Figure 12. Solutions Li-NH₃, Na-NH₃, K-NH₃ $\Delta V = f(C)$
Figure 13. Solutions Li-NH₃, Na-NH₃, K-NH₃ $\Delta V_m = f(t^\circ)$
Figure 14. Solutions Li-NH₃ ; $\Delta V = f(t^\circ)$
Figure 15. Cellule viscosimétrique
Figure 16. Ensemble de mesure de viscosité
Figure 17. Solutions K-NH₃ ; $\nu = f(t^\circ)$
Figure 18. Solutions K-NH₃ ; $\nu = f(C)$
Figure 19. Solutions K-NH₃ ; $\eta = f(C)$
Figure 20. Solutions K(NH₃ ; $\eta_r = f(C)$
Figure 21. Solutions Li-NH₃ ; $\nu = f(t^\circ)$
Figure 22. Solutions Li-NH₃ ; $\nu = f(C)$
Figure 23. Solutions Li-NH₃, Na-NH₃, K-NH₃
 $\eta = f(C)$
Figure 24. Solutions Li-NH₃, Na-NH₃, K-NH₃
 $\eta_r = f(C)$

LISTE DES TABLEAUX DE MESURES ET DE CALCUL

- Table 1 Solutions $K-NH_3$; densités et ajustement par moindres carrés
- Table 2 Solutions $K-NH_3$; coefficients des paraboles trouvées par moindres carrés
- Table 3 Densité de NH_3 pur ; densité de K pur en fonction de t° ; densité des solutions $K-NH_3$ en fonction de t° et de concentration.
- Table 4 Solutions $K-NH_3$; volume apparent du métal en fonction de la température et de la concentration.
- Table 5 Solutions $Li-NH_3$, $Na-NH_3$, $K-NH_3$;
V = fonction de température et concentration
- Table 6 Constantes des viscosimètres
- Table 7 Solutions $K-NH_3$; viscosités cinématiques ajustements par moindres carrés
- Table 8 Solutions $K-NH_3$; viscosités cinématiques en fonction de t° et de concentration
- Table 9 Solutions $K-NH_3$; viscosités dynamiques en fonction de concentration et température
- Table 10 Solutions $K-NH_3$; viscosité spécifique réduite en fonction de t° et concentration
- Table 11 Solutions $Li-NH_3$; viscosité cinématique et ajustement par moindre carré
- Table 12 Solutions $Li-NH_3$; viscosité cinématique en fonction de t° et de concentration
- Table 13 Solutions $Li-NH_3$; viscosité dynamique à -30° et viscosité spécifique réduite

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

=====

1. WEYL, W.
Uber Metallammonium-Verbindungen
Pogg. Ann. 1863 121, 601-612
2. MOISSAN H.
Préparation du Lithium ammonium, Calcium Ammonium and
amides of calcium and lithium.
Bull. Soc. Chim. 1899. 21, 904-111.
3. FRANKLIN E.C., KRAUS C.A.
The Electrical Conductivity of Liquid Ammonia Solutions.
Am. Chem. J. 1900. 24, 83-93.

FRANKLIN E.C. KRAUS, C.A.
The conductivity Temperature Coefficient of some Liquid
Ammonia Solutions.
Am. Chem. J. 1900. 24, 83-93.
4. KRAUS, C.A.
Solutions of Métaux in Non-Métallique Solvents. III. Apparent
Moléculaire Weight of Na Dissolved in Liquid Ammonia.
J. Am. Chem. Soc. 1908. 30, 1197-1219.
5. KRAUS C.A., CARNEY, G.S., JOHNSON W.C.
The Density of Solutions of Sodium in Liquid Ammonia.
J. Am. Chem. Soc. 1927. 49, 2206 - 13.
6. KIKUCHI S.
Specific Gravity of Solutions Of Metallic Sodium in Liquid
Ammonia. J. Soc. Chim. Ind. Jap. 1940. 43, Suppl. 233-4.
7. NAIDITCH S. PAEZ O. THOMPSON J.C.
Densities of Sodium Ammonia Solutions.
J. Chem. Eng. Data 1967 12 (2) 164-167.

8. LO.R.
Einige Physikalische und Chemische Eigenschaften von Lithium
Lösungen in flüssigen Ammoniak.
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie
1966. Bd. 344 Heft 5-6.
9. JAFFE H.
Eine Metallische Verbindung von Lithium mit Ammoniak ;
Elektrische Leitfähigkeit und Galvanomagnetische Effekte.
Zeits. f. Physik 1935 93, 741-761.
10. JOHNSON W.C. MEYER A.W. MARTENS R.D.
Density of Solutions of Alkali Metals in Liquid Ammonia.
J. Am. Chem. Soc. 1950 72, 1842-43.
11. JOHNSON W.C. MEYER A.W.
The Density of Solutions of Sodium, Potassium and Sodium
Bromide in Liquid Ammonia.
J. Am. Chem. Soc. 1932. 54, 3621-8.
12. HUTCHISON C.A., O'REILLY D.E.
Densities of Potassium in Liquid Ammonia and Deutero-
Ammonia.
J. Chem. Phys. Vol. 34 N°1, 1961, 163-166.
13. ORGELL G.W.
The volume Expansion of Dilute Solutions of Na and K in
Liquid Ammonia at -45°C and the Specific Conductance of
Oleum Solutions at - 20,35,50 and 65°C.
Univ. of Pennsylvania.
Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich.)
14. EVERS E.C., FILBERT A.M.
On the volume Expansion in Metal Ammonia Solutions.
J. Am. Chem. Soc. 1961. 83, 3337.

15. BRENDLEY W.H., EVERS E.C.
The volume Expansion of Alkali Metals in Liquid Ammonia.
in "Solvated Electron ", Adv. Chem. Series N° 50
Am. Chem. Soc. 1965, 111-124.
16. LELIEUR J.P., CHIEUX P., LEPOUTRE G.
à paraître.
17. LEPOUTRE G. PATTERSON A.
Structure des solutions sodium-ammoniac aux concentrations
intermédiaires (Zones de Transition).
Bulletin de la Société Chimique de France, 1961, 989.
18. NASBY R.D.
Hall Effect Measurements of the Metal-Nonmetal Transition
in Lithium Ammonia Solutions.
Thesis University of TEXAS at AUSTIN 1968.
19. KIKUCHI S.
Viscosity coefficient of liquid Ammonia Solutions
II. Metallic Sodium Solutions.
1944. J. Soc. Chim. Ind. Japan 47 488-491.
20. O'REILLY D.E.
Paramagnétique résonance Absorption. Etudies of Solutions of
Potassium in Liquid Ammonia and Deutero-Ammonia.
Ph D Thesis CHICAGO UNIVERSITY 1955.
21. MERANDA F.R.
Viscosities of Solutions of Metals in Liquid Ammonia.
M.S. Thesis, Purdue University. U.S.A. 1955.
22. JANDER. J. SPANAU . ADDISON.
Organische und Allgemeine Chemie in Flüssigen Ammoniak.
Teilband 1.
Friedr, Vieweg.Sohn Braunschweig 1966.
Inter Sciences Publishers. A division of John Wiley and
Sons New-York ; London.

23. SIENKO M.J.

On the Coexistence of Liquid Phases in Metal-Ammonia Systems and Some Surface Tension Studies on these Solutions Above Their Consolute Point.

Solutions Metal-Ammoniac ; Propriétés physico-Chimiques.

Colloque WEYL. Lepoutre et Sienko. Lille 1963.

W.A. BENJAMIN, Inc. New-York, N.Y., U.S.A.

24. MOREAU C.

Communication Privée. Laboratoire de Chimie Physique

H.E.I. LILLE.

25. CORSET J.

Influence des Interactions Moléculaires sur le Spectre Infrarouge de l'Ammoniac. Application à l'étude des solutions ioniques dans l'ammoniac liquide.

Thèse de Doctorat d'Etat. Faculté des Sciences de Bordeaux N° 208.1967.

26. International Critical Tables Tome 3 p. 28

27. International Critical Tables. Tome V p. 11 et Tome VII p.216.

PLAN DU MEMOIRE

=====

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I.</u> Préparation des solutions.....	3
A. Préparation du solvant	5
B. Préparation du soluté	6
C. Préparation de la solution	10
<u>CHAPITRE II.</u> Masses volumiques	11
A. Introduction - Bibliographie ..	12
B. Technique expérimentale	14
C. Résultats. Solutions de Potas- sium dans l'ammoniac liquide...	20
D. Masses volumiques des solutions Li-NH ₃ -Na-NH ₃ -K-NH ₃ à -30°C....	31
CONCLUSION 1	35
<u>CHAPITRE III.</u> Coefficients de viscosité	36
A. Introduction	37
B. Bibliographie	38
C. Technologie Expérimentale	39
D. Résultats. Solutions de Potas- sium dans l'ammoniac	57
E. Solutions de Lithium dans l'am- moniac liquide	65
F. Comparaison des résultats pour les trois alcalins dissous dans NH ₃ liquide	68
CONCLUSION 2	72
CONCLUSION GENERALE	73
LISTE DES FIGURES	74
LISTE des tableaux de mesures et de calcul	75
BIBLIOGRAPHIE	76
PLAN DU MEMOIRE	80

