

50 376
1969
81

50.376
1969
81

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' ACADEMIE DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE 3ième CYCLE

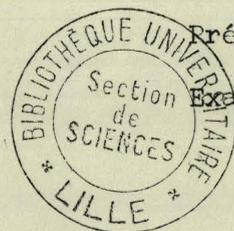
Spécialité : Physique des solides

par

Maurice DEPOORTER

EFFET THERMOELECTRIQUE DANS LES SOLUTIONS CONCENTREES
DE POTASSIUM ET DE CESIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Scutenue le 15 Décembre 1969 devant la Commission d'examen



Président

M. FOURET

Examineurs

M. BEAUFILS

M. BILLARD

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEFRETIN René (Doyen)	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
Mme SCHWARTZ Marie Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENADOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique
M. LEBRUN André	E.E.A.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BUI TRONG LIEU	Mathématiques
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

PROFESSEUR ASSOCIE

M. DEDECKER Paul	Mathématiques
------------------	---------------

MAITRES DE CONFERENCES

M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. DRIEUX Baudcin	Calcul Numérique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique

M. JOLY	Biologie Animale
M ^{le} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M ^{me} LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PONSOLLE	Chimie
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
M. SAADA Georges	Physique
M. RACZY	Radioélectrique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M ^{me} ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie

A mes parents,

A ma femme,

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mr le Chanoine G. LEPOUTRE, Directeur du laboratoire de Chimie Physique de la Faculté Libre des Sciences de Lille qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a encouragé par l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à ce travail.

Je remercie Mr l'Abbé G. LEMAN, Directeur du laboratoire de Physique des Solides de la Faculté Libre des Sciences de Lille qui m'a dirigé vers la recherche scientifique et dont l'amitié constante ne m'a jamais fait défaut.

Je remercie Mr le Professeur R. FOURET qui a bien voulu accepter la présidence de cette thèse, ainsi que MM. les Professeurs J-P. BEAUFILS et J. BILLARD qui ont accepté de participer au Jury.

Je remercie tous mes camarades de laboratoire et plus particulièrement MM. P. DAMAY, B. DAVID, J. FLIPO, J. VANDENBERGHE pour l'aide et les conseils qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

Je remercie enfin la Direction des Recherches et Moyens d'Essais qui m'a permis de réaliser ce travail.

TABLE des MATIERES

	page
Introduction	1
PREMIERE PARTIE. - Effet thermoélectrique	4
I - Définition	4
II - Convention de signe	5
III - Description thermodynamique de l'effet thermoélectrique	6
A. Expression du pouvoir thermoélectrique	6
B. Application à un couple bimétallique et introduction du pouvoir thermoélec- trique absolu	8
C. Pouvoir thermoélectrique absolu des solutions M - N H ₃ concentrées	10
DEUXIEME PARTIE. - Effet thermoélectrique ; Expériences et Résultats	13
I - Appareillages et préparation des solutions	14
A. Le vide	14
B. La cellule	15
C. Préparation des solutions	15
D. Les températures	16
E. Appareils de mesures électriques	17
II - Les mesures et leur exploitation	18
A. Description des mesures	19
B. Détermination du pouvoir thermoélectrique	20
a) étalonnage du thermocouple	20
b) pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	21

C.	Pouvoir thermoélectrique absolu	24
III	- Description d'une expérience type	24
IV	- Résultats	28
	Conclusion	42
TROISIEME PARTIE. - Interprétation théorique des résultats		43
I	- Hypothèse de gaz parfait d'électrons	43
	A. Niveau de Fermi	45
	B. Flux transportés	47
	C. Expression du pouvoir thermoélectrique	51
II	- Discussion de la structure des solutions métal-ammoniac	54
III	- Interprétation physique de la structure des solutions M - N H ₃	56
	A. de 1 à 8 M P M	56
	B. de 8 M P M à la saturation	57
	Conclusion	60
	Bibliographie	61

INTRODUCTION

Les métaux alcalins se dissolvent dans l'ammoniac liquide et donnent des solutions de couleur bleu foncé pour les solutions diluées ou bronze pour les solutions concentrées. On admet que ces solutions renferment des ions métalliques et des électrons. Ceci permet d'étudier le gaz d'électrons, avec la possibilité de faire varier un facteur qui reste constant dans les métaux purs : la concentration des électrons. Parmi toutes les propriétés électroniques de ces solutions, nous avons choisi d'étudier expérimentalement dans ce travail les variations avec la concentration et la température du pouvoir thermoélectrique pour les solutions de potassium et de césium dans l'ammoniac.

Les premières mesures de pouvoir thermoélectrique des solutions de sodium et de potassium dissous dans l'ammoniac liquide ont été effectuées par Dewald et Lepoutre ^{1,2}. Les mesures de différence de potentiel furent alors mesurées par la méthode d'apposition à une source de tension connue, à l'aide d'un potentiomètre White à double pont et d'un galvanomètre comme détecteur de zéro.

Ces mesures ont fourni de bonnes valeurs de pouvoir thermoélectrique des solutions métal-ammoniac; on note cependant une assez grande dispersion de résultats en ce qui concerne la dérivée par rapport à la température du pouvoir thermoélectrique pour les solutions concentrées (concentration supérieure à 1 Mole de métal par litre de solution, ou 2 Moles de métal pour 100 moles d'ammoniac.

L'interprétation des résultats en termes de gaz d'électrons libres montre que

1° Les ordres de grandeur des pouvoirs thermoélectriques coïncident avec ceux des entropies de transport : quelques centaines de microvolts par degré en région diluée à quelques microvolts par degré en région concentrée.

2° L'aspect général des courbes expérimentales et théoriques en fonction de la concentration est le même.

3° Le pouvoir thermoélectrique décroît avec la température.

Cependant la pente des courbes expérimentales en région diluée est nettement plus grande que la pente théorique. Les grandeurs du pouvoir thermoélectrique expérimental sont nettement supérieures aux valeurs théoriques dans la région diluée, nettement inférieures dans la région concentrée. Enfin le pouvoir thermoélectrique est beaucoup plus sensible à la température que la théorie ne le laissait prévoir.

Nous avons repris l'étude du pouvoir thermoélectrique des solutions concentrées de métaux alcalins dissous dans l'ammoniac liquide dans le but de préciser les valeurs du coefficient de température du pouvoir thermoélectrique des métaux déjà étudiés et d'étendre ces mesures aux solutions d'autres métaux dans l'ammoniac.

Les progrès dans le domaine de l'électronique, nous ont conduits à utiliser un appareillage plus simple d'emploi et permettant des mesures plus rapides (la rapidité étant un facteur important dans notre cas étant donné l'instabilité des solutions).

Ce nouvel appareillage nous a ensuite amené à modifier la méthode de travail de manière à obtenir des résultats plus précis.

Nous verrons dans une première partie quelques définitions et rappels sur le pouvoir thermoélectrique ainsi que sa description thermo-

dynamique.

Dans la deuxième partie nous décrirons le dispositif expérimental, l'appareillage, la méthode de travail utilisée, et nous donnerons les résultats expérimentaux. Enfin dans la troisième partie nous essaierons d'interpréter les résultats obtenus.

P R E M I E R E P A R T I E

EFFET THERMOELECTRIQUE

Nous rappelons dans cette première partie la définition du pouvoir thermoélectrique d'un couple thermoélectrique (couple constitué d'une solution dans laquelle plongent deux électrodes métalliques) ainsi que la convention de signe adoptée. Nous donnons ensuite l'expression thermodynamique du pouvoir thermoélectrique du couple solution-électrodes et celle du pouvoir thermoélectrique absolu de la solution étudiée.

I Définition.

Soit une solution S contenue dans deux thermostats T et T' (fig. 1); deux électrodes identiques, plongent dans cette solution aux températures T et T'. Une force électromotrice φ apparaît dès qu'une différence de température est imposée entre les deux thermostats. On mesure cette force électromotrice pour diverses valeurs de la différence de température T' - T (la mesure de φ se fait à courant nul). Le pouvoir thermoélectrique du couple solution-électrodes à la température T est défini par

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

Pour le mesurer on laisse un thermostat à la température T et on trace la courbe $\varphi = f (T' - T)$ en faisant varier la température T' de l'autre thermostat. Le pouvoir thermoélectrique est égal au coeffi-

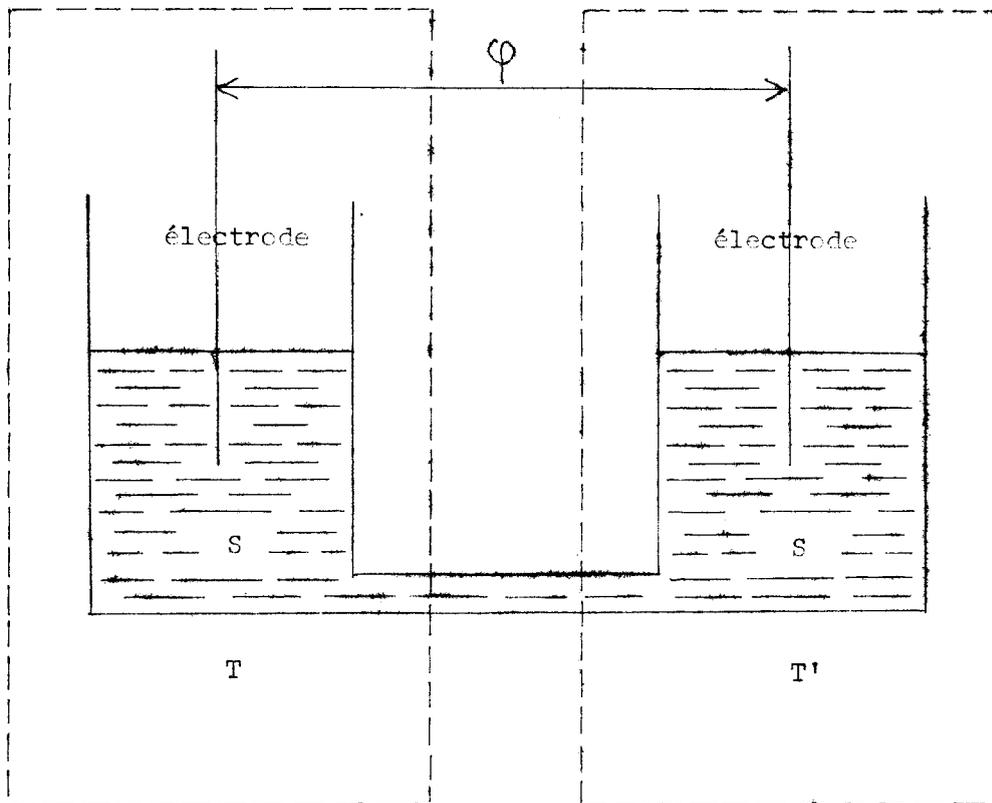


figure 1.

Définition du pouvoir thermoélectrique



cient angulaire de la tangente à l'origine de cette courbe.

La force électromotrice est la somme de quatre forces électromotrices: deux forces électromotrices " hétérogènes " aux contacts des électrodes et de la solution, et deux forces électromotrices " homogènes ", le long du gradient de température, l'une dans le métal, l'autre dans la solution. Ces forces électromotrices dépendent évidemment des potentiels chimiques des électrons ou des ions dans ces conducteurs. La force électromotrice " homogène " dans la solution s'appelle aussi " potentiel de thermodiffusion ", elle tend à établir dans cette solution un gradient de concentration; c'est " l'effet SORET " de diffusion thermique. Nous n'avons mesuré que le pouvoir thermoélectrique initial avant que la diffusion ne soit appréciable.

II Convention de signe.

Considérons un couple bimétallique constitué de métaux A et B (fig. 2) ayant une soudure à la température T et l'autre à la température T + T. Nous dirons que le pouvoir thermoélectrique de ce couple

$$P_{AB} = \frac{dE_{AB}}{dT}$$

est positif si la soudure la plus chaude est à un potentiel supérieur au potentiel de la soudure froide, ou encore si la force électromotrice obtenue tend à faire circuler un courant à travers la soudure chaude depuis le second métal B (dans l'indice de P_{AB}) vers le premier métal A (le courant allant du + vers le - dans un circuit d'utilisation extérieur).

Notons que cette convention de signe est adoptée par la plupart des auteurs; néanmoins Eastman³ et ses élèves choisissent le signe inverse

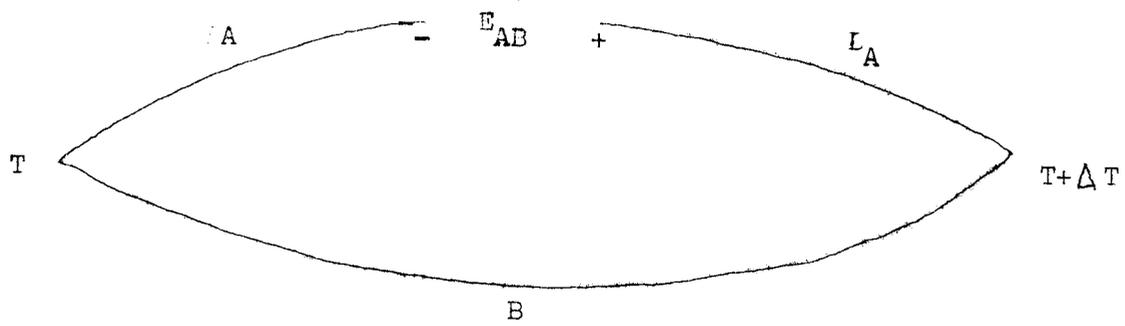


figure 2.

Convention de signe



III Description thermodynamique de l'effet thermoélectrique.

Nous partirons du modèle le plus simple qu'on puisse imaginer: celui du gaz parfait. Nous supposerons que les électrons et autres ions en présence se déplacent dans le volume occupé par la solution, sans autres interactions que des chocs parfaitement élastiques, et nous ne tiendrons pas compte de la présence du solvant.

A. Expression du pouvoir thermoélectrique.

Nous donnons ici l'expression du pouvoir thermoélectrique initial dans l'hypothèse d'électrolytes entièrement dissociés. Nous nous contenterons d'analyser cette expression afin de montrer la signification des grandeurs qui le caractérisent.

La démonstration de cette expression se retrouve chez plusieurs auteurs ^{1.4.5.} Une démonstration particulièrement simple en a été donnée par Moreau et Lepoutre ^{6.}

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

On trouve :

$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{1}{F} \left[S_{e,m}^{**} + \sum_i \frac{t_i}{z_i} S_{i,s}^{**} + \bar{S}_{e,m} - \bar{S}_{e,s} \right] \quad (1.1)$$

Dans cette formule F est le Faraday et provient de l'emploi de la mole comme unité de masse

$- S_{e,m}^{**}$ est l'entropie réduite de transport des électrons dans le métal. Si nous définissons formellement la chaleur réduite de transport par :

$$Q_{e,m}^{**} = \frac{S_{e,m}^{**}}{T}$$

Cette chaleur réduite de transport est la différence entre la chaleur transportée par une mole d'électrons dans le cas où la température est uniforme et le contenu de chaleur (enthalpie) de ces électrons. Nous pouvons encore définir $S_{e,m}^{**}$ comme la différence entre l'entropie totale transportée " (entropie absolue de transport)" par les électrons en mouvement irréversible et leur entropie partielle molaire à l'équilibre. A priori il n'est pas évident que les électrons puissent se mettre en mouvement sans emprunter de la chaleur, et donc de l'entropie, à leur environnement.

Enfin ce premier terme de l'équation(1.1) représente le potentiel " homogène" créé le long du conducteur électrique par le gradient de température.

Les $S_{i,s}^{**}$ représentent les entropies réduites de transport des différentes espèces conductrices de la solution; dans notre cas, il s'agit des ions métalliques et des électrons.

t_i est le nombre de transport de l'espèce i défini comme étant la contribution relative de l'un des composants i au transport total d'électricité.

z_i est le nombre de charges par ion avec le signe de ces charges.

Le second terme $\sum_i \frac{t_i}{z_i} \cdot S_{i,s}^{**}$ de l'équation (1.1) représente la contribution du potentiel " homogène " dans la solution (ou potentiel de thermodiffusion) au pouvoir thermoélectrique.

- Les deux derniers termes de cette équation, $\bar{s}_{e,m}^-$ et $\bar{s}_{e,s}^-$, représentent les entropies partielles molaires des électrons respectivement dans le métal et dans la solution. L'ensemble de ces deux termes représente la différence des dérivées par rapport à la température des deux potentiels " hétérogènes " aux deux contacts électrode-solution.

B. Application à un couple bimétallique et introduction du pouvoir thermoélectrique absolu.

Nous allons maintenant appliquer la formule (1.1) au cas d'un couple bimétallique afin de définir le coefficient de Thomson d'un métal, ainsi que le pouvoir thermoélectrique absolu de ce métal.

Dans l'interprétation théorique des résultats obtenus, nous ne calculerons que le pouvoir thermoélectrique absolu des solutions métal-ammoniac. Nous ne comparerons alors la valeur de ce pouvoir thermoélectrique calculé aux valeurs expérimentales qu'après avoir soustrait de celles-ci le pouvoir thermoélectrique absolu des électrodes de mesure.

Reprenons donc l'équation (1.1) dans le cas où la solution est remplacée par un métal m' ; dans ce cas (1.1) devient

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{F} \left[S_{e,m}^{**} - S_{e,m'}^{**} + \bar{s}_{e,m}^- - \bar{s}_{e,m'}^- \right] \quad (1.2)$$

équation qui se transforme en introduisant les entropies absolues de transport

$$S^* = S^{**} + \bar{s} \quad (1.3)$$

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{F} \left[S_{e,m}^* - S_{e,m'}^* \right] \quad (1.4)$$

Les coefficients de Thomson σ_m , $\sigma_{m'}$, des deux métaux sont des grandeurs expérimentales qui satisfont à la relation.

$$\frac{d^2\varphi}{dT^2} = -\frac{1}{F} \frac{\sigma_m - \sigma_{m'}}{T} \quad (1.5)$$

Nous écrivons par intégration de (1.5) entre 0 et T'

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{T=T'} - \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{T=0} = \frac{1}{F} \left[\int_0^{T'} \frac{\sigma_m}{T} dT - \int_0^{T'} \frac{\sigma_{m'}}{T} dT \right] \quad (1.6)$$

ou encore par l'intermédiaire de l'équation (1.4)

$$\left(s_{e,m}^{*T} - s_{e,m}^{*0}\right) - \left(s_{e,m'}^{*T} - s_{e,m'}^{*0}\right) = - \left[\int_0^{T'} \frac{\sigma_m}{T} dT - \int_0^{T'} \frac{\sigma_{m'}}{T} dT \right] \quad (1.7)$$

Les deux membres de cette relation sont des différences de deux termes, chacun d'entre eux étant relatif à un métal différent, par conséquent nous pouvons écrire

$$\left(s_{e,A}^{*T}\right) - \left(s_{e,A}^{*0}\right) = - \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT \quad (1.8)$$

En écrivant avec Temkin et Khorosin⁷ que la troisième loi de la thermodynamique s'applique à l'entropie de transport aussi bien qu'à l'entropie usuelle, on passe de (1.8) à (1.9)

$$\left(s_{e,A}^{*T}\right) = - \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT \quad (1.9)$$

C'est cette quantité divisée par $-F$ qui représente le pouvoir thermoélectrique absolu du corps A.

Considérant qu'au dessous de 200°K , $\frac{\sigma}{T}$ ne subit pas de fortes variations, Temkin et Khorosin peuvent donner le résultat suivant

$$\frac{1}{F} \int_0^{300} \frac{\sigma_{\text{Cu}}}{T} dT = -1,95 \text{ } \mu\text{V/deg} \quad (1.10)$$

d'où $\frac{1}{F} \left(S_{e, \text{Cu}}^* \right)_T = -\frac{1}{F} \int_0^T \frac{\sigma_{\text{Cu}}}{T} dT = +1,95 + 0,005(T-300) \text{ } \mu\text{V/deg}$
 pour $T \geq 240^\circ \text{K}$ (1.11)

Expérimentalement on trouve bien que $\left(S_{e^-}^* \right)_0$ est une grandeur constante pour tous les corps supraconducteurs (le pouvoir thermoélectrique d'un couple fermé de deux matériaux supraconducteurs est nul), cette constante sera posée égale à zéro pour reprendre l'hypothèse de Temkin et Khorosin.

Pour le couple bimétallique de la figure 2 nous aurons

$$P_{\text{AB}} = \frac{dE_{\text{AB}}}{dT} = P_{\text{A}} - P_{\text{B}} \quad (1.12)$$

en appelant P_{A} et P_{B} les pouvoirs thermoélectriques absolus respectivement des métaux A et B

C. Pouvoir thermoélectrique absolu des solutions M - N H₃ concentrées.

Nous pouvons écrire l'expression générale du pouvoir thermoélectrique absolu de la solution étudiée

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{\text{sol.}} = \frac{1}{F} \left[\sum_i \frac{t_i}{z_i} S_{i,s}^{**} - \bar{S}_{e,s}^- \right] \quad (1.13)$$

Appliquons cette formule au cas des solutions concentrées

Les valeurs des nombres de transport, t_i , sont obtenus à partir de la mesure de la force électromotrice de pile de concentration. Ces mesures ont été effectuées par Kraus⁸ et Dye⁹.

Les résultats montrent que pour des solutions assez fortement concentrées, le nombre de transport des électrons est voisin de l'unité. Le nombre de transport des autres espèces (ions métalliques) est quasiment nul. Ce qui revient à dire que les phénomènes de transport dans les solutions concentrées sont dus uniquement aux électrons.

Reportons ce résultat dans l'expression du pouvoir thermoélectrique. Nous obtenons.

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{\text{sol.}} = - \frac{1}{F} \left[S_{e,s}^{**} + \bar{S}_{e,s}^- \right] = - \frac{S_{e,s}^*}{F} \quad (1.14)$$

Nous avons utilisé $z = -1$ c'est-à-dire que nous considérons que chaque atome métallique fournit un électron participant au transport. Nous nous appuyons pour cela sur les résultats d'effet Hall^{18,19} pour les solutions de Lithium dans l'ammoniac liquide (à partir de 10 moles pour cent de métal le nombre de porteurs par ion métallique est égal à un). Le signe, -, de z vient du fait que la charge de l'électron est négative.

$S_{e,s}^*$ est l'entropie absolue de transport des électrons dans la solution.

C'est à partir de l'expression (1.14) que nous essaierons d'interpréter, par la statistique, les résultats obtenus.

Conclusion.

En ne tenant pas compte de la présence du solvant et en négligeant les phénomènes de transport dus aux ions métalliques, nous sommes ramenés à l'étude d'un gaz d'électrons dont nous pouvons facilement modifier la concentration. Notons que cette étude n'est valable que pour des concentrations assez fortes (supérieures à 10 moles pour cent de métal).

DEUXIEME PARTIE

EFFET THERMOELECTRIQUE : EXPERIENCES ET RESULTATS

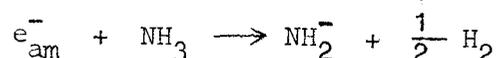
Nous décrivons maintenant l'appareillage utilisé lors de nos expériences. Tout d'abord l'appareillage de vide et la préparation des solutions : la plus grande difficulté rencontrée dans les mesures des propriétés physiques de ces solutions, est la réactivité du métal, soluté, dans l'ammoniac, solvant; il semble que beaucoup d'impuretés jouent le rôle de catalyseurs de décomposition; pour cette raison il est nécessaire de préparer les solutions sous vide, il faut également prendre certaines précautions dans la forme de la cellule. Nous décrivons ensuite l'appareillage qui nous permet d'établir un gradient de température entre les deux contacts électrode-solution et les performances des régulateurs de température employés, ainsi que les appareils électroniques utilisés pour les mesures de forces électromotrices.

Après les appareils de mesures nous décrivons les méthodes de mesures; nous noterons que pour les mesures électriques l'appareillage électronique nous permet une grande rapidité de mesure. Nous verrons également comment exploiter ces mesures pour déterminer avec précision le pouvoir thermoélectrique de la solution et sa dérivée par rapport à la température.

Enfin nous donnerons nos résultats sous forme de tableaux et sous forme de graphiques.

I Appareillages et préparation des solutions.

Les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide sont thermodynamiquement instables. La réaction de décomposition peut s'écrire



Cette réaction est réversible mais assez fortement déplacée dans le sens indiqué par la flèche. La cinétique de décomposition est assez lente.

Cependant cette réaction est catalysée par la présence de métaux, d'eau, d'oxygène et toutes traces d'impuretés (graisses, etc...) Il est donc nécessaire de prendre de grandes précautions de propreté lors de la préparation de ces solutions. Pour cette raison, les solutions sont préparées sous un vide poussé, la cellule doit être convenablement nettoyée, puis dégazée et les constituants soigneusement purifiés.

A. Le vide

Afin d'enlever au maximum toute trace d'eau et d'oxygène dans la cellule, les solutions sont préparées sous un vide poussé.

La ligne à vide est en verre pyrex. Un double étage de vide constitué d'une pompe " primaire " à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile permet d'atteindre une pression inférieure à 10^{-6} mm de mercure. Entre la ligne à vide et les pompes à vide il est nécessaire de placer un piège, refroidi à la température de l'azote pour éviter une diffusion d'huile à l'intérieur de la ligne.

L'utilisation du verre présente plusieurs avantages : le verre nettoyé au mélange sulfochromique catalyse beaucoup moins la réaction de décomposition que les autres matériaux; l'ammoniac ne réagit pas sur le

verre; le dégazage sous vide est rapide et facile; enfin le verre se scelle facilement ce qui permet de séparer sans difficultés les cellules de la ligne à vide.

B. La cellule.

La cellule (figure 3) est constituée de deux parties identiques entre lesquelles est établie la différence de température. Chaque partie est constituée d'un réservoir dans lequel plonge un tube à l'extrémité duquel est soudé l'électrode (fil de platine).

Dans chacun de ces tubes sont introduits lors de la mesure : un fil de cuivre pur allant jusqu'à l'appareil qui mesure la différence de potentiel thermoélectrique (une goutte de mercure assure le contact Cuivre-Platine) et une soudure de thermocouple (Chromel-Alumel) isolée électriquement du fil de cuivre et destinée à mesurer la température. L'extrémité du tube qui plonge dans la solution est meulée de manière à ce que la surface de platine en contact avec la solution soit minimale (le platine catalyse en effet la réaction de décomposition).

Ces deux compartiments sont réunis par le bas et par le haut; en bas par un tube étroit (diamètre 1 mm) destiné à maintenir le contact liquide tout en empêchant la diffusion; en haut par un tube de diamètre plus important destiné au remplissage de la cellule.

La cellule doit être mise sous vide; il nous faut donc une soudure verre-platine parfaitement étanche. Pour cette raison la cellule est en verre ordinaire; elle comporte à son sommet un raccord verre ordinaire - verre pyrex qui permet de la scorder à la ligne à vide.

C. Préparation des solutions.

Nous ne nous attarderons pas ici sur la description des différentes

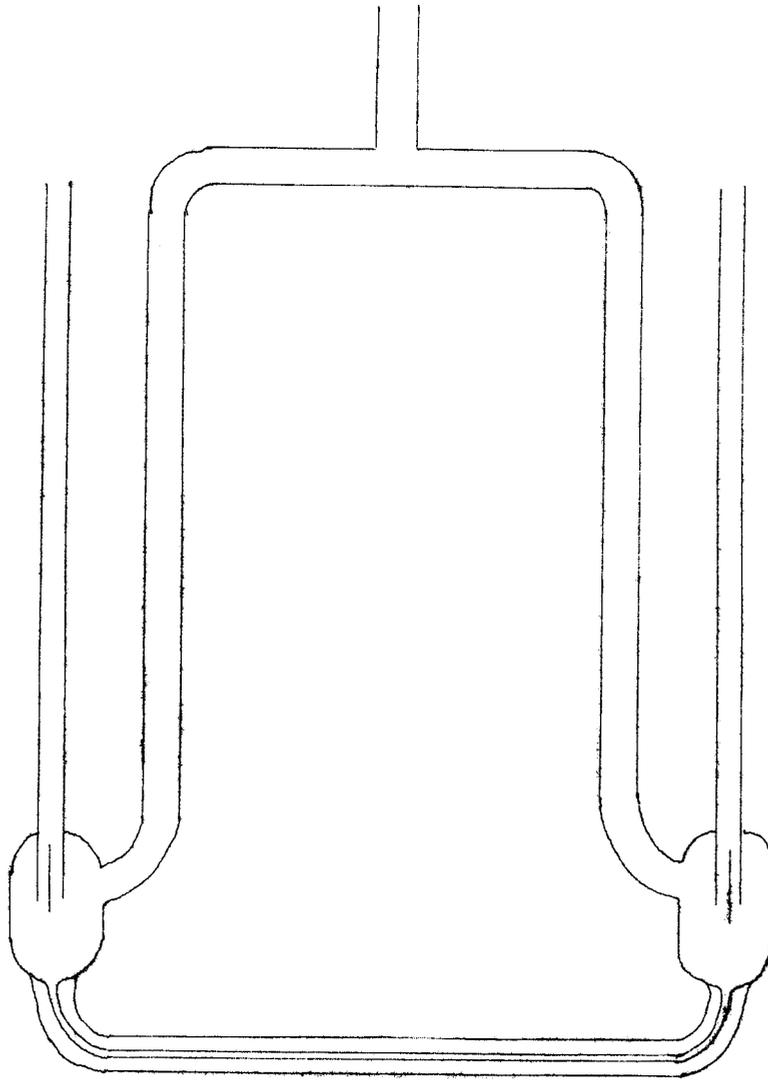


figure 3.
La cellule



étapes de la préparation des solutions, description que l'on trouvera chez de nombreux auteurs 1,2,10,12.

Rappelons que la cellule est tout d'abord nettoyée au mélange sulfochromique, puis rincée à l'eau distillée (récemment un nettoyage de la cellule au fluorure d'ammonium puis à l'acide nitrique normal suivi d'un rinçage à l'eau distillée, nous a montré un net ralentissement de la cinétique de décomposition. Des ions fluors remplaçant les ions OH^- à la surface du verre). La cellule ensuite montée sur la ligne à vide est dégazée à une température de 300°C pendant 24 heures afin d'enlever les traces d'eau et d'oxygène puis rincés à l'ammoniac.

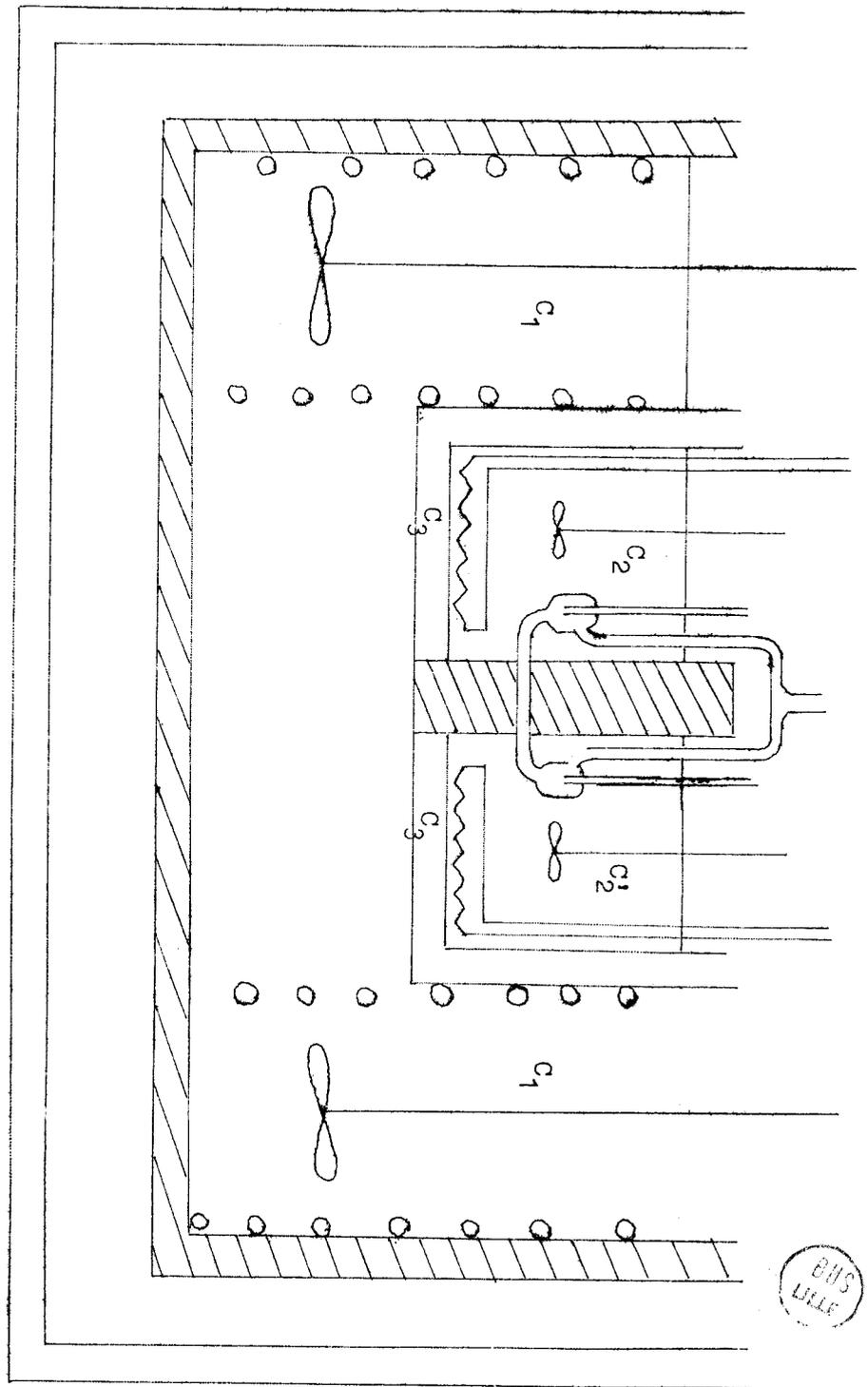
Le métal est distillé plusieurs fois sous un vide de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} mm de mercure. L'ammoniac est d'abord séché sur potassium puis dégazé avant d'être distillé dans le tube de préparation de la solution. Une fois la solution préparée, nous introduisons de l'Hélium (purifié par passage sur charbon actif à la température de l'azote liquide) sous une pression de l'ordre d'un tiers d'atmosphère. Le gaz est destiné d'une part à empêcher toute distillation d'ammoniac entre les deux compartiments de la cellule quand il existe une différence de température entre ces deux compartiments, d'autre part à empêcher la formation de bulles dans le tube étroit qui relie les deux compartiments.

Les solutions préparées dans ces conditions de propreté nous permettent d'obtenir des résultats reproductibles.

D. Les températures.

La source de froid (figure 4) comporte une première cuve C_1 dans laquelle sont placées deux autres cuves C_2 et C'_2 qui recevront chacune un compartiment de la cellule.

Ces trois cuves sont remplies d'éthanol. Les deux cuves C_2 et C'_2



BIS
LILLE

figure 4
appareillage de production d'un gradient de température

sont séparées par une épaisseur de deux centimètres de polychlorure de vinyle, dans lequel un trou a été percé pour le passage du tube capillaire de la cellule.

La cuve C_1 contient un serpentín dans lequel circule du méthanol à une température comprise entre $- 80 \text{ }^\circ \text{C}$ et $+ 50 \text{ }^\circ \text{C}$ (suivant les besoins de l'utilisation) ce méthanol provient d'un ultracryostat U K 80 Lauda, thermorégulé à $0,2^\circ \text{C}$ Prés.

Les températures de deux cuves C_2 et C'_2 sont régulées à $0,02^\circ \text{C}$ prés. La régulation se fait en contrôlant le courant dans une résistance chauffante R à faible inertie thermique, l'apport constant de froid se faisant à partir de C_1 par toute la surface de C_2 et de C'_2 .

Un trop bon contact thermique entre C_2 (Ou C'_2) et C_1 nuirait à une bonne régulation dans C_2 (ou C'_2); pour l'éviter C_2 et C'_2 sont placées dans une troisième cuve C_3 . L'intervalle entre C_2 (ou C'_2) et C_3 peut être rempli d'éthanol, d'air ou encore de polystyrène expansé suivant l'isolement thermique désiré.

E. Appareils de mesures électriques.

Lors d'une expérience, nous mesurons simultanément la différence de potentiel aux bornes du couple cuivre-solution (l'ensemble Cuivre-Mercure-Platine-Solution est en effet équivalent à un contact Cuivre-Solution si les différents contacts sont tous à la même température¹²) et la tension aux bornes du thermocouple Chromel-Alumel (ce qui nous donnera la différence de température entre les deux compartiments de la cellule).

a) En ce qui concerne le thermocouple Chromel-Alumel nous utilisons pour la mesure un voltmètre différentiel Keithley 662 A de sensibilité maximum 100 V pleine échelle et de résolution $2 \mu\text{V}$.

b) La différence de potentiel thermoélectrique du couple Cuivre-Solution est assez faible; dans le cas des solutions concentrées, comparativement à la différence de potentiel fournie par un thermocouple habituel; nous utilisons pour sa mesure.

- une source de tension Keithley " Nanovolt source "
- un détecteur de zéro Hewlett - Packard D.C. Null Voltmeter 419 A de sensibilité maximum $3 \mu V$ pleine échelle et de résolution $0,1 \mu V$.

Ces deux appareils sont associés pour faire une mesure de différence de potentiel par la méthode d'opposition.

Les impédances d'entrée du voltmètre différentiel Keithley et du détecteur de zéro Hewlett - Packard sont très élevées et la mesure s'effectue donc à courant quasiment nul (inférieur à 30 pA).

II Les mesures et leur exploitation.

Le but de nos expériences est de mesurer le pouvoir thermoélectrique des solutions métal-ammoniac en fonction de la concentration et de la température; deux types de mesures sont donc à effectuer : concentrations et forces électromotrices.

La mesure des concentrations se fait par pesée; la précision relative est largement suffisante étant donné la quantité importante de métal dissous (quelques grammes) .

L' ammoniac est d'abord séparé du métal par distillation; nous pesons ensuite les quantités de métal et d'ammoniac qui étaient présentés dans la cellule (cf ref. 1,2,10,12).

Pour les mesures de forces électromotrices, disons d'abord quelques

mots du mode opératoire avant de préciser la méthode de détermination du pouvoir thermoélectrique.

A. Description des mesures.

Pour effectuer les mesures de différences de potentiels thermoélectriques, nous portons l'un des compartiments de la cellule à une température fixe t_1 , et nous faisons varier la température t du second compartiment autour de cette valeur t_1 .

Pour chaque valeur de t , nous relevons les valeurs des forces électromotrices, φ , du couple Cuivre-Solution et e , du couple Chromel-Alumel. Nous pouvons alors tracer la courbe $\varphi = f(e)$; e étant relié à $t - t_1$ par une loi connue, nous pourrions en déduire $\varphi = g(t - t_1)$.

La courbe $\varphi = f(e)$ est relevée en faisant varier continuellement et en effectuant les mesures " au vol " .

Un essai a été réalisé en enregistrant les valeurs de e et de φ en fonction du temps. Nous voyons sur la figure 5 que les variations de e et de φ sont " simultanées " (elles le sont au moins à une seconde près, puisque telle est la précision de l'enregistreur).

Autrement dit le thermocouple Chromel-Alumel mesure bien la différence de température des jonctions Platine-Solution.

Cette simultanéité entre les mesures de φ et de e a été ensuite confirmée en traçant la courbe $\varphi = f(e)$ quand e croît puis décroît; dans les deux cas pour une même valeur de e nous avons obtenus la même valeur de φ à 0,05 μ V près ce qui correspond à la précision limite de lecture.

La vitesse de variation de e lors des mesures est de l'ordre de 10 μ V à la minute ce qui correspond environ à un quart de degré à la minute; aucune mesure n'a été faite à des vitesses supérieures.

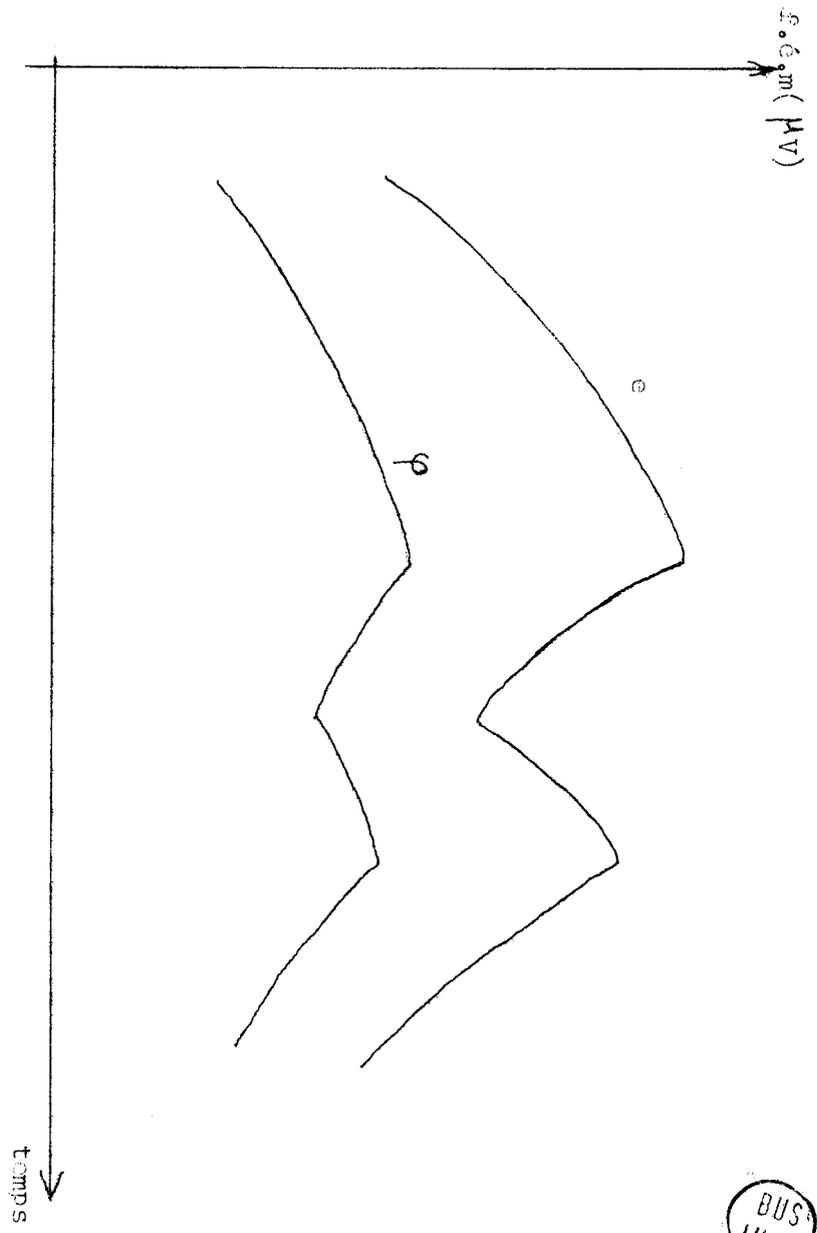


figure 5.

Simultanéité des mesures



B. Détermination du pouvoir thermoélectrique

a) étalonnage du thermocouple

Le thermocouple Chromel-Alumel utilisé est étalonné par la méthode des points fixes thermométriques.

Nous connaissons donc l'équation

$$E = \alpha t^2 + \beta t + \delta \quad (2.1)$$

ou E est exprimé en microvolts et t en degrés centigrades.

Les points fixes utilisés pour la détermination de α , β , δ sont: le point triple de l'eau ($0,01^\circ \text{C}$), le point triple du mercure ($-38,37^\circ \text{C}$) et le point de sublimation de la glace carbonique ($-78,5^\circ \text{C}$) corrigé en fonction de la pression atmosphérique.

De l'équation (2.1) nous pouvons déduire l'équation e (t - t₁) du thermocouple quand l'une de ses soudures est à la température t₁ et l'autre à la température t; comme le montre en effet la fig: 5bis nous avons entre les points M et N un thermocouple dont les deux soudures sont à la même température; ces points M et N sont au même potentiel (en admettant que le couple soit parfait) et il y a identité entre les deux schémas de cette figure.

Nous aurons donc

$$e(t - t_1) = E(t) - E(t_1) \quad (2.2)$$

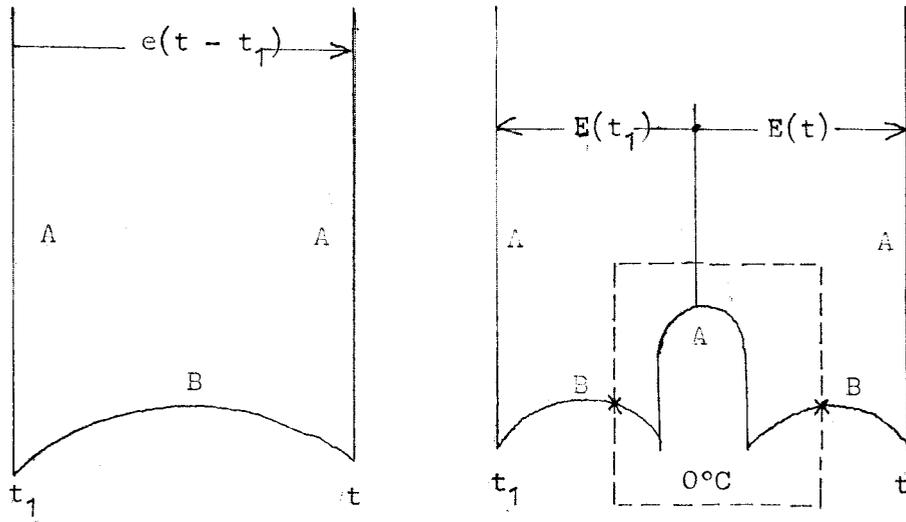


figure 5 bis

f.é.m délivrée par le thermocouple quand aucune des
soudures n'est à 0°C .

b) Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution.

Dans ce paragraphe nous désignerons par E la force électromotrice délivrée par le couple Chromel-Alumel dont une soudure est à la température 0°C ; e désignera la force électromotrice délivrée par ce même couple quand aucune de ses soudures n'est à la température 0°C , la notation correcte sera $e(t - t_j)$ si t et t_j désignent les températures des soudures de ce couple. La lettre φ désigne la force électromotrice délivrée par le couple électrode-solution étudié.

Nous appellerons p le rapport entre les pouvoirs thermoélectriques du couple électrode-solution et du couple Chromel-Alumel, P sera le pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution.

L'une des électrodes dite " de référence " étant maintenue à la température t_1 , nous relevons une centaine de valeurs de e et les valeurs de φ correspondantes en faisant varier t autour de t_1 ; les mêmes mesures sont faites autour d'autres températures de référence t_2 , t_3 ; t_j .

D'après la courbe relevée à la température de référence t_j , nous calculons d'abord à diverses températures t_i le rapport $\left(\frac{d\varphi}{de}\right)_{e=e_i}$; il s'agit en fait du rapport entre le pouvoir thermoélectrique du couple électrode-solution et le pouvoir thermoélectrique du couple Chromel-Alumel, puisque nous pouvons écrire

$$\left(\frac{d\varphi}{de}\right)_{e=e_i} = \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_{t=t_i} \bigg/ \left(\frac{de}{dt}\right)_{t=t_i} = P_i(e) \quad (2.3)$$

ou e_i est ici égal à $e(t_i - t_j)$

Pour augmenter la précision sur la dérivée du pouvoir thermoélectrique par rapport à la température, nous calculons ce rapport P_i à de nombreuses températures. Dans ce but, nous découpons la centaine de me-

mesures faites autour de chacune des températures de référence t_j , en tranches de dix mesures; ces dix mesures nous donnent autour d'une température t_i , dix couples de valeurs de φ et de e ; nous les ajustons à une équation du second degré par la méthode des moindres carrés

$$\varphi = a_i \cdot e^2 + b_i \cdot e + c_i \quad (2.4)$$

Nous en tirons

$$P_i(e_i) = 2a_i \cdot e_i + b_i \quad (2.5)$$

(ceci revient en fait à multiplier par dix le nombre des températures de référence)

Nous transformons les $P_i(e_i)$ en $P_i(E_i)$ grâce à la relation (2.2)

$$e_i = e(t_i - t_j) = E(t_i) - E(t_j) = E_i - E_j$$

Dans cette relation, t_j est l'une des températures constantes de référence, t_i est la température où nous calculons la valeur de P_i ; E_i ou E_j est la force électromotrice délivrée par le couple Chromel-Alumel dont l'une des soudures serait à la température t_i ou t_j et l'autre à 0°C .

Nous aurons donc maintenant toute une série de valeurs de $P_i(E)$. Cet ensemble de valeurs de $P_i(E)$ est alors ajusté à une équation du premier degré par la méthode des moindres carrés (le calcul nous montre que l'ajustement à un polynôme de degré supérieur est inutile). Nous obtenons l'équation

$$P_i = 2a \cdot E_i + b \quad (2.6)$$

Il ne nous reste plus qu'à calculer en fonction de la température le pouvoir thermoélectrique du couple électrode-solution étudié.

D'après les équation (2.2) et (2.3)

$$P(t_i) = \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)_{t=t_i} = P_i(e) \cdot \left(\frac{de}{dt} \right)_{t=t_i}$$

et $e = e(t_i - t_j) = E(t_i) - E(t_j)$

soit $\frac{de}{dt_i} = \frac{dE(t_i)}{dt_i}$

$$P(t_i) = P_i(E_i) \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right)_{t=t_i} \quad (2.7)$$

Dans cette équation la valeur E_i correspond à la température t_i par l'intermédiaire de (2.1)

Nous obtenons grâce à (2.7) et (2.1) une expression de $P(E)$ du troisième degré en t .

$$P(t) = (2aE + b) \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right)_{t'=t} = [2a(\alpha t^2 + \beta t + \delta) + b] (2\alpha t + \beta) \quad (2.8)$$

Notons cependant que dans la plupart des cas les termes de degrés deux et trois n'influent pas sur le résultat, leurs coefficients étant trop faibles. Nous obtenons alors la dérivée du pouvoir thermoélectrique par rapport à la température une valeur constante.

$$\frac{d[P(t)]}{dt} \approx 2\alpha (b + 2a\delta) + 2a\beta^2 \quad (2.9)$$

C. Pouvoir thermoélectrique absolu

A partir des valeurs $P(t)$ pour le couple Cuivre-Solution nous pouvons calculer le pouvoir thermoélectrique absolu de la solution.

En effet par définition pour un couple thermoélectrique constitué de matériaux A et B (figure 2) le pouvoir thermoélectrique mesuré P_{AB} est égal à la différence des pouvoirs thermoélectriques absolus des deux constituants.

$$P_{AB} = P_A - P_B \quad (2.10)$$

Dans notre cas nous aurons

$$P_{sol.} = P_{Cu} - P_{mesuré} \quad (2.11)$$

Les valeurs du pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre utilisées pour ce calcul sont celles données par Temkin et Khorosin⁷.

Nous prenons la formule

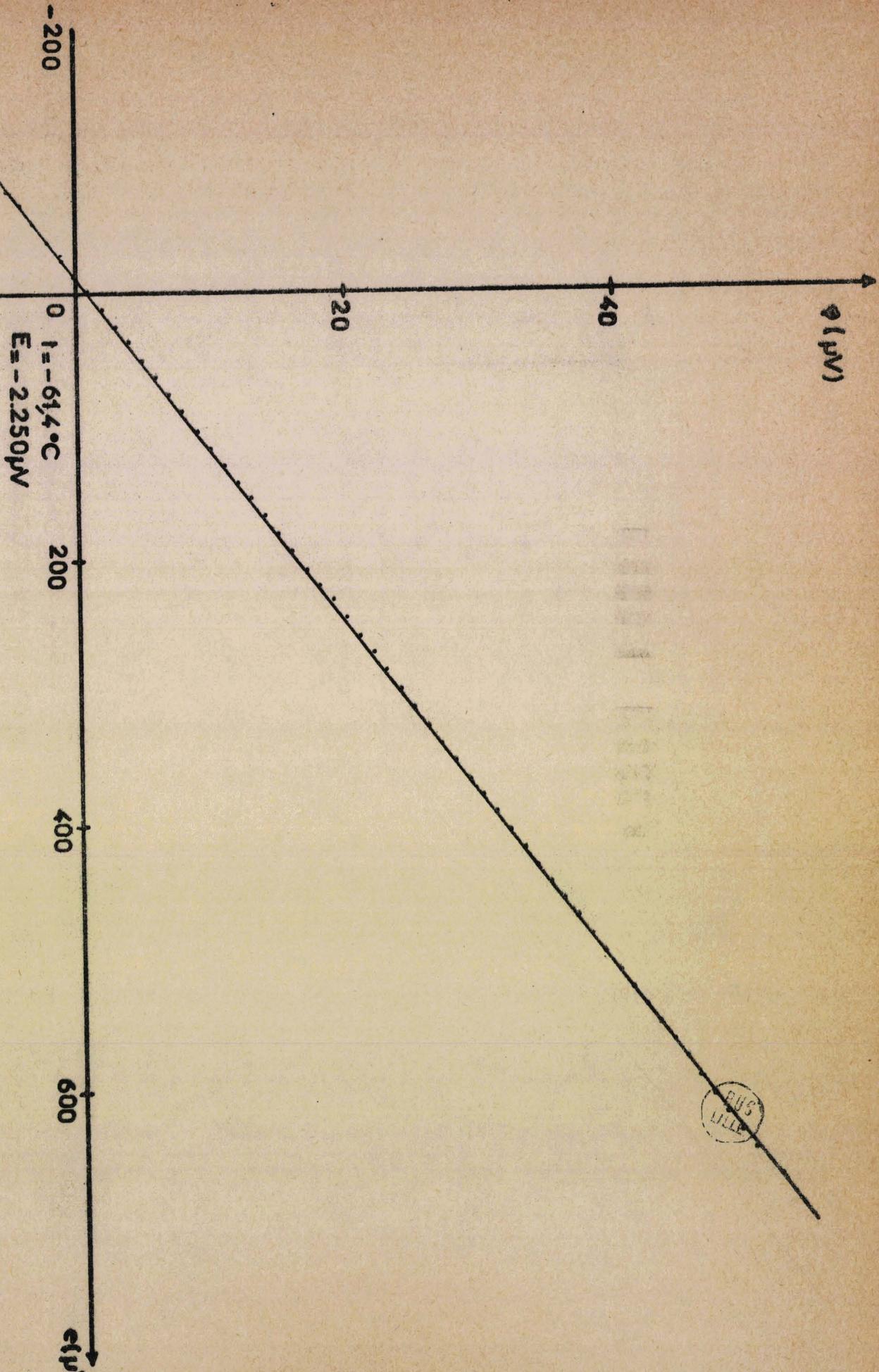
$$P_{Cu} = 1,95 + 0,005 (T-300) \quad \mu V/\text{degré} \quad \text{pour } T \geq 240^\circ K$$

III Description d'une expérience type

Nous donnons (figure 6,7) les courbes $\varphi = f(e)$ relevées à deux températures de référence $t_1 = - 61,4^\circ C$ et $t_2 = - 30^\circ C$ pour une solution de potassium dans l'ammoniac liquide de concentration

$$m = 10,48 \text{ moles de K par kilogramme de } N H_3$$

$$x_2 = 15 \text{ M P M}$$



$t = -61,4^\circ\text{C}$
 $E = -2,250\mu\text{V}$

fig 6
 courbe $\phi = f(e)$

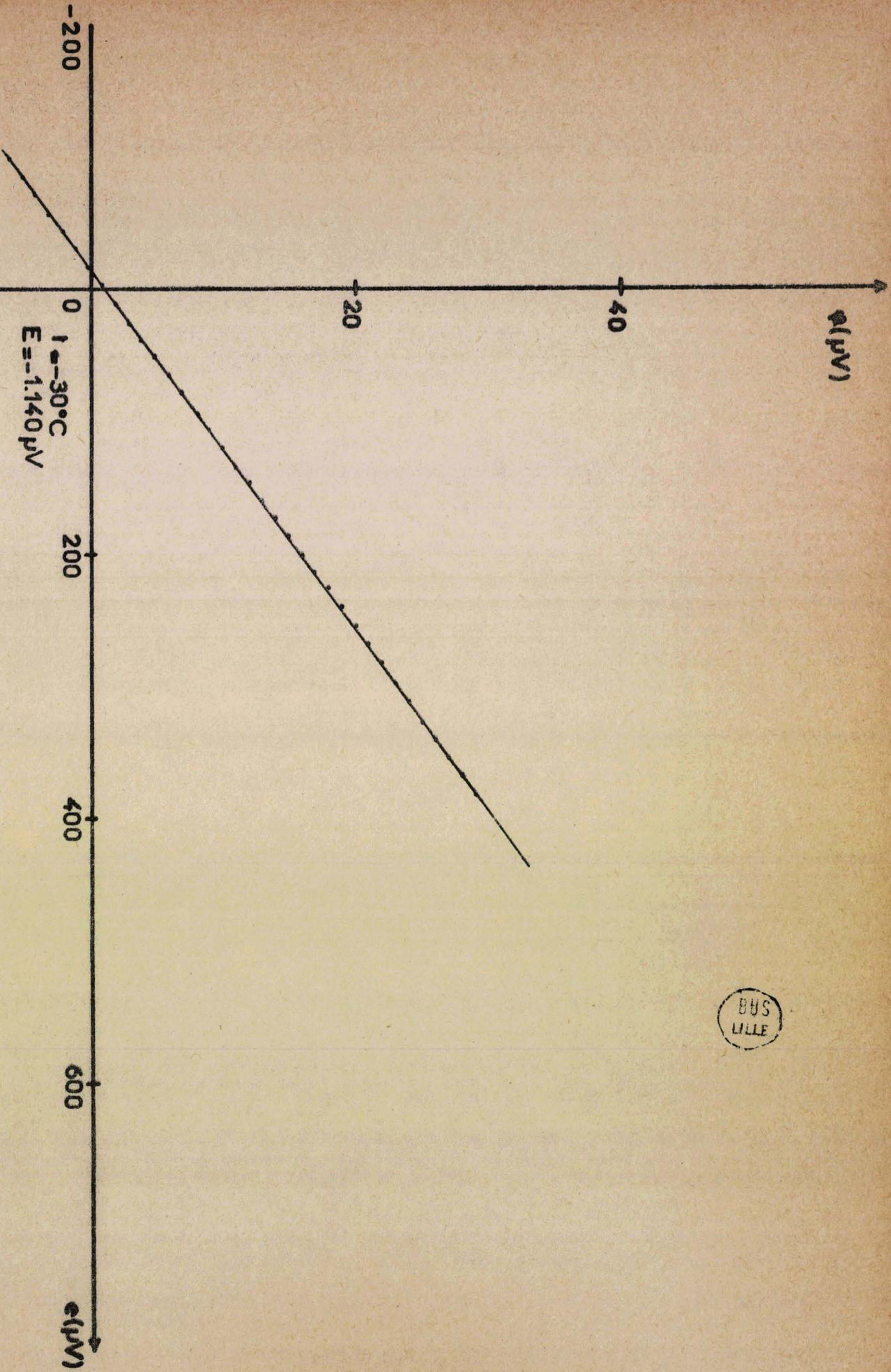


fig 7
 courbe $\phi = f(e)$



Dans les résultats expérimentaux nous donnons la concentration en mole pour cent de métal (M P M). Cette unité est identique à la fraction molaire du métal dans la solution. C'est à ces nombres qu'aboutissent pratiquement nos mesures de concentration.

A partir de ces deux courbes, et suivant le processus décrit précédemment, nous obtenons les valeurs du rapport des pouvoirs thermoélectriques des deux couples que nous comparons.

Nous donnons quelques-unes de ces valeurs dans le tableau I

T A B L E A U - I

Rapport P_i des pouvoirs thermoélectriques des couples utilisés

(E_i est la force électromotrice du couple Chromel-Alumel dont une soudure serait à la température t_i et l'autre à 0° C)

E_i	P_i
μV	
- 2.340	0,07912
- 2.264	0,07808
- 2.121	0,07812
- 2.070	0,07799
- 1.937	0,07675
- 1.805	0,07674
- 1.672	0,07576
- 1.185	0,07372
- 1.062	0,07305
- 934	0,07315
- 700	0,07145

Grâce à l'ensemble de ces valeurs, nous calculons la loi de variation du rapport p_i en fonction de E_i .

$$P_i = 67,66 \cdot 10^{-3} - 4,92 \cdot 10^{-6} E_i \quad (2.12)$$

Dans le tableau II nous donnons de 5° en 5° C les valeurs du pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution calculé d'après l'équation (7). Nous donnons également les valeurs du pouvoir thermoélectrique absolu de la solution étudiée dans la gamme de température où nous avons travaillé.

T A B L E A U II

Pouvoir thermoélectrique d'une solution K- N H₃ (x₂ = 15,15 M P M)

t	Pouvoir thermoélectrique du couple c u - Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution.
degré C	μV/degré	μV/degré
-20	2,798	-1,14
-25	2,721	-1,16
-30	2,713	-1,18
-35	2,704	-1,20
-40	2,694	-1,21
-45	2,683	-1,23
-50	2,672	-1,25
-55	2,660	-1,27
-60	2,646	-1,29
-65	2,632	-1,30

Nous en déduisons le coefficient moyen de variation du pouvoir thermoélectrique de cette solution avec la température

$$\frac{dP}{dt} \approx 3,6 \cdot 10^{-3} \mu V / (\text{degré})^2$$

Ce coefficient n'est pas relié de façon simple au coefficient de Thomson de la solution car la densité électronique dans une solution de molalité constante varie avec la température à cause de la dilatation thermique.

IV Résultats.

Nous présentons nos résultats sous forme de tableaux; ces tableaux donnent pour une fraction molaire donnée le pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution et le pouvoir thermoélectrique absolu de la solution de 5° en 5° C comme dans l'exemple précédent.

Nous donnons ensuite (figure 8) les pouvoirs thermoélectriques en fonction de la concentration " C " ; la température étant prise comme paramètre. Les concentrations " C " sont des nombres de moles de soluté par litre de solution (molarités, ou, dans le cas d'ions monovalents, normalités); nous les obtenons à partir des rapports molaires en utilisant les données de la littérature sur les densités de ces solutions ^{11,12,13.}

La figure 8 compare les pouvoirs thermoélectriques des solutions de différents métaux dissous dans l'ammoniac. Les résultats de Dewald et Lepoutre sont représentés par les courbes en pointillés. (résultats corrigés du pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre).

S o l u t i o n s K - N H₃

Solution K - N H₃ x₂ = 15,15 M P M (tableau II)

T A B L E A U III

Solution K - N H₃ x₂ = 9,17 M P M

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre - Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution.
degré C	µV/degré	µV/degré
-45	3,97	-2,46
-50	3,82	-2,40
-55	3,72	-2,33
-60	3,63	-2,27
-65	3,54	-2,21
-70	3,45	-2,14

BUS
LILLE

T A B L E A U IV

Solution K - N H₃ x₂ = 8,90 M P M

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution
degré C	μ V/degré	μ V/degré
-25	4,88	-3,32
-30	4,74	-3,21
-35	4,61	-3,11
-40	4,48	-3,00
-45	4,35	-2,90
-50	4,23	-2,81
-55	4,11	-2,72
-60	3,99	-2,63

T A B L E A U V

Solution K - N H₃ X₂ = 8,75 M P M

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution.
degré C	μV/degré	μV/degré
-20	5,15	-3,56
-25	4,99	-3,43
-30	4,83	-3,30
-35	4,67	-3,17
-40	4,52	-3,04
-45	4,37	-2,92
-50	4,22	-2,80
-55	4,08	-2,69
-60	3,94	-2,58
-65	3,80	-2,47



T A B L E A U VI

Solution K - N H₃ x₂ = 3,11 M P M

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution
degré C	μ V/degé	μ V/degé
-25	28,99	-27,43
-30	28,06	-26,53
-35	27,16	-25,66
-40	26,27	-24,79
-45	25,41	-23,96
-50	24,57	-23,15
-55	23,74	-22,35
-60	22,94	-21,58
-65	22,15	-20,82



Solutions Cs - N H₃

T A B L E A U VII

C S Pur solide		
t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Cesium	Pouvoir thermoélectrique absolu du Cesium
degré C	μ V/degré	μ V/degré
25	2,78	-0,93
20	2,71	-0,90
15	2,64	-0,86
10	2,58	-0,82
5	2,51	-0,79
0	2,45	-0,75
- 5	2,35	-0,71
Température de fusion du Cesium à + 28,55° C \pm 0,1° C		
C S Pur liquide		
30	-4,81	6,67
35	-4,54	6,43

T A B L E A U VIII

Solution $C_s - N H_3$ $x_2 = 20,22$ M P M

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution
degré C	$\mu V/$ degré	$\mu V/$ degré
-40	2,85	-1,37
-45	2,77	-1,32
-50	2,70	-1,28
-55	2,62	-1,23
-60	2,55	-1,19
-65	2,47	-1,14



T A B L E A U IX

Solution $C_s - N H_3 \times_2 = 11,13$ M P M

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution
degré C	$\mu V/\text{degré}$	$\mu V/\text{degré}$
-40	3,90	-2,42
-45	3,77	-2,32
-50	3,60	-2,24
-55	3,54	-2,15
-60	3,43	-2,07
-65	3,32	-1,99
-70	3,21	-1,90



T A B L E A U \bar{X}

Solution C S - N H₃ x₂ = 7,40 M P M

	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution
degré C	μ V/degré	μ V/degré
- 5	8,20	- 6,54
-10	7,81	- 6,17
-15	7,42	- 5,80
-20	7,03	- 5,44
-25	6,64	- 5,08
-30	6,24	- 4,71
-35	5,85	- 4,35
-40	5,46	- 3,98
-45	5,07	- 3,62
-50	4,67	- 3,26
-55	4,28	- 2,89
-60	3,89	- 2,53
-65	3,50	- 2,16
-70	3,10	- 1,80
-75	2,71	- 1,43

T A B L E A U XI

Solution C_s - N H₃ = 6,78 M P M

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution
degré C	μV/degré	μV/degré
-45	5,14	-3,69
-50	4,74	-3,32
-55	4,34	-2,95
-60	3,96	-2,60
-65	3,60	-2,27
-70	3,24	-1,93



T A B L E A U XII

Solution C S - N H₃ x₂ = 3,03 M P M

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution
degré C	μV/degré	μV/degré
-20	58,58	- 56,99
-25	59,67	- 58,11
-30	60,76	- 59,22
-45	61,84	- 60,34
-40	62,93	- 61,45
-45	64,01	- 62,57
-50	65,10	- 63,68
-55	66,19	- 64,80
-60	67,27	- 65,91
-65	68,36	- 67,03
-70	69,45	- 68,14
-75	70,53	- 69,25



Solutions Na - N H₃

T A B L E A U XIII

Solution de sodium saturée à -45° C

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution
degré C	$\mu\text{V}/\text{degré}$	$\mu\text{V}/\text{degré}$
-15	-0,10	1,72
-20	-0,22	1,81
-25	-0,34	1,90
-30	-0,45	1,98
-35	-0,55	2,05
-40	-0,65	2,13
-45	-0,75	2,20
-50	-0,84	2,26
-55	-0,93	2,32
-60	-1,02	2,38
-65	-1,10	2,43
-70	-1,18	2,49



T A B L E A U XIV

Solution $N_a - N H_3 = 3,08$ M P M

t	Pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Solution	Pouvoir thermoélectrique absolu de la solution
degré C	$\mu V/\text{degré}$	$\mu V/\text{degré}$
- 0	29,94	-28,24
- 5	28,95	-27,28
-10	27,98	-26,34
-15	27,03	-25,41
-20	26,10	-24,51
-25	25,20	-23,64
-30	24,31	-22,78
-35	23,45	-21,95



Nous avons vérifié sur les solutions de Sodium que nous retrouvons bien les résultats de Dewald et Lepoutre.

En ce qui concerne les solutions de Potassium, nous trouvons des résultats identiques à ceux de Dewald et Lepoutre $c = 1,2 \text{ M}$. Nous observons une différence lorsque la concentration augmente et en particulier pour les solutions très concentrées, le pouvoir thermoélectrique absolu de la solution reste négatif.

Enfin les valeurs des pouvoirs thermoélectriques des solutions de Césium ont des valeurs assez proches de celles des pouvoirs thermoélectriques des solutions de potassium.

A partir de la figure 9 nous pouvons déterminer le coefficient de Thomson des solutions de Potassium. Ce coefficient est nul (inaccessible à la mesure) dans la gamme de concentration $1 \text{ C } 3,5 \text{ M}$ et devient légèrement positif près de la saturation.

Nous pouvons donner simplement un ordre de grandeur du coefficient de Thomson pour une concentration voisine de 5 M .

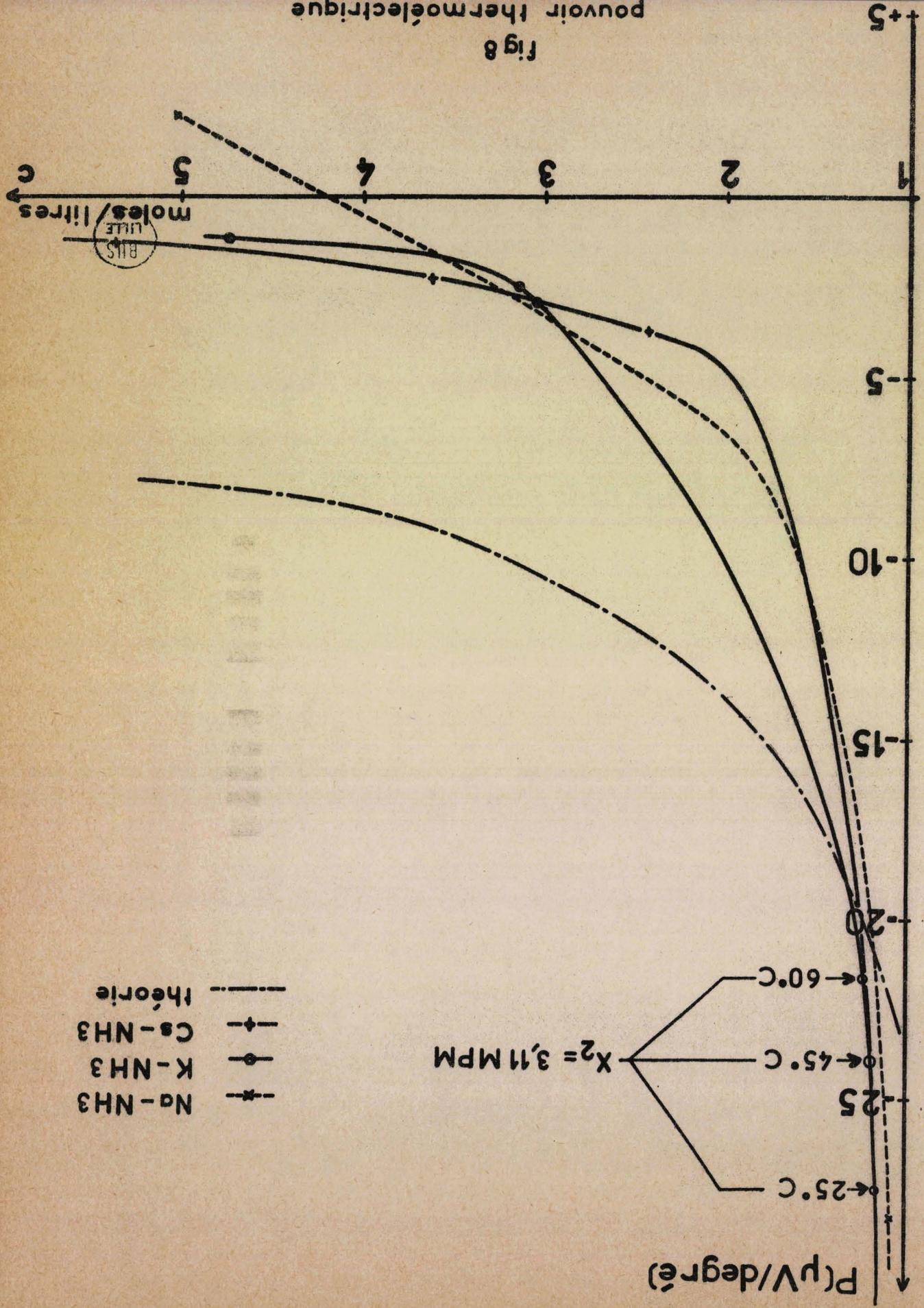
$$\text{Solutions de Potassium : } \frac{\sigma}{T} \approx 0,0045 \text{ } \mu\text{V}/(\text{deg})^2$$

$$\text{Solutions de Sodium : } \frac{\sigma}{T} \approx -0,015 \text{ } \mu\text{V}/(\text{deg})^2$$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des métaux purs. On note que pour les solutions de Potassium et comme dans le cas de la conductivité le coefficient de température est positif.

$$\frac{\sigma_K}{T} = -0,0275 \text{ } \mu\text{V}/(\text{deg})^2$$
$$\frac{\sigma_{Na}}{T} = -0,0282 \text{ } \mu\text{V}/(\text{deg})^2$$

Fig 8
pouvoir thermoélectrique



- *--- Na-NH₃
- K-NH₃
- +--- Cs-NH₃
- · · · --- théorie

25°C
45°C
60°C
 $X_2 = 3.11 \text{ MPM}$

moles/litre
c

P ($\mu\text{V}/\text{degré}$)

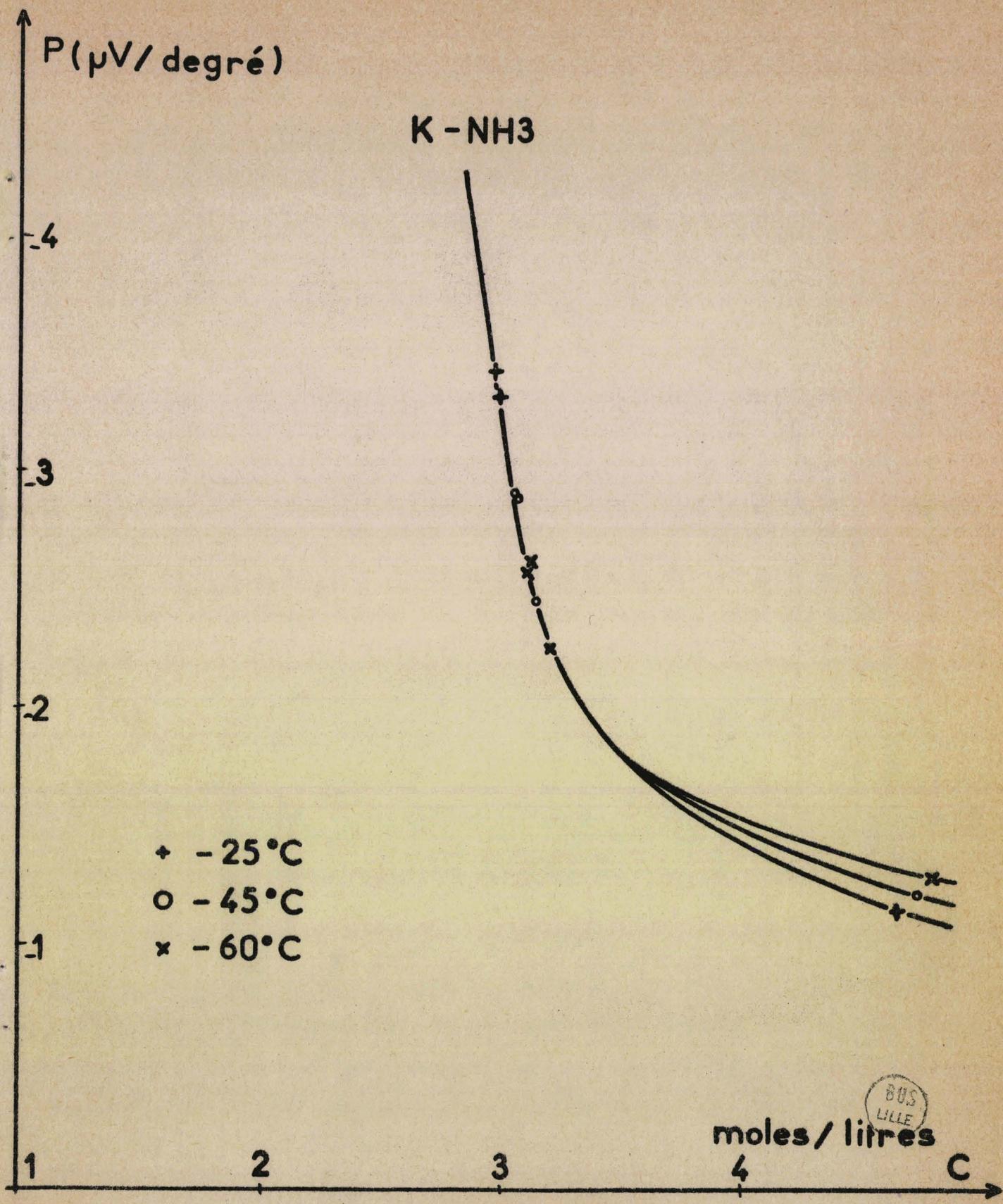


fig 9
 détermination du coefficient
 de température

BUS
LILLE

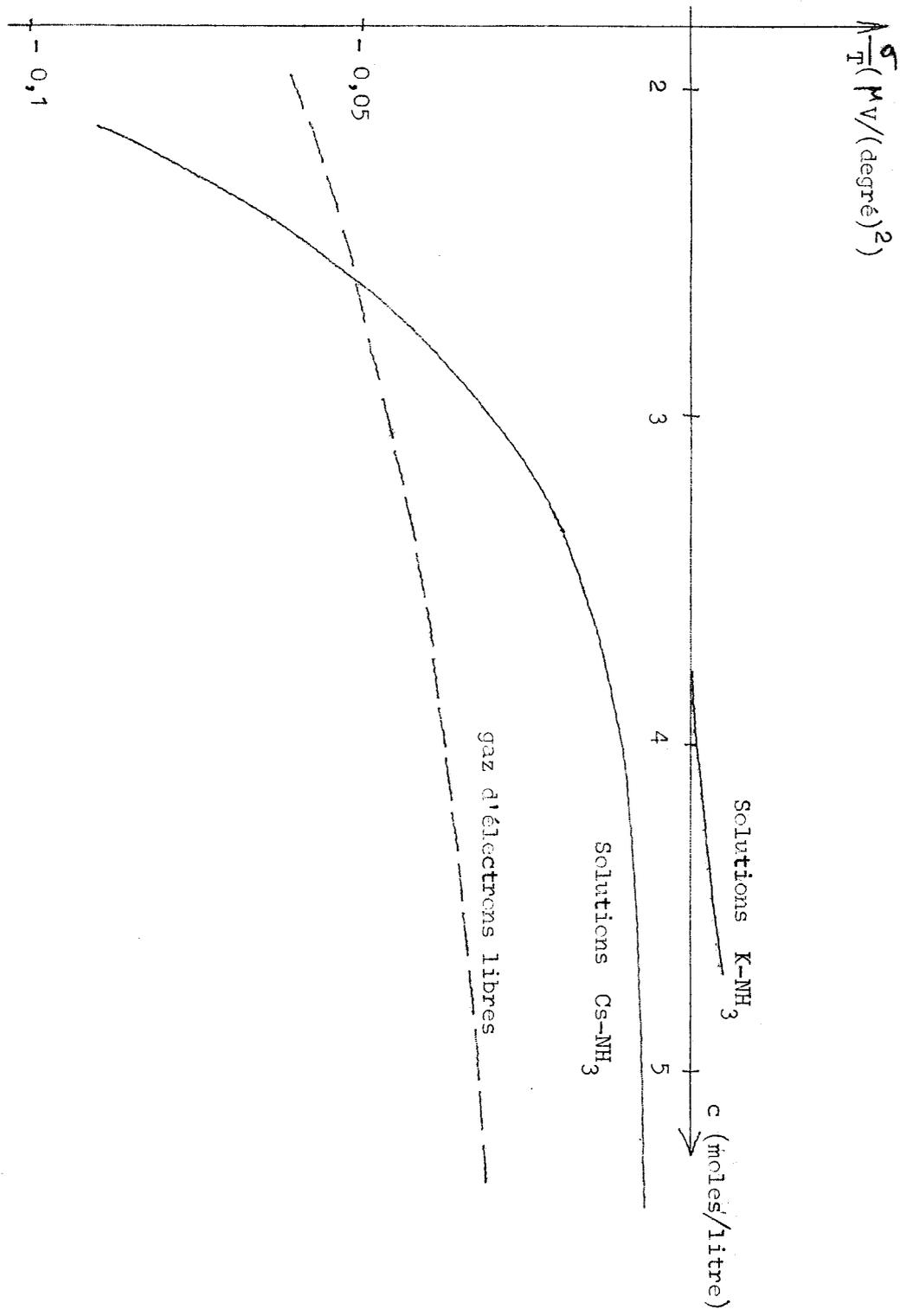


figure 11

coefficient de Thomson en fonction de la concentration



Le coefficient de Thomson des solutions de Cesium a été calculé grâce aux récentes mesures de densités (et de variations de densité avec la température de ces solutions) effectuées par Flipo (résultats non publiés).

La figure 11 montre la variation de ce coefficient avec la concentration. Notons simplement qu'à forte concentration la valeur est très voisine de celle trouvée pour le Césium pur solide ($\frac{\sigma_{Cs}}{T} \approx -0,0073$).

CONCLUSION

L' appareillage dont nous nous sommes servi permet une grande rapidité de mesure ce qui nous a permis d'effectuer des mesures sur des solutions $C_s - N H_3$ stables. D'autre part l'appareillage et la méthode de détermination du pouvoir thermocélectrique nous permet de préciser le coefficient de Thomson de ces solutions, en particulier pour : les solutions de Potassium nous pouvons dire que $\frac{\sigma}{T} < 5 \cdot 10^{-4} \mu V / (\text{degré})^2$ pour des concentrations allant de 1 mole par litre à 3,5 moles par litre de solution et que ce coefficient devient de l'ordre de $+ 0,005 \mu V / (\text{degré})^2$ pour les solutions saturées.

TROISIEME PARTIE

INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS

Les solutions concentrées de métaux alcalins dissous dans l'ammoniac liquide présentent des caractères métalliques. Ces caractères apparaissent nettement pour des concentrations supérieures à $C = 1 \text{ M}$.

Si nous partons d'une solution de dilution infinie et que nous faisons croître la concentration en métal de cette solution, la distance moyenne entre atomes va diminuer. A partir d'une certaine concentration il pourra y avoir un recouvrement des fonctions atomiques et formation d'une bande de conduction. Nous pourrions alors décrire la solution en terme de gaz d'électrons dégénéré.

Un calcul de Balstenperger¹⁵ pour des impuretés dans les semi-conducteurs montre l'apparition d'une telle bande pour une distance entre centres d'impuretés voisines de $8 a_0$ (a_0 est le rayon de Bohr). Ceci donne dans notre cas une distance entre atomes métalliques de $2,5 \text{ \AA}$ ce qui correspond à une concentration de l'ordre de $C = 1 \text{ M}$.

Les caractères métalliques des solutions concentrées impliquent la présence d'un grand nombre d'électrons dans cette bande de conduction. Nous supposons que tous les électrons de valence des atomes alcalins se trouvent dans la bande de conduction.

I Hypothèse de gaz parfait d'électrons

Reprenons l'expression du pouvoir thermoélectrique absolu de la

solution donnée par l'équation (1.14) de la page 10

Soit

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{S_{e^-}^*}{T} \quad (1.14)$$

(nous n'écrirons plus dans les formules qui suivent l'indice s relatif à la solution).

$S_{e^-}^*$ est l'entropie absolue de transport des électrons dans la solution.

F est le Faraday provenant de l'utilisation de la mole comme unité de masse.

Nous pouvons relier cette entropie absolue de transport à l'énergie interne transportée par le gaz d'électrons, E^* , et au niveau de Fermi, E_F , (ou potentiel chimique) de ce gaz.

$$E^* = T S^* + N E_F \quad (3.2)$$

N est le nombre d'Avogadro

Nous allons calculer l'énergie interne transportée et le niveau de Fermi de ce gaz d'électrons en fonction de la concentration.

Sous l'action d'une force extérieure F_{ext} , les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction vont se déplacer et en se déplaçant vont transporter une certaine quantité d'énergie. La force extérieure appliquée au système engendre un flux de particules et un flux d'énergie. Par définition l'énergie interne transportée est égale au rapport entre

le flux d'énergie transportée et le flux de particules, flux engendrés par F_{ext} .

Appelons j le flux de particules et E le flux d'énergie transportée.

$$E^* = \frac{\vec{E}}{\vec{j}} \quad (3.3)$$

$$\vec{j} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \cdot d_3k \quad (3.4)$$

$$E = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \mathcal{E}(\vec{k}) \cdot d_3k \quad (3.5)$$

$f_{\vec{k}}(\vec{r})$ est la concentration locale des porteurs dans l'état \vec{k} au point \vec{r} . Cette fonction $f_{\vec{k}}(\vec{r})$ diffère de la fonction de Fermi à cause de la force extérieure qui s'exerce sur les particules.

$\mathcal{E}(\vec{k})$ est l'énergie des porteurs dans l'état \vec{k} et $\vec{v}_{\vec{k}}$ leur vitesse.

Le flux de particules est égal à la somme des vitesses de toutes les particules. Le flux d'énergie transporté est égal à la somme des produits de l'énergie de chaque particule par sa vitesse.

A) Niveau de Fermi

Le niveau de Fermi E_f est défini par

$$n = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot d_3k \quad (3.6)$$

où n désigne le nombre d'électrons par unité de volume.

Sans le cas où nous considérons que chaque atome métallique fournit un porteur, n est égal au produit de la concentration molaire de la solution (atome gramme de métal par litre de solution) par le nombre d'Avogadro.

La fonction $f_{\vec{k}}(\vec{r})$ nous est donnée par l'équation de Boltzmann linéarisée; elle est égale à la fonction de Fermi augmentée d'un terme qui dépend linéairement de la force appliquée.

$$f_{\vec{k}} = f_{\vec{k}}^{\circ} - \left(\frac{\partial f^{\circ}}{\partial \mathcal{E}} \right) \cdot \tau \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \cdot F_{\text{ext}} \quad (3.7)$$

avec

$$f_{\vec{k}}^{\circ} = \left[\exp\left(\frac{\mathcal{E} - E_f}{kT} \right) + 1 \right]^{-1} \quad (\text{ fonction de Fermi })$$

est le temps de relaxation

En l'absence de force extérieure nous aurons

$$\vec{j} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{\circ} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \cdot d_3k = 0 \quad (3.8)$$

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{\circ} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \mathcal{E}(k) \cdot d_3k = 0 \quad (3.9)$$

$$n = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{\circ} \cdot d_3k \quad (3.10)$$

Si nous supposons de plus que les électrons de la bande de conduction sont parfaitement libres, nous avons :

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

m est la masse de l'électron

Nous pouvons maintenant calculer le niveau de Fermi.

$$n = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{\infty} \left[\exp\left(\frac{\mathcal{E} - E_f}{kT} \right) + 1 \right]^{-1} \cdot 4\pi k^2 dk$$

Lorsque $\frac{E_f}{kT} \gg 20$ nous pouvons écrire ¹⁶

en posant
$$E_f^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3.13)$$

E_f^0 est le niveau de Fermi de ce gaz à $T = 0^\circ \text{ K}$

Il est facile de voir que les équations^(8,9,10) sont vérifiées. En effet la fonction de Fermi ne fait intervenir que le module du vecteur \vec{k} (ou le module de la vitesse) et la vitesse est distribuée complètement au hasard. Les moyennes effectuées sur les angles seront toujours nulles et les six intégrales représentant \vec{j} et \vec{E} seront nulles.

Quant on applique la force \vec{F}_{ext} il faut vérifier que le niveau de Fermi du gaz ne se déplace pas. Cela se voit immédiatement sur les équation (4) et (5)

$$n = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \cdot d_3 k \quad (3.6)$$

$$f_{\vec{k}} = f_{\vec{k}}^0 - \left(\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon \cdot \frac{\tau}{\hbar} \cdot \vec{F}_{\text{ext}} = f^0 \left(\vec{k} - \frac{\tau}{\hbar} \cdot \vec{F}_{\text{ext}} \right) \quad (3.7)$$

Puisque la sphère de Fermi est simplement translatée on obtient donc :

$$\frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \cdot d_3 k = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^0 \cdot d_3 k = n$$

Le niveau de Fermi du gaz d'électrons est le même en présence d'une force extérieure agissant sur les électrons qu'en l'absence de toute excitation.

B) Flux transportés

Calculons maintenant le flux de particules transportées et le flux d'énergie transporté par ces particules.

Reprenons les équation (3.4) et (3.5)

$$\vec{j} = \frac{1}{4\pi^3} \int_k f_k \cdot \vec{v}_k \cdot d_3k \quad (3.4)$$

et remplaçons f_k par sa valeur

$$\vec{j} = \frac{1}{4\pi^3} \int_k f^0 \cdot \vec{v}_k \cdot d_3k - \frac{1}{4\pi^3} \int_k \left(\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \tau (\vec{v}_k \cdot \vec{F}_{\text{ext}}) \vec{v}_k \cdot d_3k \quad (3.14)$$

La première intégrale est nulle et correspond au flux de particules en l'absence d'excitation (eq. 3.8)

$$\vec{j} = - \frac{1}{4\pi^3} \int_k \left(\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \tau (\vec{v}_k \cdot \vec{F}_{\text{ext}}) \vec{v}_k \cdot d_3k \quad (3.15)$$

Supposons que F_{ext} est dirigée suivant l'axe 0 x, nous aurons

$$j_x = - \frac{1}{4\pi^3} \int \left(\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \tau \cdot v_x^2 \cdot d_3k \cdot F_{\text{ext}} \quad (3.16)$$

Il s'agit du flux de particules dans la direction de la force appliquée. On démontrerait facilement que les flux j_y et j_z ne se trouvant pas dans la direction de la force appliquée sont nuls.

De même pour le flux d'énergie nous écrivons

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi^3} \int f^0 \cdot \mathcal{E} \cdot \vec{v} \cdot d_3k - \frac{1}{4\pi^3} \int \left(\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \tau \mathcal{E} (\vec{v}_k \cdot \vec{F}_{\text{ext}}) \vec{v}_k \cdot d_3k \quad (3.17)$$

La première intégrale relative au transport d'énergie en l'absence d'excitation est nulle (eq. 3.9) et nous aurons

$$E_x = - \frac{1}{4\pi^3} \int \left(\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \tau \cdot \mathcal{E} \cdot v_x^2 \cdot d_3k \cdot F_{\text{ext}} \quad (3.18)$$

Les flux d'énergie en dehors de la direction de la force extérieure appliquée seront nuls.

Reprenons maintenant les équations (3.2) et (3.3)

$$T S^* = E^* - N \cdot E_f \quad (3.2)$$

$$T S^* = \frac{\vec{E}}{\vec{J}} - N \cdot E_f \quad (3.3)$$

Ces équations sont relatives à une mole de gaz électronique.

remplaçons \vec{E} et \vec{J} par leur valeur

$$T S^* = N \left[\frac{\int - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \tau \cdot v_x^2 \cdot d_3 k \cdot F_{\text{ext}}}{\int - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \tau \cdot v_x^2 \cdot d_3 k \cdot F_{\text{ext}}} - E_f \right] \quad (3.19)$$

Nous obtenons immédiatement le pouvoir thermoélectrique

$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{S^*}{F} = - \frac{N}{FT} \frac{\int - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) (\epsilon - E_f) \tau \cdot v_x^2 \cdot d_3 k}{\int - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \tau \cdot v_x^2 \cdot d_3 k} \quad (3.20)$$

Introduisons les intégrales

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3} \int - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) (\epsilon - E_f) \tau \cdot v_x^2 \cdot d_3 k \quad (3.21)$$

L'expression (3.20) peut alors se mettre sous la forme

$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{1}{|e|T} \frac{K_1}{K_0} \quad (3.22)$$

Par transformation des intégrales K_1 et K_0 Ziman¹⁷ met le résultat sous la forme

$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{1}{|e|} \frac{\pi^2}{3} k^2 T \left[\frac{\partial}{\partial E} \text{Log } K_0(\epsilon) \right]_{\epsilon = E_f} \quad (3.23)$$

Examinons le cas où la force extérieure agissant sur les électrons est produite par un champ électrique

$$\vec{F}_{\text{ext}} = -|e| \vec{E}$$

Par définition, le courant électrique transporté par le gaz électronique est égal au produit du flux de porteurs par leur charge

$$\vec{I} = -|e| \vec{j} \quad (3.24)$$

ou

$$I_x = -e K_0 \cdot F_{\text{ext}} = e^2 K_0 \cdot E \quad (3.25)$$

Nous en tirons la valeur de la conductivité σ de ce gaz

$$\sigma = \frac{I_x}{E} = e^2 K_0 \quad (3.26)$$

D'où nous pouvons exprimer le pouvoir thermoélectrique en fonction de la conductivité du gaz d'électrons

$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{1}{|e|} \frac{\pi^2}{3} k^2 T \left[\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \text{Log } \sigma(\mathcal{E}) \right]_{\mathcal{E} = E_f} \quad (3.27)$$

C) Expression du pouvoir thermoélectrique

Calculons maintenant la conductivité électrique du gaz électronique, ou plus simplement l'intégrale K_0

$$K_0 = - \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \cdot \tau \cdot v_x^2 d_3k \quad (3.21)$$

en coordonnées sphériques,

$$v_x^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{m} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$$

et l'expression (3.21) devient

$$K_0 = - \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \left(\tau \frac{\hbar k}{m} \right) \cdot \frac{\hbar k^3}{m} \cdot \sin^3 \theta \cos^2 \varphi dk \cdot d\theta \cdot d\varphi \quad (3.28)$$

Pour calculer cette intégrale, nous devons connaître la variation du temps de relaxation τ en fonction de l'énergie .

Le produit $\tau \cdot \frac{\hbar k}{m}$ représente une longueur, c'est le libre parcours moyen des électrons. Ce libre parcours moyen représente la distance moyenne parcourue par les électrons, entre deux " chocs " successifs avec les centres diffuseurs (ions métalliques ou molécules du solvant)

On peut supposer que ce libre parcours moyen à une concentration donnée dépend surtout du réseau ou du pseudoréseau du solvant, et ceux-ci

sont stables à température constante.

Nous poserons

$$\tau \cdot \frac{\hbar k}{m} = \lambda = \text{Constante} \quad (3.29)$$

Alors

$$K_0 = - \frac{\lambda}{4\pi^3} \frac{\hbar}{m} \int_0^{\infty} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} k^3 dk \int_0^{\pi} \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi \quad (3.30)$$

Les deux dernières intégrales sont immédiates. Nous transformons la première en faisant intervenir l'énergie $\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$K_0 = \frac{2m\lambda}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} -\left(\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}}\right) \mathcal{E} d\mathcal{E} \quad (3.31)$$

Dans le cas où $\frac{E_f}{kT} \gg 1$, le terme $-\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}}$ présentera un maximum prononcé pour $\mathcal{E} = E_f$ et sera faible partout ailleurs.

Nous aurons

$$\int_0^{\infty} -\left(\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}}\right) \mathcal{E} d\mathcal{E} \sim \int_0^{\infty} \delta(\mathcal{E} - E_f) \mathcal{E} d\mathcal{E} = E_f \quad (3.32)$$

D'où nous tirons

$$\sigma = \frac{2mc^2 \lambda}{3\pi^2 \hbar^3} E_f \quad (3.33)$$

et
$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{1}{|e|} \frac{\pi^2}{3} k^2 T \cdot \frac{1}{E_f} \quad (3.34)$$

et en remplaçant E_f par sa valeur tirée de l'équation (3.13)

$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{1}{|e|} \frac{2mk^2}{3h^2} \cdot T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (3.35)$$

Nous obtenons immédiatement le coefficient de Thomson de ce gaz d'électrons libres

$$\frac{\sigma}{T} = \frac{d^2\varphi}{dT^2} = - \frac{1}{|e|} \frac{2mk^2}{3h^2} \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (3.36)$$

Soit finalement

$$\left(\frac{d\varphi}{dT} \right)_{228^\circ K} = - 7,47 \left(\frac{5}{c} \right)^{2/3} \mu V / \text{degré} \quad (3.37)$$

$$\frac{\sigma}{T} = - 0,032 \left(\frac{5}{c} \right)^{2/3} \mu V / (\text{degré})^2 \quad (3.38)$$

Nous comparons sur la figure (8) les valeurs théoriques et expérimentales du pouvoir thermoélectrique des solutions métal-ammoniac.

Nous remarquons que

1° La valeur théorique du pouvoir thermoélectrique à saturation est nettement plus forte que les valeurs expérimentales

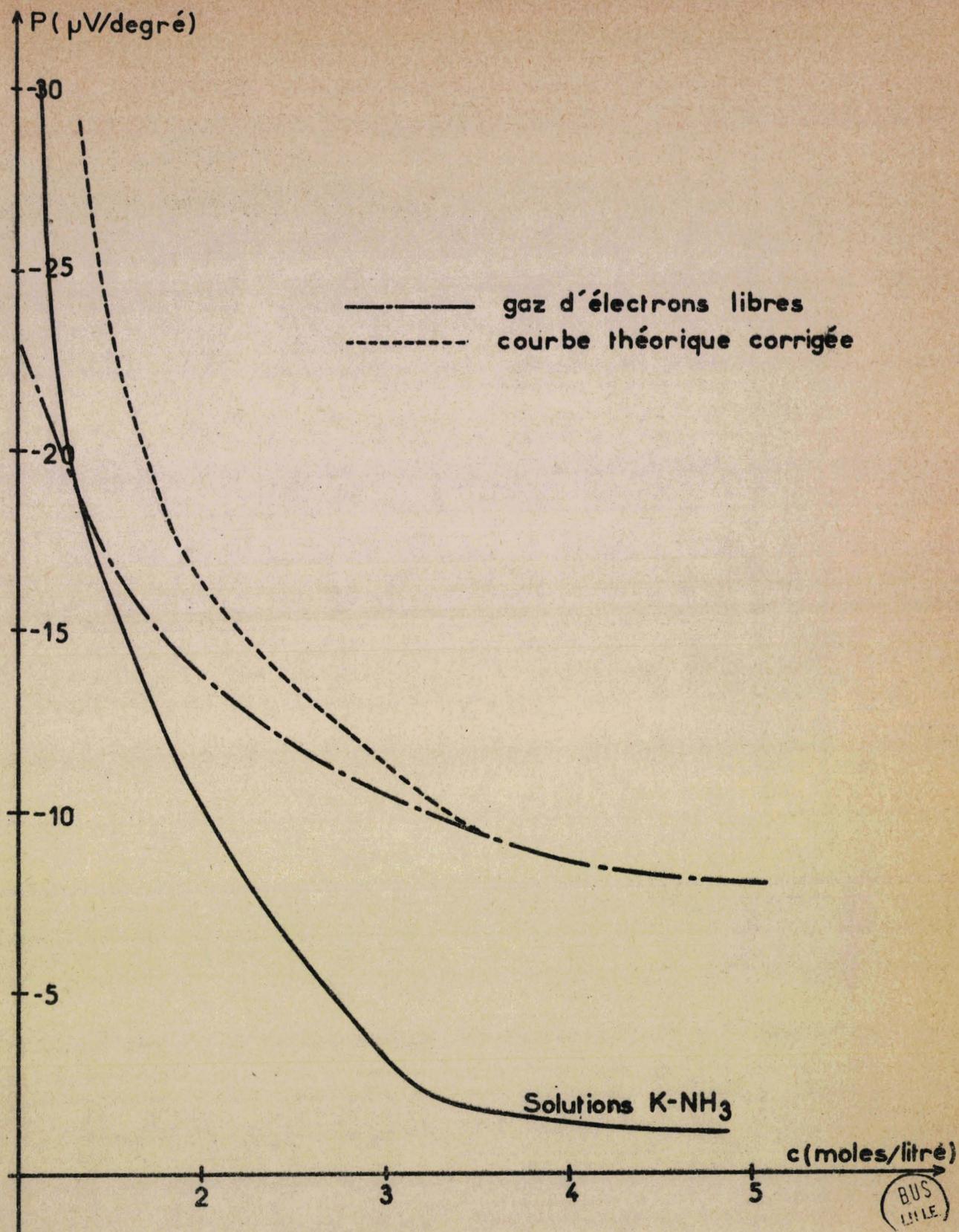


fig 10
 comparaison entre courbes
 théoriques et expérimentales

BUS
 L.I.L.E.

2° La variation du pouvoir thermoélectrique théorique en $C^{-2/3}$ n'est pas assez rapide pour traduire les variations du pouvoir thermoélectrique expérimental

3° Nous obtenons de bons ordres de grandeurs pour le coefficient de Thomson des solutions à saturation

4° L'allure générale des courbes théoriques et expérimentales est la même

II Discussion de la structure des solutions métal-ammoniac

Nous pouvons essayer d'améliorer l'accord entre les courbes théoriques et expérimentales en tenant compte du fait que tous les électrons de valence ne se trouvent dans une bande métallique qu'à partir d'une concentration supérieure à $x_2 = 8$ à 10 M P M ou $C = 3$ à $3,5$ M. Pour les concentrations inférieures, une partie des électrons de valence se trouve vraisemblablement dans un autre état, localisé, d'après les mesures d'effet Hall^{18,19}. La variation du pouvoir thermoélectrique avec la concentration sera donc plus rapide que la valeur théorique précédente. Utilisons alors l'effet Hall comme une mesure des concentrations électroniques dans la bande, à ces concentrations plus faibles.

La courbe obtenue en tenant compte de cette correction a la même allure que la courbe expérimentale des solutions de Potassium (figure 10), on note simplement un décalage de l'ordre de $6 \mu\text{V}/\text{degré}$ entre les deux courbes.

Nous pouvons noter également que la conductivité électrique théorique tirée de la formule (3.33), présente les mêmes divergences par rapport à la conductivité électrique expérimentale que le pouvoir thermoélectrique théorique par rapport au pouvoir thermoélectrique expérimental,

c'est-à-dire valeur trop forte à saturation et variation trop lentes avec la concentration.

Arnold et Patterson ²⁰ ont calculé la valeur de la conductivité électrique, en considérant les solutions concentrées comme un gaz dégénéré d'électrons diffusés par les ions métal écrantés. En choisissant une masse effective $m = 0,35 m_0$ ($m_0 =$ masse de l'électron libre), ils calculent pour la conductivité des solutions de sodium une valeur proche de la valeur expérimentale à saturation. Mais quand on s'écarte de la saturation, la conductivité expérimentale diminue beaucoup plus vite que la conductivité calculée.

Si nous remplaçons la masse de l'électron par la masse effective calculée par Arnold et Patterson dans la formule (3.36) nous notons un assez bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales du pouvoir thermoélectrique à saturation. Mais ici encore dès que l'on s'écarte de la saturation, la valeur expérimentale décroît beaucoup plus rapidement que la valeur théorique. Dans ce cas même en utilisant le nombre d'électron par atome tiré des mesures d'effet Hall, les variations théoriques sont trop lentes.

Cependant l'expression que nous avons choisie pour la conductivité et pour le pouvoir thermoélectrique, est celle d'un gaz électronique hautement dégénéré; c'est-à-dire que l'énergie de Fermi E_F est au moins supérieure à $20 k T$. Pour un gaz d'électrons libres cette valeur est atteinte à la concentration $C = 2 M$. Aux concentrations inférieures, il faudrait utiliser les valeurs tabulées des intégrales de distribution au lieu de faire des approximations de haute dégénérescence.

Il est vraisemblable que la correction de moindre dégénérescence et la correction " nombre d'électron par atome inférieur à un " cumuleront leurs effets pour améliorer l'accord entre les courbes théoriques et expérimentales.

III Interprétation physique de la structure des solutions M - N H₃

Pour rendre compte du fait que tous les électrons de valence ne se trouvent pas dans la bande de conduction, nous reprenons ici l'interprétation physique de Lelieur et Lepoutre²¹ de la structure des solutions métal ammoniac.

A) de 1 à 8 M P M environ ;

1) La population électronique est répartie entre deux états qui ont des propriétés de transport différentes. Cette répartition dépend de la concentration et ne dépend pas de manière significative de la température (effet Hall).

2) La température agit cependant sur la conductivité et toutes les propriétés électroniques sauf l'effet Hall.

Les interprétations suivantes demandent encore des vérifications expérimentales.

1) Dans cette gamme de concentrations, où se produit la demixtion, la solution est composée d'un mélange d'agrégats métalliques baignant dans une solution diluée contenant des électrons solvatés. Les agrégats métalliques commencent à se former vers 1 M P M (peut-être sous l'influence des fluctuations de densité) et se développent ensuite lorsque la concentration augmente. De 1 M P M à la concentration du point critique de démixture, on peut dire que les régions diluées sont prépondérantes, et que de 4 à 8 M P M ce sont les régions métalliques qui le deviennent. Il semble raisonnable de penser que la démixture liquide-liquide à basses températures trouve son origine dans l'existence de ces régions de nature différentes.

2) La répartition des populations électroniques dépend de la concentration par suite de la variation du nombre de sites disponibles pour solvater des électrons; il ne s'agit pas d'un équilibre thermique entre ces populations.

3) Les effets de la température peuvent provenir :

- de l'excitation thermique de l'un des mécanismes de transport électronique: si les électrons solvatés conduisent par " hopping " dans cette région, et si leur contribution aux phénomènes de transport, existe cette contribution dépendra de la température.

- de la répartition structurale des agrégats métalliques; les modifications de cette répartition avec la température modifient les contacts entre régions quasi métalliques et régions diluées, et modifient donc aussi les propriétés de transport.

B) de 8 M P M à la saturation

Nous avons une structure quasi métallique, où les électrons de valence sont presque en totalité dans une bande de conduction qui s'étend à toute la solution. Il n'y a plus d'électrons solvatés (au sens précédent) car il ne doit plus y avoir de molécules de $N H_3$ dans la masse (les expériences de viscosité suggèrent cette conclusion). Mais si le coefficient de température de la conductivité décroît plus lentement dans cette gamme de concentration, il reste cependant positif à saturation, contrairement à celui des métaux normaux.

Lelieur et Lepoutre suggèrent que ceci provient surtout d'une déformation de la bande et d'une modification de cette déformation avec la température. En effet les cations solvatés adjacents peuvent créer entre eux un puits de potentiel, grâce au fait que les molécules solvatés

sur des cations adjacents ont leurs pôles positifs orientés les uns vers les autres. Elles créent ainsi un site où l'électron de la bande peut avoir une certaine durée de vie. De manière équivalente on peut dire que des niveaux de solvatation sont passés dans la bande, ou que les molécules d'ammoniac susceptibles de solvater des électrons sont déjà toutes polarisées par les cations qui créent la bande.

En effet lorsque les molécules NH_3 sont toutes polarisées par les cations, c'est-à-dire lorsqu'il n'y en a plus dans la masse, il faut moins d'énergie pour obtenir un électron de conduction que pour obtenir un état localisé dans un puits de potentiel créé par les molécules NH_3 .

On peut en conclure que les états localisés sont superposés à la bande et contribuent à sa déformation. Peut-être aussi peut-on dire que l'on est en présence d'états localisés résultant du désordre, et qui donnent naissance à une queue de bande de conduction. Cette queue serait susceptible d'être modifiée par les changements de concentration et de températures. Car le nombre de " puits de potentiel " ou leur profondeur diminue lorsque la température augmente, ce qui accroît encore légèrement le caractère métallique.

Dans ces deux modèles de structure des solutions concentrées de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, une augmentation de température à concentration constante aura le même effet qu'une augmentation de concentration à température constante. C'est-à-dire qu'à une concentration donnée si la température augmente nous devons avoir une augmentation du pouvoir thermoélectrique (fig 9) ce qui correspond à un coefficient de Thomson positif. Ce coefficient va donc s'ajouter au coefficient négatif que nous avons déjà obtenu (3.33) et peut ainsi expliquer la valeur nulle ou légèrement positive que nous avons trouvée à partir des données expérimentales pour les solutions de potassium.

Nous en concluons également que les solutions de Césium se rapproche davantage du modèle d'électrons libres que les solutions d'autres métaux.

Ce même raisonnement appliqué à la conductivité électrique expliquerait le coefficient de température de la conductivité positif observé expérimentalement, contrairement au signe observé dans les métaux liquides normaux.

C O N C L U S I O N

- - - - -

Nous avons mesuré de façon précise le pouvoir thermoélectrique des solutions de Potassium dans l'ammoniac liquide, en fonction de la concentration et de la température. Nous avons pu alors calculer le coefficient de Thomson de ces solutions. Nous avons étendu ces mesures aux solutions de Césium dans l'ammoniac.

Au point de vue théorique nous avons repris le calcul du pouvoir thermoélectrique et du coefficient de Thomson d'un gaz dégénéré d'électrons libres. Nous obtenons des formules analytiques donnant la variation de ces grandeurs avec la concentration électronique. On notera en particulier que le caractère métallique de ces solutions s'accroît en fonction de la concentration plus rapidement que le laisserait prévoir ce modèle.

Enfin, nous avons vérifié de façon qualitative les hypothèses de Lelieur, Chieux, Lepoutre relatives à l'influence de la température sur la structure des solutions métal-ammoniac.

L'appareillage et la méthode utilisée peuvent servir à la détermination précise des coefficients thermoélectriques de n'importe quel conducteur ou semi-conducteur liquide. Des mesures ont été effectuées sur des solutions $K - NH_3$ moyennement concentrées (fractions molaires comprises entre 0,8 M P M et 3 M P M)

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

1. G. LEPOUTRE
Thèse de Doctorat (Ph.D) Université YALE, (1953)
Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Université de
LILLE (1957)
2. J.F. DEWALD et G. LEPOUTRE
J. Am. Chem. Soc. 76, 3369 (1954)
J.F. DEWALD et G. LEPOUTRE
J. chim. Phys. 51, 281 (1954)
G. LEPOUTRE et J.F. DEWALD
J. Am. Chem. Soc. 78, 2953 (1946)
J.F. DEWALD et G. LEPOUTRE
J. Am. Chem. Soc. 78, 2956 (1956)
3. EASTMAN
J. Am. Soc. 48, 1482 (1926)
49, 754 (1927)
50, 283 (1928)
4. S.R. de GROOT
" Thermodynamics of irreversible processes "
North Holland Pub. Co. Amsterdam (1951)
5. H. HOLTAN
" Electric potentiels in thermocells and thermocouples "
These Utrecht (1953)
H. HOLTAN, P. MAZUR, S.R. de GROOT
Physica 19, 1109 (1953)
H. HOLTAN
Act. Chem. Scand. 8; 402 (1954)
6. C. MOREAU et G. LEPOUTRE
J. Chim. Phys. 52, 498 (1955)

7. M.I. TEMKIN et A.V. KHOROSIN
J. Phys. Chem. U.R.S.S., 26, 500 (1952)
8. FRANKLIN et C.A. KRAUS
J. Am. Chem. Soc. 26; 499 (1904)
9. J.L. DYE, G.E. SMITH, R.F. SANKUER
J. Am. Chem. Soc. 82, 4803 (1960)
SMITH G.E.
Ph. D. Dissertation, Michigan State University (1963)
10. P. DAMAY
These de Doctorat de 3ème Cycle - Université de LILLE
(1968)
11. S. KIKUCHI
J. Soc. Chim. Ind. Jap. 43, Suppl, 233 (1940)
12. P. LOBRY
Thèse de Doctorat d' Université LILLE (1969)
13. J.W. HODGINS
Can. J. Res. 27 B, 861 (1949)
14. J. CHANU
J. Chim. Phys. 51, 390 (1954)
15. W. BALTENSBERGER
Phil. Mag. 44, 1355 (1953)
16. Voir par exemple : N/F. MOTT, H. JONES
" The theory of the properties of metals and allays "
Dover publications, Inc. NEW-YORK (1958)
17. ZIMAN
" The principles of the theory of solids "
Cambridge University Press. (1964)
18. H. JAFFE
Z. Physik 93, 741 (1935)

19. R.O. NASBY
Doctoral dissertation, University of Texas, Austin,
Texas (1968)
20. E. ARNOLD, A.J. PATTERSON
J. Chem. Phys. 41, 3098 (1964)
21. J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE
Colloque Weyl II, Cornell University, ITHACA, NY. ,
JUN (1969)
- J.P. LELIEUR, P. CHIEUX, G. LEPOUTRE
C. R. Acad. Sc. Paris, 268, 1791 série C (1969)

