

N. d'ordre 106

UNIVERSITÉ DE LILLE FACULTÉ DES SCIENCES

50376  
1970  
19

# THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir le titre de Docteur—Ingénieur

par

## CHRISTIAN VAAST

Ingénieur H. E. I.

*Analyse de la Viscosité et de la Masse Volumique  
des Solutions d'Amidure de Potassium dans  
l'Ammoniac Liquide et le Solvant Mixte  
Triméthylamine—Ammoniac*



Thèse soutenue le 22 Mai 1970 devant la Commission d'examen

JURY : MM. J. HEUBEL Président

J. P. BEAUFILS Examineurs

M. DELHAYE

G. LEPOUTRE Membre invité

A ma femme,  
A mes parents,  
A mes frères.

## AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur G. LEPOUTRE, Recteur des Facultés Catholiques de Lille, Professeur à la Faculté libre des Sciences et à l'École des Hautes Etudes Industrielles. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour ses encouragements constants et les inestimables conseils dont il m'a fait bénéficier.

Je remercie respectueusement Monsieur J. HEUBEL, Professeur à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu accepter la présidence du Jury. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Ma gratitude va aussi à Monsieur BEAUFILS et à Monsieur DELHAYE, Professeurs à la Faculté des Sciences, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce mémoire.

Qu'il me soit permis de dire que je dois à Monsieur A. DEMORTIER mon initiation au travail de recherche. Son expérience m'a souvent aidé à surmonter bien des difficultés.

Que les chercheurs et techniciens du Laboratoire reçoivent ici mention de l'agrément que l'on trouve à travailler parmi eux. C'est pourquoi il m'est tout spécialement agréable de remercier Messieurs P. CHIEUX, J. P. LELIEUR, P. LOBRY et C. MOREAU.

Ce travail doit aussi beaucoup à l'aide de Monsieur P. DEQUIREZ qui m'a été fort précieuse.

Enfin ma reconnaissance est acquise à toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de cette thèse.

Ce travail a été effectué grâce à l'aide matérielle du C. E. A. (SACLAY).

UNIVERSITE DE LILLE  

---

FACULTE DES SCIENCES  

---

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

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

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I. U. T. Lille
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. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
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. LIEBAERT	I. U. T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I. U. T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I. U. T. Lille
Mme SCHARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E. N. S. C. L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
P. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C. U. E. E. P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
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. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LIENDER Robert	Biologie Végétale
Melle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
P. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

#### MAITRES DE CONFERENCE

(et chargés des fonctions)

A. ABBAR	I. U. T. Amiens
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. BRIDOUX Michel	I. U. T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I. U. T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Melle 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
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E. N. S. C. L.
M. LEROY Yves	I. U. T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I. U. T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I. U. T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E. N. S. C. L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
P. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C. S. U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I. U. T. Lille
P. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I. U. T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C. S. U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

## R E S U M E

Nous avons mesuré les viscosités cinématiques des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide et dans le solvant mixte triméthylamine-ammoniac de  $-55^{\circ}\text{C}$  à  $+10^{\circ}\text{C}$ , dans une région faiblement concentrée ( $0,002 \ll x_2 \ll 0,05$ ), et les masses volumiques des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte.

Nous utilisons les résultats expérimentaux ainsi que des données publiées par ailleurs sur les masses volumiques des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans l'ammoniac (3) pour calculer les viscosités dynamiques et représenter leurs variations en fonction de la concentration, la température, et la composition du solvant.

Nous essayons d'interpréter ces variations en termes d'interactions moléculaires, énergétiques ou géométriques.

Nous trouvons que les viscosités dynamiques sont des fonctions linéaires de la concentration :  $\eta = \eta_0 (1 + Bc)$  et des fonctions exponentielles de l'inverse de la température absolue :  $\eta = D \exp (W_r / R.T)$ .

Les valeurs de B sont positives et augmentent avec la concentration du solvant en triméthylamine.

L'énergie d'activation :  $W_r$  ne dépend pas sensiblement de la concentration en  $\text{KNH}_2$  quand l'ammoniac est le seul solvant. Elle varie au contraire avec la concentration en amidure dans les solvants mixtes.

L'ensemble de ces comportements suggère les hypothèses suivantes :

- La présence de  $\text{KNH}_2$  dans  $\text{NH}_3$  modifie légèrement la structure du solvant aux alentours immédiats du soluté ; l'effet énergétique est imperceptible en terme de viscosité alors que l'effet géométrique est sensible.

- La présence de triméthylamine dans l'ammoniac provoquerait des agglomérats de chacune de ces deux espèces. L'amidure de potassium ajouté au mélange se solubiliserait de préférence dans l'ammoniac et intensifierait le phénomène de mauvaise miscibilité.

## PLAN DE L'ETUDE

REMARQUE PRELIMINAIRE : Expression des Concentrations

### INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : Résultats expérimentaux

#### Chapitre I : Mesures des masses volumiques

- 1 - Techniques expérimentales
- 2 - Appareillage et étalonnage
- 3 - Mode opératoire des mesures
- 4 - Précision de la manipulation
- 5 - Résultats expérimentaux

#### Chapitre II : Détermination du coefficient de viscosité

- 1 - Conditions à remplir pour déterminer un coefficient de viscosité
- 2 - Choix du viscosimètre
- 3 - Etalonnage des viscosimètres
- 4 - Mode opératoire des mesures et précision de la manipulation
- 5 - Résultats expérimentaux

DEUXIEME PARTIE : Etude du coefficient de viscosité et de la masse volumique des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide

#### Chapitre I : Variation du coefficient de viscosité avec la température : énergie d'activation de l'écoulement

- 1 - Energie d'activation de l'écoulement visqueux :  $W_r$
- 2 - Calcul de  $E_v$ , énergie de vaporisation de  $NH_3$
- 3 - Comparaison de  $E_v$  et  $W_r$
- 4 - Conclusions

Chapitre II : Variation de la viscosité avec la concentration en amidure de potassium

- 1 - Equation de JONE et DOLE interprétée selon KAMINSKY
- 2 - Valeurs de B pour des solutions de  $\text{KNH}_2$ , NaI et KI dans  $\text{NH}_3$
- 3 - Etude de l'effet de volume et de forme
- 4 - Conclusion

Chapitre III : Volume molaire apparent du soluté et volume partiel molaire du solvant

- 1 - Encombrement de  $\text{KNH}_2$  dans la solution : volume molaire apparent du soluté
- 2 - Volume partiel molaire du solvant
- 3 - Conclusion

Conclusion de la deuxième partie

TROISIEME PARTIE : Etude du coefficient de viscosité et de la masse volumique des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte : triméthylamine-ammoniac

Chapitre I : Action propre de la triméthylamine sur l'ammoniac liquide

- 1 - Détermination du volume partiel molaire de chaque constituant du mélange
- 2 - Calcul de l'énergie d'activation d'écoulement pour le mélange
- 3 - Conclusions

Chapitre II : Variation avec la concentration du coefficient de viscosité des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte : triméthylamine-ammoniac

- 1 - Détermination du coefficient B de l'équation de JONE-DOLE
- 2 - Comparaison des valeurs trouvées pour B pour des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans des solvants mixtes de composition variable en triméthylamine
- 3 - Conclusion

Chapitre III : Etude de la variation avec la température du coefficient de viscosité des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte triméthylamine-ammoniac

- 1 - Calcul de  $W_r$
- 2 - Conclusion

Chapitre IV : Additivité des propriétés de la triméthylamine et des propriétés des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac

- 1 - Vérification de l'hypothèse à partir des résultats de viscosité
- 2 - Vérification de l'hypothèse à partir des masses volumiques

Conclusion de la troisième partie

CONCLUSION GENERALE

SUGGESTIONS DE TRAVAUX DE RECHERCHE

ANNEXES

- 1 - Préparation et dosage des solutions
- 2 - Présentation des différents essais concernant la masse volumique des solutions
- 3 - Présentation des différents essais concernant la viscosité des solutions
- 4 - Concentration des espèces dissociées en solution  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$
- 5 - Spectres I. R. comparés des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  et  $\text{NH}_3$  pur
- 6 - Solubilité de  $\text{KNH}_2$  dans l'ammoniac pur
- 7 - Essai d'application de la théorie quasi-réticulaire des liquides aux solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$
- 8 - Expression de la probabilité qu'un site adjacent à un site occupé soit vide dans la théorie quasi-réticulaire des liquides et selon WEYMANN
- 9 - Grandeur thermodynamique associée aux énergies d'activation

TABLEAUX

BIBLIOGRAPHIE

REMARQUE PRELIMINAIRE

Expression des concentrations

Nous nous sommes efforcés d'utiliser un système de concentration homogène et avons choisi d'exprimer les propriétés étudiées en fonction des fractions molaires de soluté :

$$x_2 = \frac{n_2}{n'_2 + n_1 + n_2}$$

où :

$n'_1$  est le nombre de molécules de triméthylamine

$n_1$  est le nombre de molécules d'ammoniac

$n_2$  est le nombre de molécules d'amidure de potassium

dans la solution.

Cependant, certaines lois empiriques, ou théoriques s'expriment en fonction des concentrations molaires,  $c$ . Aussi afin de permettre une conversion des molarités en fractions molaires de soluté, nous présentons ci-après un abaque établi pour une température de  $-30^\circ\text{C}$  (fig. 1).

En ce qui concerne les proportions des mélanges de triméthylamine et d'ammoniac, nous donnons toujours d'une part le pourcentage en poids, d'autre part le rapport :

$$x'_1 = \frac{n'_1}{n'_1 + n_1}$$

c'est-à-dire le rapport du nombre de molécules de triméthylamine au nombre total de molécules de solvant (ammoniac + triméthylamine).

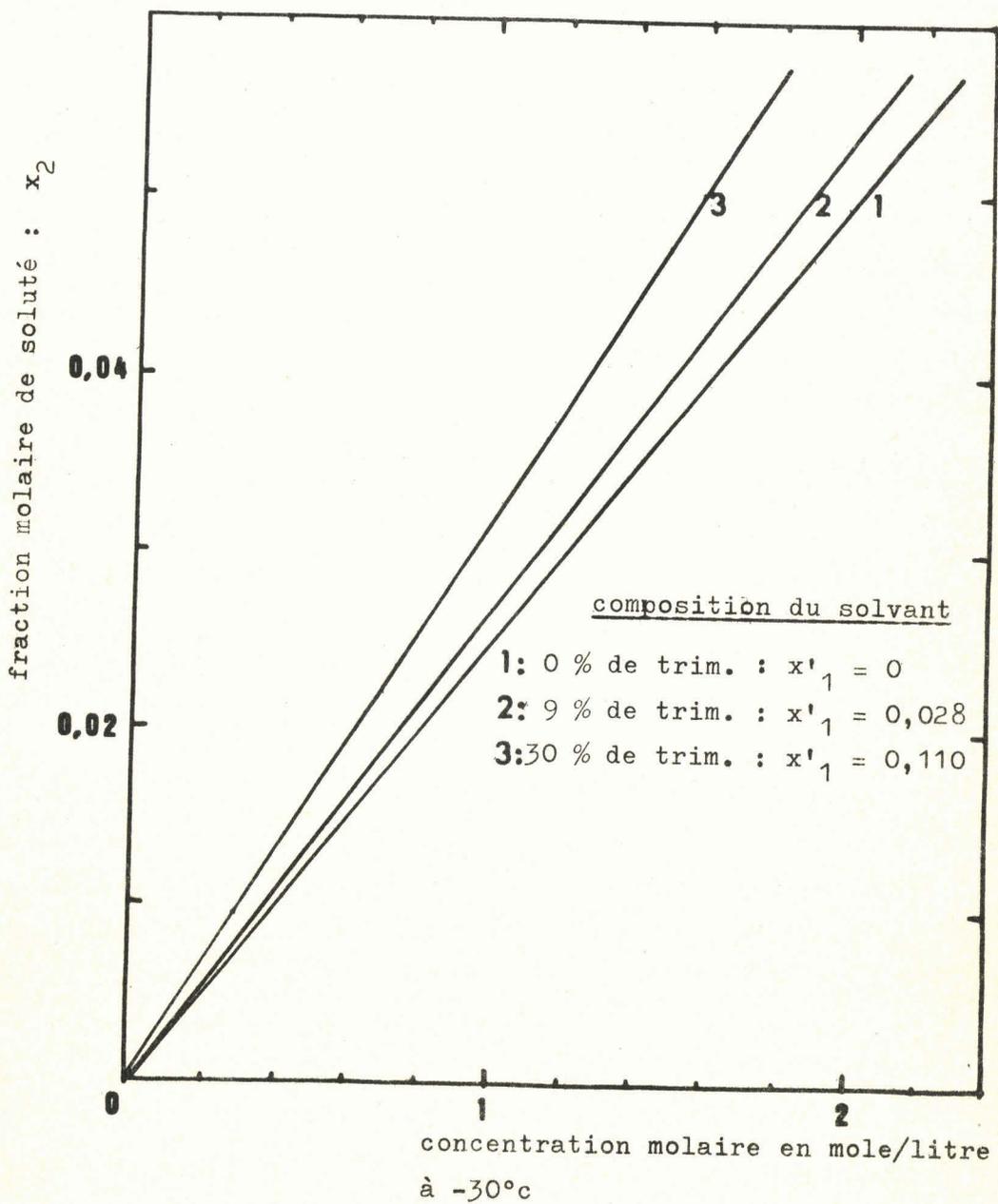


FIGURE 1. diagramme permettant la conversion des fractions molaires en molarités à  $-30^\circ\text{C}$ .

## INTRODUCTION

Nous avons mesuré les viscosités cinématiques des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide et dans le solvant mixte triméthylamine-ammoniac, et les masses volumiques des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte, de  $-55^{\circ}\text{C}$  à  $+10^{\circ}\text{C}$ , dans une région faiblement concentrée :  $0,002 \leq x_2 \leq 0,05$  soit en mole/litre :  $0,08 \text{ mole/l} \leq c \leq 2 \text{ mole/l}$ .

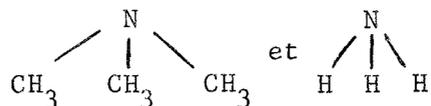
Nous présentons dans une première partie nos techniques expérimentales et nos résultats bruts.

Nous utilisons ces résultats expérimentaux ainsi que les données de masses volumiques de solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  (3) pour calculer les viscosités dynamiques et représenter leurs variations en fonction de la concentration, la température, et la composition du solvant.

Nous essayons d'interpréter ces variations en termes d'interactions moléculaires, énergétiques ou géométriques.

Ainsi, dans une deuxième partie, nous analyserons les données de viscosité et de masse volumique des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac, en utilisant l'équation classique de JONE et DOLE pour la variation du coefficient de viscosité dynamique  $\eta$  avec la concentration, et une équation du type ARRHENIUS pour la variation de  $\eta$  avec la température.

Une troisième partie comportera nos observations sur la viscosité et la masse volumique des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte triméthylamine-ammoniac. Il nous a semblé en effet intéressant de compléter les résultats de l'analyse des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  par une étude du comportement de l'amidure lorsque l'on ajoute l'amine. La molécule de triméthylamine semble au point de vue formule développée assez proche de la molécule d'ammoniac :



D'autre part, nous savons que  $\text{KNH}_2$  est insoluble dans la triméthylamine pure : l'action du soluté portera préférentiellement sur les molécules  $\text{NH}_3$ , qui nous l'espérons, y seront plus sensibles de par la présence du troisième composé.

Tout au long de l'étude, il ne sera tenu compte que des paires d'ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_2^-$ . Les solutions sont suffisamment concentrées pour que le nombre d'espèces  $\text{KNH}_2$  dissociées soit négligeable : aux plus faibles concentrations (0,2 mole/litre environ), dans l'ammoniac pur, 5,5 % des molécules d'amidures sont dissociées. (Se rapporter à l'annexe 4)

PREMIERE PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

---

Nous avons effectué deux types de manipulations : la première pour déterminer la masse volumique  $\rho$ , la seconde pour obtenir le coefficient de viscosité cinématique  $\nu$ .

Ce coefficient  $\nu$  n'a pas de signification physique apparente. Seul peut être interprété le coefficient de viscosité dynamique  $\eta$ .  $\eta$  est relié à  $\nu$  par la relation :

$$\eta = \nu \cdot \rho$$

On conçoit donc que les mesures de viscosité aillent de paire avec les mesures de masse volumique.

Ces mesures ont été effectuées pour des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide, des mélanges ammoniac-triméthylamine, des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte triméthylamine-ammoniac.

En ce qui concerne les solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ , les mesures de masses volumiques ont été faites par MOREAU (3) sur la gamme de concentration allant de 0 mole/litre à la saturation (approximativement 5 mole/litre). Nous n'avons déterminé le coefficient de viscosité que de 0 mole/litre à environ 2 mole/litre.

Pour les solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte triméthylamine-ammoniac, nous avons étudié deux compositions en triméthylamine :

- 9 % en poids de triméthylamine, 91 % en poids d'ammoniac dans le solvant. ( $x'_1 = 0,028$ )

- 30 % en poids de triméthylamine, 70 % en poids d'ammoniac dans le solvant. ( $x'_1 = 0,110$ )

La gamme de concentration en soluté s'étend jusque approximativement 1,2 mole/litre, ce qui correspond à peu près à la saturation aux températures où nous travaillons.

Nous exposons, dans les chapitres qui suivent les modes opératoires des mesures, puis nous présentons les résultats expérimentaux sous forme de tableaux récapitulatifs. Les résultats concernant chaque essai sont placés en annexe, ainsi que la technique de préparation des solutions et les méthodes de dosage. Un chapitre est consacré aux mesures de masse volumique, un autre aux mesures de viscosités.

Pour la mise au point des méthodes de mesures, nous nous sommes inspirés des travaux effectués par LOBRY dans notre laboratoire.

(4)

---

## CHAPITRE I

### MESURE DES MASSES VOLUMIQUES

Nous avons déterminé la masse volumique des solutions en utilisant la technique du pycnomètre. Après avoir exposé le mode opératoire, nous évaluerons la précision de la manipulation, puis nous présenterons les résultats obtenus.

#### 1 - Technique expérimentale

Il faut noter que la masse volumique de l'ammoniac liquide varie notablement avec la température.

Pour le solvant pur, un volume  $V$  à  $-60^{\circ}\text{C}$  devient environ  $1,2 V$  à  $+20^{\circ}\text{C}$ . Notre but étant de mesurer la variation de la masse volumique dans ce même domaine de température, nous avons choisi de déterminer la variation du volume  $V_0$  initial de solution par la méthode du pycnomètre.

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  $25\text{ cm}^3$  à  $-60^{\circ}\text{C}$ . La longueur utile du tube est alors de 10 cm environ. Le calcul de la précision montre que l'incertitude ne joue que sur le quatrième chiffre qui suit la virgule. Nous avons pensé que des résultats obtenus dans ces conditions, s'ils ne peuvent permettre une investigation très fine du 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, et servir au calcul d'autres grandeurs telles que le volume apparent du soluté ou le coefficient de viscosité dynamique à partir du coefficient de viscosité cinématique.

## 2 - L'appareillage et son étalonnage

L'appareillage consiste en un pycnomètre qui contient la solution à étudier. Un cathétomètre permet le repérage du ménisque de liquide.

### 2. 1 - Le pycnomètre

La cellule comporte un réservoir sphérique d'environ 25 cm<sup>3</sup> surmonté d'un tube calibré de diamètre maximal 9 mm (section moyenne :  $0,6264 \pm 0,004$  cm<sup>2</sup>. (Se reporter à la figure 2)

### 2. 2 - Etalonnage du pycnomètre

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 (un pour chaque repère) sont effectués avec de l'eau bidistillée, à  $+ 20^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ . Le pycnomètre 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 pleine et vide sur une balance au 1/10 mg.

Nous n'effectuons pas de correction de ménisque. Nous considérons en effet que les ménisques de l'eau et des solutions sont identiques. Les résultats des étalonnages sont présentés dans le tableau 1.

### 2. 3 - Montage du pycnomètre sur la ligne

Le pycnomètre étalonné est placé sur la ligne à vide par l'intermédiaire du montage présenté à la figure 39. La solution est préparée dans l'ampoule H de la manière décrite dans l'annexe 1.

L'ensemble retiré de la ligne à vide après scellement est immergé dans un bain d'alcool à  $- 40^{\circ}\text{C}$ . La solution est amenée par

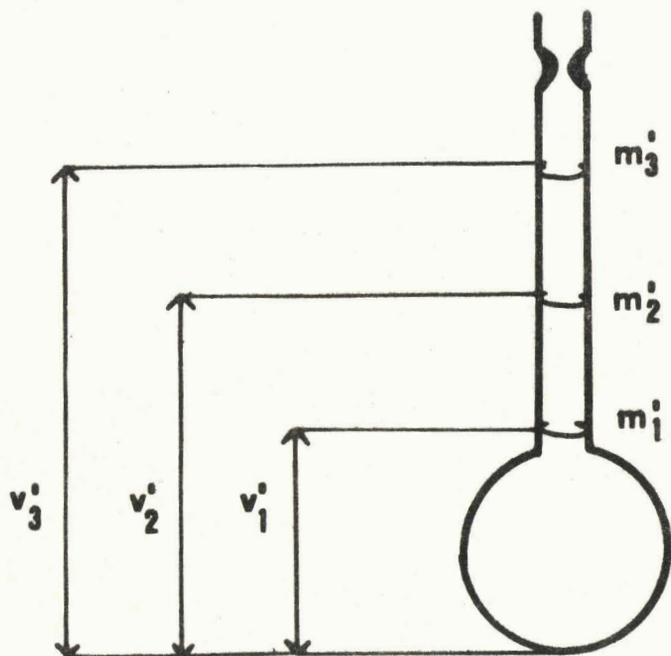


FIGURE 2. le pycnomètre.

MS  
LILLE

basculement dans le pycnomètre. Ce dernier est ensuite séparé du reste du montage par scellement.

### 3 - Mode opératoire des mesures

Le pycnomètre placé selon la verticale par repérage optique est entièrement immergé dans un bain d'alcool thermostaté refroidi par un ultracryostat. 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 mm (figure 3) ; le même bain sert aux mesures de viscosité.

La température du bain est maintenue constante à 0,05°C près par une régulation de température Tacussel type RTP. 1. Chaque repérage de la position du ménisque par rapport à la marque la plus proche est répétée trois fois. Les mesures sont faites lorsque 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.

Lorsque les mesures sont terminées : le pycnomètre est pesé à la température ambiante pour éviter toute condensation d'eau sur la cellule.

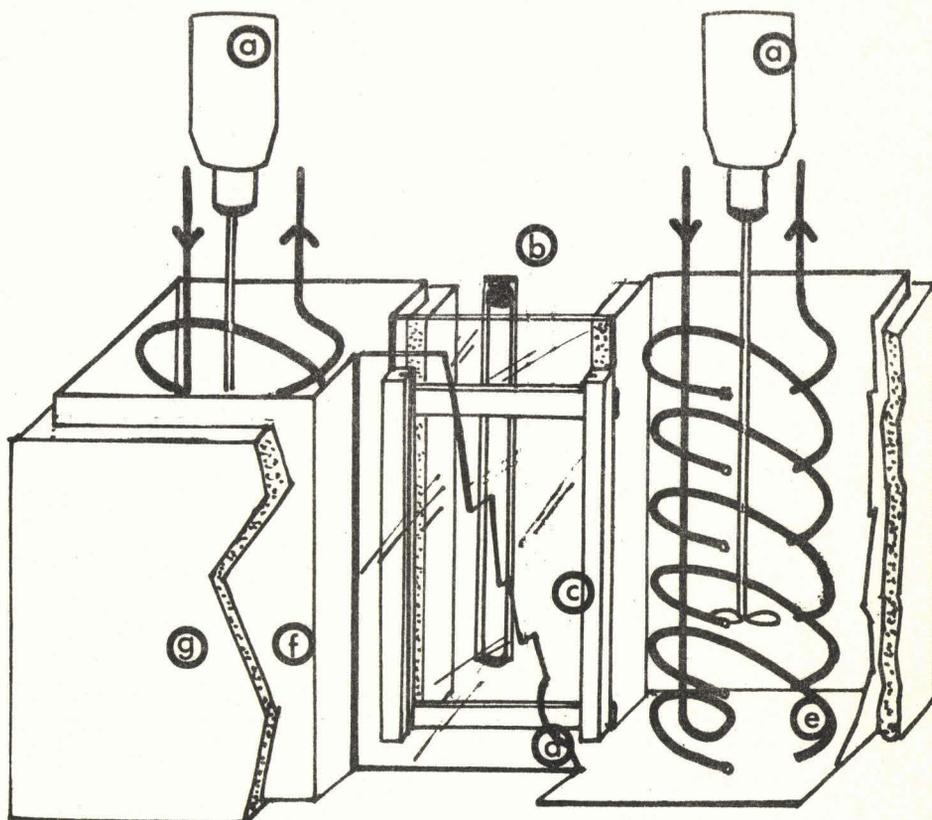
En ne laissant lors des mesures qu'un faible volume (6 cm<sup>3</sup> environ) au-dessus de la solution, nous éliminons toute correction due au fait que la solution doit fournir à ce volume la tension de vapeur du solvant.

### 4 - Précision de la manipulation

Un calcul d'incertitude à partir de l'expression de la masse volumique nous permet d'évaluer la précision des mesures.

Nous mesurons un volume de liquide :

$$V = V_0 + s \cdot h$$



- (a) moteurs
- (b) éclairage par un néon
- (c) glissières fixes pour le porte-cellule
- (d) fenêtre de plexiglas
- (e) serpentin où circule le méthanol froid
- (f) cuve de cuivre
- (g) isolant thermique

FIGURE 3. Présentation des différents éléments du bain thermostaté

- où : -  $V_0$  est le volume de la cellule au niveau du repère,  
 -  $s$  est la section,  
 -  $h$  est la différence de niveau entre le repère et le dessous du ménisque.

La masse volumique est :

$$\rho = \frac{\pi}{V}$$

$\pi$  étant le poids de solution.

d'où :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta \pi}{\pi} + \frac{\Delta V}{V}$$

avec :

$$\Delta V = \Delta V_0 + s \Delta h + h \Delta s$$

$$V_0 \sim 25 \text{ cm}^3 \quad \text{et} \quad \Delta V_0 \sim 0,0005 \text{ cm}^3$$

$$\pi \sim 15 \text{ g} \quad \text{et} \quad \Delta \pi \sim 0,0005 \text{ g}$$

$$s \sim 0,62 \text{ cm}^2 \quad \text{et} \quad \Delta s \sim 0,004 \text{ cm}^2$$

$$h \sim 2 \text{ cm} \quad \text{et} \quad \Delta h \sim 0,004 \text{ cm.}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta V &= 0,0005 + (0,62 \times 0,004) + (2 \times 0,004) \\ &\sim 11 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \rho}{\rho} &\leq \left( \frac{5}{15} \times 10^{-4} \right) + \left( \frac{11}{25} \times 10^{-3} \right) \\ &\leq 0,5 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

Pour  $\rho \sim 0,7 \text{ g/cm}^3$ ,

$$\begin{aligned} \Delta\rho &\leq 0,5 \times 0,7 \times 10^{-3} \\ &\leq 0,35 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Compte tenu des impondérables toujours présents dans une manipulation, nous estimons que la masse volumique des solutions est mesurée seulement à  $0,001 \text{ g/cm}^3$  près.

## 5 - Résultats expérimentaux

La variation de la masse volumique avec la température est susceptible d'être ajustée par la méthode des moindres carrés à une équation parabolique. Le calcul fait, nous retrouvons les points expérimentaux avec un écart de l'ordre de 0,001 unité. Considérant, compte tenu de la précision de la manipulation, que cet écart n'est pas significatif, nous pouvons calculer les valeurs des masses volumiques de cinq en cinq degrés à partir de  $-50^\circ\text{C}$ . Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans les tableaux récapitulatifs 2, 4 et 5. Dans le tableau 3 sont rassemblées les valeurs des masses volumiques obtenues par MOREAU (3) pour des solutions de  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ .

La figure 4 représente la variation de la masse volumique avec la fraction molaire de triméthylamine dans le mélange triméthylamine-ammoniac :  $x'_1$ .

Les figures 5 et 6 concernent les solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  et représentent respectivement la variation de  $\rho$  avec la température en fonction de la fraction molaire du soluté pour des solutions dans le solvant mixte triméthylamine-ammoniac.

### Variation de la masse volumique avec la température

Comme pour tout liquide, l'élévation de température provoque une diminution de la masse volumique ; l'énergie thermique est utilisée pour ouvrir la structure du liquide.

Variation de la masse volumique avec la concentration

Les courbes des figures 6,7 et 8 montrent l'effet de la concentration en soluté sur la masse volumique des solutions, dans  $\text{NH}_3$  pur et le solvant mixte. La masse volumique croit avec la fraction molaire de soluté.

---

Un examen plus attentif de ces effets est nécessaire pour tirer des conclusions. Il sera fait dans la deuxième et troisième partie de ce mémoire.

---

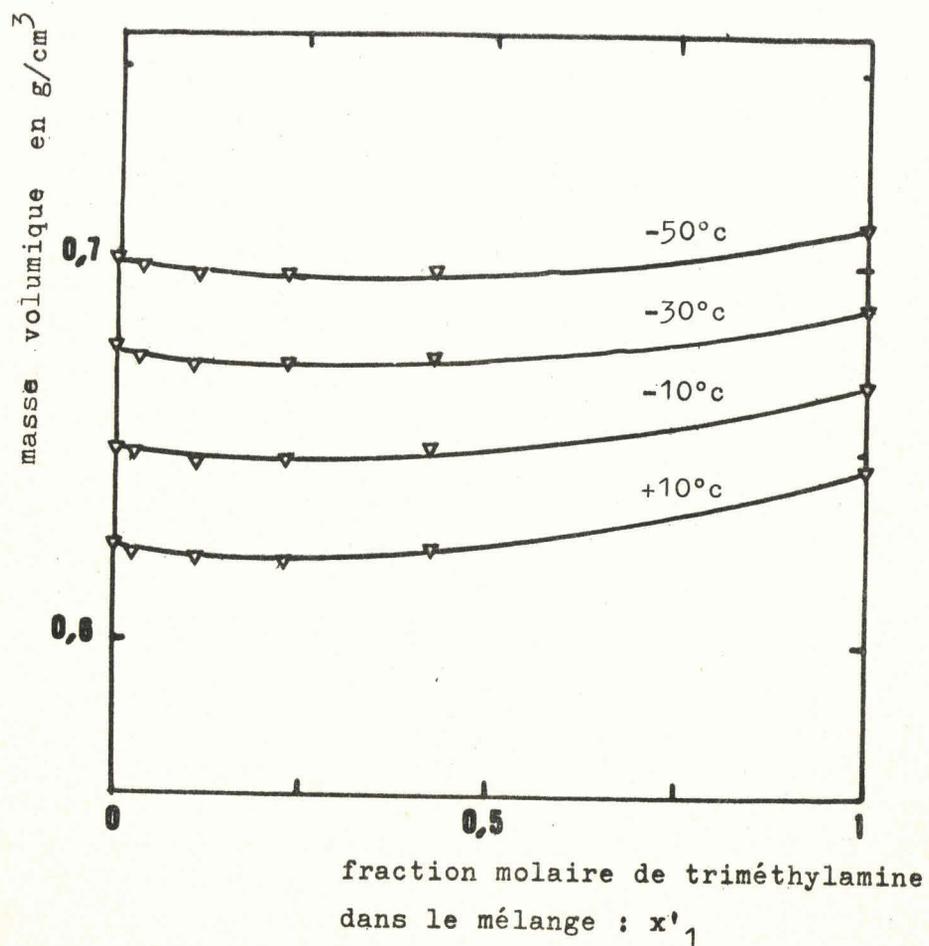


FIGURE 4 . variation de la masse volumique avec la fraction molaire de triméthylamine pour des mélanges triméthylamine-ammoniac.

BUS  
LILLE

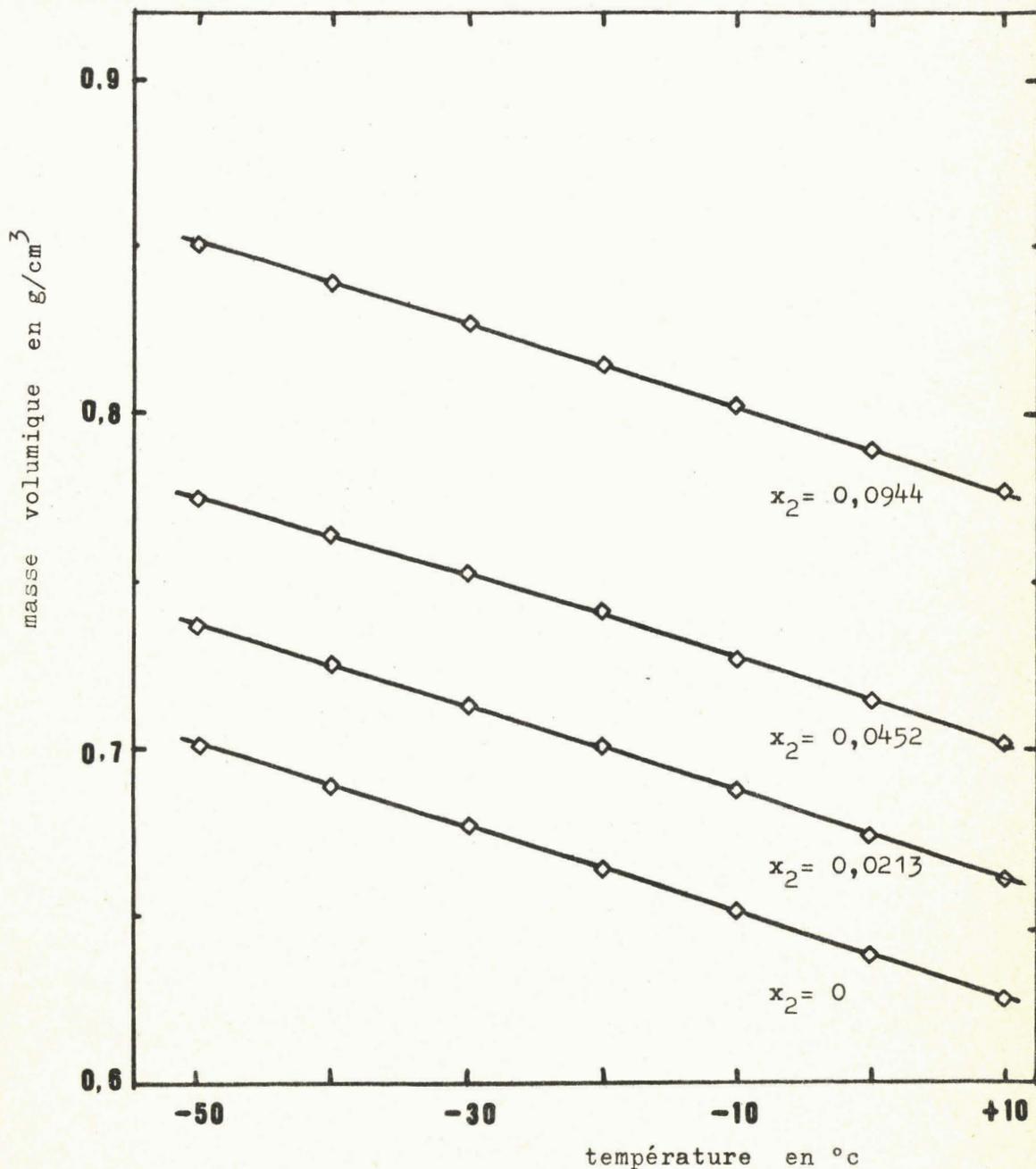


FIGURE 5. variation de la masse volumique avec la température pour des solutions de KNH<sub>2</sub> dans NH<sub>3</sub> liquide. (données expérimentales : référence 3)

BUS LILLE

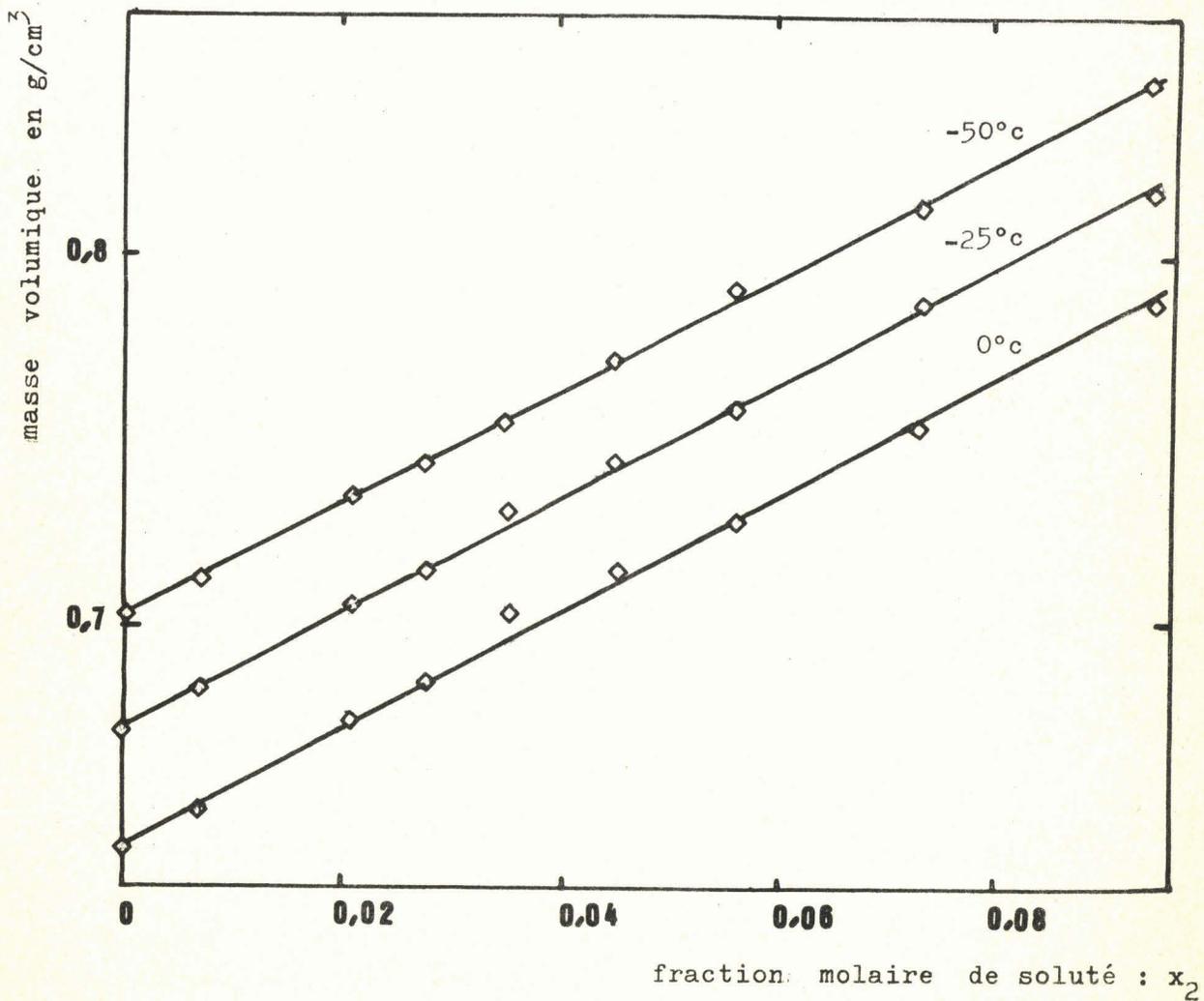


FIGURE 6. variation de la masse volumique avec la fraction molaire de soluté pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ .

(données expérimentales : référence 3)



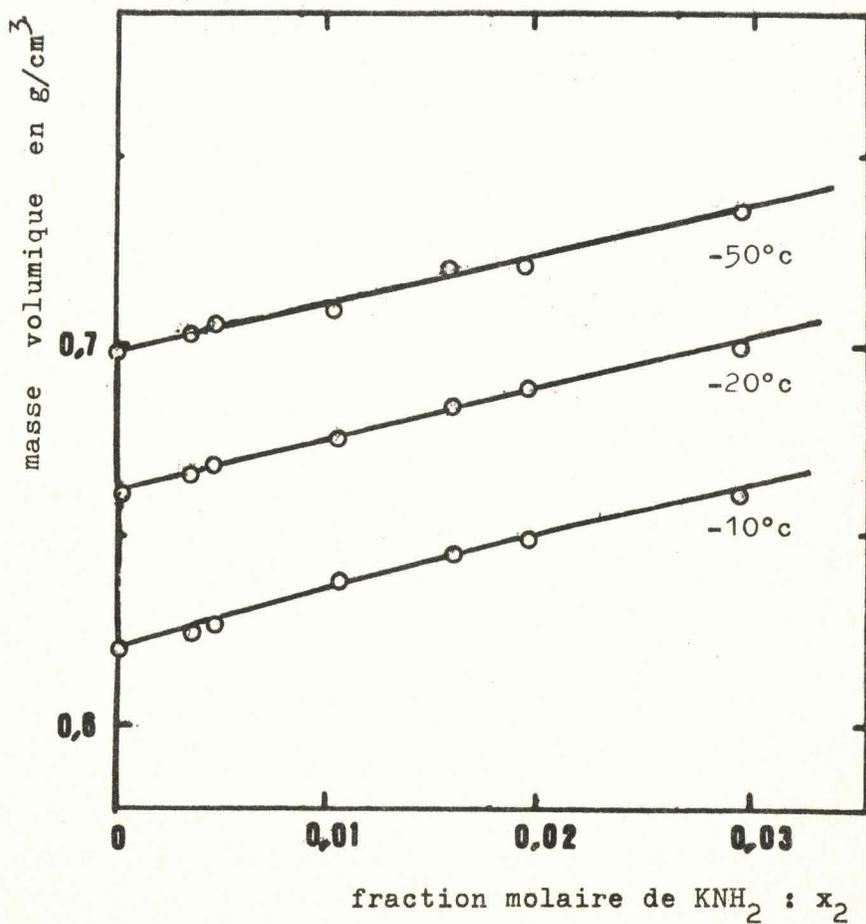


FIGURE 7. variation de la masse volumique avec la fraction molaire de soluté pour des solutions de KNH<sub>2</sub> dans le solvant mixte contenant 9 % de triméthylamine ( $x'_1 = 0,028$ )

BUS  
LILLE

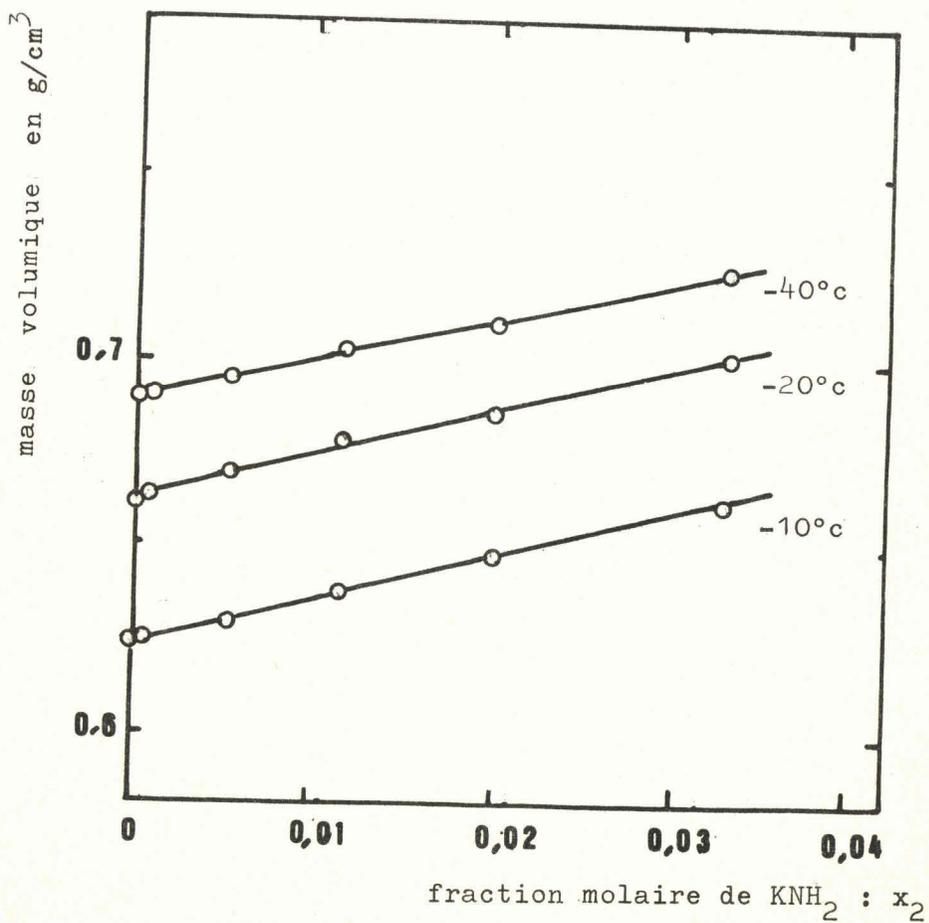


FIGURE 8. variation de la masse volumique avec la fraction molaire de soluté pour des solutions de KNH<sub>2</sub> dans le solvant mixte contenant 30 % de triméthylamine ( $x'_1 = 0,110$ )

BUS  
LILLE

## CHAPITRE II

### DETERMINATION DU COEFFICIENT DE VISCOSITE

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 :

$$\eta = \frac{f}{\frac{du}{dy}} \quad \text{soit :} \quad f = \eta \cdot \frac{du}{dy}$$

$\eta$  apparait comme un coefficient de proportionnalité entre la force de cisaillement et le gradient de vitesse. On l'appelle coefficient de viscosité dynamique.

L'emploi d'un viscosimètre à capillaire permet d'atteindre, par mesure de temps d'écoulement la valeur du coefficient de viscosité cinématique :  $\nu$ . Ce dernier est relié à  $\eta$  par la relation :

$$\eta = \nu \cdot \rho$$

où  $\rho$  est la masse volumique.

Dans ce chapitre, nous exposons les raisons qui sont à la base du choix du viscosimètre ; nous décrirons la méthode d'étalonnage et le mode opératoire pour la détermination du coefficient de viscosité cinématique  $\nu$ . Nous calculerons ensuite les valeurs de  $\eta$ . Les résultats seront présentés sous forme de tableaux récapitulatifs ; les valeurs expérimentales correspondant à chaque essai sont portées en annexe.

## 1 - Conditions à remplir pour déterminer un coefficient de viscosité

Sur le graphique de la figure 9 sont montrées les différentes déviations possibles de  $\eta$  en fonction de la vitesse de cisaillement (50).

La courbe 1 est la courbe idéale : il n'y a pas de déviation de  $\eta$ .

La courbe 2 représente la déviation due à l'énergie cinétique du fluide en mouvement. Cet effet est minimum lorsque l'écoulement est très lent. On peut de plus évaluer la valeur de la correction à effectuer en utilisant la formule empirique d'HAGENBACH.

La courbe 3 présente les déviations dues aux extrémités du capillaire. L'étalonnage avec un fluide de référence dont la viscosité et la masse volumique sont voisines de celles du liquide que l'on désire étudier, permet de corriger la déviation.

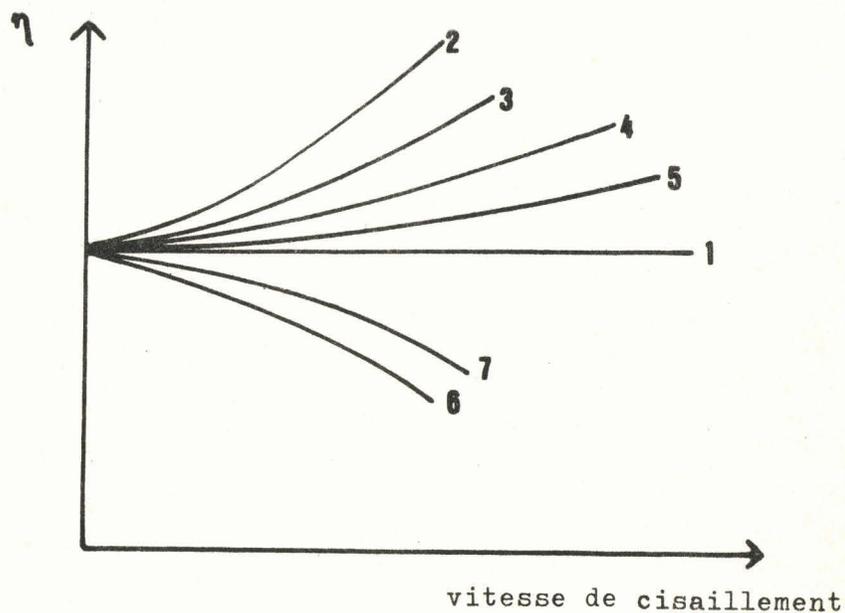
La courbe 4 montre la déviation due à la turbulence de l'écoulement. Pour l'éviter, il faut travailler en régime laminaire avec les nombres de REYNOLDS les plus faibles possibles.

La courbe 5 présente les déviations dues aux pertes de charge avant l'entrée dans le capillaire. Si le régime de l'écoulement est très lent, elles deviennent négligeables devant la perte de charge due au capillaire, qui sert en fait à déterminer  $\eta$ .

La courbe 6 montre les déviations dues aux effets thermiques : l'écoulement se fait avec frottement qui dissipe de la chaleur. Une fois de plus, cet effet devient minimal si l'écoulement est très lent.

La courbe 7 traduit les déviations dues à un glissement du liquide contre la paroi, où théoriquement, la vitesse devrait être nulle.

On doit ajouter, pour les capillaires en verre, des déviations dues à la tension superficielle ; l'adhésion du liquide sur les parois altère la pression hydrostatique. Dans l'étalonnage, il est intéressant



- 1 : courbe idéale
- 2 : déviation d'ûe à l'énergie cinétique
- 3 : déviation d'ûe aux extrêmités du capillaire
- 4 : déviation d'ûe à la turbulence de l'écoulement
- 5 : déviation d'ûe aux pertes de charge avant le capillaire
- 6 : déviation d'ûe aux effets thermiques
- 7 : déviation d'ûe au glissement du liquide sur la paroi du capillaire.

FIGURE 9. les différentes déviations de  $\eta$  en fonction de la vitesse de cisaillement.

d'utiliser des liquides de référence de tension superficielle voisine de celle des liquides étudiés. Il faut pourtant remarquer que l'erreur due à la tension superficielle est de l'ordre de 0,2 % (51).

Nous avons remarqué que les déviations sont minimales si on travaille avec une faible vitesse d'écoulement. Il nous faut pour cela des capillaires très fins. Notons pourtant qu'il est difficile de descendre en dessous de 0,3 mm de section, la reproductibilité des mesures étant alors mise en cause.

## 2 - Choix du viscosimètre

Trois types de viscosimètres sont à notre disposition. Tous trois peuvent être construits en verre pyrex et permettent de travailler en régime laminaire : il s'agit des appareils de CANNON-FENSKE, UBBELOHDE et OSTWALD. (39)

Dans le viscosimètre de UBBELOHDE, le film formé à la sortie du capillaire est très fin de sorte que l'on minimise les effets de tension superficielle. Cet avantage nous le fera choisir de préférence aux autres.

### Modifications apportées au viscosimètre de UBBELOHDE

La figure 10 représente le viscosimètre de UBBELOHDE classique, et l'appareil utilisé pour faire nos mesures.

Pour ce type de viscosimètre, on peut 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 contre les autres, ce qui conduit à la viscosité.

Il apparait donc 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 du régime laminaire nous aurons à travailler

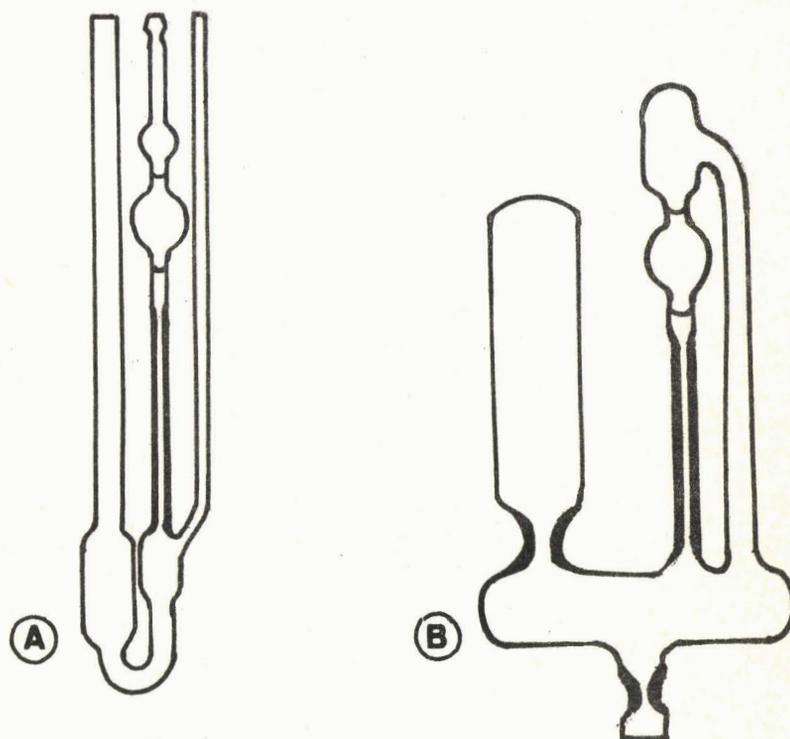


FIGURE 10. comparaison du viscosimètre utilisé (B)  
au viscosimètre de UBBELOHDE classique (A).

avec les nombres de REYNOLDS les plus petits possibles, ce qui atténue en même temps les autres déviations.

La viscosité de l'ammoniac est très faible : la littérature donne 0,169 c. poise à 0°c (40) pour le coefficient de viscosité dynamique, alors que celui de l'eau à + 20°c est de 1,0 c. poise. Nous avons donc utilisé des capillaires de très faible section (0,3 mm) pour des longueurs de 8 cm environ.

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

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

La cellule est complètement fermée d'une part parce que le solvant est l'ammoniac liquide sous pression, d'autre part parce qu'il faut, pour effectuer la mesure, pouvoir remplir le réservoir du viscosimètre par basculement de la cellule à l'intérieur du bain thermostaté.

### 3 - Etalonnage des viscosimètres

Le viscosimètre choisi, nous allons l'étalonner au moyen d'un fluide de référence qui sera l'éther éthylique.

#### 3. 1 - Formule donnant la viscosité en fonction du temps d'écoulement pour un viscosimètre de UBBELOHDE

La formule classique donnant la viscosité cinématique pour un viscosimètre de constante K et L et pour un temps d'écoulement t est :

$$\nu = K \cdot t + \frac{L}{t}$$

L'expérience a montré que le calcul des valeurs de K et L à partir des caractéristiques de l'appareil : R, rayon du capillaire, l longueur du capillaire, ne conduisait qu'à des valeurs approchées de K et L expérimentales déterminées par étalonnage à l'aide d'un fluide de viscosité connue.

$$K = \frac{R^4 \cdot h \cdot g}{8V (1 + 0,56 R)} \quad \text{et} \quad L = \frac{mV}{8 \pi (1 + 0,56 R)}$$

- l : longueur du capillaire
- V : volume du fluide passant pendant le temps t
- g : accélération de la pesanteur
- R : rayon du capillaire
- m : constante.

référence 39.

Il est en effet impossible de faire entrer dans ce calcul les influences de petits défauts de surface dans le capillaire, le réservoir, les cônes d'entrée et de sortie du fluide. Nous avons donc préféré faire un étalonnage de l'appareil.

## 2. 2 - Choix du fluide de référence : l'éther sulfurique

Nous avons choisi de déterminer la constante L au moyen des caractéristiques de l'appareil, c'est-à-dire en utilisant la formule précitée, alors que la constante K est déterminée par la mesure du temps d'écoulement du volume du réservoir rempli d'éther éthylique anhydre. Le choix de ce fluide comme liquide de référence repose sur les considérations suivantes :

- La densité et le coefficient de viscosité de l'éther sont bien connues

La variation de ces grandeurs en fonction de la température a été mise en équation en fonction de la température :  $\theta$ .

Pour la densité :

$$d_{\theta} = d_0 + \alpha (\theta - \theta_0) 10^{-3} + \beta (\theta - \theta_0)^2 10^{-6}$$

$$\begin{aligned}
 d_0 &= 0,73629 \\
 \alpha &= - 1,1138 \\
 \beta &= - 1,237 \\
 \theta_0 &= 0^\circ\text{c}
 \end{aligned}$$

- Domaine de validité :  $0^\circ\text{c}$  à  $+ 70^\circ\text{c}$  (référence 49)

Pour la viscosité :

$$\eta = \frac{\gamma \cdot 10^{-3}}{1 + \delta \cdot \theta \cdot 10^{-3} + \epsilon \cdot \theta^2 \cdot 10^{-6}}$$

$$\begin{aligned}
 \gamma &= 2,842 \\
 \delta &= 10,40 \\
 \epsilon &= 26,2
 \end{aligned}$$

Incertitude maximale admise : 0,1 %.

Domaine de validité :  $0^\circ\text{c}$  à  $+ 30^\circ\text{c}$  (référence 41).

(Le contrôle de la viscosité de l'éther utilisé peut être fait à l'aide d'un viscosimètre étalonné par un organisme officiel).

- Préparation et conservation de l'éther anhydre relativement facile

L'éther se rectifie relativement facilement et placé sur sodium, il se conserve anhydre. La qualité du produit préparé peut être vérifiée par mesure de l'indice de réfraction.

- Masse volumique de l'éther très proche de celle de l'ammoniac liquide dans la gamme de température où nous travaillons

La grandeur  $m$  du terme :  $L = mV/8 \cdot \pi \cdot (1 + 0,56 R)$  varie avec la masse volumique du fluide utilisé. L'éther éthylique a une masse très proche, vers  $10^\circ\text{c}$ , de celle de l'ammoniac liquide dans notre domaine de température :

$$\begin{aligned}
 \text{masse volumique de l'éther à } + 13^\circ\text{c} &: 0,7216 \text{ g/cm}^3 \\
 \text{masse volumique de l'ammoniac à } - 50^\circ\text{c} &: 0,703 \text{ g/cm}^3.
 \end{aligned}$$

Cette similitude permet de calculer le terme correctif L sans introduire une erreur trop importante lorsque le viscosimètre est utilisé pour les solutions.

- Vérification expérimentale de la qualité de l'éther utilisé

Nous donnons ci après nos vérifications expérimentales, c'est-à-dire l'indice de réfraction et la mesure du coefficient de viscosité.

Indice de réfraction

La littérature donne pour l'indice de réfraction de l'éther 1,3497 à 24° c. (HANDBOOK), 1,3526 à 20°c, 1,3497 à 25°c (Solvent guide MARSCHEN p. 203).

Nous avons mesuré l'indice de réfraction de l'éther avant d'avoir fait un étalonnage, puis celui de l'éther ayant servi à étalonner un viscosimètre. Les valeurs trouvées sont :

- avant étalonnage : 1,3532 à 19°c,
- après étalonnage : 1,3536 à 18,5°c.

Les différences observées ne sont pas significatives. Nous pouvons dire qu'il y a concordance avec les valeurs données dans les tables.

Coefficient de viscosité

La mesure du coefficient de viscosité a été faite à l'aide d'un viscosimètre étalon type UBBELOHDE série ASTM 445 étalonné par le service de métrologie du Ministère des Affaires Economiques de Bruxelles. La valeur obtenue à 10,9°c est : 0,2558 c. poise, alors que la viscosité calculée est à la même température : 0,2563 c. poise.

Nous avons admis, aux incertitudes expérimentales près, que l'éther préparé est conforme aux normes et peut servir de liquide de référence.

### 2. 3 - Détermination des constantes K et L

Deux constantes sont à déterminer : K et L. Le calcul de L se fait en utilisant la formule théorique précitée, celui de K est obtenu à partir d'un étalonnage et connaissant la valeur de L.

#### - Calcul de L

Nous négligeons la correction de Couette comme le justifient de nombreux travaux et nous prenons  $m : 1,12$  cgs.

Ainsi, le terme L égale :  $mV/8 \cdot \pi \cdot l$ ; V et l sont mesurés, le premier (V) par pesée du volume de mercure contenu dans  $V \text{ cm}^3$ , le deuxième par lecture au cathétomètre.

#### - Calcul de K

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

$$K = \frac{\nu}{t} + \frac{L}{t^2}$$

où  $\nu = \eta / \rho$  est la viscosité cinématique,  $\rho$  la masse volumique.

Le temps d'écoulement d'un volume d'environ  $5 \text{ cm}^3$  est de l'ordre de 500s et est parfaitement mesurable avec un chronomètre ordinaire au 1/5 de seconde. Les temps d'écoulement sont reproductibles à la seconde près.

En fin de mémoire (tableau 6) sont portées les valeurs d'étalonnage des viscosimètres utilisés au cours de la série de mesures.

Un calcul d'incertitude nous permet d'évaluer la précision sur K et L :

Incertitude sur L :

L est donné par la formule :

$$L = \frac{m \cdot V}{8 \cdot \pi \cdot l}$$

d'où :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta l}{l}$$

$$\Delta l = 0,2 \text{ mm pour } l = 50 \text{ mm}$$

$$\Delta V = 0,01 \text{ cm}^3 \text{ pour } V = 3 \text{ cm}^3.$$

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{2}{500} + \frac{1}{300} \sim \frac{7}{1000}$$

$$L \sim 3 \times 10^{-2} \text{ soit } \Delta L \leq 2 \times 10^{-4}$$

$$L \neq 0,0300 \pm 0,0002 \text{ U. C. G. S.}$$

Incertitude sur K :

K est obtenu à partir de l'équation :

$$K = \frac{\nu}{t} + \frac{L}{t^2}$$

d'où

$$\Delta K = \Delta \left( \frac{\nu}{t} \right) + \Delta \left( \frac{L}{t^2} \right)$$

$$\Delta \left( \frac{\nu}{t} \right) = \left( \frac{\Delta \nu}{\nu} + \frac{\Delta t}{t} \right) \times \frac{\nu}{t}$$

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = 1 \times 10^{-3} \text{ et } \nu \sim 4 \times 10^{-3} \text{ stokes}$$

$$\Delta t = 1 \text{ s} \quad \text{et} \quad t \sim 500 \text{ s}$$

$$\Delta \left( \frac{\nu}{t} \right) \leq 2,4 \times 10^{-8}$$

$$\Delta \left( \frac{L}{t^2} \right) = \left( \frac{\Delta L}{L} + 2 \frac{\Delta t}{t} \right) \times \frac{L}{t^2}$$

$$\frac{\Delta L}{L} = 7 \times 10^{-3} \text{ et } L \sim 3 \times 10^{-2} \text{ U. C. G. S.}$$

$$\Delta \left( \frac{L}{t^2} \right) \leq 1 \times 10^{-9}$$

ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta K &\leq 2,4 \times 10^{-8} + 1 \times 10^{-9} \\ &\leq 2,5 \times 10^{-8} \\ K &\sim (10,00 \pm 0,03) \times 10^{-6} \text{ U. C. G. S.} \end{aligned}$$

#### 4 - Mode opératoire des mesures

La solution a été préparée et introduite dans la cellule selon le processus détaillé dans l'annexe 1.

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 (fig. 11). Cet axe de rotation est constitué par un petit tube en cuivre monté sur une seconde plaque transparente, qui vient s'engager entre deux glissières fixées sur la cuve qui contient le bain, et alignées à la verticale (fig. 3).

La cellule est éclairée par un faisceau lumineux qui pénètre dans le bain par une première fenêtre située à l'arrière, et est observée au travers d'une seconde fenêtre à l'avant (voir figure 3). On amène la partie K de la cellule vers le bas ; la solution initialement en J vient dans le volume prévu à cet effet ; on retourne rapidement la cellule en ramenant la partie K 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 met ce ménisque pour atteindre le repère inférieur. La connaissance de ce temps permet de déterminer le coefficient de viscosité cinématique du fluide, à la température du bain thermostaté.

#### - Bain

Alcool éthylique dénaturé refroidi par un ultra-cryostat. La température est stabilisée par une régulation Tacussel. Un enregistrement de trois heures montre une dérive de moins de 1/30 de degré.

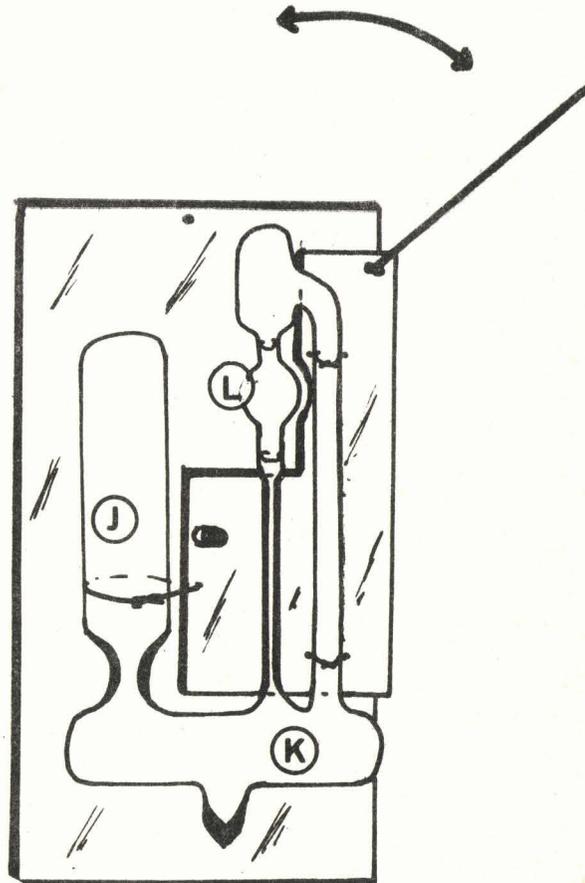


FIGURE 11. le porte-viscosimètre et une cellule

- Mesure des temps

Les mesures sont faites au moyen d'un chronomètre au 1/5 de seconde vérifié périodiquement par rapport à un chronomètre électronique Rochar.

- Mesure des températures

La constance de la température est vérifiée par un enregistrement de la variation de résistance d'une sonde de platine. Un thermomètre au 1/10 de degré nous permet de relever la température du bain.

Précision de la manipulation

Calcul d'incertitude sur la valeur de  $\nu$

La valeur de  $\nu$  est obtenue à partir de la formule :

$$\nu = Kt - \frac{L}{t}$$

d'où

$$\Delta \nu = \Delta (K \cdot t) + \Delta \left(\frac{L}{t}\right)$$

$$\Delta (K \cdot t) = \left(\frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta t}{t}\right) \times K \cdot t$$

$$K = 2,5 \cdot 10^{-8} \quad \text{pour } K \sim 10^{-5} \text{ U. C. G. S.}$$

$$\Delta t = 1s \quad \text{pour } t \sim 500s$$

$$\Delta (K \cdot t) \sim 2 \times 10^{-5} \text{ U. C. G. S.}$$

$$\Delta \left(\frac{L}{t}\right) = \left(\frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta t}{t}\right) \times \frac{L}{t}$$

$$\frac{\Delta L}{L} = 7 \times 10^{-3} \quad \text{pour } L \sim 3 \times 10^{-2} \text{ U. C. G. S.}$$

ainsi :

$$\Delta \left( \frac{L}{t} \right) = 6 \times 10^{-7} \text{ U. C. G. S.}$$

ce qui donne :

$$\text{en stokes : } \Delta \nu \leq 2 \times 10^{-5} + 0,06 \times 10^{-5}$$

$$\text{soit : } \Delta \nu \leq \pm 0,002 \text{ c. stoke.}$$

#### Observation quant à l'incertitude sur les mesures de $\nu$

Il n'est pourtant pas facile pour une telle manipulation de déterminer les causes d'incertitude d'une manière exhaustive. La précision évaluée par le calcul est certainement supérieure à la précision réelle.

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

- une poussière ou un petit morceau de verre peuvent se bloquer dans le capillaire sans être décelés.

- de petites bulles de gaz peuvent rester accrochées aux parois du réservoir lors de son remplissage.

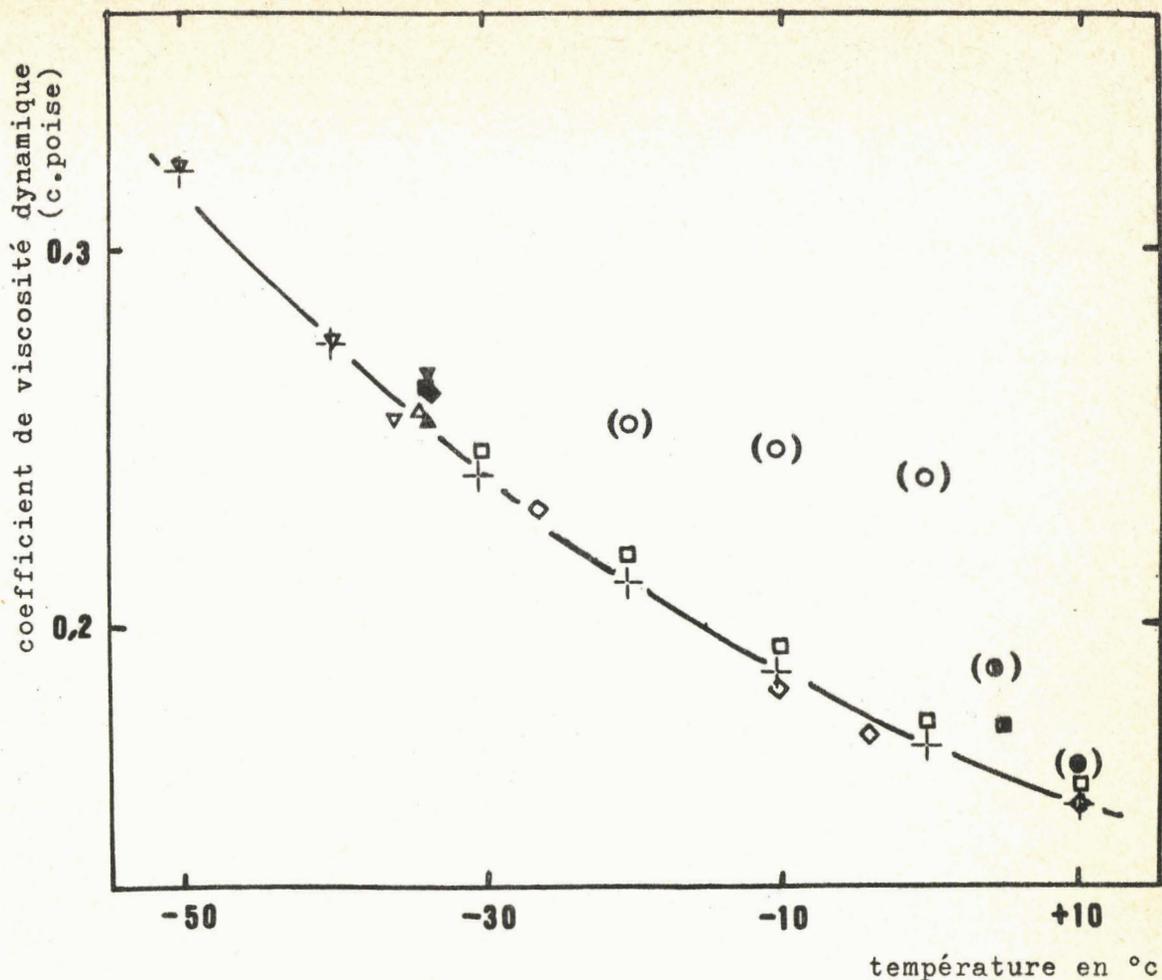
Pour évaluer ces causes d'erreur impondérables, nous avons mesuré le coefficient de viscosité de l'ammoniac et comparé avec les valeurs de la littérature. (figure 12)

Le tableau 7 montre que l'écart oscille entre 1 et 2 %.

Aussi, nous considérons que la précision sur les résultats serait plutôt de 2 %. Assez souvent, elle doit être supérieure à cette valeur.

#### 5 - Résultats expérimentaux

Les mesures de temps d'écoulement permettent de calculer les coefficients de viscosité cinématique :  $\nu$  . Pour chaque essai, nous avons



- ▼ F.F. FITZGERALD, *J. phys. Chem.* 16 (1912) 621
- ▲ H.M. ELSEY, *J.A.C.S.* 42 (1920) 2454
- ◆ K. FREDENHAGEN, *Z. physik. Chem.* 134 (1928) 33
- K. FREDENHAGEN, K. KRIEGHOFF, B.v. FREYTAG-LORINGHOFFEN, *Z. anorg. allg. Chem.* 186 (1930) 1
- ▼ A.M. MONOSZON, V.A. PLESKOV, *Z. physik. Chem.* 156 A (1931) 176
- A.M. MONOSZON, V.A. PLESKOV, *J. phys. Chem. (UdSSR)* 3 (1932) 236
- H. STAKELBECK, *Z. ges. Kälte-Ind.* 40 (1933) 33
- C.J. PLANK, H. HUNT, *J.A.C.S.* 61 (1939) 3590
- S. KIKUCHI, *J. Soc. chem. Ind., Japan* 47 (1944) 305
- ◇ G. PINEVICH, *Kälte-Techn. (UdSSR)* 20, N°3, (1948) 30
- ▲ V.F. HNZIDA, C.A. KRAUS, *J.A.C.S.* 71 (1949) 1565
- L.T. CARMICHAEL, B.H. SAGE, *Ind. Engng. Chem.* 44 (1952) 2728

**FIGURE 12.** comparaison des valeurs trouvées pour  $\eta$  (+) de  $\text{NH}_3$  liquide avec celles fournies par la littérature (40)

tracé la variation de  $\nu$  avec la température et déterminé  $\nu$  tous les cinq degrés à partir de  $-50^{\circ}\text{C}$ . (1 mm sur le graphique représente 0,001 c. stoke en ordonnée et  $0,2^{\circ}\text{C}$  en abscisse). Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans les tableaux 8, 10, 12 et 13.

Nous avons calculé les valeurs de  $\eta$  correspondantes. Les valeurs trouvées sont dans les tableaux 9, 11, 14 et 15.

#### 5. 1 - Variation du coefficient de viscosité dynamique avec la température

La figure 13 présente la variation de  $\eta$  avec la température pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ . La fluidité des solutions augmente avec la température (quelque soit la composition du solvant). Le phénomène est tout à fait classique pour les liquides.

L'étude de l'effet de température permet de calculer une énergie d'activation d'écoulement qui nous renseigne sur les liaisons intermoléculaires.

#### 5.2 - Variation avec le pourcentage de triméthylamine dans le mélange

Les courbes de la figure 17 montrent la variation de  $\eta$  avec le pourcentage de triméthylamine dans le mélange.

#### 5. 3 - Variation du coefficient de viscosité dynamique avec la concentration

Les figures 14, 15 et 16 montrent l'allure de la variation du coefficient de viscosité dynamique avec la concentration en soluté dans différents solvants. On observe un accroissement de  $\eta$  d'autant plus sensible que l'on se trouve à une température plus basse. L'effet est en général constaté pour des solutions dans des solvants non aqueux, exception faite des solutions métal ammoniac (4). Le phénomène sera analysé dans la deuxième et troisième partie du présent mémoire.

On notera également que l'action de  $\text{KNH}_2$  est d'autant plus importante que le pourcentage en triméthylamine dans le solvant est élevé.

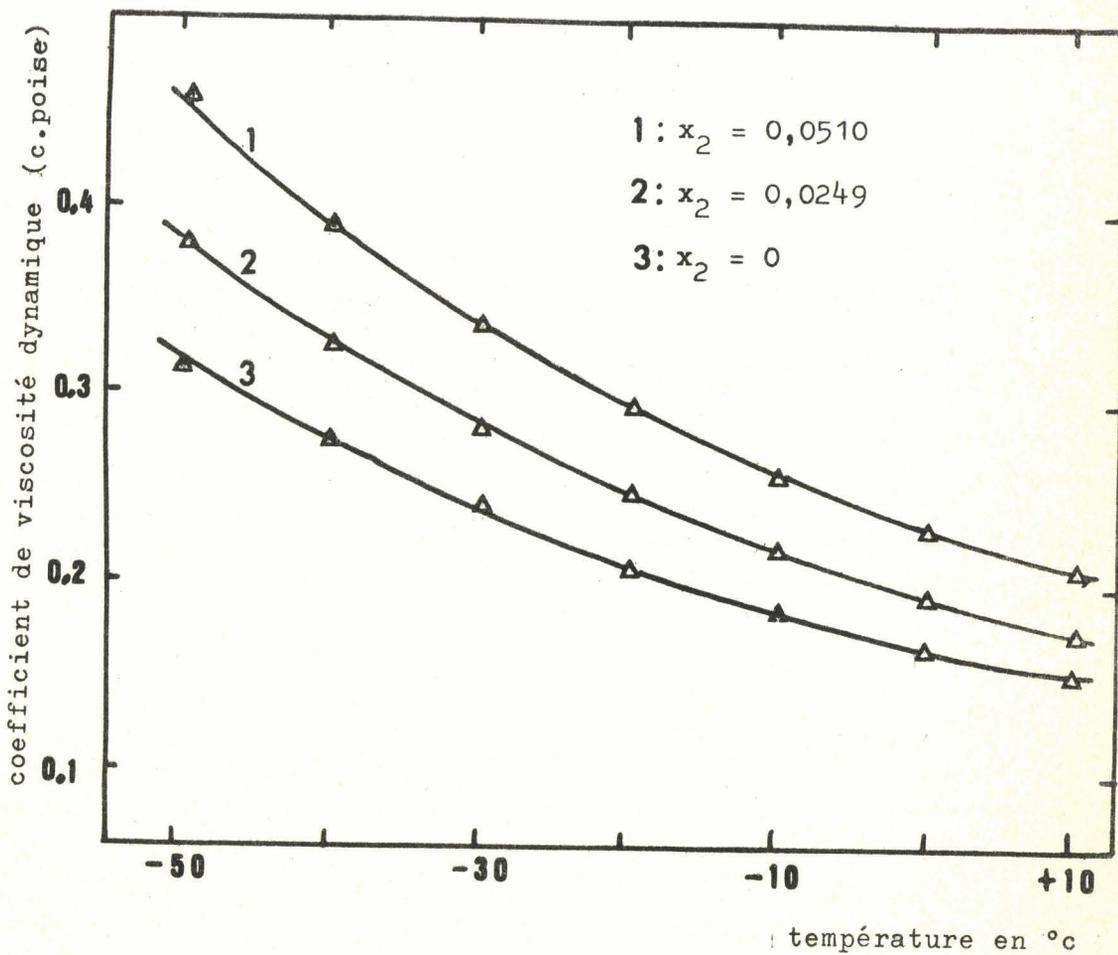


FIGURE 13. variation du coefficient de viscosité dynamique  $\eta$  avec la température pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$

BUS  
LILLE

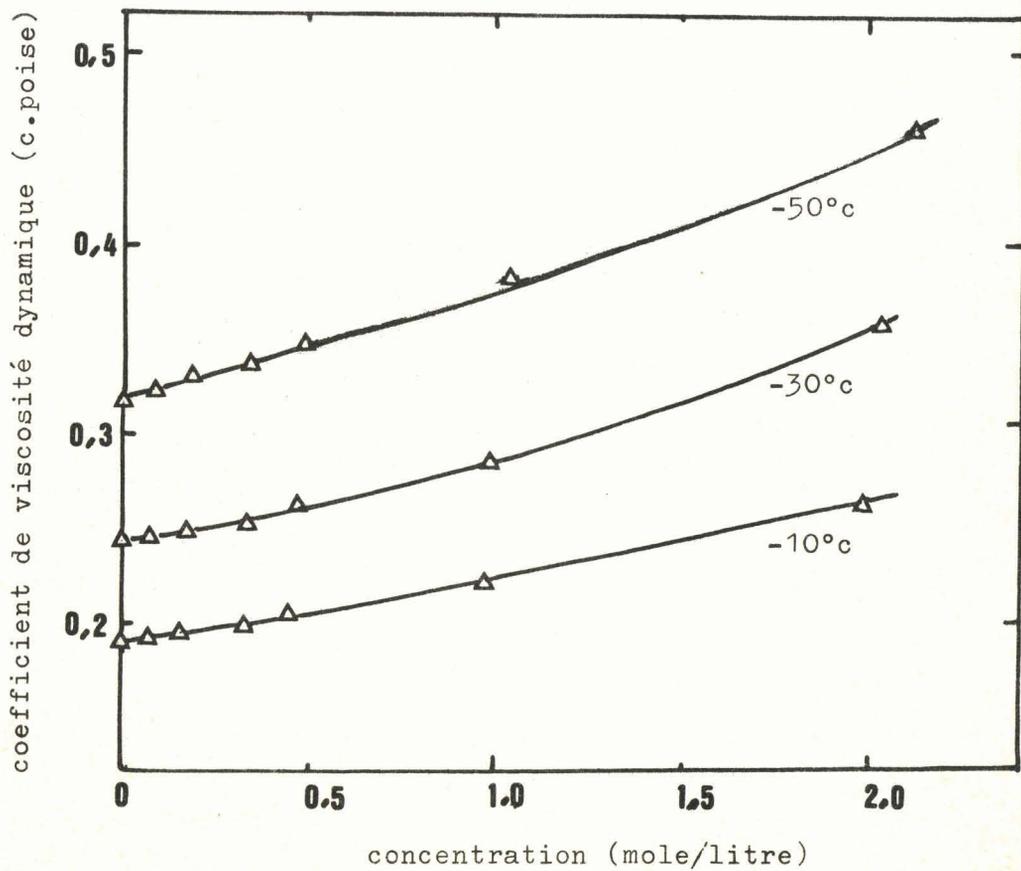


FIGURE 14. variation du coefficient de viscosité dynamique  $\eta$  avec la molarité  $c$  pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ .



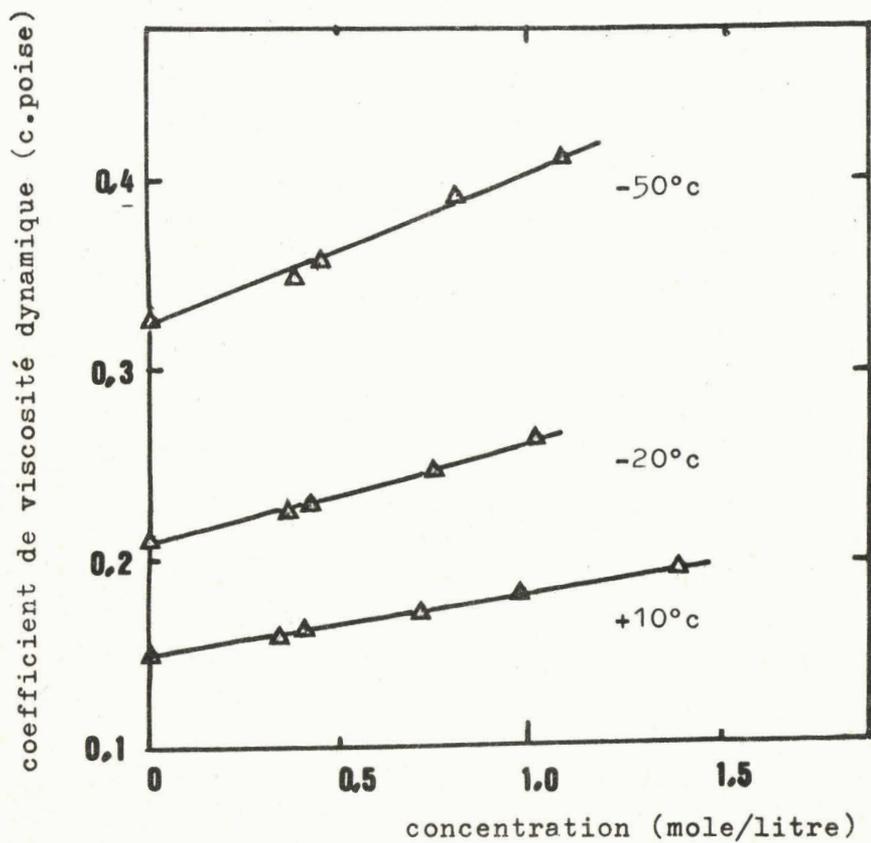


FIGURE 15. variation du coefficient de viscosité dynamique  $\eta$  avec la molarité  $c$  pour des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte contenant 9 % de triméthylamine ( $x'_1 = 0,028$ )



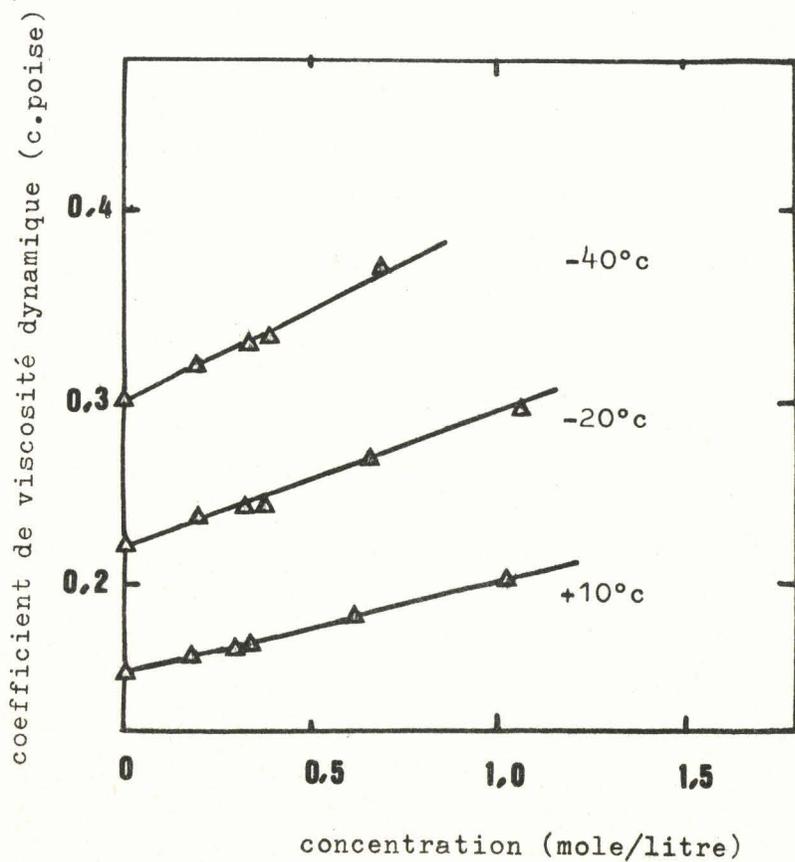


FIGURE 16. variation du coefficient de viscosité dynamique avec la molarité  $c$  pour des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte contenant 30 % de triméthylamine ( $x'_1 = 0,110$ )

BUS  
LILLE

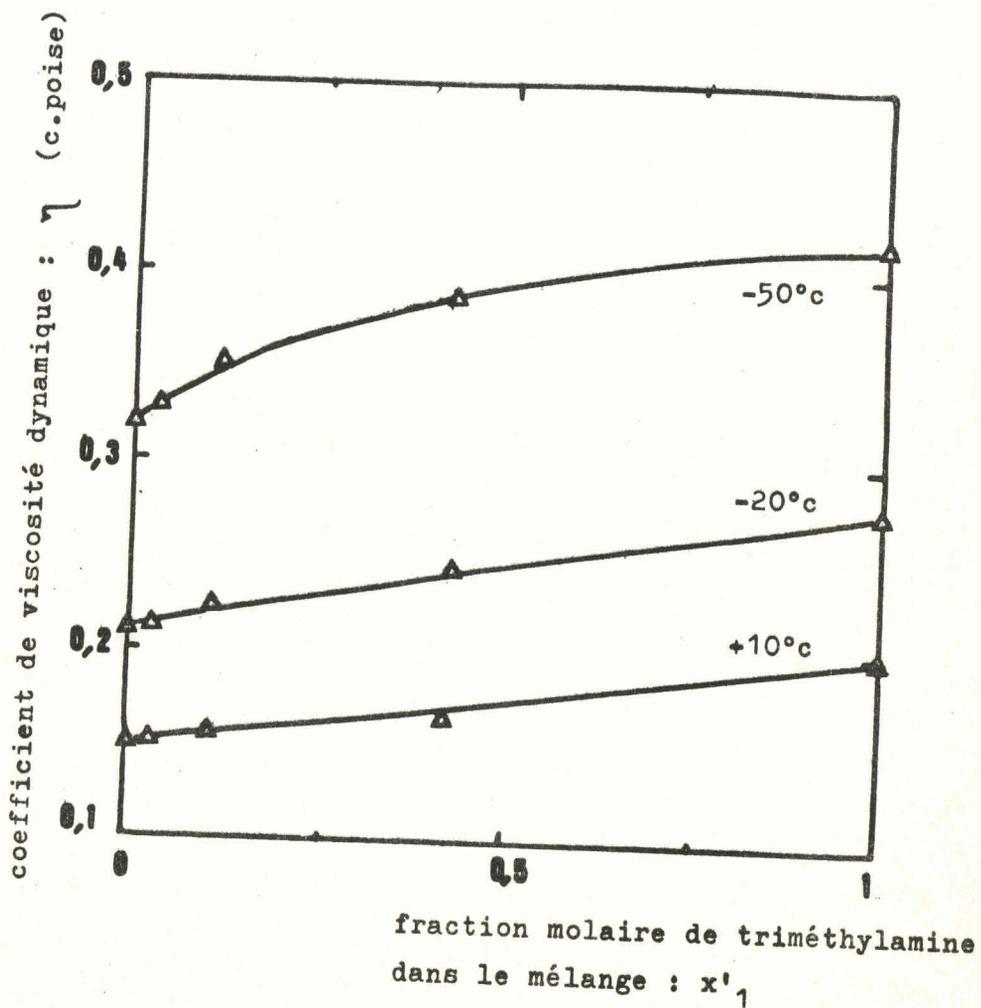


FIGURE 17. variation du coefficient de viscosité dynamique  $\eta$  avec la fraction molaire de triméthylamine  $x'_1$  pour des mélanges triméthylamine-ammoniac.



DEUXIEME PARTIE

ETUDE DU COEFFICIENT DE VISCOSITE

ET DE LA MASSE VOLUMIQUE DES SOLUTIONS

D'AMIDURE DE POTASSIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Nous allons essayer, dans cette deuxième partie d'interpréter les résultats obtenus pour la viscosité et la masse volumique des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide. Il s'agira de mettre en évidence l'action du soluté sur la structure du solvant en termes d'énergie de liaison et de configuration géométrique.

L'effet de température sur la fluidité des solutions sera examiné dans un premier chapitre.

Dans un deuxième chapitre, nous analyserons la variation du coefficient de viscosité dynamique avec la concentration en  $\text{KNH}_2$ .

Enfin, dans un troisième chapitre, sera examinée la variation de la masse volumique avec la concentration en soluté.

---

## CHAPITRE I

### VARIATION DU COEFFICIENT DE VISCOSITE AVEC LA TEMPERATURE.

#### ENERGIE D'ACTIVATION DE L'ÉCOULEMENT

Nous allons tenter de mettre en évidence l'aspect énergétique de l'interaction solvant-soluté en étudiant la variation de la viscosité des solutions avec la température.

L'utilisation d'une équation du type ARRHENIUS permet en effet d'atteindre une énergie d'activation que nous supposons fonction des liaisons entre les molécules de solvant et les espèces en solution.

Nous comparerons les énergies d'activation d'écoulement pour les solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  aux valeurs calculées pour les solutions  $\text{NaI-NH}_3$ , afin de nous rendre compte de l'importance relative des effets.

Nous calculerons enfin une énergie de vaporisation de l'ammoniac dans le solvant pur et les solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ . Ceci nous permettra de préciser les premières conclusions tirées de l'étude de l'énergie d'activation de l'écoulement.

#### 1 - Energie d'activation de l'écoulement visqueux

Nous allons tout d'abord exposer les bases théoriques de l'interprétation de la variation de la viscosité avec la température, puis nous appliquerons les équations aux solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ .

### 1. 1 - Variation de la viscosité des liquides avec la température

La variation de la viscosité des liquides avec la température peut se représenter par une équation du type ARRHENIUS :

$$\eta = N \cdot d(v,T) \exp w(v,T)/R \cdot T$$

où =

$\eta$  est le coefficient de viscosité dynamique

N est une constante caractéristique du liquide

d(v,T et w(v,T) sont des fonctions du volume spécifique v et de la température absolue T.

R est la constante des gaz parfaits.

L'étude de la fonction  $\eta$  montre que d(v,T) et w(v,T) ne varient en général que faiblement avec la température et le volume spécifique, et, sur une faible gamme de température, on considère que la variation de  $\eta$  est du type :

$$\eta = D \cdot \exp (W_r/R \cdot T) \quad - 1 -$$

où D et  $W_r$  sont alors considérés comme constants.

Remarquons que cette loi n'est en général pas suivie par les liquides associés présentant des liaisons H avec un oxygène : eau, alcool... L'anomalie n'est pas observée en ce qui concerne nos solutions. (35)

La théorie des viscosités des liquides s'accordent sur l'existence d'un terme en  $\exp (1/T)$  (26, 27, 28, 29, 30, 31 et 32),  $W_r$  représente alors une énergie d'activation de l'écoulement.

L'étude de la variation du coefficient de viscosité dynamique avec la température pour le solvant pur et les solutions permet d'atteindre  $W_r$  et de voir l'influence du soluté sur le travail à fournir pour activer l'écoulement.

### 1. 2 - Calcul de $W_r$ pour les solutions $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$

De l'équation (1) nous tirons l'expression de  $W_r$  :

$$W_r = R \frac{d \text{Ln } \eta}{d 1/T}$$

Dans le tableau 15 sont portées les valeurs de  $\log \eta$  pour des solutions de concentration en  $\text{KNH}_2$  croissante. (concentrations exprimés en fraction molaire de soluté :  $x_2$ )

Nous vérifions que les courbes représentant la variation de  $\log \eta$  en fonction de  $1/T$  sont des droites pour la gamme de température où se fait l'étude (figure 18).

Nous avons déterminé la pente des droites par la méthode des moindres carrés. Les coefficients ainsi obtenus sont portés dans le tableau 20 où se trouvent aussi les valeurs de  $W_r$  correspondantes.

Nous avons calculé deux valeurs pour l'énergie d'activation de l'écoulement dans le cas de  $\text{NH}_3$  pur. La première valeur de  $W_r$  (1,52 Kcal/mole) a été obtenue en utilisant les données de la littérature (40). La seconde valeur (1,56 Kcal/mole) concerne l'exploitation de nos mesures de coefficient de viscosité de l'ammoniac pur. Nous ne pouvons garder que la seconde valeur si nous voulons faire une comparaison valable aux autres mesures.

### 1. 3 - Incertitude sur $W_r$

Dans le cas de  $\text{NH}_3$  pur, l'écart entre les deux résultats pour  $W_r$  est de 0,04 Kcal/mole. Nous estimons que cette valeur peut traduire l'incertitude sur l'énergie d'activation d'écoulement.

Ainsi  $W_r$  est pratiquement indépendant de la concentration en soluté. La valeur moyenne trouvée est :

$$W_r = 1,58 \pm 0,04 \text{ Kcal/mole}$$

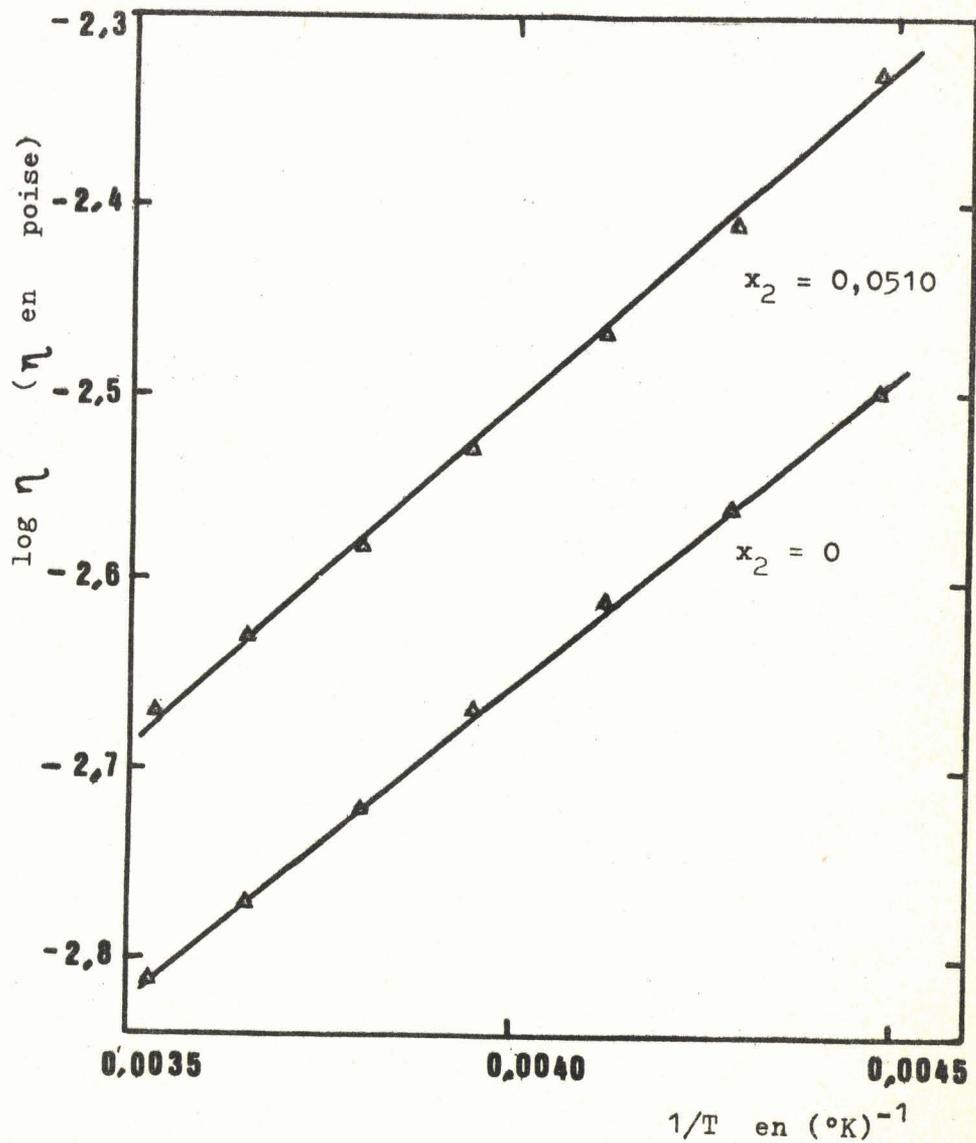


FIGURE 18. variation de  $\log \eta$  avec  $1/T$  pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$



Il y aurait cependant une très légère pente :  $W_r$  a tendance à augmenter quand la concentration en soluté augmente dans la solution ; mais cette tendance n'est pas significative ici, à cause de l'imprécision des résultats.

#### 1. 4 - Comparaison avec les énergies d'activation d'écoulement des solutions NaI-NH<sub>3</sub>

Afin d'examiner l'importance de la variation observée, il est intéressant de comparer  $W_r$  pour les solutions d'amidure de potassium, à  $W_r$  pour des solutions d'iodure de sodium dans l'ammoniac liquide.

Le tableau 17 donne les valeurs de  $\log \eta$  pour les solutions NaI-NH<sub>3</sub> (données expérimentales, référence 25) ainsi que les valeurs de  $W_r$  calculées. La comparaison avec les solutions KNH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> est faite sur le graphique de la figure 19 qui montre la variation de  $W_r$  en fonction de la fraction molaire de soluté.

Nous estimons que l'incertitude sur  $W_r$  pour les solutions NaI-NH<sub>3</sub> est de l'ordre de 0,04 Kcalorie, comme dans le cas des solutions KNH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>.

Nous constatons pour NaI, une augmentation indiscutable et vraisemblablement linéaire avec la fraction molaire  $x_2$  de soluté. Les interactions énergétiques sont plus fortes dans le cas de l'iodure de sodium que dans le cas de l'amidure de potassium.

#### 2 - Calcul de $E_v$ , énergie de vaporisation de NH<sub>3</sub>

La valeur trouvée pour  $W_r$  est à relier à l'énergie de vaporisation du solvant. Les deux phénomènes sont en effet comparables : l'activation d'écoulement "libère" des molécules partiellement par rapport à leurs voisines, l'énergie de vaporisation les libère entièrement.

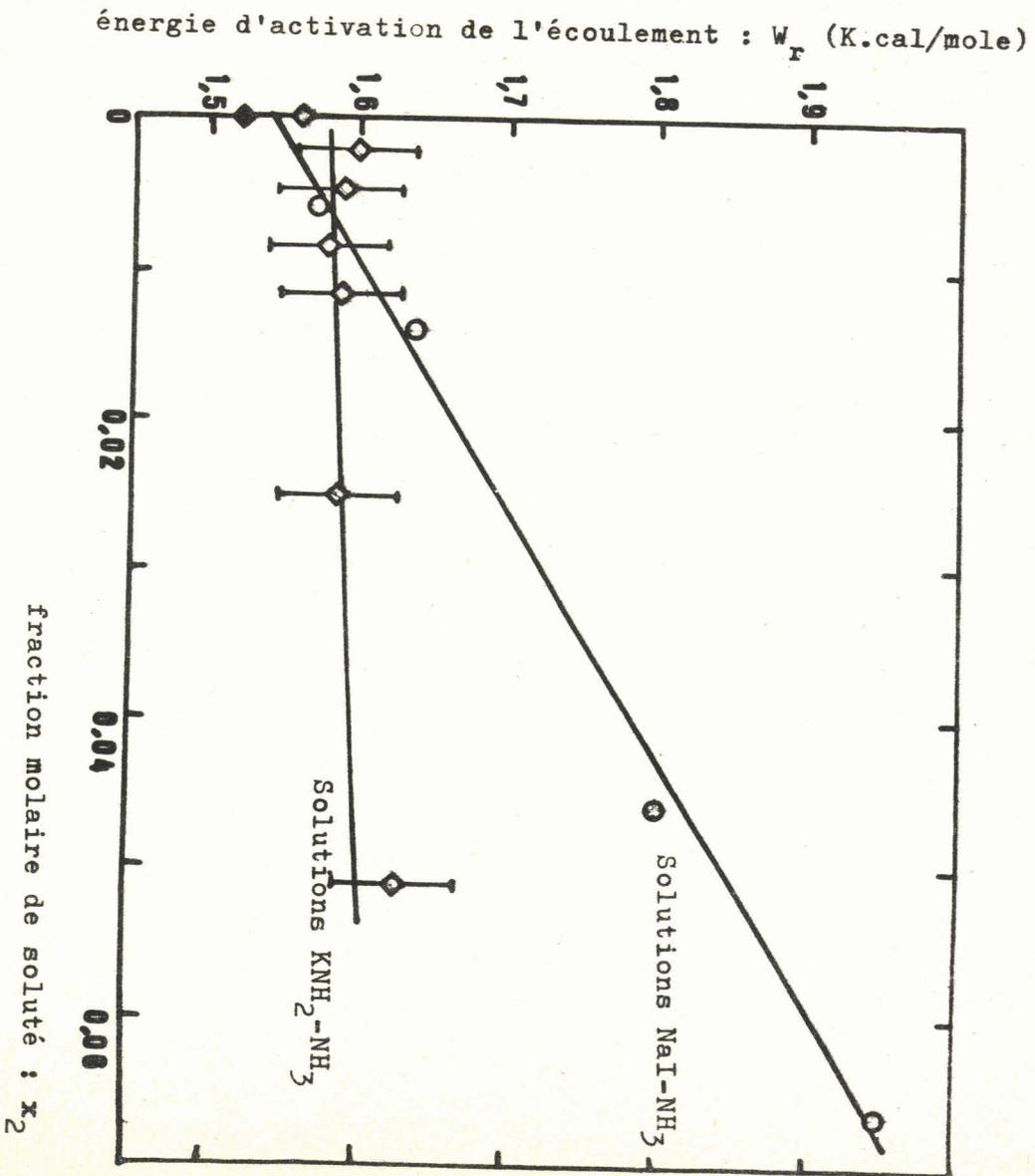


FIGURE 19. comparaison des valeurs de l'énergie d'activation de l'écoulement pour des solutions NaI-NH<sub>3</sub> et KNH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>

(données expérimentales pour les solutions NaI-NH<sub>3</sub> : référence 25)



## 2. 1 - Expression de $E_v$

Pour exprimer  $E_v$  en fonction de la pression de vapeur, nous utilisons l'équation de CLAPEYRON :

$$\frac{d T}{d P} = - T \frac{(V_v - V_l)}{E_v}$$

qui devient, si nous négligeons  $V_l$  : volume molaire du liquide, devant  $V_v$ , volume molaire du gaz :

$$\frac{d T}{d P} = T \frac{V_v}{E_v}$$

En considérant que  $\text{NH}_3$  est un gaz parfait :  $V_v = \frac{RT}{P}$

soit :

$$\frac{d T}{d P} = T \frac{RT}{P} \cdot \frac{1}{E_v}$$

$$\frac{d P}{P} = - \frac{E_v}{R} \cdot d (1/T) \quad (2)$$

Une expression analogue peut être calculée en utilisant la théorie cellulaire des liquides (33).

## 2. 2 - Calcul de $E_v$

Nous utilisons l'équation 2 pour calculer  $E_v$ , tant pour le solvant pur que pour les solutions :

$$E_v = - 2,3 R \frac{d \log P}{d (1/T)}$$

Les données expérimentales de pression de vapeur au-dessus de la solution nous ont été communiquées par MOREAU (3). Les valeurs de  $\log P$  et  $1/T$  sont portées dans le tableau 18.

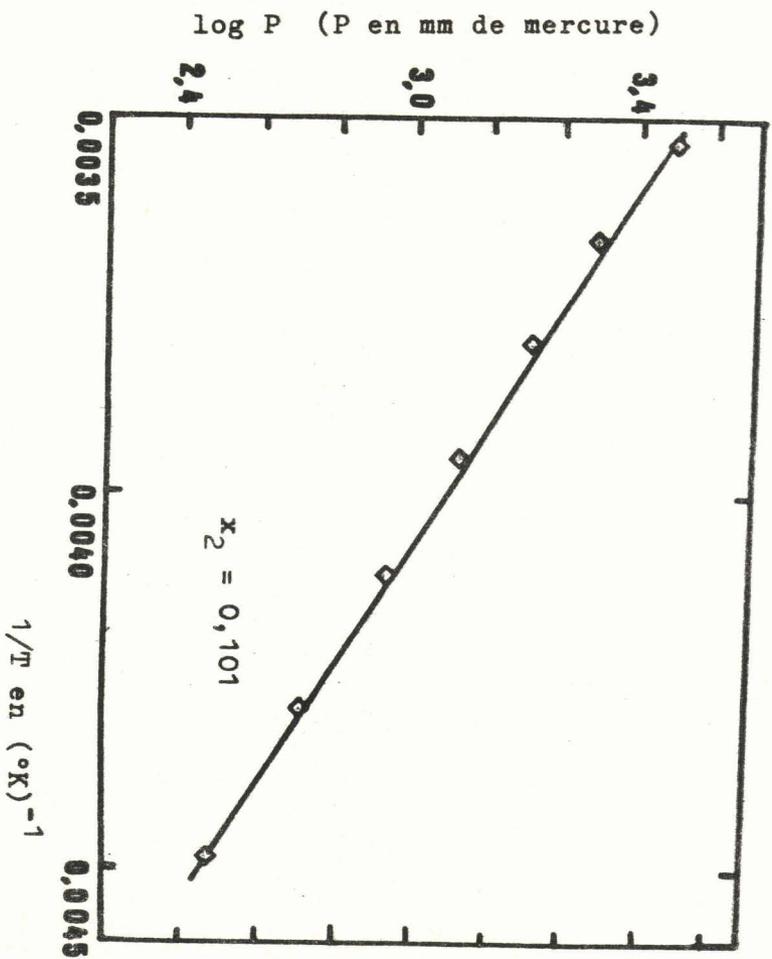


FIGURE 20. variation de  $\log P$  avec  $1/T$  pour une solution  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  de fraction molaire :  $x_2 = 0,101$

Nous constatons sur la figure 20 qui donne, pour exemple, la variation de  $\log P$  avec  $1/T$ , que les points expérimentaux se placent assez bien sur une droite. Cela montre que l'approximation faite en considérant que  $E_v$  ne varie pas avec la température n'est pas trop mauvaise.

Comme précédemment, la variation de  $\log P$  a été ajustée à une droite par la méthode des moindres carrés. Les valeurs calculées pour  $E_v$  sont portées dans le tableau 19.

TABLEAU 19

Fraction molaire $x_2$	$-\frac{E_v}{2,3 R}$ en °K	$E_v$ en Kcal/mole
0	124	5,72
0,00194	123	5,65
0,0101	123	5,65
0,101	125	5,75

Nous pouvons donc considérer que  $E_v$  ne varie pas quand la concentration des solutions augmente. La valeur moyenne trouvée est :

$$E_v = 5,7 \text{ Kcal/mole}$$

Cette valeur est à comparer à la valeur donnée par la littérature (34) pour l'énergie de vaporisation de l'ammoniac liquide à  $-25^\circ$  : 5,60 Kcal/mole.

### 3 - Comparaison de $E_v$ et $W_r$

Nous avons trouvé pour  $E_v$  : 5,7 Kcal/mole et pour  $W_r$  : 1,58 Kcal/mole (valeurs moyennes).

Divers auteurs ont remarqué qu'il existe souvent un rapport constant entre  $E_v$  et  $W_r$  pour des corps présentant à l'état solide la même

structure (35). Ainsi, pour les composés qui cristallisent dans le système cubique à faces centrées, le rapport  $E_v/W_r$  est de l'ordre de 4.

L'ammoniac solide est cristallisé dans ce système (36). Si nous faisons le rapport  $E_v/W_r$  nous trouvons :

$$\frac{E_v}{W_r} = \frac{5,7}{1,58} = 3,6$$

C'est-à-dire que valeur voisine de quatre.

$E_v$  et  $W_r$  traduisent en fin de compte le même phénomène et les valeurs trouvées s'interprètent dans le même sens :

$E_v$  concerne exclusivement les molécules de solvant : seul  $\text{NH}_3$  participe à la pression de vapeur. Puisque  $E_v$  est le même pour le solvant pur et les solutions, on peut supposer que  $\text{KNH}_2$  ne perturbe pas de manière sensible les liaisons intermoléculaires.

$W_r$  ne varie pas non plus avec la concentration des solutions. L'énergie d'activation de l'écoulement est la même dans le solvant pur et les solutions. Il n'y a donc pas de perturbation des interactions énergétiques des molécules par  $\text{KNH}_2$ .

Les résultats d'études faites pour des solutions plus concentrées vont dans le sens de nos conclusions :

CORSET examinant le spectre infra-rouge des solutions  $\text{KNH}_2$ - $\text{NH}_3$  conclut que le solvant n'est pas modifié par les espèces en solution. (Se reporter à l'annexe 5)

LEPOUTRE constate d'autre part que l'énergie de dilution est faiblement négative, et que l'entropie de dilution est inférieure à celle d'une solution idéale (44). On pourrait interpréter ces résultats en disant qu'une molécule de solvant est un peu plus liée dans la solution que dans le solvant pur, et que, d'autre part, la géométrie des solutions va dans le sens d'un ordre plus grand.

#### 4 - Conclusion

L'énergie des liaisons solvant-solvant n'est pas modifiée de manière sensible par la présence de  $\text{KNH}_2$ .

L'augmentation de  $\eta$  avec la concentration ne peut donc pas s'expliquer par un facteur énergétique. Il semblerait que l'effet de l'amidure sur la viscosité soit surtout de type géométrique.

## CHAPITRE II

### VARIATION DE LA VISCOSITE

#### AVEC LA CONCENTRATION EN $\text{KNH}_2$

La variation de la viscosité avec la concentration est liée aux interactions entre les molécules de solvant et les espèces en solution. L'équation de JONE et DOLE (14) permet de calculer un coefficient caractérisant ces interactions.

KAMINSKY montre que l'on doit y voir la conséquence de trois effets : un effet de volume et de forme du soluté, un effet de structuration et un effet de dépolymérisation. Nous expliquerons la signification de chaque terme au cours du présent développement.

L'effet de forme est assez bien représenté par l'équation d'EINSTEIN. Ce dernier a en effet donné une expression théorique reliant le coefficient de viscosité d'une suspension de sphères rigides au coefficient de viscosité du liquide pur. L'accroissement de viscosité est alors essentiellement dû à la grosseur des particules étrangères au solvant.

Ainsi, seront utilisées successivement l'équation de JONE-DOLE interprétée selon KAMINSKY, puis l'équation d'EINSTEIN.

## 1 - Equation de JONE et DOLE interprétée selon KAMINSKY

JONE et DOLE ont traduit empiriquement la variation de la viscosité des solutions avec la concentration en soluté. L'interprétation de cette équation selon KAMINSKY permet de voir la signification de chaque terme de l'équation empirique.

### 1. 1 - Equation empirique de JONE et DOLE

D'après JONE et DOLE (14) la variation de la viscosité des solutions avec la concentration en soluté peut s'exprimer par une formule empirique du type :

$$\eta / \eta_0 = 1 + A \sqrt{c} + B \cdot c \quad (3)$$

où :

- $\eta$  est le coefficient de viscosité de la solution,
- $\eta_0$  est le coefficient de viscosité du solvant pur,
- A et B sont des constantes caractérisant l'action du soluté sur le solvant,
- c est la concentration du soluté exprimée en mole par litre.

L'interprétation actuelle de cette équation montre que  $A \sqrt{c}$  rend compte des interactions électrostatiques à longue distance entre les ions. Ce terme peut être calculé théoriquement. (15, 16, 17, 18, 19, 20 et 21)

On constate que les effets électrostatiques sont toujours très faibles : par exemple, pour une solution aqueuse contenant 0,1 mole/litre de KCl, ils représentent 0,14 % de la viscosité totale (22). La valeur de A correspondante est 0,005 (52). Dans l'eau, on considère que la théorie électrostatique n'est plus applicable dès 0,002 mole/litre. Le terme A augmente lorsque la constante diélectrique du solvant diminue. (La valeur de A pour des solutions de KCl dans le méthanol est 0,0151 (36)). Mais l'interaction électrostatique dépend aussi de la concentration en ions dans la solution, donc du coefficient de dissociation de l'espèce considérée. Pour les solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide,

dans la gamme de concentration que nous étudions, nous pouvons négliger la contribution électrostatique  $A\sqrt{c}$  devant  $B \cdot c$ , compte tenu du faible pourcentage d'espèces dissociées. La variation linéaire de  $\eta/\eta_0$  avec  $c$  justifie cette approximation (figure 21).

$B \cdot c$  traduit l'effet du soluté sur le solvant ; nous allons essayer d'analyser la signification de ce terme en utilisant l'interprétation de KAMINSKY des interactions soluté-solvant.

### 1. 2 - Interprétation de KAMINSKY

KAMINSKY (23) rend compte de la viscosité des solutions par différentes contributions :

$$\eta = \eta_0 + \eta^I + \eta^E + \eta^S + \eta^D$$

-  $\eta_0$  est le coefficient de viscosité dynamique du solvant pur.  
 -  $\eta^I$  est l'incrément dû aux forces ioniques (interactions coulombiennes); il est positif. C'est un terme électrostatique que l'on sait être  $A \cdot \sqrt{c} \cdot \eta_0$ .

-  $\eta^E$  est l'incrément dû au volume et à la forme de l'espèce en solution - effet EINSTEIN - ; cet incrément est toujours positif. Il traduit l'accroissement de viscosité dû à l'introduction d'une particule étrangère n'ayant aucune interaction avec le milieu.

-  $\eta^S$  est l'incrément de "structuration". Il traduit une rigidité plus grande du réseau liquide causée par une particule créant un ordre autour d'elle. Il est donc positif.

-  $\eta^D$  traduit le changement de viscosité lié à la distorsion de la structure du solvant provoquée par une particule étrangère. Cet effet rendant le milieu plus fluide, l'incrément correspondant est négatif. Il y a un désordre plus grand du solvant autour du soluté par rapport au reste du liquide.

Observons que si  $\eta^I$ ,  $\eta^E$ , ont une signification physique, la distinction entre  $\eta^S$  et  $\eta^D$  est artificielle. On ne peut constater que

l'effet global. (Pour mieux se représenter les différentes contributions, on se reportera à l'annexe 10.)

### 1. 3 - Signification du coefficient B de l'équation de JONE et DOLE

En identifiant les équations 3 et 4 qui expriment toutes deux sous des formes différentes le même coefficient de viscosité dynamique des solutions :  $\eta$ , nous pouvons écrire :

$$\eta^I + \eta^E + \eta^S + \eta^D = \eta_0 (A \sqrt{c} + B \cdot c)$$

puisque :  $\eta^I = \eta_0 \cdot A \sqrt{c}$

$$\eta^E + \eta^S + \eta^D = \eta_0 \cdot B \cdot c$$

Ainsi, B peut être interprété comme un terme résultant de l'effet de volume, de "structuration" et de "dépolymérisation".

## 2 - Expression de B dans le cas des solutions dans NH<sub>3</sub> liquide

### 2. 1 - Solutions KNH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>

Les valeurs de  $\eta/\eta_0$  obtenues pour les solutions KNH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> sont rassemblées dans le tableau 20. Un calcul d'erreur permet d'évaluer la précision :

$$\frac{\Delta (\eta/\eta_0)}{\eta/\eta_0} \leq \frac{\Delta \eta}{\eta} + \frac{\Delta \eta_0}{\eta_0}$$

avec  $\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{\Delta \eta_0}{\eta_0} \leq 0,02$  (se reporter à la partie expérimentale).

$$\frac{\Delta (\eta/\eta_0)}{\eta/\eta_0} \leq 0,04$$

La variation avec la température n'est donc pas significative, cependant, on observe une tendance à la diminution de  $\eta/\eta_0$  pour une concentration déterminée de soluté, quand la température augmente.

Si nous traçons la courbe donnant la variation de  $\eta/\eta_0$  avec la concentration exprimée en mole par litre de soluté, nous voyons que les points expérimentaux se placent sur une droite comme le prévoit l'équation de JONE et DOLE (nous négligeons les interactions électrostatiques, donc le terme  $A\sqrt{c}$ ). La valeur de la pente de cette droite nous permet de calculer B. pour nos solutions, nous trouvons :

$$B = 1/c (\eta / \eta_0 - 1) = 0,210 \text{ l/mole}$$

Cette valeur traduit l'accroissement de viscosité spécifique  $\frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0}$  par molécule de soluté ajoutée dans un litre de solution.

Nous constatons que B est positif. L'effet global du soluté sur le solvant va dans le sens d'un accroissement de la viscosité proportionnel à la concentration en soluté.

## 2. 2 - Comparaisons avec d'autres solutions dans l'ammoniac liquide

Nous avons comparé l'effet de  $\text{KNH}_2$  sur l'ammoniac liquide à celui de KI et NaI sur le même solvant. (références des mesures expérimentales : 24 et 25) Les valeurs de  $\eta/\eta_0$  calculées sont présentées dans le tableau 21. La figure 22 montre la variation de  $\eta/\eta_0$  avec la concentration de soluté pour ces solutions. Nous avons tracé également la courbe représentant cette variation dans le sens des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  (courbe de la figure 21). Nous constatons que l'effet de NaI et KI est nettement plus important que celui de  $\text{KNH}_2$ .

## 3 - Etude de l'effet de volume et de forme

Supposons que l'accroissement de viscosité des solutions avec la concentration soit dû uniquement à la grosseur de la particule en solution. Dans ce cas :

$$\eta^S + \eta^D = 0$$

et seul est pris en considération  $\eta^E$ .

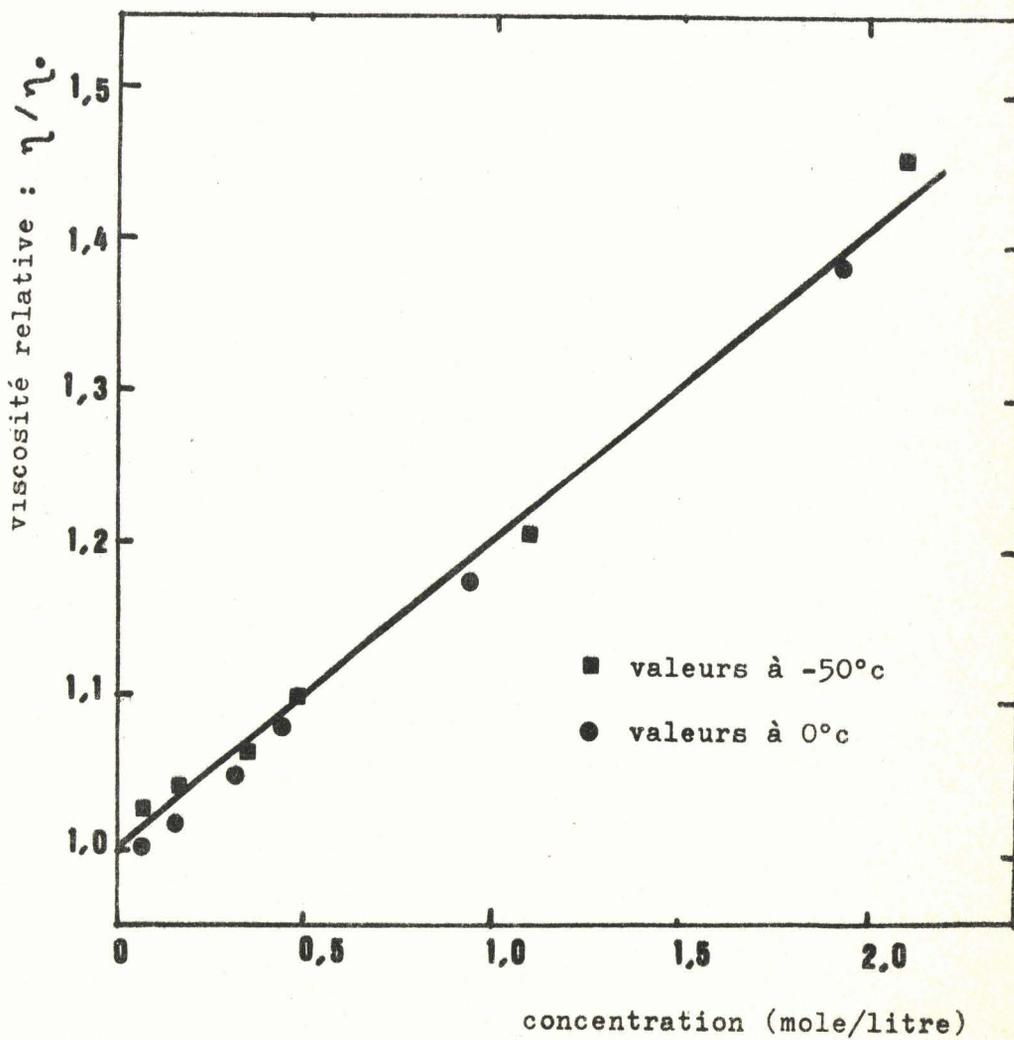
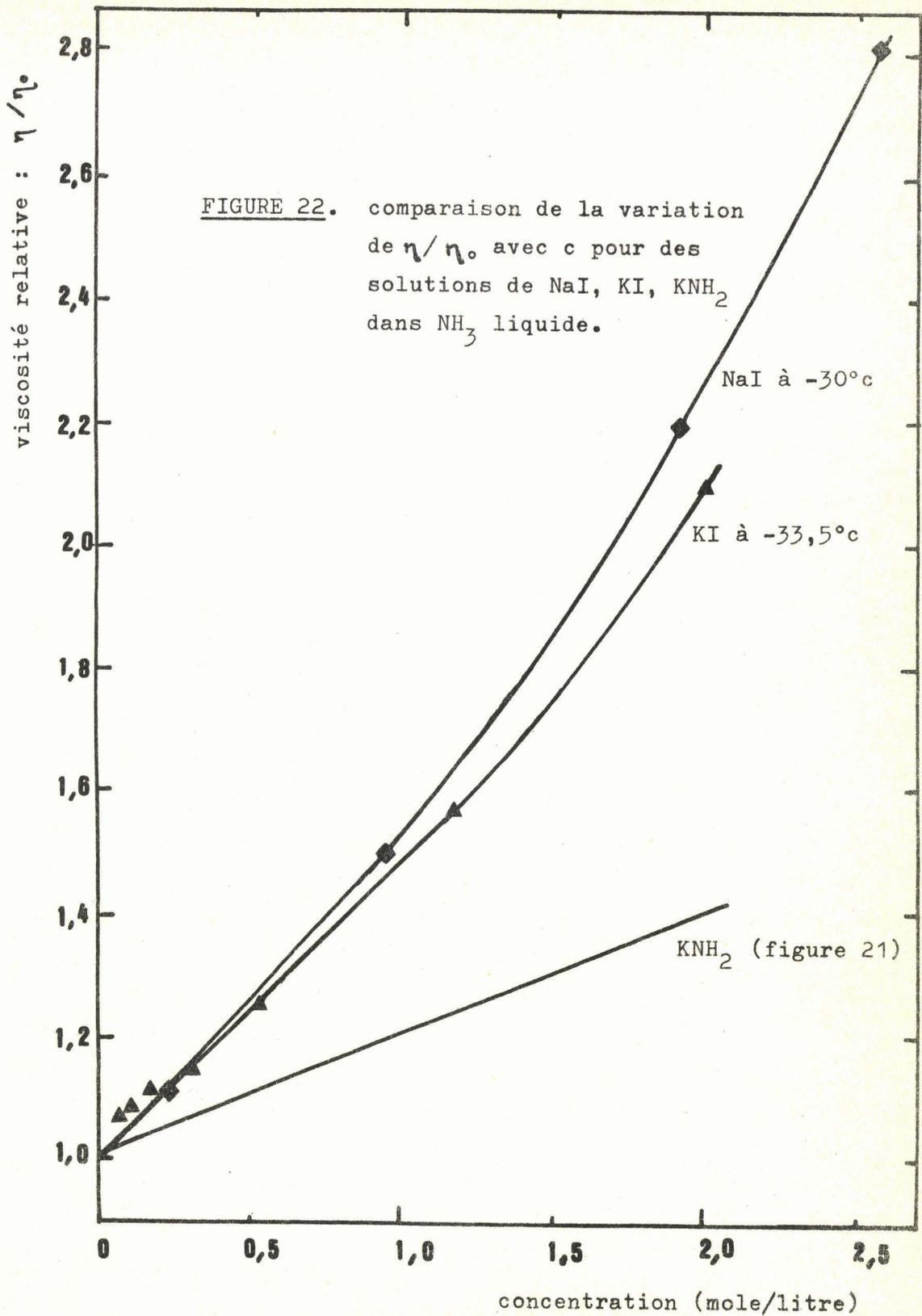


FIGURE 21. variation de la viscosité relative :  $\eta/\eta_0$ .  
avec la concentration molaire  $c$  pour des  
solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ .



### 3.11 - Equation d'EINSTEIN

EINSTEIN a donné une expression théorique qui permet de relier la viscosité du solvant pur à la viscosité de la solution en supposant que l'espèce ajoutée est bien représentée par une sphère en suspension dans le solvant considéré comme un milieu continu (12, 13). Dans ce cas :

$$\eta / \eta_0 = 1 + a \cdot f \quad (5)$$

- f est la fraction de volume occupée par le soluté,
- a est une constante qui est ici égale à 2,5.

#### Remarque :

Divers auteurs ont cherchés à exprimer la valeur du rapport  $\eta / \eta_0$  dans un cas plus général (8, 9, 10 et 11), c'est-à-dire en considérant que la particule est un ovoïde plutôt qu'une sphère.

Ils proposent généralement une équation du type :

$$\ln (\eta / \eta_0) = \frac{a \cdot f}{1 - b \cdot f}$$

a et b sont des constantes : a est fonction du rapport R du grand axe au petit axe, b est un coefficient d'interaction.

Il est facile de constater que l'on retrouve la formule d'EINSTEIN en ne prenant que le premier terme du développement en série et en négligeant le coefficient d'interaction : b.

$$\ln (\eta / \eta_0) = a \cdot f$$

$$\ln [1 + (\eta / \eta_0 - 1)] \sim \eta / \eta_0 - 1 \sim a \cdot f$$

Pour des particules sphériques, le rapport R = 1 ce qui donne a = 2,5.

Le développement des calculs en utilisant l'équation 6 ne conduit pas à des résultats satisfaisants. Aussi nous ne présentons ici que l'étude faite en considérant que l'effet de volume et de forme est bien représenté par l'équation 5.

### 3. 2 - Calcul du volume sphérique traduisant l'effet géométrique de $\text{KNH}_2$ sur l'ammoniac

Appelons  $V_h$  le volume occupé par une entité étrangère au solvant.

$$f = V_h \cdot c$$

avec  $V_h$  exprimé en litre/mole.

Portons ce résultat dans l'équation 5 :

$$\eta/\eta_0 = 1 + a \cdot V_h \cdot c$$

Nous avons vu d'autre part que :

$$\eta/\eta_0 = 1 + Bc$$

ainsi :

$$a \cdot V_h = B \quad \text{soit} \quad V_h = \frac{B}{a} = \frac{B}{2,5}$$

L'équation d'EINSTEIN permet donc de calculer le volume  $V_h$  de l'espèce en solution. Si elle se comporte comme une sphère rigide et est responsable de l'accroissement de la viscosité.

Pour nos solutions :  $B = 0,210$  l/mole, ce qui donne :

$$V_h = 84 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

Cette valeur est très supérieure au volume molaire de  $\text{KNH}_2$  solide ( $34 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (38)) et au volume molaire apparent de  $\text{KNH}_2$  dans l'ammoniac liquide ( $15$  à  $25 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ). Selon la concentration et la température, comme il sera vu dans le chapitre 3).

#### 4 - Conclusion

Ceci nous amène à postuler une légère modification de la structure du solvant à proximité immédiate du soluté ; l'ensemble du soluté et du solvant perturbé se comporterait de manière hétérogène par rapport au

reste du solvant, entraînant l'effet géométrique dont nous avons rendu compte très grossièrement par l'équation 5. Le reste du solvant n'est pas perturbé, et ceci doit rendre compte du fait que  $\bar{W}_r$  est constant.

Nous allons vérifier ces hypothèses en examinant les données de masses volumiques.

### CHAPITRE III

#### VOLUME MOLAIRE APPARENT DU SOLUTE

#### ET VOLUME PARTIEL MOLAIRE DU SOLVANT

Dans ce chapitre, nous allons essayer de mettre en évidence l'influence de  $\text{KNH}_2$  sur la géométrie du solvant. Pour ce faire, nous utiliserons les résultats des mesures de masses volumiques (3). Nous analyserons plus particulièrement le volume molaire apparent du soluté :  $\phi_2$  et le volume partiel molaire du solvant ( $\text{NH}_3$ ) :  $\bar{V}_1$ .

#### 1 - Encombrement de $\text{KNH}_2$ dans la solution

L'encombrement de  $\text{KNH}_2$  dans la solution peut se représenter d'une manière très approchée par le volume molaire apparent du soluté :

$$\phi_2 = \frac{V_{\text{soln}} - x_1 V_0}{x_2}$$

où :

-  $V_{\text{soln}}$  est le volume molaire moyen de la solution à la température T.

-  $V_0$  est le volume molaire du solvant pur à la même température T.

-  $x_1$  et  $x_2$  sont les fractions molaires de solvant et de soluté.

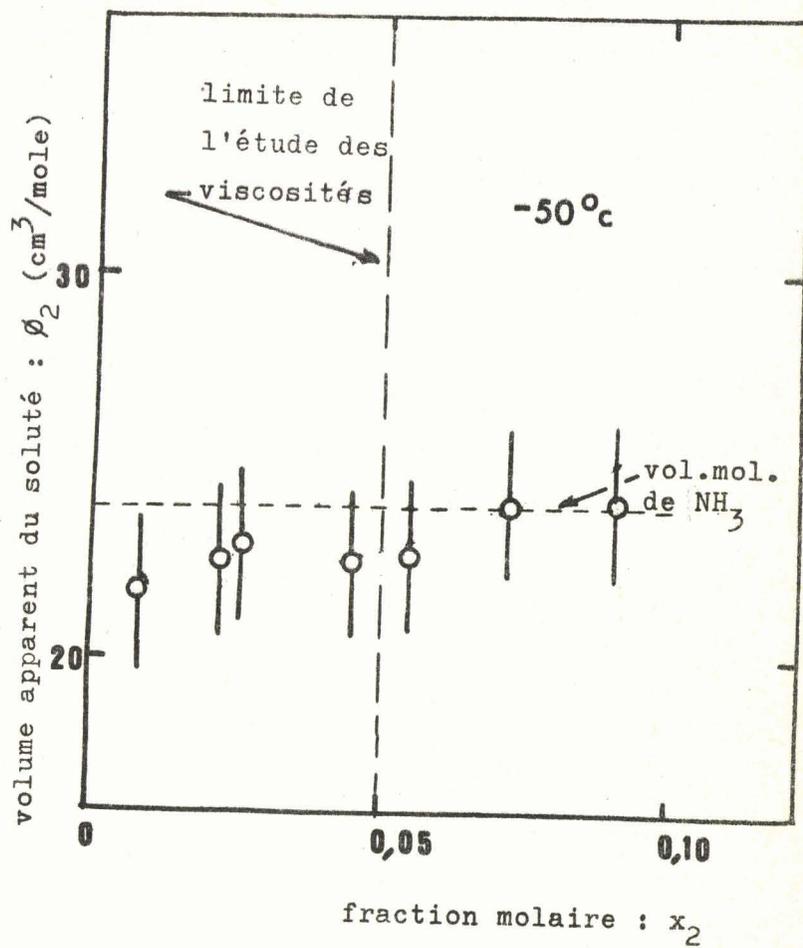


FIGURE 23 : comparaison des valeurs de  $\phi_2$   
 au volume molaire de l'ammoniac  
 (-50°C)



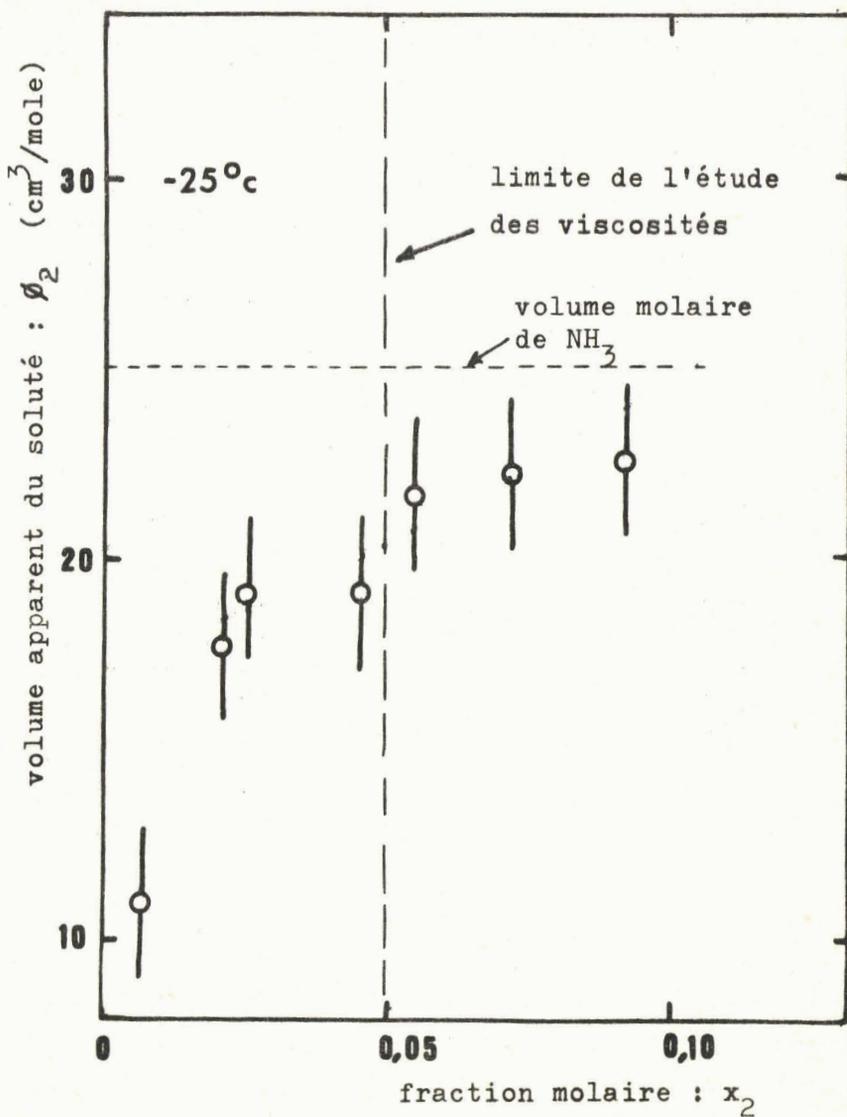


FIGURE 24. comparaison des valeurs de  $\phi_2$  au volume molaire de l'ammoniac ( $-25^\circ\text{C}$ )



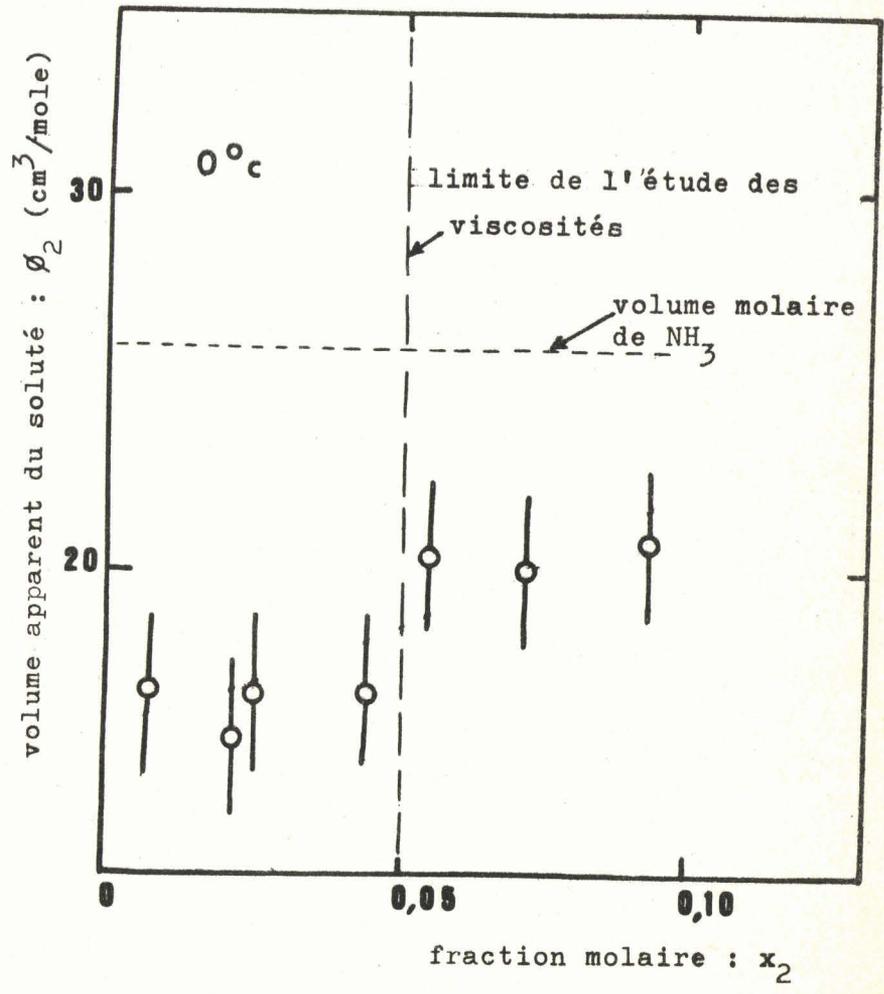


FIGURE 25. comparaison des valeurs de  $\phi_2$  au volume molaire de l'ammoniac (0°C)



Les valeurs de  $\phi_2$  ainsi calculées sont rassemblées dans le tableau 22. Les courbes des figures 23, 24, 25 montrent la variation de  $\phi_2$  avec la concentration en soluté.

Il est important de savoir que les données de volume molaire apparent du soluté ne sont pas suffisamment précises pour permettre une étude valable de leurs variations avec la concentration et la température. Les figures présentées ici ne le sont qu'à titre indicatif et ne permettent que de se rendre compte approximativement de l'ordre de grandeur de  $\phi_2$ .

Le volume molaire apparent de  $\text{KNH}_2$  est nettement inférieur au volume molaire de l'amidure cristallisé :  $34 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (38) par contre, on constate que  $\text{KNH}_2$  augmente le volume des solutions à peu près de la même manière que le ferait l'addition d'un  $\text{NH}_3$ .

Pour rendre plus apparent les effets de l'amidure sur l'ammoniac, il est intéressant de calculer la masse volumique qu'aurait la solution si le volume apparent de  $\text{KNH}_2$  était égal au volume molaire de  $\text{NH}_3$  à la même température.

1. 1 - Calcul de la masse volumique des solutions dans l'hypothèse où

$$\phi_2 = V_0$$

La masse volumique calculée pour la solution s'exprime alors par :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{calc.}} &= \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{V_0} \\ &= \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\frac{M_1}{\rho_0}} \end{aligned}$$

où :

- $\rho_0$  est la masse volumique à la température T (tableau 23)
- $V_0$  est le volume molaire du solvant pur à la température T (tableau 23)

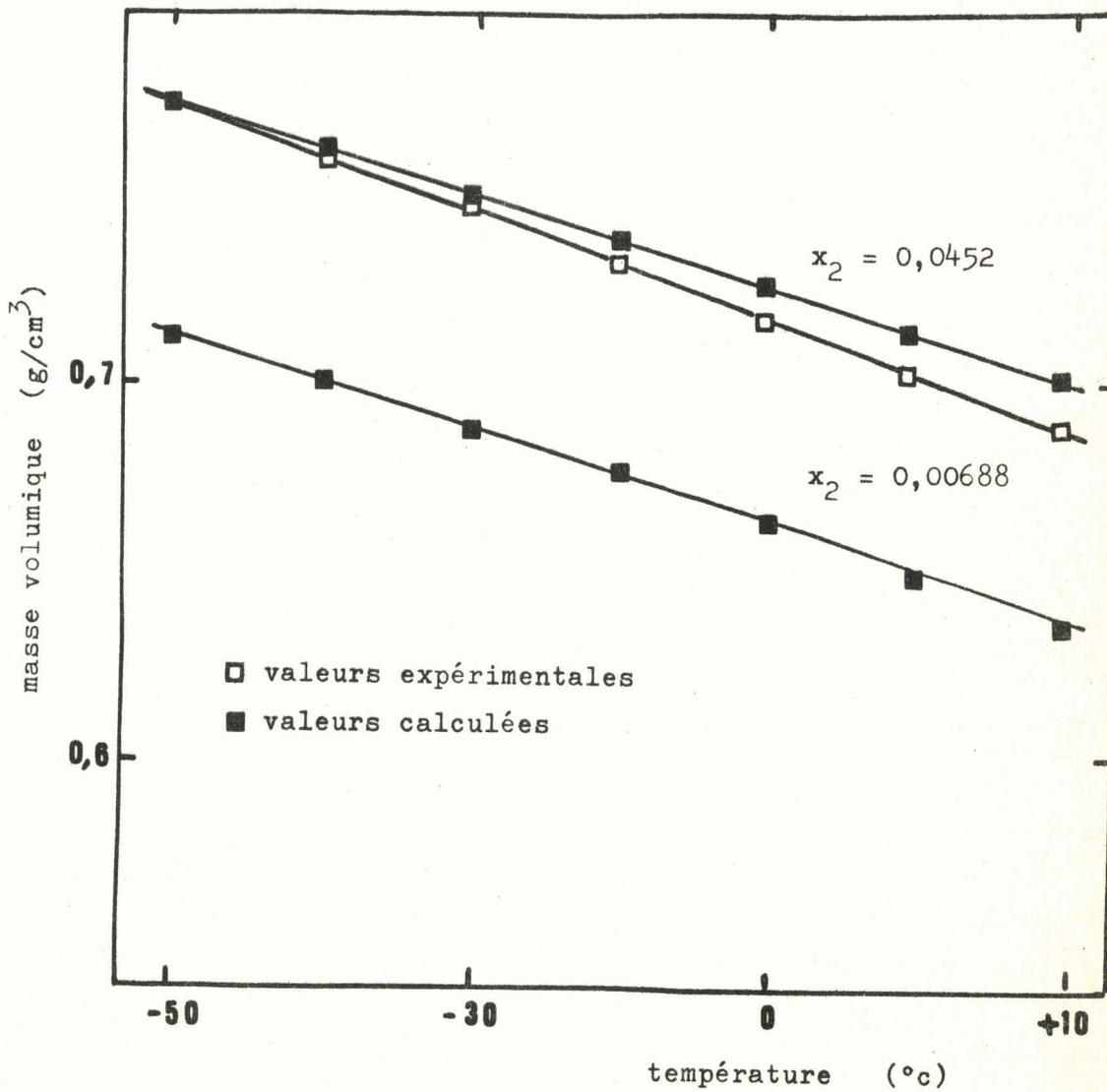


FIGURE 26. comparaison de  $\rho$  exp. et  $\rho$  calculée dans l'hypothèse où un  $\text{KNH}_2$  mis dans la solution augmente le volume d'une valeur égale au volume d'un  $\text{NH}_3$ .

BUS  
LILLE

- $x_1$  et  $x_2$  sont les fractions molaires de solvant et de soluté
- $M_1$  et  $M_2$  sont les masses molaires de solvant et de soluté.

Dans le tableau 24 nous comparons les résultats du calcul avec ceux de l'expérience (3).

Nous trouvons des valeurs expérimentales supérieures aux valeurs calculées, comme le laissent prévoir les résultats de la comparaison de  $\phi_2$  à  $V_0$ . L'écart est de l'ordre de 0,4 % pour des solutions très diluées ; il augmente, d'une part quand la concentration augmente, d'autre part quand la température augmente.

### 1. 2 - Interprétation du phénomène

L'interprétation du phénomène que nous allons faire ici est bien sûr tout à fait hypothétique. Elle est basée sur un modèle où  $\text{KNH}_2$  remplacerait une molécule de  $\text{NH}_3$  dans le réseau liquide.

On constate que l'amidure occupe un volume un peu inférieur au volume occupé par une molécule d'ammoniac. Compte tenu du volume, dans l'état solide, de  $\text{KNH}_2$  ( $34 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ), et du volume apparent  $\phi_2$  (20 à  $25 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ), on peut penser que K se place dans les espaces libres du réseau liquide. La structure de la solution est d'autant plus lâche que la température est élevée, et l'on conçoit que le potassium ait d'autant moins de mal à "prendre sa place". Le volume apparent de  $\text{KNH}_2$ , de ce fait est d'autant moins grand, et la masse volumique expérimentale s'écarte en proportion de la masse volumique calculée.

En ce qui concerne l'augmentation du volume apparent avec la concentration, on peut supposer que K a moins d'espace à sa disposition quand les espèces  $\text{KNH}_2$  sont plus nombreuses.

## 2 - Variation du volume partiel molaire du solvant avec la concentration

L'étude de  $\phi_2$  peut être complétée par l'examen de la variation avec la concentration de  $\bar{V}_1$ , volume partiel molaire de  $\text{NH}_3$  dans la solution.

## 2. 1 - Expression du volume partiel molaire

Si nous considérons une solution contenant une mole de soluté :  $n_2 = 1$  et  $n_1$  mole de solvant, la masse volumique sera :

$$\rho = \frac{n_1 \cdot M_1 + M_2}{V_1}$$

où :

- $\rho$  est la masse volumique exprimée en  $\text{g/cm}^3$
- $V_1$  représente le volume occupé par la solution, en  $\text{cm}^3$ .

Nous tirons la valeur de  $n_1$  :

$$n_1 = \frac{\rho V_1 - M_2}{M_1}$$

ainsi :

$$d n_1 = \frac{d v_1 + v_1 d \rho}{M_1}$$

$$\bar{V}_1 = \frac{d v_1}{d n_1} = \frac{M_1}{\rho + v_1 (d \rho / d v_1)}$$

Or, la concentration en soluté est ici :  $c = \frac{n_2}{v_1} = \frac{1}{v_1}$ , d'où :

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho - c (d \rho / d c)} \quad (7)$$

$\bar{V}_1$  est alors calculé en  $\text{cm}^3$ .

## 2. 2 - Valeur de $\bar{V}_1$ pour les solutions $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$

Les résultats du calcul de  $\bar{V}_1$  sont portés dans le tableau 25, les courbes de la figure 27 représentent la variation du  $\bar{V}_1$  avec la concentration en soluté.

$\bar{V}_1$  semble augmenter très légèrement tout d'abord, passe par un maximum, puis décroît. A partir de  $x_2 \approx 0,04$ , il devient inférieur

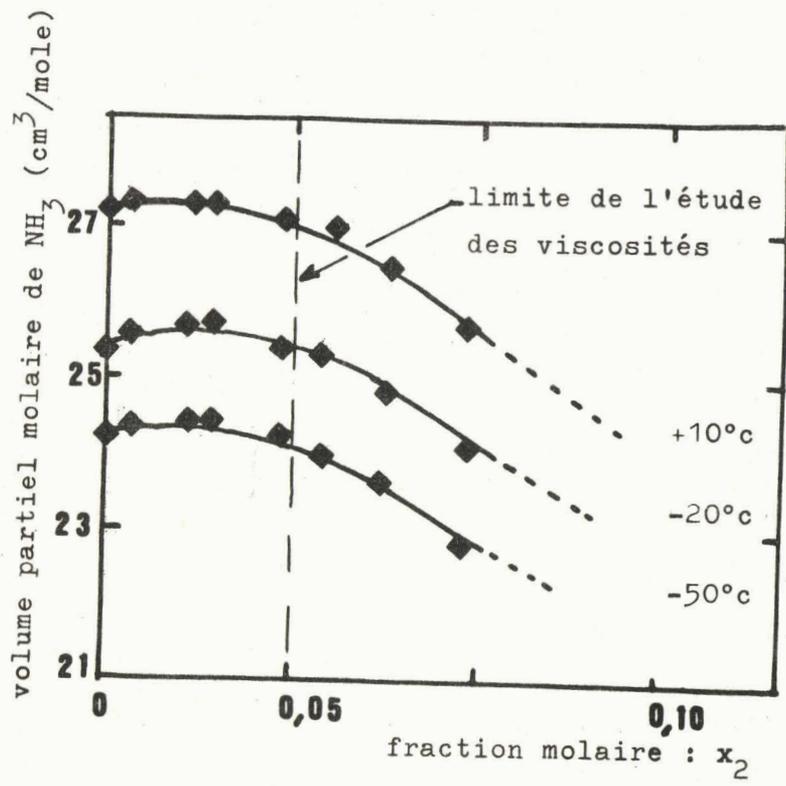


FIGURE 27. variation du volume partiel molaire de  $\text{NH}_3$  pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$



à  $V_0$ , volume molaire de  $\text{NH}_3$  pur. L'écart augmente d'autant plus que la concentration en amidure est élevée. Ceci implique une certaine contraction du solvant. Observons toutefois que la variation n'est guère sensible dans la gamme de concentration des solutions dont nous avons étudié la viscosité. L'effet serait même plutôt dans le sens d'une très légère expansion du solvant.

### 3 - Conclusion

Les données de masse volumique analysées par l'intermédiaire du volume partiel molaire du solvant et du volume apparent du soluté ne permettent pas d'analyser avec certitude les variations de géométrie du solvant dans les solutions. Il y aurait peut-être une contraction des molécules d'ammoniac, mais pour mettre en évidence la variation avec la concentration, il faudrait certainement disposer de données expérimentales plus précises.

## CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

### ANALYSE DE LA VISCOSITE ET DE LA MASSE VOLUMIQUE

#### DES SOLUTIONS $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$

Nous avons mis en évidence l'absence de variation de  $W_r$  avec la concentration en amidure dans les solutions.

Par contre, l'analyse de la variation de la viscosité avec la concentration semble indiquer que l'effet géométrique de  $\text{KNH}_2$  est important. La sphère représentative de l'espèce en solution est nettement plus volumineuse que s'il s'agissait d'une perturbation par une seule molécule d'amidure.

Elle est toutefois un peu moins volumineuse que la somme de la molécule d'amidure et des ammoniacs qui la composent. La dissolution est accompagnée d'une contraction ; le volume molaire apparent de  $\text{KNH}_2$  en solution est inférieur au volume molaire de  $\text{KNH}_2$  solide.

Enfin, il ne s'agit pas d'une solvatation au sens classique du terme ; l'amidure est très semblable à l'ammoniac qu'il remplace. Il s'agit sans doute d'une légère différence entre les liaisons hydrogènes ammoniac-ammoniac et les liaisons hydrogènes ammoniac-amidure avec un effet géométrique perceptible et un effet énergétique imperceptible.

Il semble bien que les effets de  $\text{KNH}_2$  sur les molécules d'ammoniac soient cependant très faibles et par là difficiles à mettre en évidence. Nous avons tenté de les rendre plus apparents en travaillant avec des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte triméthylamine-ammoniac.



TROISIEME PARTIE

ETUDE DU COEFFICIENT DE VISCOSITE ET DE LA MASSE VOLUMIQUE

DES SOLUTIONS D'AMIDURE DE POTASSIUM

DANS LE SOLVANT MIXTE : TRIMETHYLAMINE-AMMONIAC

Nous avons pensé que le fait d'ajouter de la triméthylamine aux solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide favoriserait les effets de  $\text{KNH}_2$  sur les  $\text{NH}_3$  présents dans la solution.

Nous analyserons dans un premier chapitre l'action propre de la triméthylamine sur l'ammoniac en étudiant les données de masse volumique et de viscosité des mélanges  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 - \text{NH}_3$  sans  $\text{KNH}_2$ .

Nous ferons ensuite l'analyse des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte. Nous verrons successivement la variation de la viscosité avec la concentration en amidure, puis la variation de la viscosité avec la température.

---

## CHAPITRE I

### ACTION DE LA TRIMETHYLAMINE SUR L'AMMONIAC LIQUIDE

#### COMPORTEMENT DU SOLVANT MIXTE

Dans ce premier chapitre, nous allons analyser l'action de la triméthylamine sur l'ammoniac liquide en étudiant le volume partiel molaire des différents constituants, et la variation de  $W_r$  avec la quantité de triméthylamine ajoutée.

#### 1 - Détermination du volume partiel molaire de l'ammoniac et de la triméthylamine

Nous pouvons calculer le volume partiel molaire de chaque constituant du mélange à partir de la variation du volume molaire moyen du liquide  $V_m$  avec la fraction molaire  $x_1$  ou  $x'_1$  (l'indice ' indiquera que la grandeur correspondante s'adresse à la triméthylamine). Le calcul est classique et ne sera pas rappelé ici (6).

Les valeurs trouvées pour  $V_m$  sont rassemblées dans le tableau 26. La variation linéaire de  $V_m$  avec  $x'_1$  (figure 28) indique que le volume partiel molaire de chaque constituant dans le mélange est égal au volume molaire de ce constituant dans le liquide pur.

#### 2 - Calcul de l'énergie d'activation d'écoulement $W_r$

La variation du coefficient de viscosité dynamique avec la concentration permet d'atteindre les valeurs de  $W_r$ . Ces valeurs, dans le

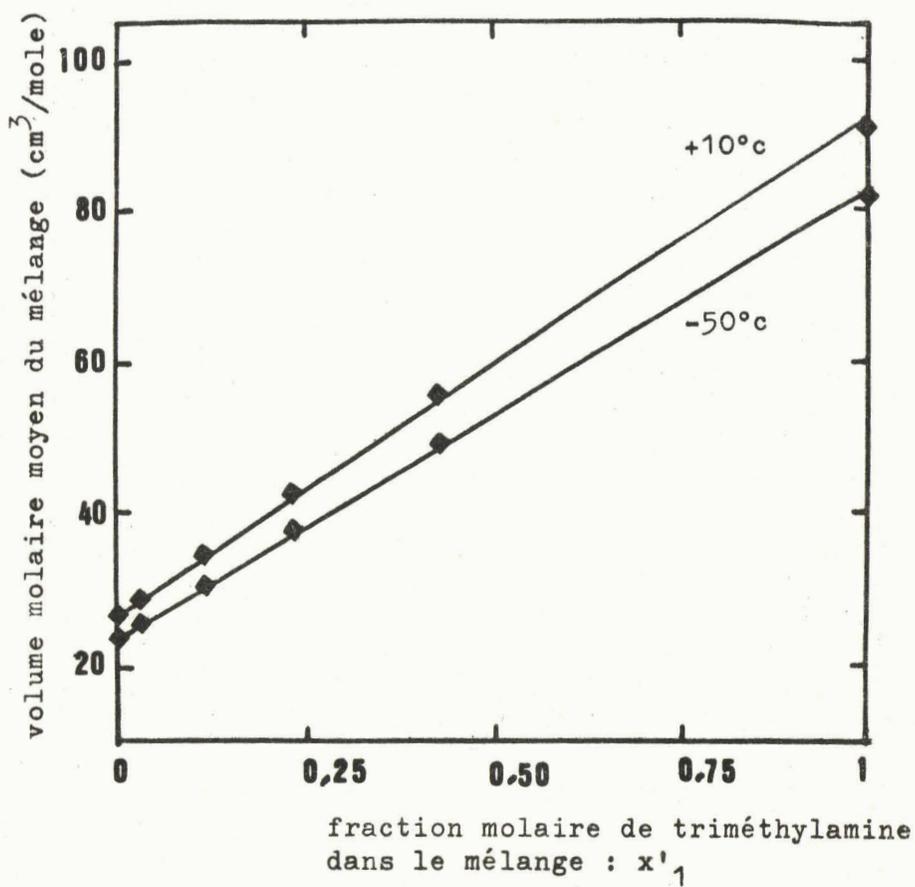


FIGURE 28. variation du volume molaire moyen avec la fraction molaire de triméthylamine pour des mélanges triméthylamine-ammoniac.



cas des mélanges triméthylamine-ammoniac, sont reportées dans le tableau 27.

TABLEAU 27

VALEURS DE  $W_r$  POUR LES MELANGES TRIMETHYLAMINE-AMMONIAC

Fraction molaire de triméthylamine : $x'_1$	Pourcentage en poids de triméthylamine	$W_r$ en Kcal/mole
0	0 %	$\left\{ \begin{array}{l} 1,52 * \\ 1,56 \end{array} \right.$
0,028	9 %	
0,110	30 %	1,72
0,426	72 %	1,81
1	100 %	1,55

\* voir remarque faite au tableau 16.

Nous avons tracé sur la figure 33 la courbe montrant la variation de  $W_r$  avec  $x'_1$ . Nous constatons une très forte augmentation de l'énergie d'activation de l'écoulement lorsque l'on s'éloigne du constituant pur. Cette variation est délicate à interpréter.

### 3 - Conclusion

La présence de triméthylamine ne perturbe pas le volume occupé par les molécules d'ammoniac, mais augmente assez fortement l'énergie d'activation de l'écoulement.

Nous pouvons penser que les molécules d'ammoniac se regroupent dans le mélange, et forment des agglomérats. Il n'y aurait donc pas d'effet de contraction ou d'expansion. L'importante modification de structure qu'apporte la formation d'agglomérats pourrait peut-être expliquer la forte augmentation de  $W_r$  lorsque l'on s'éloigne du constituant pur.

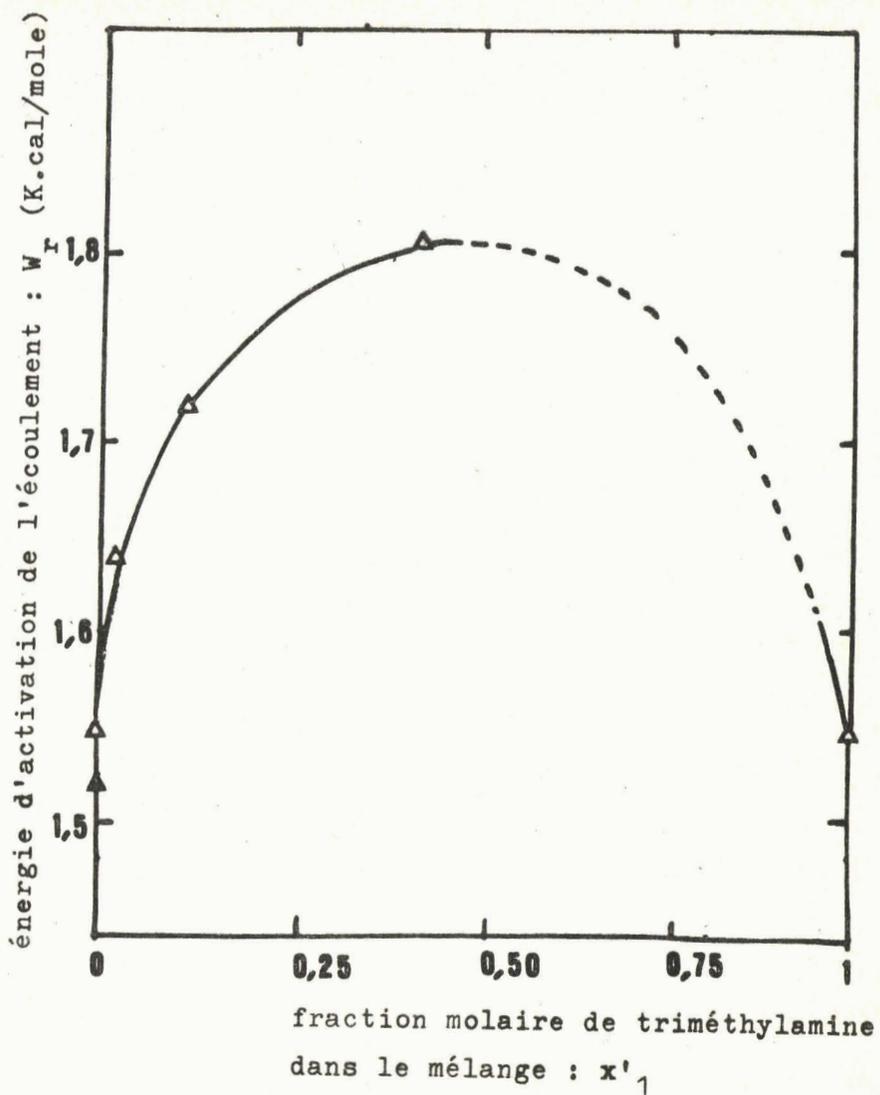


FIGURE 29. variation de l'énergie d'activation de l'écoulement avec la fraction molaire de triméthylamine pour des mélanges triméthylamine-ammoniac.

15  
E

## CHAPITRE II

### VARIATION AVEC LA CONCENTRATION

#### DU COEFFICIENT DE VISCOSITE DES SOLUTIONS D'AMIDURE DE POTASSIUM

##### DANS LE SOLVANT MIXTE TRIMETHYLAMINE-AMMONIAC

Après l'étude de l'influence de l'amine sur l'ammoniac, nous entreprenons l'analyse des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte.

Nous étudions tout d'abord l'influence de la concentration en utilisant l'équation empirique de JONE et DOLE. Nous rapportons, évidemment la viscosité des solutions à celle du solvant mixte "pur", c'est-à-dire sans amidure, mais contenant la même quantité d'amine.

#### 1 - Détermination du coefficient "B" de l'équation de JONE et DOLE

Ainsi qu'il a déjà été vu, l'équation empirique de JONE et DOLE s'écrit :

$$\eta / \eta_0 = 1 + A \sqrt{c} + B \cdot c$$

soit, en négligeant les interactions électrostatiques :  $A \sqrt{c}$ ,

$$\eta / \eta_0 = A + B \cdot c$$

La valeur de  $\eta_0$  est celle du solvant mixte de même composition que celui utilisé pour faire la solution.

Les résultats du calcul de  $\eta/\eta_0$  sont portés dans les tableaux 28 et 29 pour des compositions de solvant mixte contenant respectivement 9 % et 30 % en poids de triméthylamine. ( $x'_1 = 0,028$  et  $x'_1 = 0,110$ )

Les courbes des figures 30 et 31 représentent la variation de  $\eta/\eta_0$  avec la concentration en soluté.

## 2 - Comparaison des valeurs trouvées pour "B" pour des solutions de $\text{KNH}_2$ dans des solvants mixtes de compositions différentes

La figure 32 permet une comparaison de la variation de  $\eta/\eta_0$  quand le pourcentage de triméthylamine dans le solvant augmente. (Les points expérimentaux ne sont pas représentés pour faciliter la lecture de la figure).

Les valeurs trouvées pour B dans les différents cas sont :

- Pour 9 % en poids de triméthylamine ( $x'_1 = 0,028$ ) :

$$B = 0,230 \text{ l/mole}$$

- Pour 30 % en poids de triméthylamine ( $x'_1 = 0,110$ ) :

$$B = 0,280 \text{ l/mole, alors que nous avons avec l'ammoniac}$$

pur comme solvant :

- soit 0 % en poids de triméthylamine :  $B = 0,210 \text{ l/mole}$ .

La variation de B avec la composition du solvant est représenté à la figure 33. Les points correspondants se placent sur une droite de pente positive.

## 3 - Conclusion

L'effet de l'amidure de potassium porte de préférence sur les molécules d'ammoniac ( $\text{KNH}_2$  est insoluble dans la triméthylamine pur). L'effet est d'autant plus net que le solvant contient plus de triméthylamine, c'est-à-dire qu'il y a moins de  $\text{NH}_3$  pour un  $\text{KNH}_2$ .

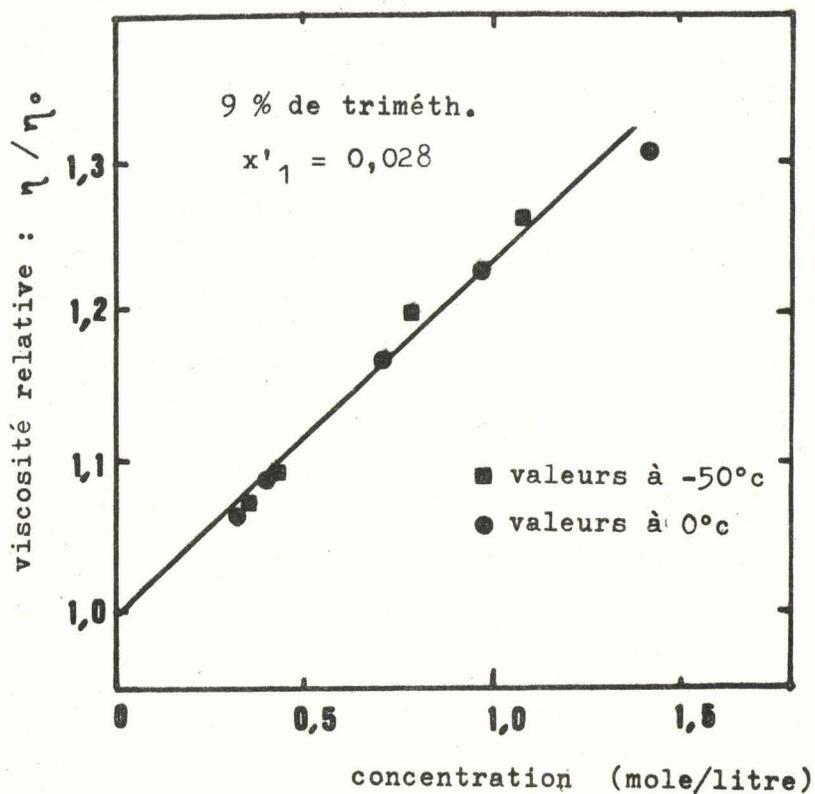


FIGURE 30. variation de  $\eta / \eta_0$  avec la concentration molaire  $c$  pour des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte contenant 9 % de triméthylamine. ( $x'_1 = 0,028$ )

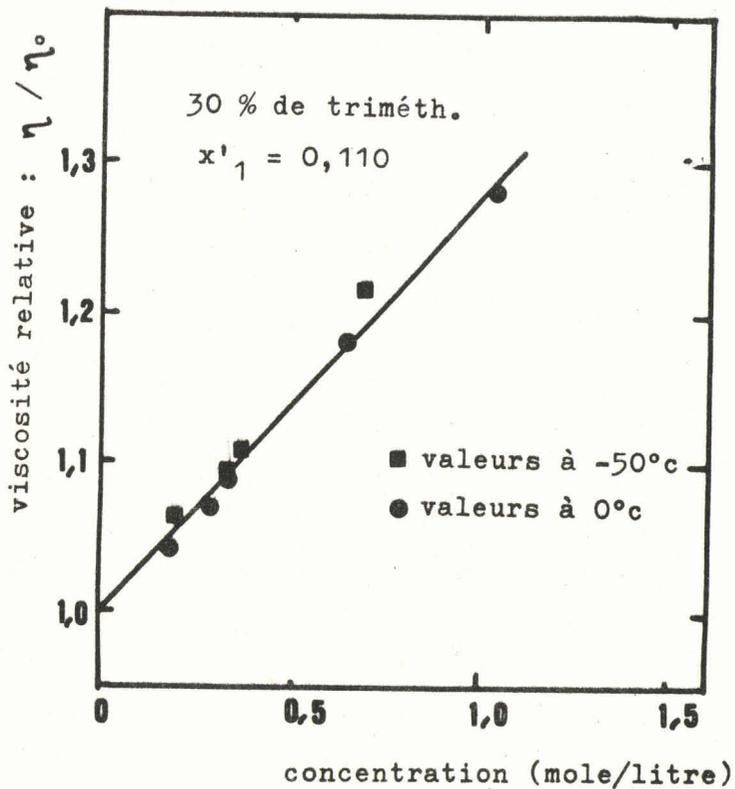


FIGURE 31. variation de  $\eta / \eta_0$  avec la concentration molaire  $c$  pour des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte contenant 30 % de triméthylamine ( $x'_1 = 0,110$ )



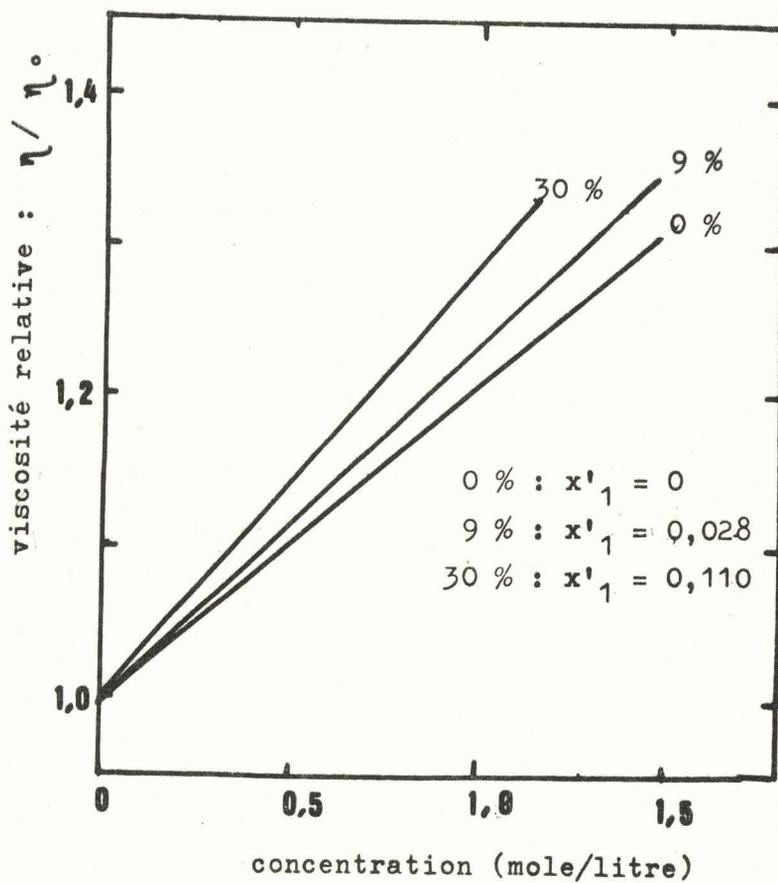


FIGURE 32. comparaison des variations de  $\eta/\eta_0$  avec la concentration molaire  $c$  en  $\text{KNH}_2$  pour des solutions de différentes compositions de solvant.

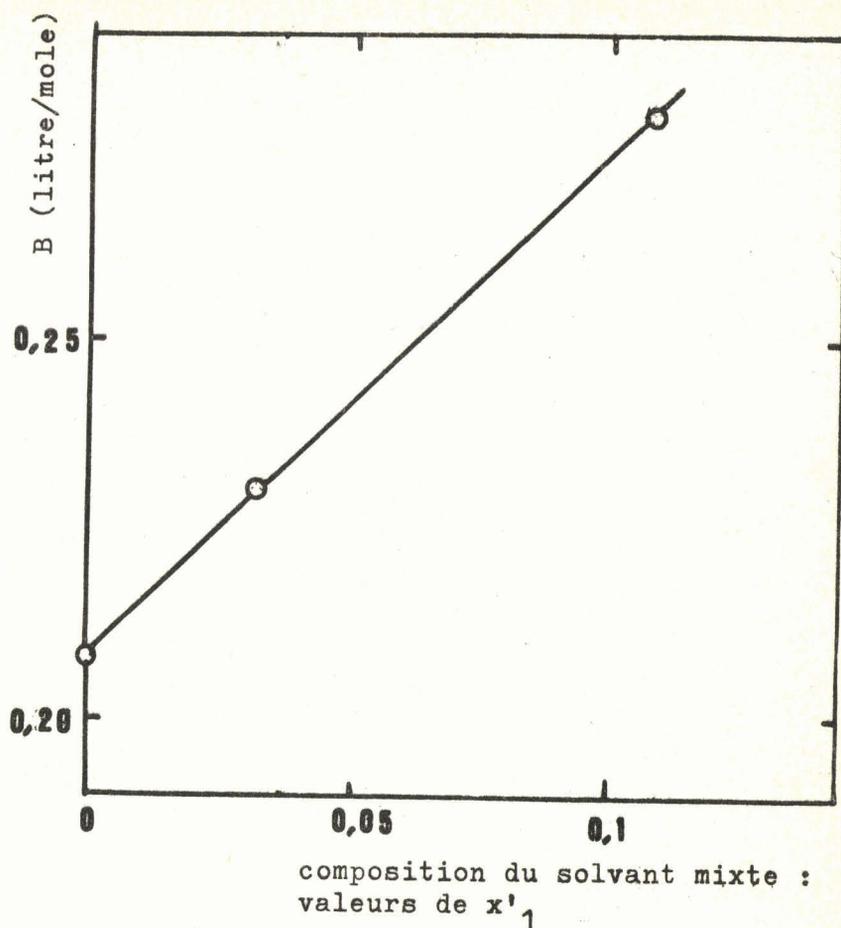


FIGURE 33. variation du "B" de l'équation de JONE-DOLE avec la composition du solvant.

### CHAPITRE III

#### ETUDE DE LA VARIATION AVEC LA TEMPERATURE

#### DU COEFFICIENT DE VISCOSITE DES SOLUTIONS D'AMIDURE DE POTASSIUM

#### DANS LE SOLVANT MIXTE TRIMETHYLAMINE-AMMONIAC

Le coefficient B de l'équation de JONE et DOLE traduit à la fois un changement dans la géométrie et dans l'énergie du liquide. Nous allons, comme précédemment, essayer de mettre en évidence l'aspect énergétique du phénomène en déterminant la valeur de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux.

#### 1 - Calcul de $W_r$

$W_r$  est obtenu à partir des valeurs des coefficients de viscosité dynamique en utilisant la relation :

$$W_r = 2,5 \cdot R \frac{d \log \eta}{d (1/T)}$$

Le calcul montre que l'énergie d'activation de l'écoulement est plus élevée que dans le cas des solutions dans l'ammoniac pur (tableau 30). Pour analyser uniquement l'influence de  $\text{KNH}_2$ , il faut comparer les valeurs trouvées aux valeurs correspondant au solvant mixte "pur".

Les courbes de la figure 34 montrent que  $W_r$  est sensible à la présence de  $\text{KNH}_2$ . On observe en effet une légère variation avec concentration en soluté. L'augmentation de  $W_r$  est d'autant plus forte que le solvant contient plus de triméthylamine.

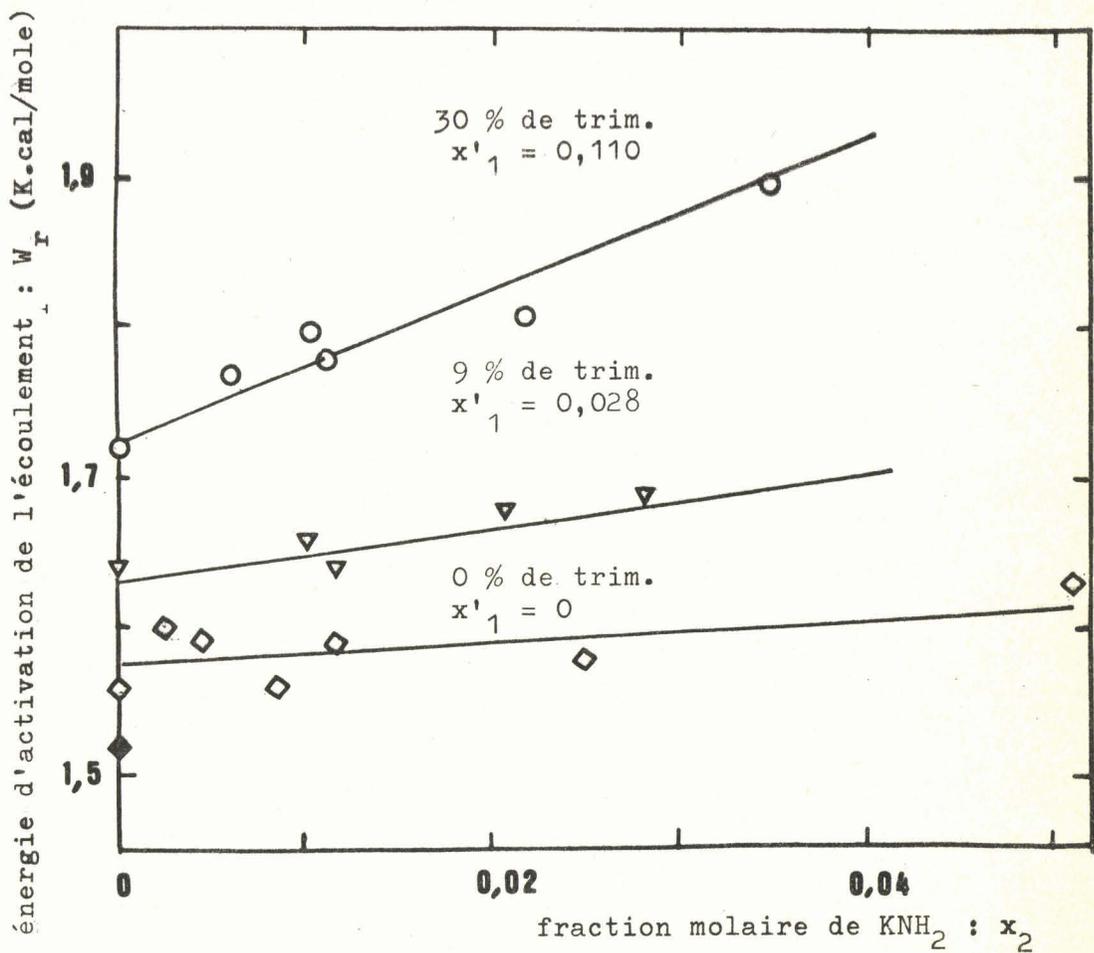


FIGURE 34. comparaison des variations de l'énergie d'activation d'écoulement :  $W_r$  avec la fraction molaire de  $\text{KNH}_2$ , pour des solutions de composition variable en solvant.

## 2 - Conclusion

Ainsi contrairement à ce qui a été noté pour les solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  dans le cas du solvant mixte,  $W_r$  n'est pas constant quelque soit la concentration en amidure.

CHAPITRE IV

ADDITIVITE DES PROPRIETES DE LA TRIMETHYLAMINE

ET DES PROPRIETES DES SOLUTIONS D'AMIDURE DE POTASSIUM

DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Dans le premier chapitre de cette troisième partie, nous avons pu constater que le volume partiel molaire de chaque constituant du mélange triméthylamine-ammoniac est égal au volume molaire du constituant pur. Il y a additivité des volumes. Nous allons vérifier ici si cette simple additivité se retrouve en considérant que les solutions de  $\text{KNH}_2$  dans les solvants mixtes sont, en fait, des "mélanges" de triméthylamine et de solution  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ .

Nous vérifierons l'hypothèse émise sur les données de viscosité, puis sur les masses volumiques des solutions dans le solvant mixte.

1 - Vérification de l'hypothèse d'additivité à partir des résultats de viscosité

EYRING (1) propose une relation empirique pour exprimer la variation avec la fraction molaire des constituants du coefficient de viscosité dynamique  $\eta$  d'un mélange de liquides :

$$\log \eta = x_1 \log \eta_1 + x'_1 \log \eta'_1 \quad (8)$$

où :

- $\eta_1$  et  $\eta'_1$  sont les coefficients de viscosité des constituants purs,
- $x_1$  et  $x'_1$  sont les fractions molaires de chaque constituant.

Vérifions dans quelles conditions cette loi s'applique au mélange triméthylamine-ammoniac, puis nous l'appliquerons aux solutions d'amidure dans le solvant mixte.

### 1. 1 - Mélanges triméthylamine-ammoniac

Si nous exprimons la loi proposée par EYRING en fonction de  $x'_1$  uniquement, nous trouvons :

$$\log \eta = x'_1 (\log \eta'_1 - \log \eta_1) + \log \eta_1$$

Nous constatons, (figure 35) dans le cas des mélanges triméthylamine-ammoniac que  $\log \eta$  varie à peu près linéairement avec  $x'_1$ , fraction molaire de triméthylamine dans le mélange. (A - 50°C, la loi est moins bien vérifiée)

### 1. 2 - Solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte

Supposons que, lorsque l'on met de l'amidure de potassium dans le solvant mixte, on se trouve en présence d'un "mélange" de triméthylamine d'une part, et d'une solution d'amidure de potassium dans l'ammoniac d'autre part. Nous pouvons penser que la relation sera vérifiée si elle est appliquée sous la forme :

$$\log \eta = \frac{n'_1}{n'_1 + n_1 + n_2} \log \eta'_1 + \frac{n_1 + n_2}{n'_1 + n_1 + n_2} \log \eta_2$$

où :

- $n'_1$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  sont les nombres de moles respectivement de triméthylamine, d'ammoniac, d'amidure de potassium dans la solution.
- $\eta'_1$  est le coefficient de viscosité de la triméthylamine pure

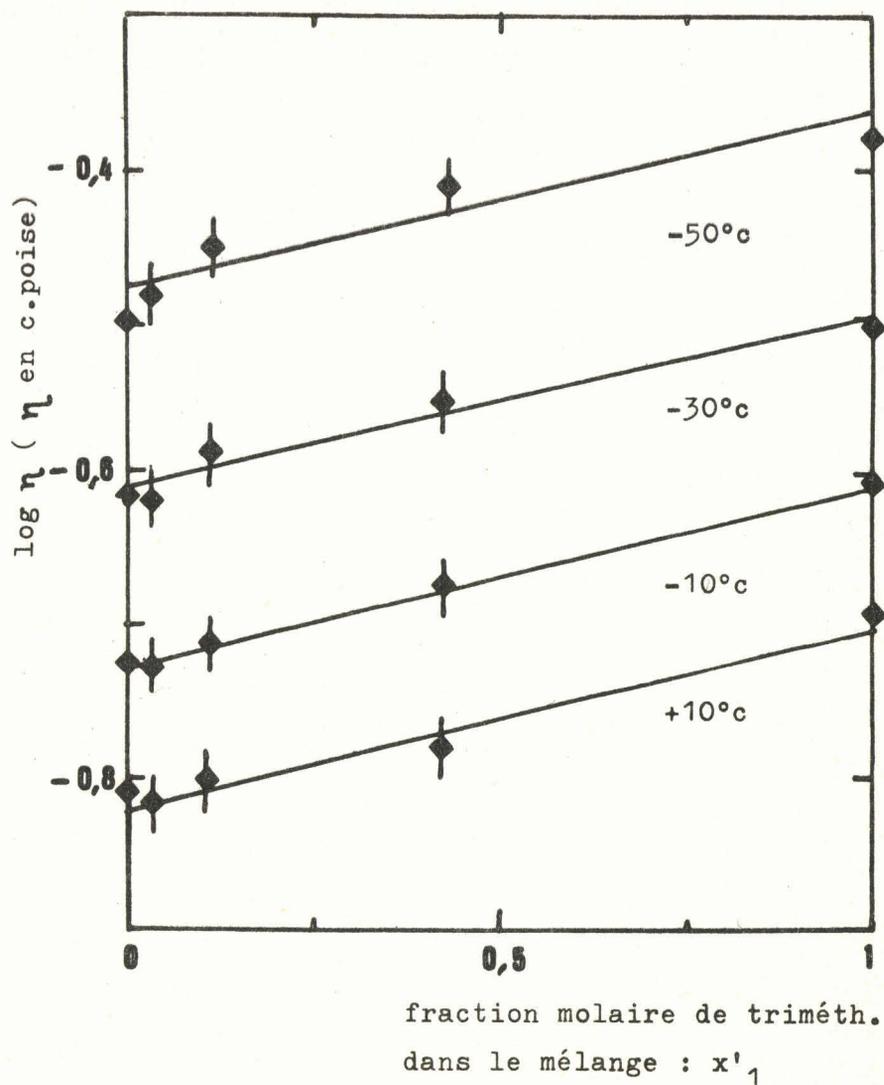


FIGURE 35. variation de  $\log \eta$  avec la fraction molaire de triméthylamine pour des mélanges triméthylamine-ammoniac.

-  $\eta_2$  est le coefficient de viscosité d'une solution  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  de fraction molaire  $n_2/(n_1 + n_2)$ .

ainsi :

$$\log \eta = \frac{n'_1}{n'_1 + n_1 + n_2} (\log \eta'_1 - \log \eta_2) + \log \eta_2$$

Les courbes de la figure 36 montrent que  $\log \eta$  varie linéairement avec  $n'_1/(n'_1 + n_1 + n_2)$ .

## 2 - Vérification de l'hypothèse d'additivité à partir des masses volumiques

Nous pouvons supposer aussi, en ce qui concerne les masses volumiques des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte, que le volume de la solution est la somme du volume occupé par la triméthylamine pure, et du volume occupé par la solution d'amidure de potassium dans l'ammoniac.

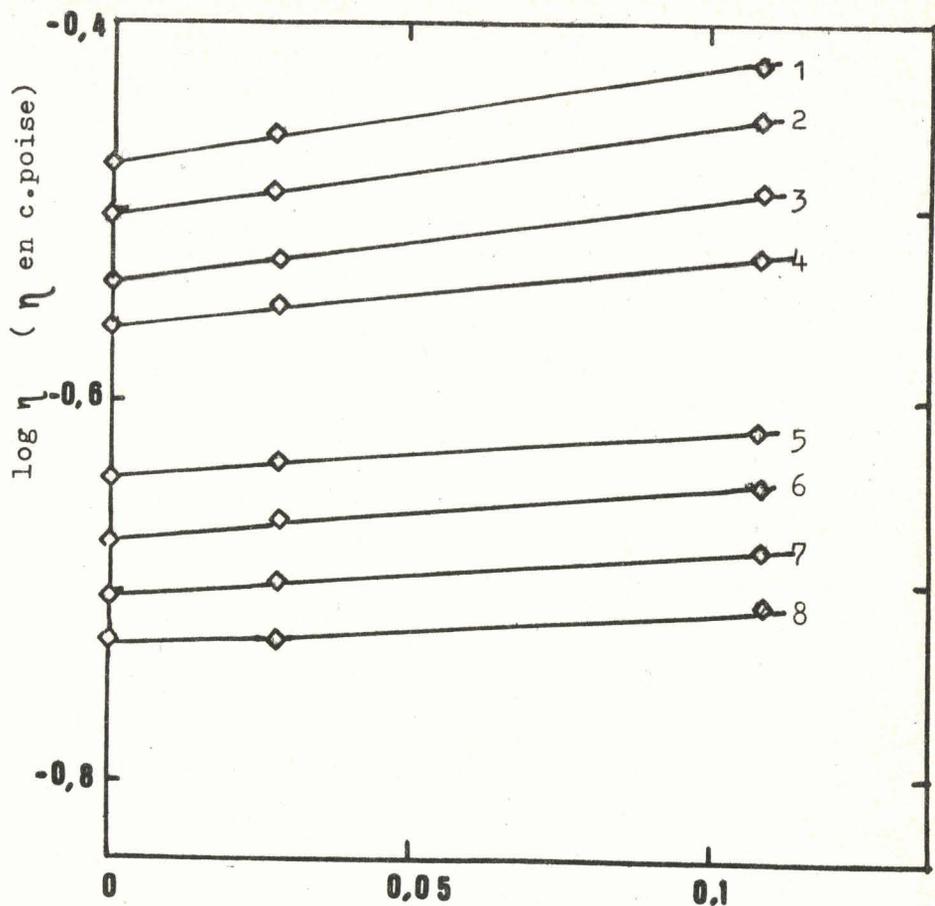
Ainsi, la masse volumique de la solution de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{n'_1 M'_1 + n_1 M_1 + n_2 M_2}{\frac{n'_1 M'_1}{\rho'_0} + \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho_2}}$$

où :

- $M'_1, M_1, M_2$  sont les masses molaires, respectivement, de la triméthylamine, de l'ammoniac, de l'amidure de potassium.
- $\rho'_0$  est la masse volumique de la triméthylamine pure.
- $\rho_2$  est la masse volumique de la solution d'amidure de potassium dans l'ammoniac pour une fraction molaire  $n_1/(n_1 + n_2)$ .

La comparaison des résultats du calcul et de l'expérience est faite dans le tableau 33. Nous constatons que l'écart maximum est de 2 %, et que, systématiquement, les masses volumiques calculées sont supérieures aux masses volumiques expérimentales. Les différences observées peuvent donc être dues à une erreur systématique, plus qu'à un effet de l'amidure sur les molécules de solvant.



		-40°C	-10°C
$n_2/(n_1 + n_2)$	= 0	4	8
-	= 0,01	3	7
-	= 0,02	2	6
-	= 0,03	1	5

FIGURE 36. variation de  $\log \eta$  avec la concentration en triméthylamine pour des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte, et pour différentes valeurs de  $n_2/(n_1 + n_2)$ .

### 3 - Conclusions

Il semble se confirmer le fait que les propriétés de la triméthylamine et de l'amidure de potassium dans l'ammoniac se combinent d'une manière simple pour donner les propriétés des solutions d'amidure de potassium dans le solvant mixte.

## CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE

### ANALYSE DE LA VISCOSITE ET DE LA MASSE VOLUMIQUE

#### DES SOLUTIONS D'AMIDURE DE POTASSIUM

#### DANS LE SOLVANT MIXTE TRIMETHYLAMINE-AMMONIAC

L'analyse des propriétés du mélange triméthylamine-ammoniac nous a permis de supposer qu'il y aurait formation d'agglomérats de chacun des constituants.

Dans le cas des mélanges ternaires, nous pensons que l'amidure de potassium se solubilise de préférence dans l'ammoniac et que en fait il s'agit d'un mélange d'agglomérats de triméthylamine et d'agglomérats d'une solution  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ .

La dépendance de  $W_r$  avec la concentration dans le cas des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte veut sans doute dire que l'amidure renforce le phénomène qui augmente  $W_r$  dans le cas du mélange triméthylamine-ammoniac, c'est-à-dire qu'il augmenterait la stabilité des agglomérats.

Cette hypothèse est appuyée par le fait que l'addition d'amidure de potassium dans le mélange triméthylamine-ammoniac peut provoquer une démixtion liquide-liquide.

### CONCLUSION GENERALE

L'analyse des viscosités dynamiques des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans l'ammoniac liquide et dans le solvant mixte amène aux constatations et hypothèses suivantes :

- Le coefficient de viscosité est une fonction linéaire de la concentration molaire  $c$  :

$$\eta = \eta_0 (1 + Bc)$$

et une fonction exponentielle de l'inverse de la température absolue :

$$\eta = D \exp (W_r/R \cdot T)$$

- Les valeurs de  $B$  sont positives et augmentent avec la concentration du solvant en triméthylamine.

- L'énergie d'activation  $W_r$  ne dépend pas sensiblement de la concentration en  $\text{KNH}_2$  quand l'ammoniac est le seul solvant. Elle varie au contraire avec la concentration en amidure dans le solvant mixte.

L'ensemble de ces comportements suggère les hypothèses suivantes :

- La présence de  $\text{KNH}_2$  dans  $\text{NH}_3$  modifie légèrement la structure du solvant aux alentours immédiats du soluté ; l'effet énergétique est imperceptible en terme de viscosité alors que l'effet géométrique est sensible.

- La présence de triméthylamine dans l'ammoniac provoquerait la formation d'agglomérats de chacune de ces deux espèces. L'amidure de potassium ajouté au mélange se solubiliserait de préférence dans l'ammoniac et intensifierait le phénomène de mauvaise miscibilité (démixtion).

## SUGGESTIONS DE TRAVAUX DE RECHERCHE

Le modèle proposé pour les solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  demande à être affiné. Nous présentons ici quelques expériences qui permettraient peut-être de le préciser.

### Tension superficielle des solutions $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$

Les molécules qui forment une surface doivent posséder une énergie supplémentaire de par l'absence de voisins en certains points. Cette énergie se traduit par une tension à l'interface liquide-gaz. On peut s'attendre à une modification de l'énergie de surface en présence de  $\text{KNH}_2$ .

### Viscosité sous pression et à volume constant

Le volume libre semble influencer sur l'énergie d'activation d'écoulement. Des mesures de coefficient de viscosité à volume constant (sous pression) permettent d'éviter toute variation de volume et par là nous renseigne sur l'importance de ce facteur sur la viscosité.

### Spectres IR et UV des solutions de $\text{KNH}_2$ dans le solvant mixte

L'étude des spectres IR et UV des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte triméthylamine-ammoniac fournira t des renseignements intéressants sur les interactions entre les molécules.

### Détermination de la susceptibilité magnétique

L'écart entre la susceptibilité magnétique mesurée pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  et celle prédite par la loi d'additivité de WIEDEMANN doit être relié à la variation du nombre de liaisons hydrogènes. (Cette hypothèse permet d'expliquer la variation de la susceptibilité magnétique de l'eau avec la température, en supposant une dépolymérisation),  $\text{KNH}_2$

remplace un  $\text{NH}_3$ , le nombre de liaisons intermoléculaires possibles peut diminuer. La mesure proposée pourrait vérifier l'hypothèse.

#### Mesure du facteur de compressibilité

La présence de  $\text{KNH}_2$  dans la solution amène une "compression" des  $\text{NH}_3$ , si l'on se réfère aux valeurs calculées pour  $\bar{V}_1$ . Des mesures de facteur de compressibilité permettraient une évaluation plus directe de l'effet.

ANNEXES

ANNEXE 1PREPARATION ET DOSAGE DES SOLUTIONS

Nous exposons ici le mode opératoire employé pour la préparation des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide et le solvant mixte triméthylamine-ammoniac.

Nous nous sommes attachés à ce que la méthode permette d'obtenir facilement des compositions de solvant mixte reproductibles.

Nous exposerons tout d'abord les méthodes de préparation, puis nous verrons le mode opératoire du dosage des différents composants d'une solution.

PREPARATION DES SOLUTIONS

Il s'agit d'amener les différents solvants, ammoniac liquide et triméthylamine à se condenser dans une ampoule contenant l'amidure de potassium.

Cette opération s'effectue après avoir fait le vide dans toute l'installation.

1 - Appareillage permettant la préparation des solutions

Une vue d'ensemble de l'appareillage est présentée à la figure 37. Sont assemblés sur un même bâti les appareils en verre pyrex nécessaires à la préparation des réactifs, les ampoules de mesures... Le tout est relié à un groupe de pompage réalisant un vide d'environ  $10^{-5}$  torr.

Les différentes pièces sont plongées 12 heures dans un mélange sulfochromique et sont rincées à l'eau bidistillée. Les parois de verre

sont dégazées à chaud jusqu'à obtention du vide désiré.

Le corps de pompage est à deux étages : pompe primaire à palette, pompe secondaire à mercure. Il est isolé de la partie préparation par un piège cryogénique à l'azote liquide.

Les ampoules étalonnées servant à préparer des mélanges ammoniac-triméthylamine en proportion constante sont montées sur rodage, ce qui permet leur séparation aisée du reste de la ligne. A cet effet, un robinet de mise à l'air a été adjoint au poste de montage. Les ampoules proprement dites sont schématisées à la figure 38. Les robinets utilisés résistent aux fortes pressions, ce qui permet de laisser réchauffer les gaz liquifiés jusqu'à la température ambiante et d'effectuer les pesées. (Il faut veiller à ce qu'il n'y ait aucune condensation qui fausserait la détermination pondérale des quantités de solvant.)

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

## 2 - Préparation de la triméthylamine et de l'ammoniac

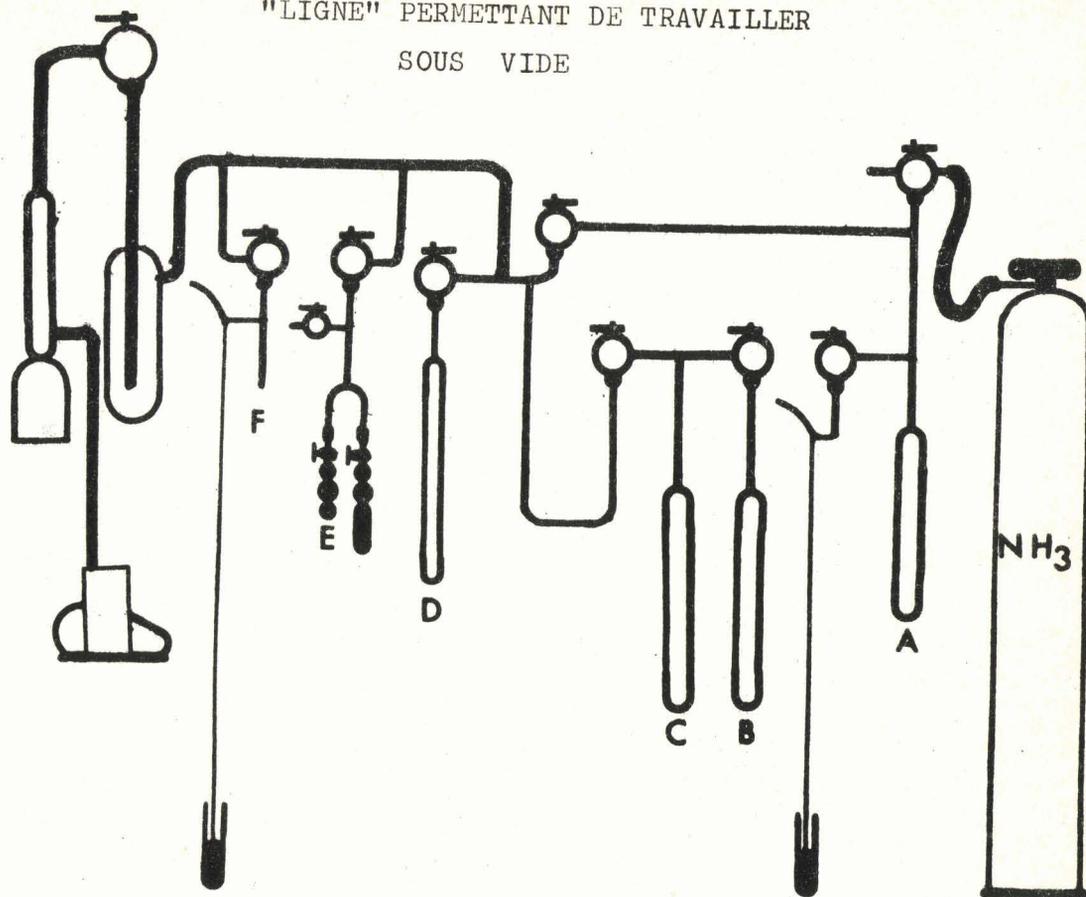
### 2. 1 - L'ammoniac

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

La figure 37 montre le circuit d'amenée du gaz à partir de la bouteille jusqu'à une première ampoule contenant quelques morceaux de potassium. L'ammoniac est condensé vers  $- 80^{\circ}\text{C}$ .

Cette mise en solution du potassium dans l'ammoniac a pour but de faire disparaître les traces d'eau dont nous avons parlé. Nous laissons l'ammoniac au contact de l'alcalin pendant une journée. La réaction de l'eau sur le métal dégage de l'hydrogène. Une fois que la réaction a cessé, nous pompons le gaz 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 étant importante, le départ de l'ammoniac entraîne un

"LIGNE" PERMETTANT DE TRAVAILLER  
SOUS VIDE



- A : réservoir pour dessécher  $\text{NH}_3$  liquide
- B : vase d'introduction de la triméthylamine
- C : réservoir pour dessécher la triméthylamine
- D : ampoule annexe
- E : ampoules étalonnées
- F : poste de travail

FIGURE 37. vue d'ensemble des différents appareils servant à la préparation des solutions.

refroidissement brutal du liquide restant qui passe alors à l'état solide. A ce moment, nous établissons un vide secondaire dans tout l'appareillage, en éliminant ainsi les dernières traces d'hydrogène de la surface de la solution et des parois du verre pyrex. Il reste à séparer l'ammoniac de l'alcalin restant et de la base formée. Cette opération se fait par distillation lente.

Nous isolons le groupe de pompage de l'ensemble de préparation et nous amenons l'ammoniac sec jusqu'à l'ampoule annexe D qui sert de réservoir.

## 2. 2 La triméthylamine

Le produit commercial est livré en ampoule scellée (Carlo Erba référence : Cod 489704). Nous gelons le contenu à l'azote liquide, puis nous plaçons l'ampoule, après l'avoir ouverte, dans le vase d'introduction B. Nous établissons un vide primaire, puis secondaire, et nous distillons la triméthylamine dans le vase voisin C après avoir coupé l'ensemble du groupe de pompage. Dans ce dernier récipient sont placés des morceaux de potassium qui éliminent les traces d'eau qui pourraient éventuellement se trouver dans le solvant.

## 3 - Préparation du soluté et mise en solution

L'amidure de potassium est obtenu par décomposition d'une solution de potassium dans l'ammoniac liquide.

### 3. 1 - Purification du potassium

Nous partons d'un produit commercial ordinaire livré sous bain d'huile. Pour éliminer cette huile, l'alcalin est immergé pendant une quinzaine de jours dans l'hexane. Puis après en avoir coupé à l'air des morceaux, nous faisons fondre le métal dans un gros tube à essai en 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 poire "propipette". Après avoir sorti l'extrémité de la canne du bain, nous laissons refroidir. Cette opération, parfois délicate à mettre en oeuvre, (le potassium en fusion est susceptible de s'enflammer au contact de l'air) permet d'obtenir un cylindre de métal sans huile ni oxydes. (les oxydes flottent à la surface du métal fondu et ne pénètrent donc pas dans le tube lors de l'aspiration.) Autre avantage, on peut estimer facilement le poids de métal contenu par unité de longueur, dans le tube de verre, en pesant un échantillon plein, puis vide.

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

La figure 39 montre la disposition des ampoules de distillation munies chacune d'un préscllement.

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

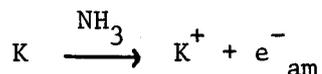
Les distillations successives amènent le métal dans l'ampoule H où sera préparée la solution. (Au cours de ces distillations, on note une réaction de l'alcalin sur le verre pyrex qui brunit et devient plus fragile).

### 3. 2 - Préparation et décomposition de la solution potassium-ammoniac

Le potassium étant dans l'ampoule de préparation, nous le dissolvons dans l'ammoniac. Le gaz est amené par distillation au contact de l'alcalin.

La dissolution du métal produit des électrons solvatés que l'on note :  $e_{am}^-$ .

Ces électrons réagissent sur le solvant en donnant  $NH_2^-$  et  $H_2$  selon le schéma réactionnel suivant :



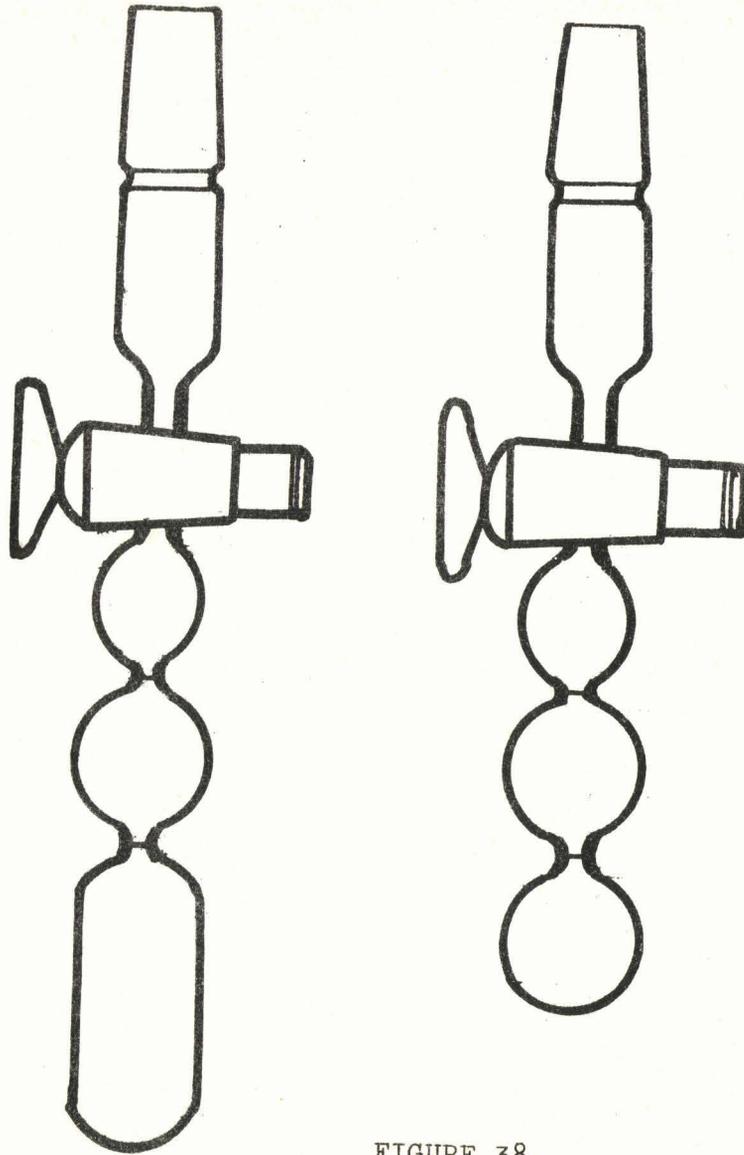
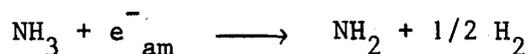
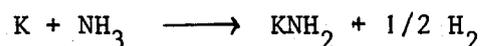


FIGURE 38.

schéma des ampoules servant à  
la préparation du solvant mixte



Globalement cela se résume par :



Un morceau de fer joue le rôle de catalyseur pour cette réaction. Toutefois, compte tenu des quantités nécessaires pour la préparation des solutions, la décomposition pouvait durer quatre à cinq jours, à  $-40^\circ\text{C}$ .

Un manomètre à mercure évite toute surpression à l'intérieur de la ligne.

On observe la fin de la réaction lorsque la solution, bleue à l'origine est devenue tout à fait incolore.

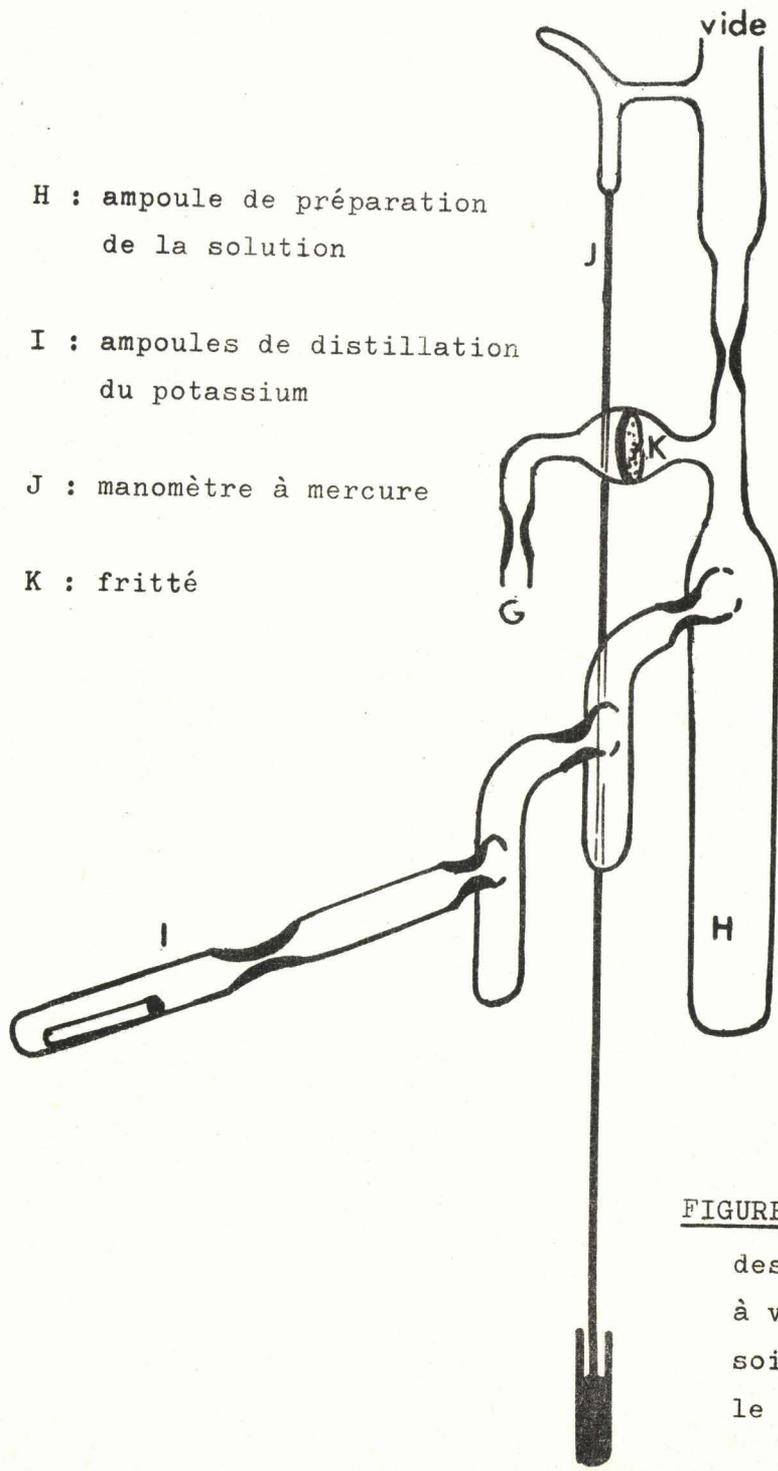
On pompe alors l'hydrogène dégagé après avoir gelé le contenu de l'ampoule. On coupe ensuite de la partie pompage et on distille l'ammoniac dans l'ampoule annexe D. Ceci fait, on pompe en secondaire sur  $\text{KNH}_2$  sec qui reste au fond de l'ampoule de préparation H.

### 3. 3 - Mise en solution de l'amidure de potassium

Pour préparer la solution d'amidure de potassium dans l'ammoniac pur, il suffit de condenser la quantité de gaz désirée sur  $\text{KNH}_2$ .

En ce qui concerne la préparation de solutions dans le solvant mixte ammoniac-triméthylamine, l'opération est plus délicate. Nous avons choisi le mode opératoire suivant.

Nous distillons successivement la quantité voulue d'ammoniac puis de triméthylamine dans les ampoules étalonnées (figure 38). Ces ampoules sont isolées du reste de la ligne au moyen d'un robinet. On rétablit alors la pression atmosphérique et on détache les deux ampoules. On laisse réchauffer à température ambiante.



H : ampoule de préparation  
de la solution

I : ampoules de distillation  
du potassium

J : manomètre à mercure

K : fritté

**FIGURE 39.** schéma de montage  
des cellules sur la ligne  
à vide. (en G se trouve  
soit le pycnomètre, soit  
le viscosimètre.)

On pèse l'ensemble ampoule et solvant. La pesée de l'ampoule vide nous fournit le poids de solvant utilisé pour la solution.

Les premiers essais ont montrés que l'on obtenait une bonne concordance entre la somme des poids des différents composants de la solution et le poids de la solution déterminé par ailleurs en pesant la cellule de mesure pleine puis vide. Aussi, par la suite, nous n'avons plus pesé directement la quantité d'ammoniac utilisée, cette opération étant très dangereuse : la pression de vapeur du liquide à 20°c est d'environ 8 atmosphères. La différence :

Poids de solution - poids de triméthylamine - poids de soluté  
nous permet d'obtenir indirectement le poids de  $\text{NH}_3$ .

Après pesée, les ampoules sont remontées sur la ligne ; le vide secondaire est rétabli. On coupe alors du groupe de pompage la partie servant à la préparation. On distille les solvants dans l'ampoule H contenant l'amidure de potassium. La distillation est terminée en plaçant l'ampoule dans un dewar contenant de l'azote liquide. On recueille ainsi les dernières traces de solvant.

### 3. 4 - Basculement de la solution dans la cellule de mesure

L'ensemble cellule et ampoule de préparation est séparé de la ligne en scellant à l'endroit prévu à cet effet. On laisse réchauffer la solution gelée à l'azote liquide. Cette opération doit être pratiquée avec précaution car un réchauffement trop brutal peut faire claquer le verre. La méthode qui semble la plus adéquate est de laisser l'ensemble à température ambiante jusqu'à ce qu'il ne reste plus de partie solide. L'ampoule se couvre d'une couche de givre et le contenu fond lentement. Si nous plongeons l'ampoule dans un bain d'alcool froid, l'échange thermique est trop rapide et l'ampoule éclate.

La solution est basculée dans la cellule de mesure. Un fritté (porosité 3) empêche le passage des petites particules solides provenant de la désagrégation du catalyseur. Nous plaçons la cellule dans l'azote

liquide afin de condenser les dernières traces de solvant. (S'il s'agit du pycnomètre, toute la cellule est plongée dans l'azote liquide, pour le viscosimètre, nous ne plongeons que l'ampoule latérale.) (se reporter à la figure 10.)

### DOSAGE DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DES SOLUTIONS

Les solutions contiennent de l'amidure de potassium dissout dans un solvant pouvant être :

- l'ammoniac pur
- le mélange ammoniac - triméthylamine (solvant mixte.)

#### 1 - Dosage du solvant mixte

##### 1. 1 - Essai de dosage potentiométrique

Nous pensions tout d'abord déterminer la composition du solvant en utilisant une première équation fournie par le poids total du solvant :

$$59 x + 17 y = p$$

- x : nombre de moles de triméthylamine
- y : nombre de moles d'ammoniac.

et une deuxième équation consistant en l'alcalinité totale qui donne le nombre de moles de solvant :

$$x + y = M$$

L'alcalinité totale s'obtient par un dosage en retour : on fait évaporer le solvant après ouverture de la cellule que l'on a placée dans un récipient fermé et muni d'un tube à dégagement.

Le schémade montage est représenté à la figure 40. Le gaz barbotte dans une solution d'acide chlorhydrique à environ 6 mole/litre.

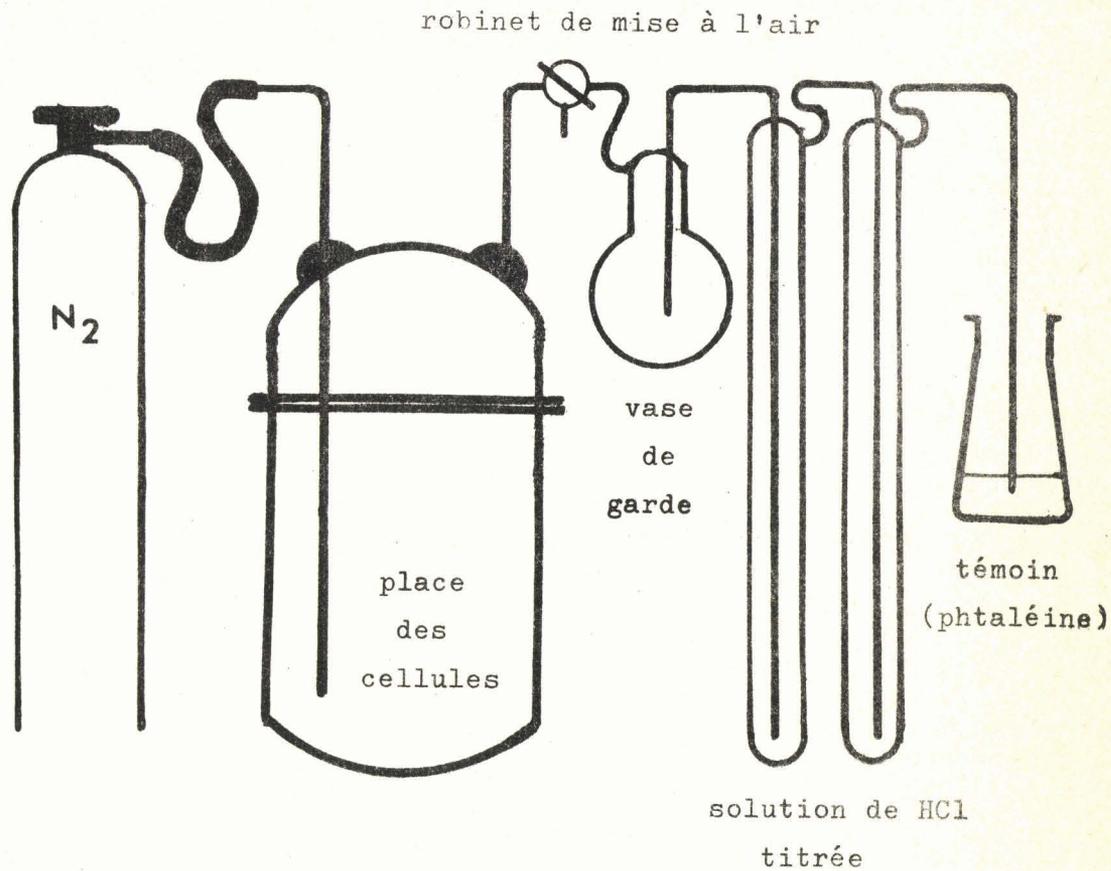


FIGURE 40.    appareillage servant à la récupération  
du solvant pour doser l'alcalinité totale.

(La concentration de la solution acide est choisie de manière à avoir un nombre de mole d'acide en excès.) On dose par potentiométrie le nombre de moles d'acide restant.

Les dosages potentiométriques se sont révélés peu précis. Il semble que la méthode de récupération soit à mettre en cause. Les dimensions de l'appareillage sont telles qu'il existe toujours un volume mort et qu'il est difficile de reprendre tout le solvant par la solution acide.

Un deuxième inconvénient de cette méthode est la difficulté de mise en oeuvre.

Aussi avons-nous préféré abandonner ce type de dosage pour utiliser une détermination pondérale de la composition du solvant.

### 1.2 - Dosage pondéral

Comme déjà indiqué, nous utilisons pour déterminer la composition du solvant des ampoules étalonnées (figure 38).

Les ampoules sont remplies l'une après l'autre jusqu'au repère. (Température du bain à  $-40^{\circ}\text{C}$ ) Le reste de l'opération a déjà été décrit dans le chapitre précédent (§ 3. 3).

Nous avons observé quelques petites variations dans la composition du solvant mixte. Elles peuvent être attribuées à une mauvaise stabilisation de la température. Ces écarts ne nous gênent pas cependant puisque le coefficient de viscosité et la masse volumique sont peu sensibles à la variation de la composition du solvant.

### 2 - Dosage du soluté

Le dosage du soluté se fait après avoir repris l'amidure sous forme de KOH.

Après évaporation complète du solvant, l'amidure de potassium est repris par de l'alcool absolu. (Si l'on reprend directement par de l'eau, il y a de fortes chances d'avoir une explosion.)



Pour éviter tout emballement de la réaction, nous refroidissons énergiquement la cellule en la plaçant dans un dewar contenant de l'azote liquide; l'alcool versé, nous ramenons à la température ambiante.

Une fois tout l'amidure repris, nous transvasons la solution dans un Erlen et nous ajoutons de l'eau.



Nous chauffons ensuite de manière à obtenir une légère ébullition sans produire de projections, et ce jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus l'odeur de l'ammoniac. Le dosage potentiométrique permet de vérifier qu'il ne reste, effectivement, plus d'ammoniac dissout.

La solution est alors refroidie, placée dans un jaugé de 100 ou 200 cm<sup>3</sup>, selon la concentration en soluté de l'essai. Il reste à faire un dosage potentiométrique classique de la potasse pour obtenir la quantité d'ions K<sup>+</sup>, donc le nombre de moles de KNH<sub>2</sub>.

ANNEXE 2PRESENTATION DES DIFFERENTS ESSAISCONCERNANT LA MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE

La gamme de température étudiée se situe entre  $- 55^{\circ}\text{c}$  et  $+ 10^{\circ}\text{c}$  ; cependant, en ce qui concerne les solutions dans le solvant mixte à 30 % de triméthylamine ( $x_1 = 0,110$ ), un phénomène de démixtion apparaît vers  $- 45^{\circ}\text{c}$ . Nous n'avons donc pas fait d'essai en dessous de cette température pour ces solutions.

Les mesures ont portées sur des mélanges triméthylamine-ammoniac, puis sur des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide et le solvant mixte triméthylamine (9 % et 30 % en poids de triméthylamine).

MELANGES TRIMETHYLAMINE-AMMONIAC

-0-0-0-0-0-

$x'_1$  : fraction molaire de triméthylamine dans le mélange

T : température en °c

$\rho$  : masse volumique en g/cm<sup>3</sup>

<u>essai 1</u>	<u>T</u>	<u><math>\rho</math></u>
pycn.N°2	-59,1	0,710
	-49,4	0,699
$x'_1 = 0,028$	-40,3	0,689
	-34,8	0,682
	-23,0	0,667
	-11,1	0,652
	- 1,8	0,640
	+ 8,0	0,627

<u>essai 2</u>	<u>T</u>	<u><math>\rho</math></u>
pycn.N°0	-59,2	0,709
	-49,9	0,698
$x'_1 = 0,110$	-40,5	0,687
	-30,8	0,675
	-23,0	0,665
	-11,3	0,651
	- 1,9	0,638
	+ 9,8	0,623



<u>essai 3</u>	<u>T</u>	<u>P</u>
pycn.N°5	-57,8	0,708
	-47,7	0,696
$x'_1 = 0,231$	-38,3	0,685
	-27,9	0,672
	-18,7	0,660
	- 9,2	0,648
	- 0,2	0,636
	+ 9,6	0,623

<u>essai 4</u>	<u>T</u>	<u>P</u>
pycn.N°3	-57,8	0,709
	-47,7	0,697
$x'_1 = 0,426$	-38,3	0,687
	-27,9	0,674
	-18,7	0,663
	- 9,2	0,651
	- 0,2	0,640
	+ 9,6	0,627

<u>essai 5</u>	<u>T</u>	<u>P</u>
pycn.N°1	-59,2	0,721
	-49,9	0,711
$x'_1 = 1$	-40,4	0,702
(trim.pur)	-30,8	0,692
	-23,0	0,683
	-11,4	0,670
	- 1,8	0,660
	+ 9,8	0,648



SOLUTIONS  $\text{KNH}_2$  - SOLVANT MIXTE CONTENANT 9 %  
 DE TRIMETHYLAMINE ( $x'_1 = 0,028$ )

-o-o-o-o-o-o-o-

$x_2$  : fraction molaire de  $\text{KNH}_2$  dans la solution  
 T : température en °c  
 $\rho$  : masse volumique en  $\text{g/cm}^3$

<u>essai 6</u>	<u>T</u>	<u><math>\rho</math></u>	<u>essai 7</u>	<u>T</u>	<u><math>\rho</math></u>
pycn.N°8	-50,1	0,749	pycn.N°8	-59,2	0,738
	-49,4	0,737		-50,6	0,728
$x_2 = 0,0292$	-40,3	0,727	$x_2 = 0,0194$	-40,5	0,716
	-34,8	0,720		-31,2	0,705
	-23,0	0,706		-21,4	0,693
	-11,1	0,691		-11,9	0,681
	- 1,8	0,679		- 1,3	0,667
	+ 8,0	0,667		+ 9,0	0,654

115  
VILLE

<u>essai 8</u>	<u>T</u>	<u>P</u>
pycn.N°3	-60,8	0,722
	-49,8	0,708
$x_2 = 0,0047$	-40,6	0,697
	-30,8	0,686
	-20,2	0,672
	- 9,9	0,657
	0,0	0,644
	+10,5	0,630

<u>essai 9</u>	<u>T</u>	<u>P</u>
pycn.N°0	-60,8	0,735
	-49,2	0,723
$x_2 = 0,0159$	-40,6	0,712
	-30,8	0,700
	-20,2	0,687
	- 9,9	0,674
	+ 0,1	0,662
	+10,5	0,648

<u>essai 10</u>	<u>T</u>	<u>P</u>
pycn.N°0	-59,2	0,718
	-47,6	0,703
$x_2 = 0,00367$	-39,6	0,694
	-29,5	0,681
	-21,5	0,671
	-10,8	0,658
	0,0	0,634
	+10,4	0,630

<u>essai 11</u>	<u>T</u>	<u>P</u>
pycn.N°2	-61,3	0,726
	-50,1	0,714
$x_2 = 0,0104$	-40,3	0,702
	-30,8	0,691
	-20,2	0,678
	+ 2,4	0,655
	+ 9,6	0,639



SOLUTIONS  $\text{KNH}_2$  - SOLVANT MIXTE CONTENANT

30 % DE TRIMETHYLAMINE ( $x'_1 = 0,110$ )

-0-0-0-0-

$x_2$  : fraction molaire de  $\text{KNH}_2$  dans la solution

T : température en °c

$\rho$  : masse volumique en  $\text{g/cm}^3$

<u>essai 12</u>	<u>T</u>	<u><math>\rho</math></u>
pycn.N°5	-34,8	0,718
	-23,0	0,704
$x_2 = 0,0330$	-11,1	0,689
	- 1,8	0,677
	+ 8,0	0,664

<u>essai 13</u>	<u>T</u>	<u><math>\rho</math></u>
pycn.N°3	-50,1	0,716
	-40,3	0,704
$x_2 = 0,0118$	-30,8	0,692
	-20,2	0,679
	- 2,4	0,653
	+ 9,6	0,637

<u>essai 14</u>	<u>T</u>	<u><math>\rho</math></u>
pycn.N°2	-50,8	0,706
	-40,5	0,694
$x_2 = 0,00559$	-31,2	0,683
	-21,4	0,671
	-11,9	0,658
	- 1,3	0,645
	+ 5,0	0,630

<u>essai 15</u>	<u>T</u>	<u><math>\rho</math></u>
pycn.N°1	-40,6	0,710
	-30,8	0,698
$x_2 = 0,0202$	-20,2	0,686
	- 9,9	0,672
	0,0	0,659
	+10,5	0,646

<u>essai 16</u>	<u>T</u>	<u><math>\rho</math></u>
pycn.N°8	-47,6	0,697
	-39,6	0,687
$x_2 = 0,00037$	-29,6	0,675
	-21,5	0,665
	-10,8	0,651
	0,0	0,636
	+10,2	0,622



ANNEXE 3PRESENTATION DES DIFFERENTS ESSAISCONCERNANT LA MESURE DU COEFFICIENT DE VISCOSITE CINEMATIQUE

La gamme de température étudiée est la même que celle dans laquelle s'est faite l'étude des masses volumiques (voir annexe 2).

Les mesures ont portées sur des mélanges triméthylamine-ammoniac puis sur des solutions d'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide et le solvant mixte triméthylamine-ammoniac (9 % et 30 % en poids de triméthylamine, soit  $x'_1 = 0,028$  et  $0,110$ ).

MELANGES TRIMETHYLAMINE-AMMONIAC

-O-O-O-O-O-O-O-

$x'_1$  : fraction molaire de triméthylamine dans le mélange.

T : température en °c.

$\nu$  : coefficient de viscosité cinématique en c.stokes.

<u>essai 17</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°8	-59,9	0,530
	-48,8	0,453
$x'_1 = 0$	-39,3	0,393
(NH <sub>3</sub> pur)	-29,6	0,350
	-19,6	0,313
	- 9,6	0,282
	- 0,4	0,260
	+ 9,5	0,240

<u>essai 18</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°4	-54,9	0,630
	-48,7	0,577
$x'_1 = 1$	-43,3	0,538
(trim.pur)	-38,2	0,503
	-28,2	0,462
	-22,2	0,419
	-15,2	0,390
	-10,1	0,370
	- 4,5	0,351
	+ 2,8	0,328
	+ 9,4	0,313

<u>essai 19</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°8	-55,0	0,601
	-45,1	0,534
$x'_1 = 0,426$	-37,4	0,455
	-29,5	0,408
	-24,0	0,385
	-19,8	0,363
	-10,0	0,324
	- 0,3	0,293
	+ 9,7	0,266



<u>essai 20</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°1	-65,0	0,690
	-59,0	0,613
$x'_1 = 0,110$	-54,3	0,549
	-49,6	0,505
	-44,6	0,471
	-39,6	0,431
	-37,0	0,413
	-34,3	0,408
	-29,4	0,375
	-27,4	0,366
	-24,4	0,359
	-19,4	0,336
	-14,7	0,315
	- 9,2	0,300
	- 4,3	0,284
	+ 1,1	0,269
	+ 5,4	0,264
	+ 9,5	0,256

<u>essai 21</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°3	-59,7	0,547
	-55,5	0,504
$x'_1 = 0,028$	-50,2	0,469
	-45,7	0,439
	-41,1	0,409
	-39,9	0,403
	-33,3	0,373
	-28,8	0,354
	-23,8	0,335
	-18,6	0,315
	-13,1	0,298
	- 5,5	0,277
	- 0,1	0,263
	+ 6,2	0,249



SOLUTIONS  $\text{KNH}_2$  - AMMONIAC LIQUIDE

-0-0-0-0-0-

$x_2$  : fraction molaire de  $\text{KNH}_2$  dans la solution

T : température en °c

$\nu$  : coefficient de viscosité cinématique en c.stokes

<u>essai 22</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>	<u>essai 23</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°8	-63,2	0,575	visc.N°8	-60,0	0,546
	-55,0	0,497		-55,4	0,507
$x_2 = 0,00204$	-50,3	0,464	$x_2 = 0,00440$	-49,8	0,468
	-44,4	0,427		-44,3	0,433
	-41,5	0,413		-40,5	0,412
	-33,5	0,373		-34,2	0,379
	-28,9	0,353		-29,4	0,358
	-24,2	0,337		-25,2	0,343
	-19,8	0,321		-20,2	0,325
	-14,9	0,305		-15,3	0,308
	-10,0	0,290		-10,4	0,294
	- 4,5	0,276		- 5,5	0,282
	+ 0,2	0,264		+ 0,1	0,268
	+ 4,4	0,254		+ 4,5	0,257
	+ 9,4	0,244		+ 9,8	0,247



<u>essai 24</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°10	-59,8	0,702
	-54,8	0,638
$x_2 = 0,0560$	-49,6	0,584
	-44,4	0,541
	-42,3	0,525
	-34,8	0,473
	-30,0	0,445
	-24,8	0,419
	-18,2	0,390
	-14,4	0,373
	-10,0	0,357
	- 5,1	0,342
	- 0,4	0,325
	+ 5,6	0,311
	+ 9,0	0,301

<u>essai 25</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°4	-54,3	0,505
	-49,2	0,467
$x_2 = 0,0086$	-44,2	0,434
	-39,3	0,408
	-34,4	0,382
	-29,6	0,361
	-24,5	0,341
	-19,7	0,325
	-14,4	0,308
	- 9,9	0,294
	- 4,6	0,282
	+ 0,1	0,271
	+ 5,1	0,262
	+10,0	0,250

<u>essai 26</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°4	-54,8	0,553
	-49,2	0,510
$x_2 = 0,0249$	-44,5	0,476
	-39,6	0,446
	-34,4	0,416
	-29,5	0,391
	-26,4	0,378
	-20,2	0,354
	-15,1	0,337
	-10,0	0,321
	- 5,4	0,308
	- 0,7	0,294
	+ 4,4	0,282
	+ 5,7	0,270

<u>essai 27</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°4	-52,2	0,501
	-47,3	0,466
$x_2 = 0,0118$	-37,8	0,414
	-34,0	0,393
	-29,5	0,375
	-25,1	0,357
	-20,1	0,338
	-15,2	0,325
	-10,0	0,310
	- 4,9	0,290
	0,0	0,278
	+ 4,7	0,266
	+ 9,4	0,955



SOLUTIONS  $\text{KNH}_2$  - SOLVANT MIXTE CONTENANT

9 % DE TRIMETHYLAMINE (  $x'_1 = 0,028$  )

-o-o-o-o-o-

$x_2$  : fraction molaire de  $\text{KNH}_2$  dans la solution

T : température en °c

$\nu$  : coefficient de viscosité cinématique en c.stokes

<u>essai 28</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>	<u>essai 29</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc. N°3	-59,4	0,663	visc. N°3	-59,5	0,634
$x_2 = 0,0281$	-49,8	0,559	$x_2 = 0,0206$	-54,4	0,580
	-44,4	0,516		-49,4	0,536
	-40,2	0,487		-44,4	0,498
	-34,4	0,451		-40,1	0,467
	-30,0	0,422		-35,9	0,439
	-25,0	0,400		-29,4	0,402
	-21,6	0,384		-24,4	0,378
	-16,0	0,358		-19,7	0,358
	-10,2	0,339		-14,5	0,339
	- 5,8	0,324		-10,8	0,326
	- 0,6	0,309		- 4,3	0,306
	+ 4,3	0,295		+ 0,2	0,294
	+ 9,8	0,284		+ 5,6	0,279
		+10,8	0,268		



<u>essai 30</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°3	-62,2	0,609
	-42,7	0,451
$x_2 = 0,0115$	-39,5	0,431
	-34,0	0,402
	-29,5	0,379
	-19,8	0,342
	-14,2	0,322
	-10,2	0,308
	- 4,9	0,292
	- 0,1	0,280
	+ 4,3	0,269
	+ 9,6	0,257

<u>essai 31</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°0	-54,0	0,519
	-48,3	0,479
$x_2 = 0,0101$	-44,6	0,452
	-38,0	0,414
	-33,4	0,388
	-29,5	0,351
	-24,6	0,335
	-19,8	0,316
	-14,5	0,301
	- 6,5	0,289
	- 1,2	0,276
	+ 4,7	0,261
	+10,2	0,249

<u>essai 32</u>	<u>T</u>	<u><math>\nu</math></u>
visc.N°0	- 4,8	0,336
	+ 0,9	0,316
$x_2 = 0,0412$	+ 5,9	0,303
	+10,6	0,291



SOLUTIONS  $\text{KNH}_2$  - SOLVANT MIXTE CONTENANT  
 30 % DE TRIMETHYLAMINE (  $x'_1 = 0,110$  )

-o-o-o-o-o-

$x_2$  : fraction molaire de  $\text{KNH}_2$  dans la solutions

T : température en °c

$\nu$  : coefficient de viscosité cinématique en c.stokes

essai 33	T	$\nu$
visc.N°8	-40,3	0,484
	-34,2	0,438
$x_2 = 0,0111$	-28,3	0,405
	-24,8	0,385
	-20,1	0,364
	-15,1	0,344
	-10,0	0,325
	- 5,2	0,309
	+ 2,5	0,288

essai 34	T	$\nu$
visc.N°8	-39,9	0,514
	-34,5	0,472
$x_2 = 0,0218$	-29,5	0,438
	-24,4	0,411
	-19,8	0,384
	-14,8	0,361
	-10,2	0,344
	- 4,8	0,326
	- 0,6	0,312
	+ 4,9	0,295
	+ 9,5	0,284



<u>essai 35</u>	<u>T</u>	<u><math>\gamma</math></u>
visc.N°2	-40,0	0,468
	-34,6	0,433
$x_2 = 0,0103$	-29,6	0,405
	-25,0	0,380
	-20,2	0,356
	-14,8	0,335
	- 9,8	0,318
	- 4,8	0,301
	+ 0,1	0,287
	+ 5,2	0,273
	+ 9,2	0,264

<u>essai 36</u>	<u>T</u>	<u><math>\gamma</math></u>
visc.N°2	-30,2	0,487
	-23,6	0,439
$x_2 = 0,0348$	-19,1	0,412
	-14,8	0,390
	-10,4	0,370
	- 4,9	0,347
	+ 0,6	0,328
	+ 5,6	0,314

<u>essai 37</u>	<u>T</u>	<u><math>\gamma</math></u>
visc.N°3	-39,5	0,454
	-35,0	0,428
$x_2 = 0,0062$	-29,6	0,400
	-24,9	0,373
	-20,2	0,353
	-15,4	0,335
	-10,8	0,321
	- 5,6	0,299
	0,0	0,283
	+ 5,1	0,269
	+ 9,8	0,260

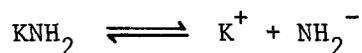


ANNEXE 4

CONCENTRATION EN ESPECES DISSOCIEES

DANS LES SOLUTIONS D'AMIDURE DE POTASSIUM

L'amidure de potassium est partiellement dissocié lorsqu'il est mis en solution dans l'ammoniac liquide. Nous avons l'équilibre :



La constante de dissociation :

$$k_d = \frac{(\text{K}^+) \times (\text{NH}_2^-)}{(\text{KNH}_2)} = 10 \text{ à } 11 \cdot 10^{-5} \text{ mole/litre}$$

(référence 7).

Connaissant la valeur approximative de cette constante, DELMAS (7) évalue le nombre d'espèces dissociées en fonction de la concentration en  $\text{KNH}_2$  : figure 41.

Nous constatons que dès 0,2 mole/litre, il n'y a que :

$$\frac{0,011}{0,2} = 5,5 \text{ \% de moles dissociées}$$

Ainsi, aux concentrations où nous travaillons, l'amidure est essentiellement représenté par des paires d'ions.

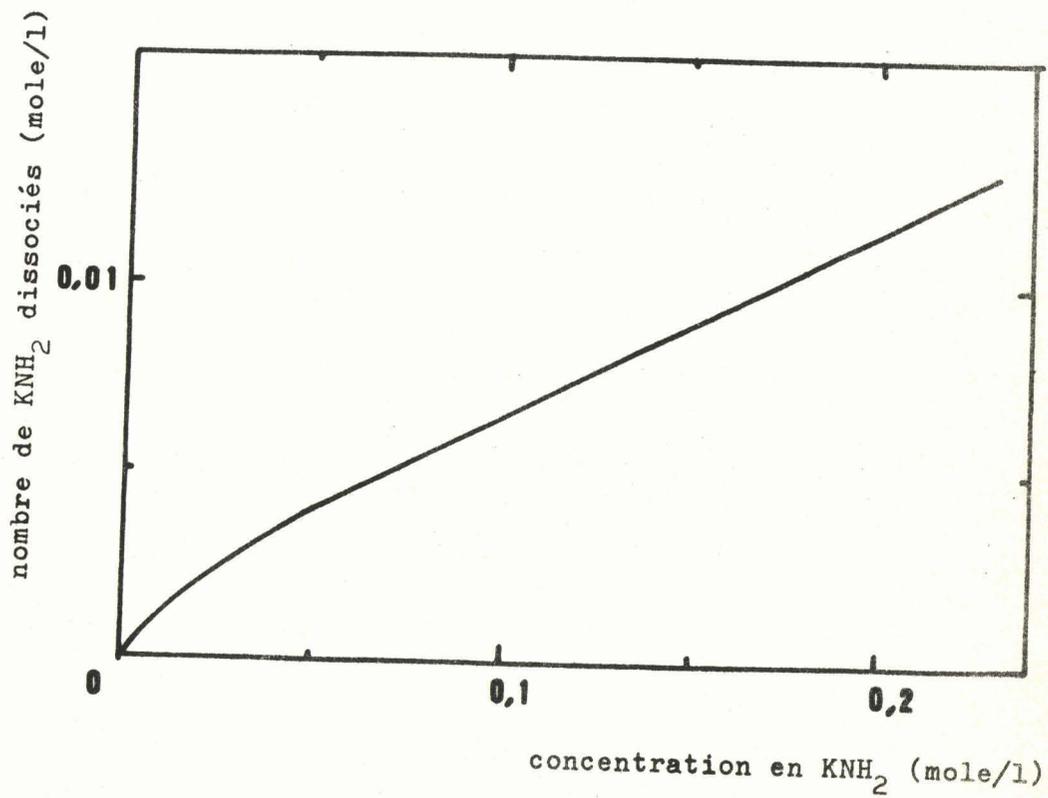


FIGURE 41 : nombre de molécules dissociées en fonction de la concentration en soluté pour des solutions  $\text{KNH}_2 - \text{NH}_3$  (référence 7)

ANNEXE 5SPECTRES INFRA-ROUGE COMPARESDE L'AMIDURE DE POTASSIUM ET DE L'AMMONIAC

Nous reproduisons ici le spectre infra-rouge de l'amidure de potassium et celui de l'ammoniac. (Les figures sont tirées de la thèse de CORSET (2) ).

Les bandes de l'ion amidure sont observées :  $3\ 236\ \text{cm}^{-1}$ ,  $3\ 186\ \text{cm}^{-1}$ , mais la vibration de déformation symétrique de  $\text{NH}_3$  ( $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ ) n'est pas déplacée vers les hautes fréquences comme dans le spectre des solutions de KI.

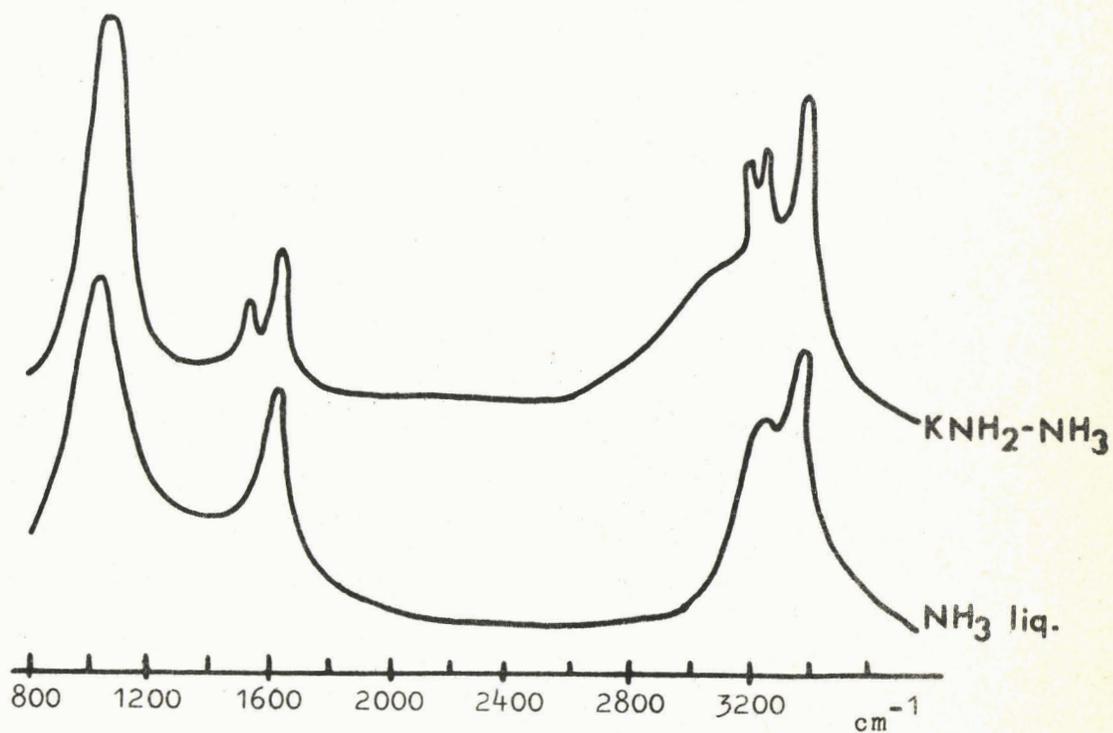


FIGURE 42. spectres I.R. comparés d'une solution  $\text{KNH}_2 - \text{NH}_3$  concentrée, et de l'ammoniac liquide.

(référence 2)



ANNEXE 6SOLUBILITE DE L'AMIDURE DE POTASSIUMDANS L'AMMONIAC LIQUIDE

La solubilité de l'amidure de potassium a fait l'objet de nombreuses études (42, 43).

La figure 47 représente le diagramme de solubilité. Il met en évidence la forte variation de la solubilité de  $\text{KNH}_2$  avec la température, et indique qu'il doit exister plusieurs solvations différentes de la molécule  $\text{KNH}_2$  (43) ; pour des températures inférieures à  $-60^\circ\text{C}$ ,  $(\text{KNH}_2, 2 \text{NH}_3)$  existe seul, entre  $-60^\circ\text{C}$  et  $-42^\circ\text{C}$   $(\text{KNH}_2, 2 \text{NH}_3)$  et  $(\text{KNH}_2, \text{NH}_3)$  coexistent, au-dessus de  $-42^\circ\text{C}$   $(\text{KNH}_2, \text{NH}_3)$  existe seul.

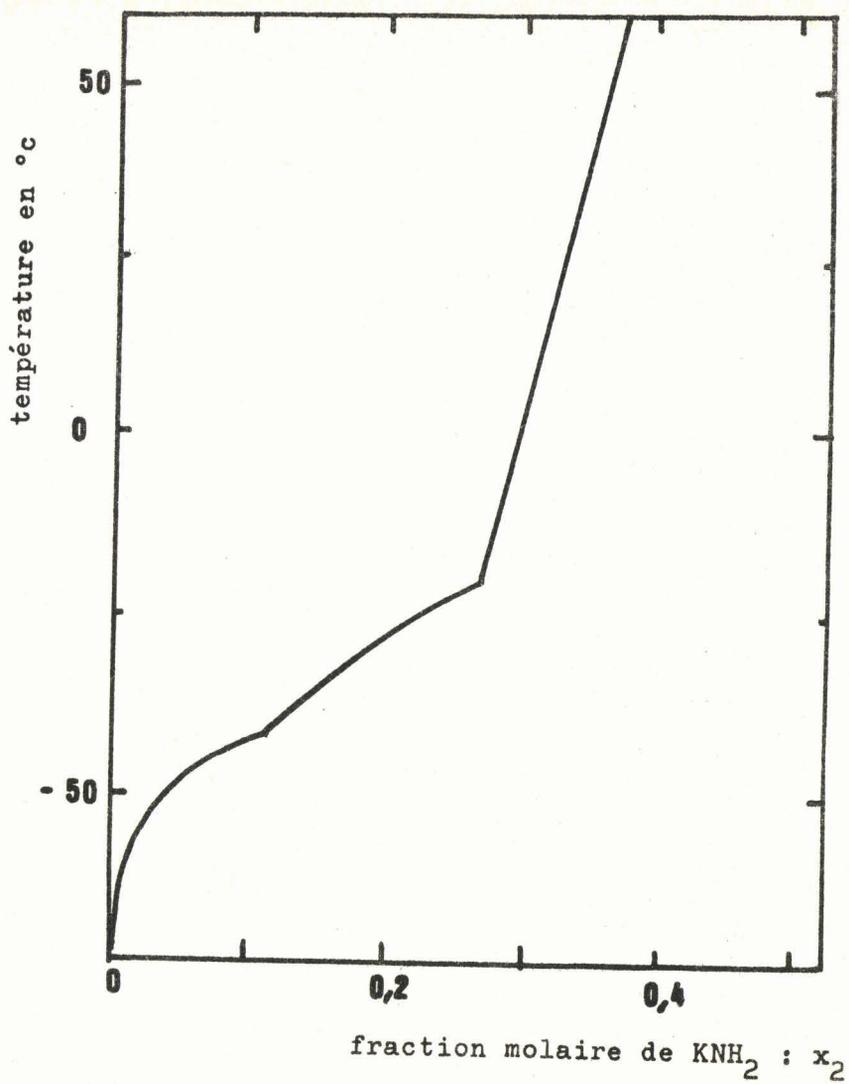


FIGURE 43. solubilité de l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide (référence : 43)

BUS  
LILLE

ANNEXE 7ESSAI D'APPLICATION DE LA THEORIE QUASI-RETICULAIREDES LIQUIDES AUX SOLUTIONS  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ 

Nous allons essayer de traduire la perturbation qu'amène le remplacement d'un  $\text{NH}_3$  par  $\text{KNH}_2$  dans la théorie quasi-réticulaire des liquides (29, 31).

1 - Modèle réticulaire des liquides1.1 - Théorie

Pour un liquide pur, sans formation d'agglomérats de trous, WEYMANN (29), dans l'approximation quasi-réticulaire, montre que la probabilité qu'un site adjacent à un site occupé soit vide est :

$$\text{Pr} = \left[ (\exp W_t/R \cdot T) - 1 \right]^{-1} \quad (9)$$

(Voir annexe 8)

$W_t$  étant l'énergie nécessaire pour former un trou. Quand cette énergie diminue, le nombre de sites vacants augmente.

Nous allons chercher à calculer  $W_t$  à partir des mesures de masse volumique.

Si  $V_s$  est le volume molaire de  $\text{NH}_3$  solide à  $-273^\circ\text{C}$ , et  $V$  le volume molaire de la solution, le nombre de lacunes ayant le volume  $V_s$  est :

$$\frac{V - V_s}{V_s} \text{ par mole.}$$

(A - 273°C, tous les sites du réseau sont occupés et le volume est minimal.)

Les molécules de liquide étant distribuées au hasard dans le volume V,  $(V_s/V)$  positions proches d'une lacune sont remplies (31).

Ainsi la fraction de lacunes ayant à proximité d'elles une molécule est :

$$\frac{V_s}{V} \times \frac{V - V_s}{V_s} = \frac{V - V_s}{V} \quad (10)$$

Si nous égalons les équations 9 et 10, nous obtenons :

$$\frac{V - V_s}{V} = \left( \exp \frac{W_t}{R \cdot T} - 1 \right)^{-1} \quad (11)$$

### 1. 2 - Approximation dans le cas des solutions KNH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>

Quelques approximations sont nécessaires pour appliquer cette équation aux solutions KNH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>.

Nous supposons tout d'abord que chaque site du réseau du liquide peut être occupé par KNH<sub>2</sub> et que, dans les solutions, le nombre de sites possibles est le même que dans le solvant pur.

Le volume de la solution solidifiée à - 273°C sera considéré égal à V<sub>s</sub>, volume molaire du solvant pur solide à - 273°C. A - 185°C, le volume molaire de NH<sub>3</sub> pur est de 20 cm<sup>3</sup> environ, tandis que le volume molaire de KNH<sub>2</sub> solide est 34 cm<sup>3</sup>, à température ordinaire (38) ; on conçoit que tant que la concentration reste faible, K peut se placer dans les interstices du réseau même solide et la différence avec le volume solide ne sera pas grande.

2 - Expression de  $W_t$

Ces remarques étant faites, nous pouvons développer la formule 11 de manière à mettre en évidence l'influence de la masse volumique des solutions.

$$\frac{V - V_s}{V} = \left( \exp \frac{W_t}{R \cdot T} - 1 \right)^{-1} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} V_s &= V - V \left( \exp \frac{W_t}{R \cdot T} - 1 \right)^{-1} \\ &= V \left[ 1 - \left( \exp \frac{W_t}{R \cdot T} - 1 \right)^{-1} \right] \end{aligned}$$

$$V = V_s \frac{1}{1 - \left( \exp \frac{W_t}{R \cdot T} - 1 \right)^{-1}}$$

or :

$$V = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{\text{soln}}}$$

$$V_s = \frac{M_1}{\rho_s} \quad (\rho_s : \text{masse volumique de } \text{NH}_3 \text{ à } -273^\circ\text{C})$$

d'où :

$$\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{\text{soln}}} = \frac{M_1}{\rho_s} \frac{1}{1 - \left( \exp \frac{W_t}{R \cdot T} - 1 \right)^{-1}}$$

et après transformations :

$$\frac{2 \rho_s \cdot (x_1 M_1 + x_2 M_2) - \rho_{\text{soln}} \cdot M_1}{\rho_s \cdot (x_1 M_1 + x_2 M_2) - \rho_{\text{soln}} \cdot M_1} = \exp \frac{W_t}{R \cdot T} \quad (12)$$

Posons :

$$F = \frac{2 \rho_s (x_1 M_1 + x_2 M_2) - \rho_{\text{soln}} \cdot M_1}{\rho_s (x_1 M_1 + x_2 M_2) - \rho_{\text{soln}} \cdot M_1}$$

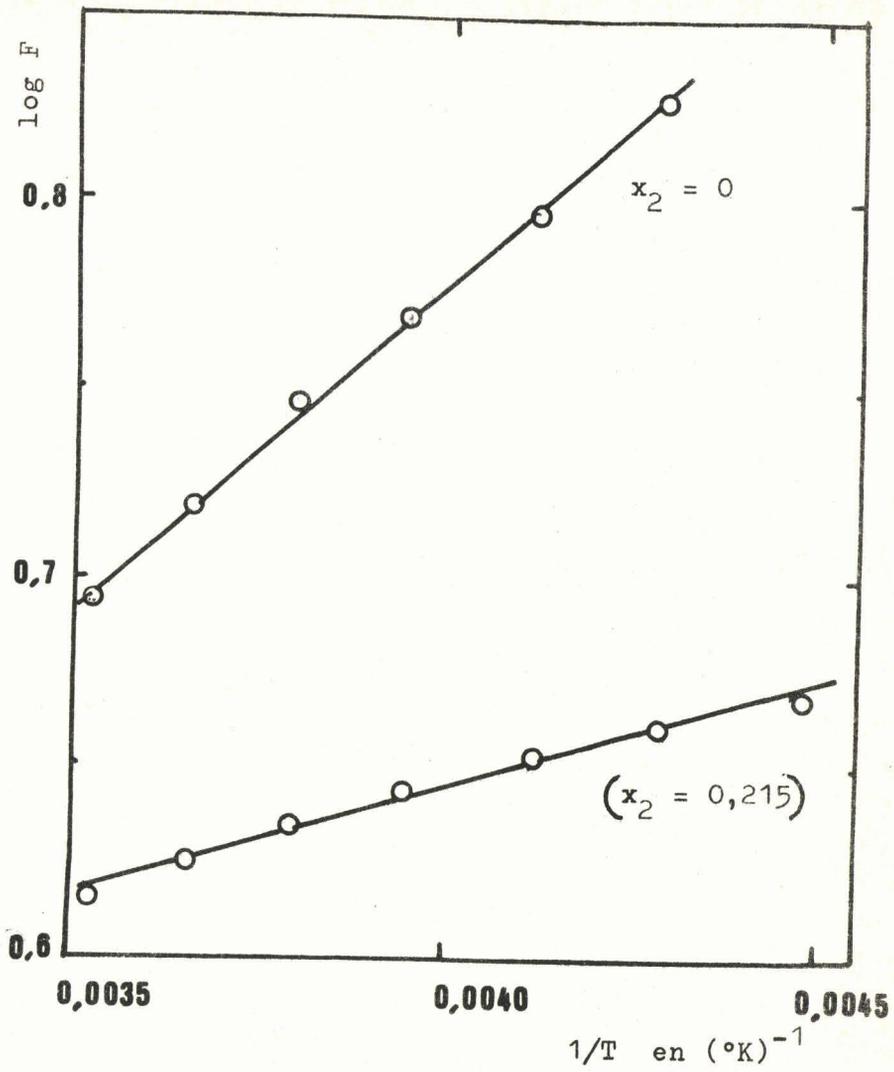


FIGURE 44. variation de  $\log F$  avec  $1/T$  pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ .



$$W_t = 2,3 \times R \frac{d \log F}{d 1/T} \quad (13)$$

Pour le calcul, ne disposant pas de  $\rho_s$  à  $-273^\circ\text{C}$ , nous avons choisi la valeur de la masse volumique à  $-185^\circ\text{C}$  :  $0,836 \text{ g/cm}^3$  (37) Il est vraisemblable que la valeur à  $-273^\circ\text{C}$  ne soit pas très différente de celle à  $-185^\circ\text{C}$ .

Les valeurs de  $\log F$  sont portées dans le tableau 34. Les courbes de la figure 44 en représentent la variation avec  $1/T$ . Les valeurs calculées se placent sur une droite dont la pente nous permet de calculer  $W_t$ .

Nous avons déterminé  $W_t$  en ajustant la variation de  $\log F$  à une droite par un moindre carré. Les valeurs ainsi trouvées sont portées dans le tableau 35.

TABLEAU 35

Fraction molaire : $x_2$	$W_t$ en Kcal/mole
0	0,792
0,00691	0,765
0,0213	0,745
0,0268	0,737
0,0452	0,717
0,0560	0,731
0,0728	0,663
0,0944	0,648
0,215	0,258

$W_t$  décroît quand la fraction molaire de soluté augmente. Si nous nous reportons à l'équation 9, nous voyons qu'il y a d'autant plus de chance d'avoir un trou au voisinage d'une molécule de la solution que la concentration en  $\text{KNH}_2$  augmente.

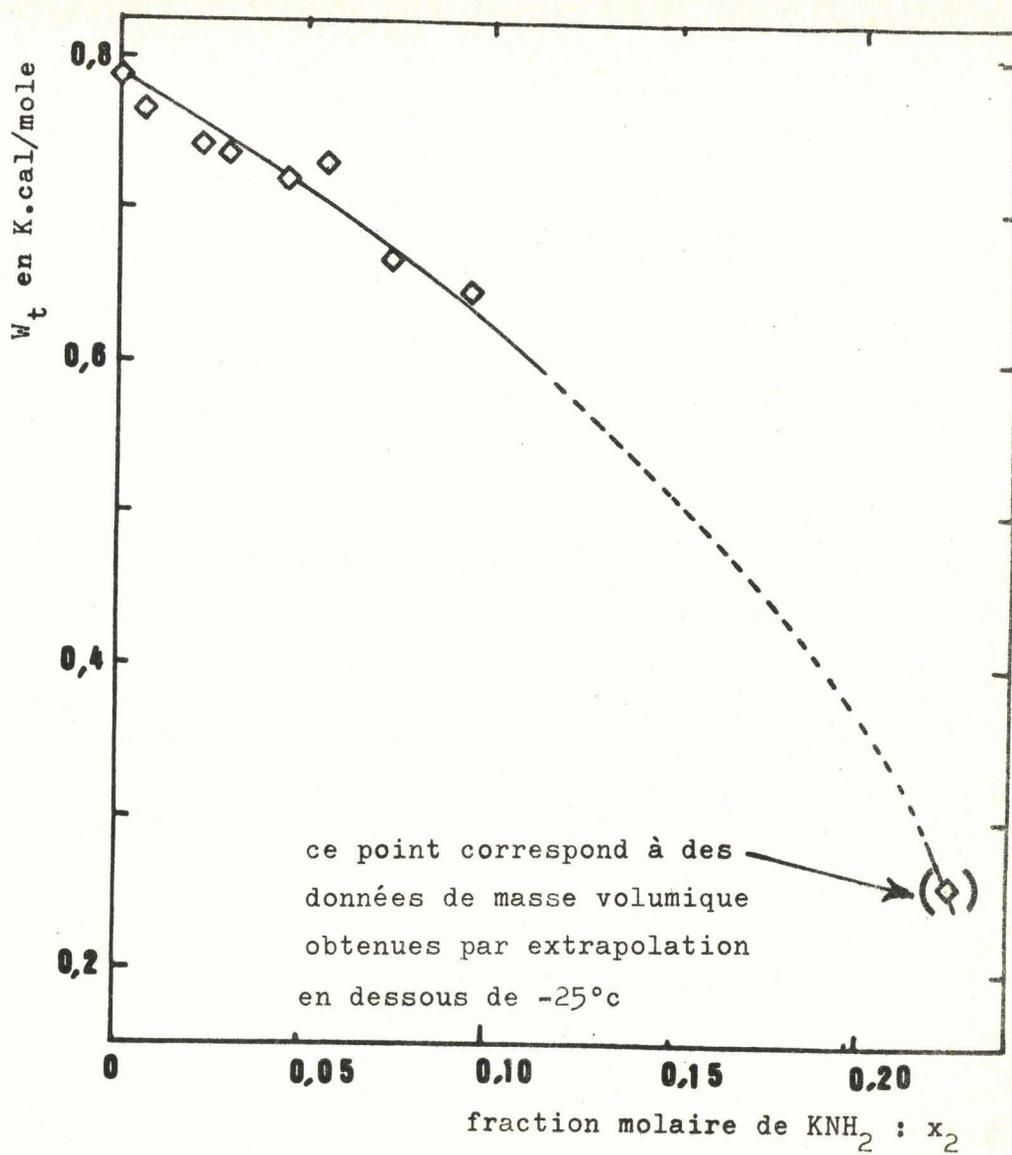


FIGURE 45. variation de  $W_t$  avec la fraction molaire de soluté,  $x_2$  pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$

Les molécules sembleraient ainsi moins "liées" dans la solution ; ce résultat est en contradiction avec l'interprétation de l'accroissement de la viscosité des solutions. Peut-être doit-on mettre en cause les hypothèses faites pour appliquer la théorie quasi-réticulaire des liquides à nos solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$ . Nous avons supposé que, dans les solutions, le nombre de sites est le même que dans l'ammoniac pur ; s'il y a plus de sites vides pour un volume moyen par mole voisin, l'hypothèse est en contradiction avec le résultat.

ANNEXE 8

---

EXPRESSION DE LA PROBABILITE QU'UN SITE ADJACENT A UN SITE OCCUPE

SOIT VIDE DANS LA THEORIE QUASI-RETICULAIRE ET SELON WEYMANN (29)

Nous allons supposer un arrangement linéaire des trous et des molécules et nous allons considérer que chaque trou ne peut avoir pour voisin immédiat qu'une molécule. Pour cela, posons :

- $N_t$  : nombre de couples trou-molécules.
- $N_m$  : nombre de molécules sans trou à proximité.

Ainsi : le nombre de molécules dans le liquide est :

$n_m = N_t + N_m$ , le nombre de trous dans le liquide est :  $n_t = N_t$ .

La probabilité d'avoir un trou adjacent à une molécule est :

$$\text{Pr} = \frac{N_t}{N_m - 1 + N_t}$$

puisque  $N_m$  est grand devant 1 :

$$\text{Pr} = \frac{N_t}{N_m + N_t} = \frac{n_t}{n_m}$$

La statistique permet de trouver Pr en fonction des grandeurs thermodynamiques classiques.

Le nombre de combinaisons des éléments  $N_t$  et  $N_m$  s'exprime par :

$$\text{Co} = \frac{(N_t + N_m) !}{N_t ! \times N_m !}$$

$$Co = \frac{n_m !}{n_t ! \times (n_m - n_t) !}$$

Si pour une molécule :

- g est l'enthalpie libre,
- u l'énergie interne,
- P la pression,
- v le volume,
- T la température absolue,
- s l'entropie.

La variation de g lorsque se crée un trou est :

$$\frac{dg}{dn} = \frac{du}{dn_t} + p \frac{dv}{dn_t} - T \frac{ds}{dn_t} = 0$$

$e_t = \frac{du}{dn_t}$  : énergie nécessaire pour lutter contre les forces intermoléculaires.

$\Delta v_t = \frac{dv}{dn_t}$  : augmentation du volume quand un nouveau trou se forme.

$s = k \ln (Co)$  par molécule (k étant la constante de BOLTZMANN).

En remplaçant les éléments de l'équation par leur valeur ainsi définie, nous trouvons :

$$Pr = \frac{n_t}{n_m} = \frac{1}{\exp \frac{(e_t + p \cdot \Delta v_t)}{kt} - 1}$$

Pour utiliser cette équation nous avons posé :

$$W_t = 6,02 \times 10^{23} (e_t + p \cdot \Delta v_t)$$

ainsi, par mole :

$$Pr = \frac{1}{\exp \frac{W_t}{R \cdot T} - 1}$$

ANNEXE 9

---

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

A ASSOCIER AUX ENERGIES D'ACTIVATION

Dans le présent mémoire, nous utilisons trois énergies :

- $E_v$  : énergie de vaporisation.
- $W_r$  : énergie d'activation de l'écoulement visqueux.
- $W_t$  : énergie de formation des trous dans le liquide.

Voyons quelles grandeurs thermodynamiques sont représentées par ces valeurs.

EGELSTAFF (an introduction to the liquide state, 47) indique que toutes les valeurs appropriées à la molécule influent sur les valeurs associées au liquide. La probabilité de modification réversible J est fonction de :  $\exp(-W_j/RT)$ .

Il peut être montré que :

$$W_j = \Delta A - T \Delta S + P \Delta V$$

(référence 48)

$$\frac{W_j}{R \cdot T} = \frac{\Delta H}{R \cdot T} - \frac{\Delta S}{R}$$

Les grandeurs des équations sont rapportées à une mole et ont leur signification habituelle :

- $s$  est l'entropie,
- $p$  est la pression,
- $T$  est la température absolue,
- $V$  est le volume,
- $H$  est l'enthalpie,
- $A$  est l'énergie libre.

Pour trouver  $W_r$ ,  $W_t$ ,  $E_v$ , nous avons différencié le logarithme de la fonction par rapport à  $1/T$ . Les valeurs obtenues sont des variations d'enthalpie, si l'entropie ne varie pas avec la température.

Les vérifications de la variation linéaire du logarithme de la fonction avec  $1/T$  ne sont, d'autre part, probantes que dans la mesure où il n'y a pas compensation de la variation d'enthalpie avec la température par une variation d'entropie.

ANNEXE 10

MODELES POUR L'INTERACTION ION-SOLVANT

Pour éclairer l'analyse du coefficient de viscosité dynamique faite par KAMINSKY (23) :

$$\eta = \eta_0 + \eta^I + \eta^E + \eta^S + \eta^D$$

nous présentons ici deux modèles qui montrent les différents effets de l'ion sur le solvant.

Modèle de FRANK et WEN (45)

Ces auteurs décomposent la zone entourant l'espèce en solution en trois parties : A B et C (figure 46).

Dans la partie A, les molécules de solvant sont immobilisées, dans la partie C, on retrouve la structure normale du solvant, dans la partie B, deux orientations sont possibles pour les molécules de solvant, ce qui provoque une rigidité moins grande.

Ainsi l'incrément  $\eta^S$  serait dû à la partie A, et l'incrément  $\eta^D$  à la partie B.

Modèle de SAMOILOV (46)

Le modèle de SAMOILOV complète le précédent en permettant une évaluation quantitative de la solvation.

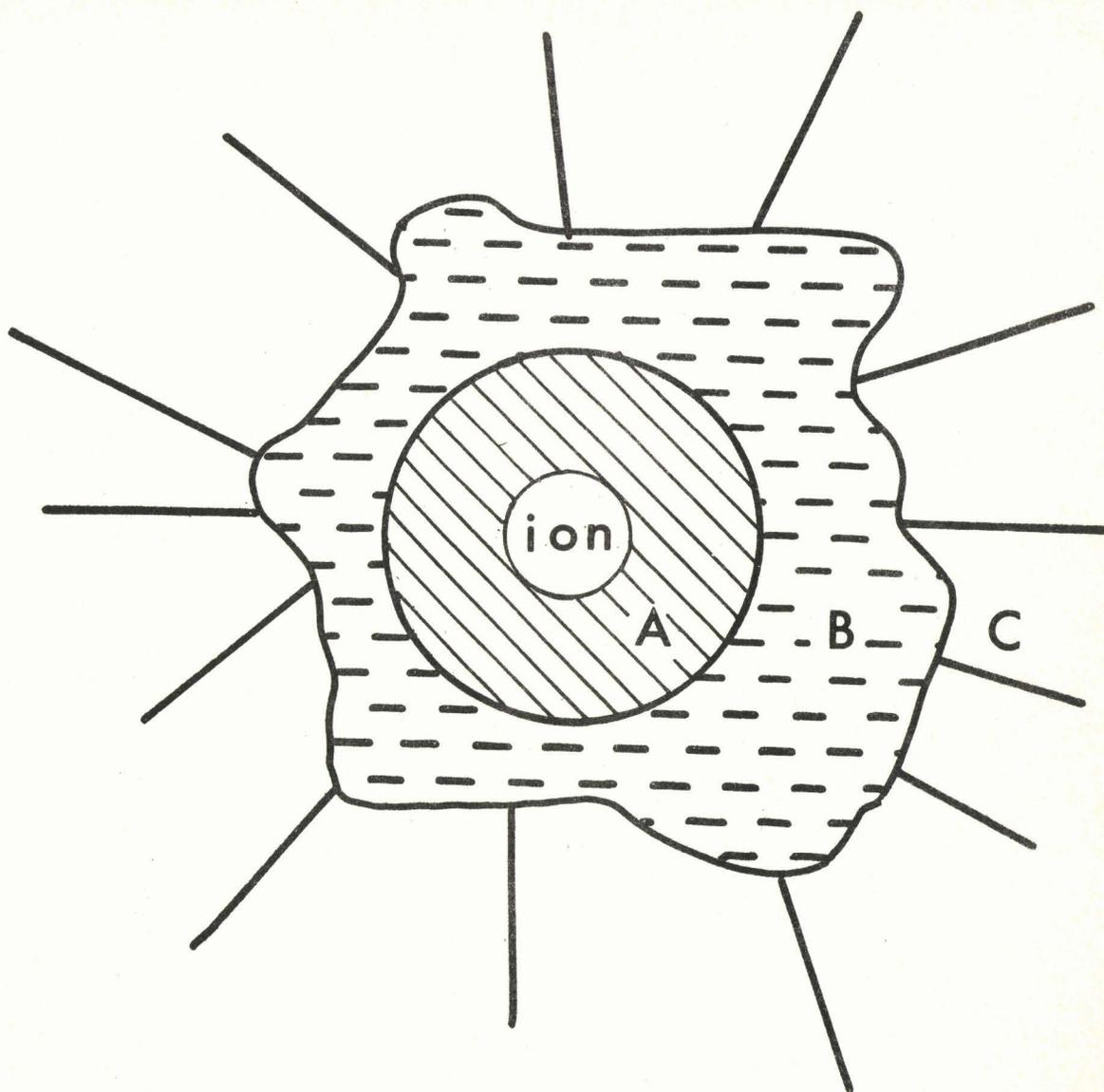


FIGURE 46. modèle de FRANK-WEN pour la solvatation des ions.

L'auteur prend en considération le temps pendant lequel une molécule de solvant reste au voisinage d'une autre molécule de solvant, qu'il compare au temps pendant lequel cette molécule de solvant reste au voisinage d'un ion.

Il définit une énergie d'activation de l'échange  $E$  dans le cas de 2 molécules de solvant,  $E + \Delta E$  dans le cas d'une molécule de solvant, et d'un ion, les temps de séjour étant respectivement :  $\tau$  et  $\tau_1$ .

$\tau_1/\tau$  et  $\Delta E$  sont des grandeurs caractéristiques de l'ion. Une forte liaison correspond à  $\tau_1/\tau$  élevé.

SAMOILOV pose alors la relation :

$$\tau_1/\tau = \exp (\Delta E/R \cdot T)$$

et montre que l'étude expérimentale peut être faite en mesurant la self diffusion du solvant et le coefficient de mobilité de l'ion. On a en effet la relation :

$$\frac{1}{u_i} \frac{du_i}{dt} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \frac{1}{1 + \alpha \exp \frac{\Delta E}{R \cdot T}}$$

- $u_i$  : mobilité de l'ion,
- $D$  : coefficient de diffusion du solvant,
- $\alpha$  : coefficient positif et inférieur à 0,1 (dans le cas de l'eau :  $\alpha = 0,0655$ ).

T A B L E A U X

N°	distances en cm			volumes en cm <sup>3</sup>			sections moyennes (cm <sup>2</sup> )		
	m <sub>1</sub> m <sub>2</sub>	m <sub>2</sub> m <sub>3</sub>	m <sub>1</sub> m <sub>3</sub>	v <sub>1</sub> <sup>o</sup>	v <sub>2</sub> <sup>o</sup>	v <sub>3</sub> <sup>o</sup>	s <sub>12</sub>	s <sub>23</sub>	s <sub>13</sub>
0	3,902	3,108	7,010	24,733	27,201	29,132	0,6325	0,6213	0,6275
1	3,918	3,051	6,969	26,773	29,226	31,134	0,6261	0,6254	0,6258
2	3,896	3,066	7,052	23,767	26,273	28,197	0,6284	0,6279	0,6282
3	3,942	3,192	7,134	26,825	29,389	31,383	0,6299	0,6247	0,6276
4	3,834	3,134	6,968	25,390	27,781	29,742	0,6236	0,6257	0,6246
5	3,835	3,105	6,940	27,141	29,536	31,493	0,6246	0,6302	0,6271
6	3,941	3,064	7,005	26,099	28,561	30,494	0,6248	0,6308	0,6274
7	4,003	3,060	7,063	24,939	27,443	29,363	0,6257	0,6274	0,6264
8	4,008	3,056	7,064	26,073	28,579	30,482	0,6252	0,6227	0,6241
10	3,947	3,068	7,015	24,911	27,453	29,375	0,6251	0,6264	0,6257

TABLEAU 1 :

Résultats de l'étalonnage des pycnomètres

temp. en °c	fractions molaires de triméthylamine : $x'_1$					
	0	0,028	0,110	0,231	0,426	1
-50	0,702	0,700	0,698	0,699	0,700	0,712
-40	0,690	0,688	0,686	0,687	0,688	0,701
-30	0,678	0,676	0,674	0,674	0,677	0,691
-20	0,665	0,663	0,661	0,662	0,665	0,680
-10	0,652	0,651	0,648	0,649	0,652	0,669
0	0,639	0,638	0,636	0,636	0,640	0,658
+10	0,625	0,624	0,623	0,622	0,627	0,647

TABLEAU 2 :

masses volumiques en  $\text{g/cm}^3$  des mélanges  
triméthylamine-ammoniac.



temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$			
	0	0,0069	0,0213	0,0268
-50	0,702	0,714	0,737	0,745
-40	0,690	0,702	0,725	0,734
-30	0,678	0,690	0,714	0,722
-20	0,665	0,678	0,701	0,710
-10	0,652	0,664	0,688	0,697
0	0,639	0,651	0,675	0,684
+10	0,625	0,636	0,662	0,671

	0,045	0,056	0,072	0,094
-50	0,775	0,793	0,816	0,850
-40	0,765	0,780	0,805	0,839
-30	0,753	0,767	0,793	0,827
-20	0,741	0,755	0,781	0,815
-10	0,728	0,742	0,769	0,803
0	0,715	0,728	0,757	0,790
+10	0,702	0,715	0,744	0,778

TABLEAU 3 :

masses volumiques en  $\text{g/cm}^3$   
des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans  
l'ammoniac liquide (réf. 3)



temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$						
	0	0,0037	0,0047	0,0104	0,0159	0,0194	0,0292
-50	0,700	0,707	0,709	0,713	0,723	0,727	0,738
-40	0,688	0,694	0,697	0,702	0,711	0,715	0,727
-30	0,676	0,681	0,684	0,690	0,699	0,703	0,715
-20	0,668	0,668	0,671	0,679	0,687	0,691	0,702
-10	0,651	0,655	0,658	0,666	0,674	0,678	0,690
0	0,635	0,641	0,645	0,654	0,662	0,665	0,677
+10	0,624	0,627	0,631	0,641	0,648	0,652	0,664

TABLEAU 4 :

masses volumiques en  $\text{g/cm}^3$  des solutions  
de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte à 9 % en poids  
de triméthylamine ( $x'_1 = 0,028$ )



temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$					
	0	0,00037	0,0056	0,0118	0,0202	0,0330
-40	0,686	0,688	0,694	0,704	0,710	0,724
-30	0,674	0,675	0,681	0,691	0,697	0,713
-20	0,661	0,663	0,669	0,678	0,685	0,700
-10	0,648	0,650	0,656	0,665	0,672	0,688
0	0,636	0,636	0,642	0,651	0,660	0,674
+10	0,623	0,623	0,629	0,636	0,647	0,661

TABLEAU 5 :

masses volumiques en  $\text{g/cm}^3$  des solutions  
de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte à 30 % en poids  
de triméthylamine ( $x'_1 = 0,110$ )



	temp. en °c	temps en s	volume (cm <sup>3</sup> )	long. (cm)	K x 10 <sup>6</sup>	L x 10 <sup>6</sup>
0	8,8	558,1	4,27	8,13	6,484	23 405
1	7,6	309,0	2,38	5,97	11,882	17 765
2	8,8	315,2	2,43	6,34	11,523	17 080
3	7,9	298,4	2,40	6,18	12,275	17 306
4	7,6	471,4	3,89	8,14	7,762	21 296
5	8,8	163,0	4,42	7,37	22,955	26 730
8	5,5	546,0	4,67	7,45	6,844	27 934
8 <sup>me</sup>	5,7	544,8	-	-	6,836	-
10	5,3	570,7	4,80	7,42	6,546	28 825

\* : cette valeur de K correspond à un deuxième étalonnage fait après tous les essais. Nous vérifions que l'écart par rapport à la première valeur est de l'ordre de 0,1 % .

TABLEAU 6 :

constantes d'étalonnage des viscosimètres  
(en unités c.g.s.)





Comparaison des valeurs trouvées pour  
 le coefficient de viscosité dynamique  
 (exprimé en c.poise) aux valeurs de  
 la littérature (40)

AMMONIAC PUR

TABEAU 7 :

\* : Les valeurs fournies par la littérature  
 sont assez nombreuses mais très dispersées (40)  
 Les nombres présentés ici sont les résultats  
 d'un ajustement par moindre carré parabolique.

temp. en °c	valeurs de la littér.*	valeurs trouvées	écarts en %
+10	0,155	0,151	3,9
0	0,169	0,167	1,1
-10	0,189	0,186	1,5
-20	0,213	0,211	0,9
-30	0,243	0,239	1,6
-40	0,277	0,275	0,7
-50	0,316	0,320	1,2

temp. en °c	fractions molaires de triméthylamine : $x'_1$				
	0	0,028	0,110	0,426	1
-50	0,454	0,467	0,506	0,554	0,588
-40	0,398	0,405	0,437	0,475	0,514
-30	0,353	0,359	0,380	0,412	0,453
-20	0,317	0,320	0,336	0,365	0,407
-10	0,285	0,289	0,302	0,324	0,370
0	0,261	0,263	0,273	0,291	0,336
+10	0,241	0,241	0,251	0,264	0,311

TABLEAU 8 :

coefficients de viscosité cinématique :  $\nu$  ,  
 en c.stokes, des mélanges triméthylamine-ammoniac



temp. en °c	fractions molaires de triméthylamine : $x'_1$				
	0	0,028	0,110	0,426	1
-50	0,320	0,327	0,353	0,388	0,418
-40	0,275	0,279	0,300	0,327	0,360
-30	0,239	0,243	0,256	0,279	0,313
-20	0,211	0,212	0,222	0,243	0,277
-10	0,186	0,188	0,196	0,211	0,248
0	0,167	0,167	0,174	0,186	0,225
+10	0,151	0,150	0,156	0,166	0,201

TABLEAU 9 :

coefficients de viscosité dynamique :  $\eta$  ,  
en c.poise, des mélanges triméthylamine-ammoniac



temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$					
	0,00204	0,00440	0,00860	0,0118	0,0249	0,0510
-50	0,462	0,467	0,472	0,484	0,516	0,588
-40	0,405	0,407	0,411	0,425	0,448	0,507
-30	0,358	0,360	0,363	0,377	0,395	0,445
-20	0,322	0,322	0,326	0,338	0,353	0,397
-10	0,290	0,293	0,295	0,305	0,320	0,357
0	0,265	0,267	0,271	0,278	0,292	0,324
+10	0,243	0,246	0,250	0,253	0,267	0,299

TABEAU 10 :

coefficients de viscosité cinématique :  $\nu$  ,  
 en c.stokes, des solutions d'amidure de  
 potassium dans l'ammoniac liquide.



temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$						
	0	0,00204	0,00440	0,00860	0,0118	0,0249	0,0510
-50	0,320	0,326	0,331	0,337	0,348	0,382	0,460
-40	0,275	0,281	0,284	0,289	0,301	0,327	0,391
-30	0,239	0,243	0,247	0,251	0,263	0,284	0,338
-20	0,211	0,215	0,216	0,222	0,232	0,250	0,297
-10	0,186	0,180	0,193	0,197	0,205	0,222	0,262
0	0,167	0,170	0,172	0,177	0,183	0,198	0,234
+10	0,151	0,152	0,155	0,160	0,163	0,178	0,212

TABLEAU 11 :

coefficients de viscosité dynamique :  $\eta$  ,  
en c.poise, des solutions d'amidure de  
potassium dans l'ammoniac liquide.



temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$					
	0	0,0101	0,0115	0,0206	0,0281	0,0412
-50	0,467	0,492	0,501	0,541	0,561	
-40	0,405	0,426	0,434	0,464	0,484	
-30	0,359	0,374	0,382	0,405	0,422	
-20	0,320	0,334	0,340	0,359	0,375	
-10	0,289	0,300	0,307	0,323	0,335	0,357
0	0,263	0,273	0,279	0,294	0,303	0,319
+10	0,241	0,249	0,255	0,269	0,279	0,292

TABLEAU 12 :

coefficients de viscosité cinématique :  $\nu$  ,  
 en c.stokes, des solutions d'amidure de potassium  
 dans le solvant mixte à 9 % de triméthylamine  
 ( $x'_1 = 0,028$ )



temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$					
	0	0,00623	0,0103	0,0111	0,0218	0,0348
-40	0,437	0,457	0,469	0,476	0,512	
-30	0,380	0,400	0,407	0,412	0,442	0,485
-20	0,336	0,352	0,356	0,355	0,384	0,417
-10	0,302	0,313	0,318	0,324	0,343	0,368
0	0,273	0,283	0,287	0,292	0,310	0,330
+10	0,251	0,257	0,260	0,265	0,282	0,300

TABLEAU 13 :

coefficients de viscosité cinématique :  $\nu$  ,  
en c.stokes, des solutions d'amidure de potassium  
dans le solvant mixte à 30 % de triméthylamine  
( $x'_1 = 0,110$ )



9 % de triméthylamine dans le solvant :  $x'_1 = 0,028$

temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$					
	0	0,0101	0,0115	0,0206	0,0281	0,0412
-50	0,327	0,352	0,359	0,394	0,414	
-40	0,279	0,299	0,306	0,333	0,351	
-30	0,243	0,258	0,265	0,285	0,301	
-20	0,212	0,226	0,231	0,249	0,263	
-10	0,188	0,200	0,205	0,220	0,231	0,250
0	0,167	0,178	0,183	0,196	0,205	0,219
+10	0,150	0,159	0,164	0,176	0,185	0,197

30 % de triméthylamine dans le solvant :  $x'_1 = 0,110$

	0	0,00623	0,0103	0,0111	0,0218	0,0348
-40	0,300	0,318	0,328	0,334	0,365	
-30	0,256	0,273	0,280	0,284	0,310	0,346
-20	0,222	0,236	0,240	0,240	0,264	0,273
-10	0,196	0,206	0,210	0,215	0,232	0,254
0	0,174	0,182	0,186	0,190	0,205	0,223
+10	0,156	0,162	0,165	0,168	0,183	0,199

TABLEAU 14 :

coefficients de viscosité dynamique :  $\eta$  ,  
 en c.poise, des solutions d'amidure de potassium  
 dans les solvants mixtes.



$1/T$ ( $^{\circ}\text{K}$ ) $^{-1}$	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$			
	0 (a)	0 <sup>(b)</sup>	0,00204	0,00440
0,00448	2,500	2,520	2,487	2,480
0,00429	2,558	2,561	2,551	2,547
0,00412	2,614	2,622	2,614	2,607
0,00395	2,672	2,676	2,668	2,664
0,00380	2,723	2,730	2,721	2,714
0,00366	2,772	2,777	2,770	2,764
0,00353	2,510	2,821	2,818	2,810

$1/T$ ( $^{\circ}\text{K}$ ) $^{-1}$	0,00860	0,0118	0,0249	0,0510
0,00448	2,472	2,458	2,418	2,337
0,00429	2,539	2,521	2,485	2,408
0,00412	2,600	2,580	2,547	2,471
0,00395	2,654	2,635	2,602	2,527
0,00380	2,706	2,699	2,654	2,582
0,00366	2,752	2,738	2,703	2,631
0,00353	2,796	2,788	2,750	2,674

(a) : utilisation des valeurs de  $\eta$  obtenues par un moindre carré parabolique sur les données de la littérature (40).

(b) : utilisation des valeurs de  $\eta$  obtenues à partir de nos mesures.

TABLEAU 15 :

valeurs de  $-\log \eta$  ( $\eta$  exprimé en poise)  
pour des solutions d'amidure de potassium dans  
l'ammoniac liquide.



fractions molaires : $x_2$	$W_r/2,3.R$ en °K	$W_r$ K.cal/mole
0	331 <sup>(a)</sup>	1,52 <sup>(a)</sup>
	341 <sup>(b)</sup>	1,56 <sup>(b)</sup>
0,00204	347	1,60
0,00440	346	1,59
0,00860	339	1,56
0,0118	345	1,59
0,0249	343	1,58
0,0510	354	1,63

(a) : utilisation des valeurs de  $\eta$  obtenues par un moindre carré parabolique sur les données de la littérature.(40)

(b) : utilisation des valeurs de  $\eta$  obtenues à partir de nos mesures.

TABLEAU 16 :

énergie d'activation de l'écoulement  
pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$



valeurs de  $-\log \eta$  ( $\eta$  exprimé en poise)

$1/T$ ( $^{\circ}\text{K}$ ) $^{-1}$	fractions molaires de NaI : $x_2$			
	0,00575	0,0239	0,0459	0,0663
0,00412	2,567	2,441	2,276	2,069
0,00395	2,632	2,500	2,339	2,170
0,00380	2,674	2,554	2,398	2,236
0,00366	2,721	2,604	2,451	2,295
0,00353	2,764	2,650	2,503	2,312
0,00341	2,804	2,690	2,548	2,394
0,00330	2,845	2,730	2,592	2,439

valeurs de l'énergie d'activation de l'écoulement :  $W_r$

$x_2$	$W_r/2,3.R$ en $^{\circ}\text{K}$	$W_r$ en K.cal/mole
0,00575	342	1,57
0,0239	356	1,64
0,0459	390	1,80
0,0663	435	2,00

TABEAU 17 :

calcul de l'énergie d'activation de l'écoulement  
pour des solutions NaI-NH<sub>3</sub>

(données expérim., référence: 25)



$1/T$ ( $^{\circ}\text{K}$ ) <sup>-1</sup>
0,00448
0,00429
0,00412
0,00395
0,00380
0,00366
0,00353

$$x_2 = 0$$

P	log P
307,7	2,488
540,3	2,733
890,0	2,949
1432	3,156
2189	3,340
3233	3,510
4629	3,665

$$x_2 = 0,00194$$

P	log P
538,6	2,731
887,5	2,948
1428	3,155
2184	3,339
3226	3,509
4619	3,665

$1/T$ ( $^{\circ}\text{K}$ ) <sup>-1</sup>
0,00448
0,00429
0,00412
0,00395
0,00380
0,00366
0,00353

$$x_2 = 0,0101$$

P	log P
536,6	2,730
883,9	2,946
1422	3,153
2174	3,337
3210	3,507
4595	3,662

$$x_2 = 0,101$$

P	log P
292,0	2,465
514,7	2,712
850,0	2,929
1372	3,137
2101	3,322
3107	3,493
4454	3,649

$x_2$  : fraction molaire de  $\text{KNH}_2$

P : pression en mm de mercure

TABLEAU 18 :

valeurs de P (mm de mercure) et log P  
pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  (réf. 3)



coefficients de viscosité relative :  $\eta/\eta_0$   
 pour des solutions d'amidure de potassium dans  
 l'ammoniac liquide.

TABEAU 20 :

Température (°C)	c, en mole/l	$\eta/\eta_0$
-50°	0,0841	1,032
	0,182	1,047
	0,355	1,066
	0,485	1,101
	1,027	1,209
	2,108	1,456
-40°	1,000	0,0826
	1,011	0,179
	1,028	0,349
	1,071	0,478
	1,164	1,013
	1,394	2,078
-30°	0,0764	1,005
	0,166	1,017
	0,324	1,047
	0,444	1,083
	0,944	1,175
	1,941	1,385
-20°	0,0781	1,005
	0,169	1,021
	0,331	1,042
	0,453	1,085
	0,963	1,175
	1,980	1,386
+10°	0,0748	0,981
	0,162	1,000
	0,317	1,032
	0,435	1,051
	0,926	1,148
	1,906	1,368



solutions KI-NH<sub>3</sub> à -33,5°C (référence 24)

c en mole/l	$\eta / \eta_0$
0,0645	1,072
0,110	1,093
0,187	1,124
0,319	1,150
0,545	1,254
1,17	1,575
2,01	2,105

solutions NaI-NH<sub>3</sub> à -30°C (référence 25)

c en mole/l	$\eta / \eta_0$
0,228	1,129
0,935	1,508
1,82	2,208
2,62	3,333

TABLEAU 21 :

coefficients de viscosité relative :  $\eta / \eta_0$   
pour des solutions de KI et NaI dans l'ammoniac  
liquide.



$x_2$	températures en °c							
	-50	-40	-30	-25	-20	-10	0	+10
0,00688	22	17	16	11	13	13	17	17
0,0213	23	21	20	18	18	17	16	14
0,0268	23	22	21	19	19	18	17	15
0,0452	23	21	20	19	19	18	17	15
0,0560	23	23	23	22	22	21	21	19
0,0728	24	24	23	22	19	21	20	19
0,0944	24	24	23	23	23	22	21	20

(L'incertitude absolue est de l'ordre de  $2 \text{ cm}^3$ )

TABLEAU 22 :

volume molaire apparent de  $\text{KNH}_2$ , en  $\text{cm}^3/\text{mole}$   
pour des solutions d'amidure de potassium dans  
l'ammoniac liquide.

(données expérimentales : réf. 3)



temp. en °c	masse volumique $\rho_0$ en g/cm <sup>3</sup>	volume molaire $V_0$ en cm <sup>3</sup> /mole
-50	0,702	24,2
-40	0,690	24,6
-30	0,678	25,1
-25	0,671	25,3
-20	0,665	25,6
-10	0,662	26,1
0	0,639	26,6
+10	0,625	27,2

(référence des données expérimentales : 37)

TABLEAU 23 :

masses volumiques et volumes molaires  
de l'ammoniac pur.



temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2 : x_2$					
	0,0069		0,0213		0,0452	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
-50	0,713	0,713	0,736	0,737	0,773	0,776
-40	0,701	0,702	0,723	0,725	0,760	0,765
-30	0,689	0,690	0,710	0,714	0,747	0,753
-20	0,675	0,678	0,697	0,701	0,732	0,741
-10	0,662	0,664	0,683	0,688	0,718	0,728
0	0,649	0,651	0,670	0,675	0,704	0,715
+10	0,635	0,636	0,655	0,662	0,688	0,702

(masses volumiques en  $\text{g/cm}^3$ )

TABLEAU 24 :

comparaison de la masse volumique calculée à la masse volumique expérimentale (3) dans l'hypothèse où  $\text{KNH}_2$  mis dans l'ammoniac liquide augmente le volume d'une valeur égale au volume molaire de  $\text{NH}_3$ .



temp. en °c	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$			
	0	0,0069	0,0213	0,0268
-50	24,2	24,3	24,4	24,4
-40	24,6	24,7	24,8	24,8
-30	24,9	24,2	25,2	25,2
-20	25,3	25,6	25,7	25,7
-10	25,7	26,3	26,2	26,2
0	26,4	26,7	26,7	26,7
+10	27,2	27,3	27,3	27,1

	0,0452	0,0560	0,073	0,094
-50	24,2	24,0	23,6	22,8
-40	24,6	24,4	24,0	23,2
-30	25,0	24,9	24,5	23,7
-20	25,4	25,4	24,9	24,1
-10	25,9	25,8	25,4	24,6
0	26,5	26,4	25,9	25,1
+10	27,1	27,0	26,5	25,6

volume partiel molaire en  $\text{cm}^3/\text{mole}$ .

TABLEAU 25 :

volume partiel molaire de l'ammoniac  
pour des solutions  $\text{KNH}_2\text{-NH}_3$  (données  
expérimentales : réf. 3)



temp. en °c	fractions molaires de triméthylamine : $x'_1$					
	0	0,028	0,110	0,231	0,426	1
-50	24,2	26,0	31,0	38,2	49,8	82,9
-40	24,6	26,4	31,5	38,9	50,7	84,2
-30	25,1	26,9	32,8	39,6	51,6	85,4
-20	25,6	27,4	32,7	40,3	52,5	86,8
-10	26,1	27,9	33,4	41,1	53,5	88,2
0	26,6	28,5	34,0	42,0	54,5	89,6
+10	27,2	29,1	34,7	42,9	55,6	91,2

TABLEAU 26 :

volume molaire moyen (en  $\text{cm}^3/\text{mole}$ )  
pour des mélanges triméthylamine-ammoniac



-50°C

c en mole/l	$\eta/\eta_0$
0,388	1,076
0,443	1,098
0,794	1,205
1,077	1,266

-40°C

c en mole/l	$\eta/\eta_0$
0,382	1,072
0,436	1,097
0,782	1,194
1,061	1,258

-30°C

c en mole/l	$\eta/\eta_0$
0,375	1,062
0,428	1,091
0,769	1,173
1,043	1,239

-20°C

0,369	1,066
0,421	1,090
0,755	1,175
1,025	1,241

-10°C

0,362	1,064
0,413	1,090
0,742	1,170
1,007	1,229
1,464	1,330

0°C

0,355	1,066
0,405	1,096
0,728	1,174
0,988	1,228
1,437	1,311

+10°C

0,347	1,060
0,397	1,093
0,713	1,173
0,969	1,233
1,400	1,313

TABLEAU 28 :

coefficients de viscosité relative :  $\eta/\eta_0$

pour des solutions d'amidure de potassium dans

le solvant mixte contenant 9 % de triméthylamine

( $x'_1 = 0,028$ )



-40°C

c en mole/l	$\eta/\eta_0$
0,199	1,060
0,327	1,093
0,356	1,113
0,492	1,217

-30°C

c en mole/l	$\eta/\eta_0$
0,195	1,066
0,321	1,094
0,350	1,109
0,680	1,211
1,092	1,352

-20°C

c en mole/l	$\eta/\eta_0$
0,192	1,063
0,316	1,081
0,344	1,081
0,668	1,189
1,074	1,320

-10°C

0,188	1,051
0,309	1,071
0,337	1,097
0,656	1,184
1,054	1,296

0°C

0,184	1,046
0,303	1,069
0,330	1,092
0,643	1,178
1,034	1,282

+10°C

0,180	1,038
0,297	1,058
0,323	1,077
0,629	1,173
1,014	1,276

TABLEAU 29 :



coefficients de viscosité relative :  $\eta/\eta_0$ .

pour des solutions d'amidure de potassium dans

le solvant mixte contenant 30 % de triméthylamine

( $x'_1 = 0,110$ )

0 % de triméth.

$x_2$	$W_r$
0	1,56
0,00204	1,60
0,00440	1,59
0,00860	1,56
0,0118	1,59
0,0249	1,58
0,0510	1,63

9 % de triméth.

$x_2$	$W_r$
0	1,64
0,0101	1,66
0,0115	1,64
0,0206	1,68
0,0281	1,69

30 % de triméth.

$x_2$	$W_r$
0	1,72
0,00623	1,77
0,0103	1,80
0,0111	1,78
0,0218	1,81
0,0348	1,90

$W_r$  est exprimé en K.cal/mole. -  $x_2$  : fraction molaire de  $\text{KNH}_2$

0 % de triméth. :  $x'_1 = 0$

9 % de triméth. :  $x'_1 = 0,028$

30 % de triméth. :  $x'_1 = 0,110$

TABLEAU 30 :

énergies d'activation d'écoulement pour des solutions d'amidure de potassium dans des solvants de composition variable en triméthylamine.



temp. en °c	fractions molaires de triméthylamine : $x'_1$				
	0	0,028	0,110	0,426	1
-50	0,500	0,486	0,452	0,411	0,379
-40	0,558	0,555	0,523	0,486	0,444
-30	0,614	0,614	0,592	0,554	0,504
-20	0,672	0,674	0,654	0,615	0,558
-10	0,724	0,726	0,708	0,676	0,606
0	0,772	0,777	0,759	0,731	0,648
+10	0,810	0,824	0,807	0,780	0,697

TABLEAU 31 :

valeurs de  $-\log \eta$  ( $\eta$  en c.poise) pour  
des mélanges triméthylamine-ammoniac.



$\frac{n_2}{n_1 + n_2}$	$\frac{n'_1}{n'_1 + n_1 + n_2}$	-40°C	-10°C
0	0	-0,558	-0,724
	0,028	-0,555	-0,726
	0,110	-0,523	-0,708
0,01	0	-0,529	-0,703
	0,0275	-0,523	-0,697
	0,109	-0,488	-0,678
0,02	0	-0,500	-0,670
	0,0272	-0,487	-0,662
	0,108	-0,453	-0,646
0,03	0	-0,474	-0,638
	0,0269	(-0,472)	-0,631
	0,107	(-0,420)	-0,616

(...) : valeurs obtenues par extrapolation

$n'_1$  : nombre de molécules de triméthylamine

$n_1$  : nombre de molécules d'ammoniac

$n_2$  : nombre de molécules d'amidure de potassium

TABLEAU 32 :

valeurs de  $\log \eta$  ( $\eta$  en c.poise)  
pour des solutions d'amidure de potassium  
dans le solvant mixte.



9 % en poids de triméth. ;  $x'_1 = 0,028$

$x_2$	-40°C		-10°C		+10°C	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
0,0104	0,707	0,702	0,671	0,666	0,643	0,641
0,0194	0,721	0,715	0,685	0,678	0,659	0,652
0,0292	0,736	0,727	0,700	0,690	0,674	0,664

30 % en poids de triméth. ;  $x'_4 = 0,110$

$x_2$	-40°C		-10°C		+10°C	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
0,0118	0,709	0,704	0,674	0,665	0,648	0,636
0,0202	0,719	0,710	0,685	0,672	0,660	0,647
0,0330	0,736	0,724	0,701	0,688	0,676	0,661

$x_2$  : fraction molaire de  $\text{KNH}_2$

masses volumiques en  $\text{g/cm}^3$

TABLEAU 33 :

comparaison des masses volumiques calculées  
aux masses volumiques expérimentales dans  
l'hypothèse d'additivité des volumes pour  
des solutions de  $\text{KNH}_2$  dans le solvant mixte.



$1/T$ ( $^{\circ}\text{K}$ ) <sup>-1</sup>	fractions molaires de $\text{KNH}_2$ : $x_2$				
	0	0,0069	0,0213	0,0268	0,0560
0,00448	0,860	0,858	0,859	0,859	0,863
0,00429	0,828	0,828	0,831	0,831	0,833
0,00412	0,799	0,800	0,803	0,804	0,805
0,00395	0,770	0,772	0,777	0,777	0,779
0,00380	0,744	0,746	0,751	0,753	0,755
0,00366	0,720	0,720	0,728		0,733
0,00353	0,696	0,696	0,705	0,707	0,717

	0,0452	0,073	0,094	0,215*
0,00448	0,862	0,856	0,857	0,670
0,00429	0,836	0,830	0,831	0,662
0,00412	0,810	0,805	0,807	0,654
0,00395	0,785	0,782	0,784	0,645
0,00380	0,760	0,760	0,762	0,636
0,00366	0,737	0,739	0,742	0,626
0,00353	0,715	0,719	0,723	0,616

\* les valeurs correspondant à cette concentration ont été obtenues par extrapolation en dessous de  $-25^{\circ}\text{C}$

TABLEAU 34 :

valeurs de  $\log F$

(données expérimentales : réf. 3)



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H. EYRING (d'après J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, R. B. BIRD)  
Molecular theorie of gases and liquids.  
John Wiley & Sons Inc. N. Y. 1954 p. 630.
- 2 - J. CORSET  
Thèse ; Bordeaux ; 1967.
- 3 - C. MOREAU  
Communication privée (Laboratoire de Chimie-Physique H. E. I. Lille).
- 4 - P. LOBRY  
Thèse ; Lille ; 1968.
- 5 - R. JUZA  
Angew. Chem. ; 1964 ; 7 290.
- 6 - P. SOUCHAY  
Thermodynamique chimique.  
Masson ; 1964 ; p. 68.
- 7 - R. DELMAS  
Thèse ; Paris ; 1967.
- 8 - J. SIMHA  
J. Phys. Chem. ; 1940 ; 44 25.
- 9 - R. SIMHA  
J. appl. Phys. ; 1942 ; 13 147.
- 10 - M. VON SMOLUCHOWSKI  
Koloidzchr. ; 1916 ; 18 190.
- 11 - V. VAND  
J. phys. Chem ; 1948 ; 52 277.
- 12 - A. EINSTEIN  
Ann. Phys. Lpz ; 1906 ; 19 289.
- 13 - A. EINSTEIN  
Ann. Phys. Lpz ; 1911 ; 34 591.

- 14 - G. JONE, M. DOLE  
J. A. C. S. ; 1929 ; 52 2950.
- 15 - P. DEBYE, HUCKEL  
Phys. Z. ; 1923 ; 24 185.
- 16 - H. FALKENHAGEN, M. DOLE  
Phys. Z. ; 1929 ; 30 611.
- 17 - H. FALKENHAGEN  
Phys. Z. ; 1931 ; 32 745.
- 18 - H. FALKENFAGEN, E. L. VERNON  
Phil. Mag. ; 1932 ; 14 537.
- 19 - L. ONSAGER, R. M. FUOSS  
J. Phys. Chem. ; 1932 ; 36 2689
- 20 - E. PITTS  
Proc. roy. Soc. ; 1953 ; A 217 43
- 21 - H. FALKENHAGEN, KELB  
S. Electrochem. ; 1952 ; 56 834
- 22 - R. H. STOKES, R. MILLS  
Viscosity of Electrolytes Permagon Press ; 1965.
- 23 - M. KAMINSKY  
Disc. Farad. Soc. ; 1957 ; 24 171.
- 24 - J. JANDER  
Organische und Allgemeine Chemie in flüssigen Ammoniak  
(teilband 1) Intersciences Publishers ; 1966 ; p. 147.
- 25 - (référence 24 ; p. 147).
- 26 - E. N. ANDRADE  
Phil. Mag. ; 1934 ; 17 698.
- 27 - J. FRENKEL  
Trans. Farad. Soc. ; 1937 ; 33 58.

- 28 - J. FRENKEL  
Z. Phys. ; 1926 ; 35 662.
- 29 - H. D. WEYMANN  
Kolloid Z; ; 1954 ; 138 41.
- 30 - S. GLASSTONE, K. J. LEIDLER, K. EYRING  
The theorie of rate processes N. Y. ; 1954.
- 31 - H. EYRING  
Significant Structure ; J. Wiley N. Y. ; 1969
- 32 - R. H. EWELL, H. EYRING  
J. chem. Phys. ; 1937 ; 5 726.
- 33 - J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, R. B. BIRD  
Molecular theory of gases and liquide  
1954 ; John Wiley & Sons Inc. N. Y. p 283.
- 34 - (référence 24 ; p. 11).
- 35 - L. GRUNBERG, A. H. NISSAN  
Trans. Far. Soc. ; 1949 ; 45 125.
- 36 - M. KAMINSKY  
Z. Phys. Chem. ; 1957 ; 12 206.
- 37 - (référence 24 ; p. 16).
- 38 - R. JUZA, K. FASOLD, C. HAEBERLE  
S. anorg. allg. Chem. ; 1937 ; 234 75.
- 39 - (référence 22 ; p. 47).
- 40 - (référence 24 ; p.18).
- 41 - INTERNATIONAL CRITICAL TABLES  
Tome V p. 11 ; tome VIII p. 236.
- 42 - R. JUZA, H. LIEDTKE  
Z; anorg. allg. Chem.; 1957 ; 290 205.

- 43 - C. MOREAU, G. LEPOUTRE  
Bull. Soc. Chim. Fr. ; 1963 ; 8-9 1721.
- 44 - G. LEPOUTRE  
Communication privée ; Laboratoire de Chimie Physique H. E. I. Lille.
- 45 - H. S. FRANK, W. Y. WEN  
Disc. Farad. Soc. ; 1957 ; 24 133.
- 46 - O. Y. SAMOILOV  
Disc. Farad. Soc. ; 1957 ; 24 141.
- 47 - P. A. EGELSTAFF  
An introduction to the liquid state ; Academic Press ; N. Y. ; 1967 ; p. 7.
- 48 - L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ  
Statistical Physics;Permagon Press N. Y. ; 1958 ; équation 20.8.
- 49 - INTERNATIONAL CRITICAL TABLES  
Tome III ; p. 28.
- 50 - B. PERZOZ  
"Mesures et Analyses" ; Techniques de l'ingénieur ; 1967 ; p. 3305.
- 51 - S. PETER, E. WAGNER  
S; phys. Chem. ; (N. F.) ; 1958 ; 17 199.