UNIVERSITÉ DE LILLE FACULTÉ DES SCIENCES

50.376 1970 3

THÈSE

présentée 🧳

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille pour obtenir le titre de Docteur-Ingénieur

par

JACQUES CASTEL

Ingénieur H. E. I.

Contribution à l'Étude du Caractère Métallique des Solutions Concentrées de Métaux Alcalins dans l'Ammoniac Liquide : Coefficient de Température de la Conductibilité Électrique



Thèse soutenue le 27 Janvier 1970 devant la Commission d'Examen

JURY : MM. J. HEUBEL, Président M. DELHAYE, F. MONTARIOL, G. LEPOUTRE, Membre invité UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

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

PROFESSEURS TITULAIRES

Μ.	BACCHUS Pierre
Μ.	BEAUFILS Jean Pierre
М.	BLOCH Vincent
М.	BONNEMAN Pierre
М.	BONTE Antoine
Ы.	BOUGHON Pierre
Μ.	BOURIQUET Robert
NJ.	CORSIN Pierre
М.	DECUYPER Marcel
М.	DEFRETIN René (Doyen)
М.	DELATTRE Charles
Μ.	DURCHON Maurice
Μ.	FOURET René
Ы.	GABILLARD Robert
М.	GLACET Charles
Μ.	GONTIER Gérard
M.	HEUBEL Joseph
М.	MONTREUIL Jean
H.	PHAM MAU QUAN
Mme	SCHWARTZ Marie Hélène
Μ.	TILLIEU Jacques
М.	TRIDOT Gabriel
м.	VIDAL Pierre
Μ.	VIVIER Emile
М.	WATERLOT Gérard
DI.	WERTHEIMER Raymond

Astronomie et calcul numérique Chimie Générale Psychophysiologie Chimie Industrielle Géologie Appliquée Mathématiques Biologie Végétale Paléobotanique Mathématiques Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux Géologie Générale Biologie Animale Physique Electronique Chimie Organique Mécanique des Fluides Chimie Minérale Chimie Biologique Mathénatiques Mathématiques Physique Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L. Automatique Biologie Animale Géologie et Minéralogie Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

Μ.	BENABOU	Jean
М.	LUCQUIN	Michel
М.	PARREAU	Michel

Mathématiques Chimie Physique Mathématiques

- M. SAVARD Jean
- M. SCHALLER François
- M. SCHILTZ René

Chimie Générale Biologie Animale Physique

M. LEBRUN André

E.E.A.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Μ.	BELLET Jean
Μ.	BODART Marcel
М.	BOUISSET Simon
М.	BUI TRONG LIEU
м.	CELET Paul
М.	CONSTANT Eugène
М.	DELHAYE Michel
М.	DERCOURT Jean Michel
• 14	DEVRAINE Pierre
М.	GUILLAUME Jean
File	LENOBLE Jacqueline
M.	LINDER Robert
Mle	MARQUET Simone
Μ.	MONTARIOL Frédéric
м.	PROUVOST Jean
М.	VAILLANT Jean

Fhysique Biologie Végétale Physiologie Animale Hathématiques Géologie Générale Electronique Chimie Physique et Minérale 1° Cycle Géologie et Minéralogie Chimie Minérale Biologie Végétale Physique Biologie Végétale Mathématiques Chimie Minérale Appliquée Géologie et Minéralogie Mathématiques

PROFESSEUR ASSOCIE

M. DEDECKER Paul

Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

Μ.	AUBIN Thierry
М.	BEGUIN Paul
М.	SILLARD Jean
M.	BKOUCHE Rudolphe
М.	BOILLET Pierre
м.	BOILLY Bénoni
Π.	BONNOT Ernest
М.	CAPURON Alfred
м.	CARREZ Christian
М.	CORTOIS Jean
М.	COULON Jean
líme	DRAN Raymonde
М.	DRIEUX Baudoin
М.	GOUDMAND Pierre
Μ.	GRUSON Laurent
Μ.	GUILBAULT Pierre
Μ.	HUARD DE LA MARRE Pierre
М.	JOTI
Mle	KOSMANN Yvette
м.	LABLACHE COMBIER Alain
Μ.	LACOSTE Louis

Mathématiques Pures Mécanique des Fluides Physique Mathématiques Physique Biologie Animale Biologie Végétale Biologie Animale Calcul Numérique Physique Electrotechnique Chimie Organique Calcul Numérique Chimie Physique Mathématiques Physiologie Animale Calcul Numérique Biologie Animale Mathématiques Chimie Générale Biologie Végétale

Μ.	LANDAIS Jean
Μ.	LAURENT François
Μ.	LEHMANN Daniel
Mme	LEHMANN Josiane
Μ.	LOUCHEUX Claude
Μ.	MAES Serge
Μ.	MAIZIERES Christian
Μ.	MESSELYN Jean
М.	MONSIGNY Michel
Μ.	MONTEL Marc
M.	PANET Marius
Μ.	PONSOLLE
Μ.	PARSY Fernand
Μ.	ROUSSEAU Jean Paul
M.	SAADA Georges
Μ.	RACZY
М.	SALMER Georges
Μ.	SMET Pierre
Mme	ZINN JUSTIN Nicole
M.	ROY Jean Claude

4

•

~

Chimie Organique Automatique Mathématiques Mathématiques Chimie Physique Physique Automatique Physique Chimie Biologique Physique Electrotechnique Chimie Mécanique des Fluides Physiologie Animale Physique Radioélectrique Electronique Physique Mathématiques Psychophysiologie

 Λ mes parents,

٠

.

•

A ma femme,

Monsieur LEPOUTRE, Recteur des Facultés Catholiques de Lille, Professeur à la Faculté Libre des Sciences m'a accueilli dans son laboratoire. Il m'a initié à la recherche et m'a guidé constamment tout au long de la réalisation de ce travail.

Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très profonde reconnaissance.

Monsieur HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale a bien voulu superviser mon travail et m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Qu'il soit assuré de mes remerciements et de ma respectueuse gratitude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs DELHAYE et MONTARIOL qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire de Monsieur LEPOUTRE et en particulier Messieurs J. FLIPO, J.P. LELIEUR, NGUYEN VAN PHAI, J. VANDENBERGHE, pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont toujours prodigués.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'aide matérielle de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

PLAN DU MEMOIRE

.

INTRODUCTION

.

.

CHAPITRE I - PREPARATION ET DOSAGE DES SOLUTIONS	3
I - Préparation des solutions	!1
1 - Ligne à vide	11
2 - Préparation de l'ammoniac	4
3 - Préparation du métal	11
A - Sodium et potassium	5
B - Césium	6
C - Lithium	tt
4 - Dissolution	7
II - Dosage des solutions	8
1 - Potassium	11
2 - Sodium	9
3 - Lithium et césium	10
4 - Précision des dosages	1 1
5 - Correction de pression de vapeur	**
CHAPITRE II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE	13
I - Travaux antérieurs	**
1 - Pertes dans un champ magnétique	14
2 - Transformateur	ŧt
II - Principe de la mesure	15
1 - Transformateur parfait	11
2 - Transformateur réel	1 6
A - Etude des pertes	17
a - Capacités parasites	11
b - Résistance de l'enroulement	11
c - Pertos par hystérésis dans le noyau	11
d - Selfs de fuite	11

B - Schéma équivalent	18
a - Description	11
b - Vérification. Mesure de la self de fuite	11
III - Etude expérimentale	19
1 - Appareillage	17
A - Collule de mesurc	11
B - Pont d'impédances	20
C - Mesure de la température	**
2 - Mesure de la résistance	21
A - Mode opératoire	iF
B - Calculs	22
3 - Etalonnage	23
A - Choix d'un liquide étalon	11
B - Influence de la température	24
C Constantes de cellulo	25
4 - Vérification expérimentale	32
A - Potassium	11
B - Césium	33
5 - Limite et précision des mesures	34
CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX	3 6
I - Travaux antérieurs	37
1 - Solutions diluées	11
2 - Solutions intermédiaires	3 8
3 - Solutions concentrées	71
A - Sodium et potassium	11
B - Lithium et césium	39
II - Résultats	40
1 - Sodium et potassium	îî
A - Potassium	11
a - Conductibilités	11
b - Coefficients de température	42

B - Sodium	43
a - Conductibilités	1 1
b - Coefficients du température	48
2 - Lithium et césium	51
A - Lithium	11
a - Conductibilités	11
b - Coefficients de température	57
c - Coefficients de température à densité c $\stackrel{ m te}{-}$	59
B - Césium	65
a - Conductibilités	11
b - Coefficients de température	69
c - Coofficients de température à densité c ${ extsf{te}}$	11
III - Interprétation	72
1 - Modèles théoriques	11
A - Modèle d'Arnold et Patterson	73
E - Modèle de Schroeder et Thompson	74
2 - Coefficient de température	76

CONCLUSION

~

.

-

BIBLIOGRAPHIE

79

78

INTRODUCTION

Les métaux alcalins sont solubles dans l'ammoniac liquide en proportions notables. Cette dissolution s'accompagne d'une coloration, bleue en solution diluée, opaque et d'un éclat métallique cuivré très prononcé en solution concentrée.

La nature apparemment métallique des solutions concentrées a été vérifiée dès le début de ce siècle par une des propriétés les plus caractéristiques de cet état, la conductibilité électrique très élevée.

En 1921 et 1923, Kraus et Lucasse (1,2) ont mesuré systématiquement les conductibilités et les coefficients de température de solutions de sodium et de potassium à la température d'ébullition de l'ammoniac. Les conductibilités mesurées sont du même ordre de grandeur que celles des métaux, mais les coefficients de température sont positifs, alors qu'ils sont négatifs pour les métaux normaux. La décroissance de ce coefficient avec la concentration laisserait prévoir des valeurs négatives si la solution pouvait etre concentrée au-delà de la limite de la saturation.

En 1963, Naiditch (3) a obtenu des valeurs négatives de coefficients de température pour les solutions concentrées de sodium, mais à température très élevée (> 80°C) où la pression de vapeur de l'ammo-

- 1 -

- 2 -

niac et la réaction entre le métal et le solvant avec formation d'amidure ne sont certainement pas négligeables.

D'autres métaux alcalins, tels que le lithium et le césium sont plus solubles dans l'ammoniac que le sodium et le potassium (le césium est soluble en toutes proportions). Des coefficients de température négatifs pourraient être observés aux plus fortes concentrations. Les mesures récentes de Thompson et de ses collaborateurs (4,5) en solutions très concentrées de Lithium et de Césium laissent planer un doute à ce sujet.

Le but de notre travail est de mesurer les coefficients de température de la conductibilité de solutions très concentrées afin de mettre en évidence des valeurs négatives caractéristiques des métaux aux plus fortes concentrations et à des températures suffisantes.

Nous avons mis au point et ad**a**pté aux solutions concentrées de métaux dans l'ammoniac une technique de mesure de conductances sans électrodes, ce qui permet d'évi**t**er la décomposition des solutions au contact des électrodes et facilite les mesures sous pression aux températures supérieures au point d'ébullition des solutions.

Dans un premier chapitre, nous décrirons la technologie de préparation et de **d**osage des solutions très concentrées de métaux dans l'ammoniac. Nous détaillerons dans le second chapitre notre technique de mesures électriques. Enfin dans le troisième chapitre après un rappel des travaux antérieurs nous exposerons nos résultats et nous essaierons de les interpréter à l'aide des modèles théoriques proposés pour ces solutions de nature fort complexe.

CHAPITRE I

PREPARATION ET DOSAGE DES SOLUTIONS

I. Préparation des solutions

Les solutions de métaux dans l'ammoniac liquide sont thermodynamiquement instables. Le système évolue spontanément vers la formation d'amidure et dégagement d'hydrogène suivant la réaction schématique

$$M + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + \frac{1}{2}H_2$$

La cinétique de cette réaction est mal connue pour les solutions concentrées. Cependant, à toutes concentrations, cette réaction est favorisée par la présence d'impuretés et elle est sensible aux effets de surface.

Il est possible de bloquer efficacement la réaction de décomposition en préparant ces solutions sous bon vide dans des récipients de verre Pyrex et en utilisant des produits très purs.

1° - Ligne à vide

Nous avons utilisé pour la préparation de nos solutions un ensemble de production de vide entièrement en verre Pyrex. (Figure 1).

Cette ligne à vide se compose de deux parties A et B.

- Partie A : Groupe de pompage et poste de préparation
- Partie B : Purification de l'ammoniac.



Le groupe de pompage comporte une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion. Un système de dérivation permet de court-circuiter la pompe secondaire lors de la mise sous vide d'un montage. Le groupe de pompage est séparé du reste de la ligne par un piège cryogénique à azote liquide qui améliore notablement les performances de la pompe à diffusion.

Toutes les pièces de verre sont soigneusement lavées et rincées avant montage, puis dégazées sous vide par chauffage. Nous obtenons ainsi une pression de 10⁻⁶ Torr, mesurée par une jauge à ionisation ULTRAVAC SOGEV.

2° - Préparation de l'ammoniac

Nous utilisons de l'ammoniac commercial en bouteille qui est introduit et purifié sur la ligne de la manière suivante :

- Il est condensé sur du sodium dans un tube refroidi à -80°C pendant 24 heures, pour éliminer totalement les dernières traces d'eau.
- La solution sodium-ammoniac formée est évaporée sous vide jusqu'à solidification complète pour éliminer les gaz résiduels et en particulier l'hydrogène produit lors de la dessication.
- Une distillation lente amène l'ammoniac dans un tube de stockage d'où il est distillé une nouvelle fois vers la cellule de pré**par**ation au moment de la mise en solution du métal.

3° - Préparation du métal

Le sodium et le potassium sont mis en oeuvre de la même manière. Par contre, le césium, et surtout le lithium demandent des techniques particulières. A - Sodium et Potassium.

Le métal commercial PROLABO est soigneusement épluché. Il est alors fondu et aspiré en tube de verre de faible diamètre où il se solidifie.

Il suffit de couper ce tube à la longueur voulue pour disposer d'une quantité connue de métal exempt d'huile et d'oxydes.

Le métal ainsi conditionné est introduit à la base d'un montage de distillation (Figure 2) formé de quatre ampoules reliées entre elles et à l'ampoule de mise en solution par des préscellements. L'ensemble est mis sous vide et le métal est distillé de proche en proche jusqu'à l'ampoule de préparation. Chaque ampoule de distillation est éliminée par scellement après usage.

Cette opération de purification est délicate à réaliser pour deux raisons :

- Les quantités de métal à distiller sont importantes (1 à 4 grammes). La distillation est longue et la vapeur métallique finit par rendre le verre très fragile ; un refroidissement, même de courte durée, suffit pour le briser.

- Le métal dégaze assez fortement au cours des premières distillations.

Il est nécessaire d'attendre que la pression retombe à sa valeur initiale pour poursuivre les opérations. Un test de la qualité du vide obtenu est la stabilité de la couche mince irisée de métal qui se forme autour de la zone de condensation.

- 5 -



B - Césium

Le césium est déplacé à partir de son chlorure par chauffage vers 800°C avec du calcium. La réaction s'écrit :

 $2 \text{ CsCl} + \text{Ca} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{ Cs}$

Le césium, beaucoup plus volatil que le calcium, distille. En pratique, le rendement de la réaction ne dépasse pas 50%. Il est difficile d'atteindre 800°C à cause du ramollissement du Pyrex.

Le césium ainsi produit est distillé quatre fois sous vide comme le sodium et le potassium.

Le chlorure de césium et le calcium utilisés sont des produits SUPRAPUR MERCK. Nous n'avons pas trouvé trace d'ions Cl⁻ ou Ca⁺⁺ lors du dosage des solutions.

C - Lithium.

Le lithium demande un mode de préparation tout particulier car il ne peut être distillé en ampoule de verre. La vapeur métallique attaque très rapidement le verre q**n**i implose.

Nous avons donc utilisé du lithium très pur (KOCH LIGHT) emballé sous atmosphère inerte. Nous avons employé la technique de préparation en boîte à gants décrite par Lobry (6) que nous avons légèrement modifiée.

La boîte à gants est constamment maintenue sous atmosphère d'argon grâce à un très léger balayage de ce gaz. Le taux d'humidité reste de l'ordre de 10%.

Pour abaisser encore le taux d'humidité et d'oxygène pendant

la préparation du lithium, nous introduisons dans la boîte même un alliage sodium-potassium liquide à température ambiante. (Les métaux sont introduits séparément dans la boîte et fondus dans un cristallisoir placé sur une plaque chauffante). L'alliage est agité très lentement pour éviter la diffusion des poussières d'oxydes formés. Le bain métallique est fréquemment râclé à la main pour éliminer ces oxydes.

Nous avons estimé la dessication suffisante lorsque, après arrêt de l'agitateur, le miroir métallique restait inaltéré pendant une demie-heure.

Le lithium est alors découpé et introduit dans un tube surmonté d'un robinet à large voie. Le robinet est fermé, l'ensemble est sorti de la boîte par le sas puis soudé immédiatement sur le montage de préparation de la solution relié à la ligne à vide. Le métal est mis sous vide en ouvrant le robinet. (Figure 3).

4° - Dissolution

Pour les solutions de sodium, potassium et césium, l'ammoniac du tube de stockage est condensé sur le métal dans l'ampoule de préparation. La quantité distillée est déterminée approximativement par des traits repères. L'ensemble est ensuite séparé de la ligne par scellement.

Il est à noter que le césium se dissout difficilement aux fortes concentrations. Il est quelquefois nécessaire de porter le liquide au dessus de -30°C, ce qui peut amorcer une décomposition rapide suivie d'une explosion.

Dans le cas du lithium, l'ammoniac est amené le premier dans l'ampoule de préparation. Pendant la distillation le robinet à large voie est fermé pour empêcher la condensation de la vapeur sur le métal à température ambiante. L'ammoniac est gelé à l'azote liquide dans l'ampoule

- 7 -



_

3

et le montage est séparé de la ligne. (Figure 3).

Le lithium est amené par basculement au-dessus d'un fritté de fine porosité et l'ensemble est porté dans un réfrigérateur à -40°C. L'ammoniac dégèle, sa vapeur traverse le fritté et vient se condenser sur le métal. La vapeur qui monte à travers les pores empêche la solution de descendre. Lorsque tout est évaporé, la solution traverse le fritté et s'écoule dans l'ampoule de préparation, entièrement débar**rassée** de ses impuretés. Le fritté et le robinet sont séparés par scellement.

II. Dosage des solutions

Nous décrirons ici les méthodes employées pour le dosage de nos solutions, en insistant sur les particularités propres à chaque métal.

1 - Potassium

Nous avons utilisé un montage annexe en verre relié à la cellule jusqu'à la fin des mesures (Figure 2). Cet ensemble se compose de l'ampoule de préparation de la solution et de cinq autres ampoules munies chacune d'un préscellement dans lesquelles on peut condenser de l'ammoniac.

Ce procédé permet d'utiliser une même solution pour des mesures à concentrations différentes. Entre chaque mesure, un peu d'ammoniac est condensé sur une ampoule refroidie à -80°C. Cette ampoule est scellée et pesée pleine puis vide.

Pour le dosage, la solution est amenée par basculement dans l'ampoule de préparation. La cellule de mesure vide est séparée par scellement.

Le solvant et le soluté sont alors séparés par évaporation :

l'ammoniac se condense dans la cinquième ampoule, tandis que le métal précipite. A la fin de la distillation, il suffit de sceller et de **d**oser séparément métal et ammoniac.

Les masses respectives de solvant et de soluté sont déterminées par pesée des ampoules, après correction de la poussée de l'air. En outre, le métal est attaqué par de l'alcool absolu. La base formée après hydrolyse de l'alcoolate est dosée par pHmétrie. Nous avons obtenu une axcellente concordance entre les quantités de métal déterminées par pesée et dosage (écart inférieur à 0,5 %).

2 - Sodium

La technique que nous venons de décrire s'applique aussi aux solutions de sodium, mais présente un inconvénient pour les mesures de coefficients de température de la conductibilité. Les ampoules de distillation entraînent un grand volume libre au dessus de la solution. Celle-ci, en raison de sa tension de vapeur, perd de l'ammoniac par évaporation et la concentration varie avec la température, d'où la nécessité d'une correction que nous décrirons plus loin.

Dans le cas des solutions de sodium, nous avons été amenés à réduire le volume libre pour permettre des mesures jusqu'à la température ambiante avec une correction pas trop importante.

L'ampoule de préparation est éliminée avant les mesures et le nombre de tubes de concentration a été ramené de 4 à deux. L'espace libre a pu ainsi être ramené de 120 cm3 à 40 cm3 environ, pour un volume de solution de 25 cm³ (Figure 4).

Le dosage s'effectue alors de la même manière que celui des solutions de potassium, mis à part le fait que le sodium se dépose dans la cellule de mesure elle-même. Le dosage acide-base au pHmètre est le seul possible car la cellule ne peut être pesée avec précision.



3 - Lithium et Césium

Ces deux métaux nécessitent une technique de dosage particulière, car il n'est pas possible de séparer l'ammoniac par distillation en solution très concentrée.

Une partie seulement de la solution préparée est transférée dans la cellule de mesure, le reste est utilisé pour le dosage dans l'ampoule de préparation. L'ensemble est à demi immergé dans un bain d'alcool froid puis séparé par scellement. Les deux parties de la solution sont en équilibre de température, ce qui évite une distillation d'un côté à l'autre.

Par ce procédé, le volume libre dans la cellule devient très petit (quelques cm^3), ce qui rend la correction de vapeur pratiquement négligeable.

L'ampoule de préparation contenant la fraction de solution réservée au dosage est pesée pleine à température ambiante, puis refroidie dans l'azote liquide et ouverte au coupe-verre. Elle est aussitôt introduite dans un ballon en acier inoxydable contenant de la glace. Le ballon est immédiatement rebouché et laissé à température ambiante.

La solution basique formée est débarrassée de l'ammoniaque par ébullition prolongée puis dosée au pHmètre. Le dosage permet de connaître la masse de métal. La pesée de l'ampoule pleine et vide donne la masse de solution. La quantité d'ammoniac est déterminée par différence.

Dans le cas des solutions très concentrées de césium (fraction molaire du métal x_2 supérieure à 0,3), l'ammoniac, en faible quantité, est totalement absorbé par la solution aqueuse pendant l'attaque. La solution est titrée avant et après ébullition, ce q**n**i permet de déterminer les quantités de césium et d'ammoniac par dosage chimique. La pesée fournit une vérification. L'écart obtenu est inférieur à 3%.

4 - Précision des dosages

Les solutions de sodium et de potassium ont été dosées avec une précision de l'ordre de 0,5%, précision du dosage potentiométrique, car la pesée de l'ammoniac est nettement meilleure.

Pour les solutions de lithium et de césium, la précision est moindre puisque l'ammoniac ne peut être pesé séparément. Elle dépend essentiellement du rapport entre les masses de métal et de solvant.

En ce qui concerne les solutions de lithium, la masse d'ammoniac est importante à cause de la très faible masse atomique du métal. La précision obtenue est moyenne (1 à 2%) pour une masse de solution variant de 5 à 10 grammes.

Il n'en va pas de même dans le cas des solutions de césium. La masse atomique du métal est ici 8 fois supérieure à celle du solvant. La masse d'ammoniac est faible, donc la précision diminue (3 à 5%), en particulier pour les solutions les plus concentrées.

5 - Correction de pression de vapeur.

Lorsque la température de la solution augmente, de l'ammoniac se vaporise, donc la solution se concentre. Une correction est nécessaire si le volume libre est important ou si la température est élevée.

Pour cette correction, il faut connaître la pression de vapeur de la solution, qui varie fortement avec la concentration. Or, les valeurs fournies par la littérature manquent aux températures supérieures à -35°C, sauf pour les solutions saturées (7). Nous avons remarqué à l'aide des mesures existantes que le rapport $\alpha = \frac{p}{p_0}$ (p : pression de la solution ; p_0 : pression de NH₃ pur) ne dépendait pas, en première approximation de la température, mais seulement de la concentration.

- 12 -

Nous déterminons la pression de vapeur de la solution en calculant $\propto à$ partir des mesures de Marshall (8) à -35°C et des valeurs tabulées de la pression de NH_z pur (9).

La loi des gaz parfaits nous permet alors de calculer la masse d'ammoniac à l'état de vapeur et donc la concentration réelle de la solution à la température considérée.

Connaissant la variation de la conductibilité avec la concentration par l'ensemble de nos mesures, la conductibilité mesurée est corrigée.

Cette correction est minime lorsque le volume libre est faible devant le volume de liquide, même à la tempéraute la plus élevée (0,1 à 0,2% à 25°C). De telles conditions ont été réalisées pour les solutions de lithium et de césium. Par contre elle est plus forte dans le cas des solutions de sodium où le volume libre est de l'ordre de 40 cm³. Cependant la correction reste valable : deux essais effectués avec des volumes nettement différents (200 cm³ et 5 cm³) donnent des résultats reproductibles. CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les solutions concentrées métal - ammoniac sont presque aussi conductrices que les métaux liquides. Leur résistance est difficile à mesurer par une méthode classique à électrodes car les métaux catalysent la décomposition de la solution.

Les techniques de mesure de résistances par induction se prêtent mieux à l'étude de ces solutions. L'absence d'électrodes évite la décomposition et autorise les mesures sous pression en tube de verre scellé.

Nous avons mis au point et utilisé pour nos mesures une méthode inductive très simple basée sur le principe du transformateur.

Nous commencerons par un rappel des techniques sans électrodes déjà utilisées pour les solutions de métaux dans l'ammoniac liquide.

Nous décrirons ensuite notre technique en précisant les vérifications expérimentales et le domaine de validité.

I. - Travaux antérieurs

Depuis quelques années, des techniques de mesure de résistances sans électrodes ont été appliquées aux solutions de métaux dans l'ammoniac liquide. Ellœ sont utilisées spécialement pour éviter la décomposition au contact d'électrodes. Les méthodes employées sont de deux types différents, mais basées l'une comme l'autre sur le phénomène d'induction aux basses fréquences.

1. - Pertes dans un champ magnétique.

Dans cette méthode, décrite par Zimmermann (10) et utilisée par Thompson et ses collaborateurs (4,5), la solution est contenue dans un cylindre de verre placé au centre d'une bobine branchée à un pont. La variation de la résistance apparente de la bobine est reliée par une fonction de Bessel à la conductibilité de l'échantillon.

Cette technique n'est valable que pour des mesures de faibles résistances, elle n'est donc utilisable que dans le cas de solutions concentrées (conductibilité supérieure à $400 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

2. - Transformateur.

La solution est contenue dans une boucle de verre qui joue le rôle de l'un des enroulements d'un transformateur.

(11) Cette technique a été utilisée par Pajot, Demortier et Lepoutre pour des solutions diluées et par Naiditch (3), et Demortier (12) pour des solutions moyennement concentrées.

Malgré de légères différences suivant les auteurs, le principe reste le même. La spire remplie de liquide réalise le couplage entre un transformateur d'entrée et un de sortie. La fonction de transfert qui dépend de la résistance de la boucle est mesurée directement ou par une méthode de zéro utilisant une spire annexe de résistance connue.

Nous avons adapté ce type de technique aux solutions concentrées très conductrices, avec une cellule du même genre, mais qui ne comporte qu'un seul transformateur.

II. - Principe de la mesure

La technique de mesure sans électrodes utilisée repose sur le principe du transformateur. L'enroulement primaire est relié à un pont de mesure de résistances. Le secondaire est un anneau de verre contenant la solution. On l'assimile à une spire fermée sur une résistance R : la résistance de la solution.

Nous allons voir ci-dessous comment on pe**t**t mesurer la résistance R de la boucle, dans le cas idéal d'abord, puis en tenant compte des pertes dans le transfo**r**mateur.

1. - Transformateur parfait

Nous nous plaçons tout d'abord dans le cas d'un transformateur parfait. Le primaire est connecté à la branche "inconnue" d'un pont de mesure et le secondaire est fermé sur une résistance R à mesurer (Figure 5). Nous pouvons écrire, avec les symboles usuels

$$\frac{V_{1}}{V_{2}} = \frac{n_{1}}{n_{2}}$$
$$\frac{i_{1}}{i_{2}} = \frac{n_{2}}{n_{1}}$$

Les indices 1 et 2 se rapportent au primaire et au secondaire respectivement.

Le secondaire ne comportant qu'une seule spire $(n_2 = 1)$, les expressions deviennent

$$\frac{V_1}{V_2} = n_1$$
$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{1}{n_1}$$



- 16 -

On en tire

$$\dot{v}_1 = \frac{n_1 v_2}{n_1}$$
$$\dot{i}_1 = \frac{i_2}{n_1}$$

En divisant membre à membre, il vient

$$\frac{V_1}{i_1} = n_1^2 \frac{V_2}{i_2}$$

Le quotient $\frac{V_2}{I_2}$ représente la résistance R placée au secondaire.

Pour le pont de mesure, connecté au primaire, cette résistance semble ramenée au primaire avec la valeur R' = $\frac{V_1}{i_1}$

$$R' = n_1^2 \cdot R$$

La résistance mesurée au pont est donc égale à la résistance du secondaire multipliée par le carré du nombre de tours du primaire. Il est alors possible de mesurer des résistances très faibles, ce qui convient parfaitement aux solutions concentrées métalliques.

2. - Transformateur réel

Pour mesurer la résistance placée au secondaire avec suffisament de précision, il est nécessaire de tenir compte des pertes dans les circuits.

Le transformateur fonctionne en courant alternatif. Les valeurs mesurées au pont seront donc des impédances complexes à partir desquelles nous pouvons calculer la résistance cherchée. Pour cela, nous remplacerons le schéma classique du transformateur par un schéma équivalent qui comporte tous les éléments mis en jeu dans les circuits (Figure 6).

A - Etude des pertes

a. - Capacités parasites

Elles apparaissent lorsque les enroulements comportent un grand nombre de spires réparties en plusieurs couches. Nous les considèrerons comme négligeables étant donné le petit nombre de spires (environ 60).

b. - Résistance de l'enroulement primaire et des fils d'amenée.

Elle est faible (de l'ordre de 0,2 ohm) en raison du diamètre important du fil de bobinage. Nous la mesurons directement au pont de Wheastone en courant continu. En utilisant le coefficient de température du cuivre, nous corrigeons la variation de résistance de l'enroulement avec la température.

c. - Pertes par hystérésis dans le noyau magnétique

L'hystérésis dans le noyau magnétique entraîne une perte d'énergie que nous traduirons dans le circuit par une résistance R_p. Cette résistance dépend de la perméabilité du noyau qui varie avec la température. Nous l'évaluons à partir de l'impédance du primaire, secondaire ouvert, en fonction de la température.

d. - Selfs de fuite.

Une partie du flux magnétique venant du primaire ne traverse pas le secondaire et réciproquement. Ces flux de fuite se traduisent par l'apparition de selfs de fuite primaire et secondaire L_1 et L_2 .

Comme le système est réciproque, la self de fuite secondaire



ramenée au primaire L_2n^2 est égale à la self de fuite du primaire L_1 .

Ces selfs sont évaluées à partir du schéma équivalent décrit ci-dessous.

B - Schéma équivalent

a. - Description

Pour permettre de calculer la résistance du secondaire en tenant compte de tous les éléments mis en jeu dans le circuit, nous remplaçons le schéma classique du transformateur par un schéma équivalent (Figure 6A et B) où toutes les grandeurs sont ramenées au primaire.

Le secondaire, branché en parallèle sur le primaire, comporte la $\dot{\mathbf{r}}$ ésistance à mesurer Rn^2 et la self de fuite $L_2 n^2$.

Le primaire, outre la self du bobinage L, comprend les pertes R_p dans le noyau, la self de fuite primaire L₁ égale à L₂n² et la résistance de l'enroulement et des fils d'amenée R_{Cu} .

b. - Vérification. Mesure de la self de fuite.

Ce schéma est établi empiriquement et demande des vérifications. Pour cela nous étudions la résonance du transformateur en fonction de la fréquence. Nous utilisons un impédancemètre (Hewlett Packard) qui détecte la résonance en fonction de la fréquence par un angle de phase nul et une capacité variable, branchés en série aux bornes du primaire. Le secondaire est fermé sur une très faible résistance (boucle de gros fil de cuivre ou anneau de verre rempli de mercure).

A la résonance, nous obtenons $L_{eq} = \frac{1}{C\omega^2} \cdot (L_{eq} : self du circuit équivalent). En faisant varier la fréquence de résonance à l'aide de la$

boîte de capacités nous constatons qu'au-dessus de 4000 Hertz L_{eq} ne varie pratiquement plus. En effet, à une fréquence suffisament élevée, l'impédance de la self primaire L_p est forte devant celle de la self de fuite L_1 ; l'influence de L_p en parallèle sur la branche secondaire L_1 , Rn^2 ne se fait donc plus sentir et nous obtenons $L_{eq} = 2 L_1$, ce qui constitue la mesure de la self de fuite.

Connaissant tous les éléments que comporte le circuit, nous pouvons alors calculer la résistance du secondaire à partir de mesures au pont d'impédances et procéder à des vérifications expérimentales pour éprouver notre méthode.

III - Etude experimentale.

1. - Appareillage

A. - Cellule de mesure

La cellule constitue la spire secondaire unique du transformateur. (Figure 7). C'est un anneau de verre Pyrex (3 à 9 mm de diamètre intérieur) qui traverse le noyau magnétique ; il est très fragile car la présence du noyau magnétique empêche le recuit. Il est soudé en forme de d.

Le noyau magnétique est un anneau cylindrique de ferrite pour basses fréquences (Coprim. Type K 300 501 D5 A.dim : 36x22x15). Ce matériau, de résistivité électrique élevée, n'est pas feuilleté et peut donc être refroidi dans un bain cryogénique sans subir de contraintes mécaniques néfastes. Par contre il résiste mal à une élévation de température et possède une température de Curie peu élevée (110°C).

Sur ce noyau sont bobinées une soixantaine de spires de fil de cuivre émaillé (0,9 mm de diamètre). Les spires sont jointives intérieurement, disposées radialement et recouvrent entièrement l'anneau magné-



tique. Le bobinage est ensuite noyé dans l'araldite pour assurer sa fixation.

L'anneau de verre et le noyau magnétique doivent être maintenus fixes l'un par rapport à l'autre pour éviter une variation des fuites magnétiques. Des essais de collage à l'araldite ont échoué car l'ensemble ne résistait pas à des variations de température importantes et répétées. Nous avons alors utilisé pour cette fixation des bandes de caoutchouc ou de "versilic" qui gardent une certaine souplesse aux basses températures.

B. - Pont d'impédances

Le pont de mesure est un pont d'impédances à transformateurs (Wayne Kerr B 641) qui donne, avec 0,1 % de précision, les termes réel G (conductance) et imaginaire C (capacitence) de l'impédance complexe placée entre ses bornes, sous la forme "parallèle" (Figure 8).

Comme les impédances à mesurer se composent de résistances et de selfs, une transformation de l'impédance complexe en forme "série" est nécessaire pour des calculs ultérieurs.

Ce pont fonctionne de façon autonome à la fréquence de 1592 Hertz (pulsation ω = 10⁴). Mais il est possible d'utiliser un générateur et un détecteur auxiliaires à fréquence variable. Un fréquencemètre est alors nécessaire.

C. - Mesure de la température.

La cellule de mesure est plongée dans un bain d'éthanol dénaturé refroidi par un serpentin dans lequel circule du méthanol provenant d'un ultracryostat (Lauda UK 80). La température minimale atteinte est voisine de -75°C. Cependant il n'a pas été toujours possible de descendre jusqu'à cette température (le méthanol du cryostat devient visqueux par


absorption d'humidité).

La thermostatisation du bain se fait par un appareil de régulation (Tacussel RTP 1) à chauffage proportionnel commandé par une sonde à résistance de Platine (dérive inférieure à 0,03°C).

La température est mesurée à l'aide d'une sonde à résistance de Platine (Tacussel 100 ohms à 0°C) et d'un pont de Wheastone (AOIP). La valeur mesurée est vérifiée périodiquement au moyen de thermomètres de précision à mercure ou à pentane. La température est mesurée à 0,2°C près, précision suffisante compte tenu du très faible coefficient de température de la conductibilité.

- 2. Mesure de la résistance
 - A. Mode opératoire

La cellule placée à température constante est reliée au pont qui mesure l'impédance complexe (G et C). Une mesure "à vide" sans secondaire est nécessaire à chaque température. On la réalise soit en retournant la cellule pour ouvrir le circuit liquide, soit par une mesure préalable lorsque les ampoules annexes de dosage fixées sur la cellule empêchent le retournement.

L'agitation de la solution permet d'éliminer les bulles qui se forment le long des parois et abaissent la conductance G mesurée. Nous considérons que les bulles sont totalement éliminées lorsque nous obtenons trois fois de suite la même valeur de G après une vigoureuse agitation.

La décomposition de la solution agit fortement sur sa conductibilité. Elle n'est pas tolérée pour les mesures de coefficients de température très faibles. La reproductibilité des mesures à mieux que 0,1% après balayage en température montre l'absence de décomposition. Dans le cas contraire, nous considérons que la décomposition est amorcée et les mesures sont aussitôt interrompues ; cela nous est surtout arrivé dans le cas du césium.

B. - Calculs

Les calculs à effectuer pour obtenir Rn² à partir des mesures au pont en utilisant le schéma équivalent sont assez complexes. Nous allons décrire brièvement les différentes étapes de ce calcul.

Nous disposons des valeurs suivantes :

- Au pont, impédance sous forme "parallèle" du transformateur en charge (G et C) et "à vide" sans secondaire (G et C).
 Self de fuite L₁.
- Résistance de l'enroulement et des fils d'amenée R_{C11}.
- Fréquence.

Nous éliminons d'abord les éléments L_1 et R_{Cu} , à vide comme en charge, ce qui simplifie le schéma équivalent pour les calculs suivants (Figure 6).

En effet il suffit alors de soustraire l'impédance du primaire seul de celle du circuit complet pour obtenir l'impédance du secondaire L_2n^2 , Rn^2 , ce qui permet de déterminer la résistance Rn^2 .

Nous obtenons en mâme temps la self de fuite secondaire L_2n^2 . Cette valeur calculée doit être égale à celle du primaire L_1 (mesurée) si le schéma équivalent est bien tel que nous l'avions proposé. C'est effectivement ce que nous avons constaté.

Le principe du calcul est donc assez simple mais, en réalité, des transformations opérant sur des nombres complexes sont nécessaires avant d'effectuer les différences décrites plus haut. Ces transformations sont des inversions de quantités complexes du type :

$$R + jL \omega = \frac{1}{G + jC \omega}$$

On en tire R et L à partir des mesures de G et C par les expressions

$$R = \frac{1}{G (1 + Q^{2})}$$
$$L = \frac{1}{C \omega^{2} (1 + \frac{1}{Q^{2}})}$$

avec $Q = \frac{C \omega}{G}$

Ces calculs ont été programmés sur une petite calculatrice (Olivetti Programma 101) qui donne directement Rn^2 . La self de fuite L_2n^2 est également imprimée pour vérification.

3. - Etalonnage

Pour passer de la résistance apparente du secondaire Rn² à la conductibilité de la solution, un étalonnage de la cellule est nécessaire. Il a un double but :

- Déterminer la constante géométrique $\frac{1}{s}$ de la cellule de verre.

- Déterminer le rapport de transformation réel n, légèrement différent du nombre de spires bobinées.

A. - Choix d'un liquide étalon.

Les conductibilités à mesurer sont de l'ordre de grandeur de

celles des métaux. Le liquide étalon doit donc être un métal. Nous avons tout naturellement été amenés à choisir le mercure dont la conductibilité est très bien connue.

$$\begin{aligned} e_{t} &= e_{t_{0}} \left(1 + \alpha (t - t_{0}) \times 10^{-3} + \beta (t - t_{0})^{2} \times 10^{-6} \right) \\ e_{t_{0}} &= \frac{1}{\sigma \cdot t_{0}} = 94,077 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm} \quad \dot{a} t_{0} = 0^{\circ} \text{C} \\ &\propto = 0,9098 \qquad \beta = 0,811 \end{aligned}$$

(Référence bibliographique n° 13)

Nous avons utilisé pour l'étalonnage du mercure commercial lavé à l'acide nitrique et distillé. Des vérifications à l'aide de mercure très pur (Merck. Hg pour polarographie 99,999%) n'ont pas permis de déceler une variation mesurable de la résistance. Le métal est dégazé par chauffage sous vide avant l'étalonnage.

B - Influence de la température.

En utilisant la résistivité du mercure, on détermine une constante de cellule apparente kn² où k est la constante géométrique $\frac{1}{s}$ et n le rapport de transformation.

Expérimentalement, nous avons constaté que kn^2 varie légèrement avec la température (environ 1,5% pour un intervalle de 50°C), ce qui ne peut s'expliquer que par une dépendance de n avec la température puisque la constante géométrique varie très peu avec la température. (0,032 % pour un écart de 100°C), d'après le coefficient de dilatation linéaire du Pyrex (3,2 x 10⁻⁶ par degré).

Il est nécessaire, pour des mesures précises, de tenir compte de la variation du rapport de transformation avec la température. Un étalonnage de la cellule à chaque température permet de résoudre le problème. On obtient différentes valeurs de kn^2 , ce qui permet d'en déduire la conductibilité de la solution à partir de la mesure de la résistance apparente Rn^2 .

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{T}} = \frac{(\mathrm{kn}^2)_{\mathrm{T}}}{(\mathrm{R}\boldsymbol{z}^2)_{\mathrm{T}}}$$

Cet étalonnage ne peut se faire que dans l'intervalle de température où le mercure est liquide, c'est à dire pratiquement au-dessus de -30°C.

Pour les températures inférieures, étant donné l'impossibilité de trouver un métal liquide pouvant servir à l'étalonnage, nous avons été amenés à extrapoler la courbe donnant la constante apparente kn^2 en fonction de la température ; une étude expérimentale préalable justifie cette extrapolation.

Les courbes d'étalonnage ont toutes été ajustées à une équation du second degré par moindres carrés. L'écart entre valeur expérimentale et valeur ajustée se situe en moyenne autour de 0,05 %

En remplaçant la cellule par une boucle de fil de constantan soudée de faible longueur et de grand diamètre, nous avons pu constater une variation parabolique de kn² avec la température depuis l'ambiante jusqu'à -75°C. Les deux courbes ont même allure ; nous les ajustons l'une à l'autre à O°C en faisant varier k arbitrairement (les résistances des deux boucles sont différentes) et nous constatons que dans leur partie commune l'écart maximum est de 0,1%. Nous pouvons donc extrapoler aux basses températures la courbe obtenue à partir de l'étalonnage au mercure.

C. - Constantes de cellule.

Nous donnons ci-dessous les valeurs expérimentales et calcu-

lées par ajustement à une équation du second degré des constantes apparentes kn² de nos cellules de mesure.

Ces cellules ont un diamètre intérieur de 9 mm pour une longueur de 20 à 25 cm, sauf celles utilisées pour les solutions de césium (Cell. 12 à 17), de diamètre et de longueur plus faible pour éviter d'utilizer de trop grandes quantités de métal.

La cellule 1 a été étalonnée deux fois à plusieurs mois d'intervalle et à fréquences différentes pour montrer la reproductibilité de l'étalonnage en fonction du temps et de la fréquence.

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

	Cell	1	Cell	• 1	Cell.	2	Cell	• 3
Lo C	F=3000 Exp.	HZ Calc.	F = 159 Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
+25		anna a shekar na shekar a na sa shekar a na sa	12,186	12,184			11,654	11,663
+20	12,194	12,194	an an an ann ann ann ann ann an ann an a	12,180	10,681	10,682		11,635
+15		12,181	12,175	12,174		10,673	11,631	11,608
+10		12,167		12,166	10,666	10,663	a san ann ann ann ann dheadh aith an	11,581
+ 5		12,152	12,151	12,157		10,651	11,540	11,553
0	12,139	12,136		12,145	10,638	10,639	gar gan angan pangkan kanan katala Sabi Na 1980 kata	11,527
- 5		12,119	12,131	12,132		10,625	11,501	11,502
-10	12,096	12,101		12,117	10,606	10,609	Labordan and one and cooldantain	11,476
-15		12,081	12,104	12,100		10,593	11,450	11,451
-20	12,064	12,061		12,082	10,579	10,575	NAMES OF THE OWNER OF THE OWNER OF	11,427
-25		12,040	12,072	12,061		10,556	11,406	11,403
-30	12,017	12,017	12,029	12,039	10,535	10,536	11,379	11,379
-35		11,994		12,014		10,514		11,356
-40		11,970		11,988		10,492		11,334
-45		11,944	÷.	11,960		10,467	an a	11,311
-50		11,917		11,931	n generalista e sugar vers per const parte de 1988 Per	10,442		11,290
-55		11,890		11,899	and a second second second second	10,416		11,268
-60		11,861		11,866		10,388)	11,248
-65		11,832		11,830		10,359		11,227
-70		11,801		11,793		10,328		11,207
-75		11,769		11,754		10,297	(11,188

mo r	Ce	11.4	Cell	• 5	Cell	. 6	Cell	• 7
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
+25	17,297	17,296	12,292	12,292	10,500	10,492	12,35 7	12,353
+20		17,292		12,285		10,502		12,365
+15	17,281	17,284	12,275	12,276	10,485	10,507	12,366	12,374
+10		17,272		12,264		10,508		12,381
+ 5	17,261	17,257	12,251	12,250	10,518	10,505	12,387	12,385
0		17,238		12,233		10,498		12,385
- 5	17,214	17,215	12,220	12,213	10,501	10,487	12,384	12,383
-10		17,189		12,190	and the second state of the se	10,472	and and states and the	12,379
-15	17,159	17,159	12,154	12,165	10,439	10,452	12,366	12,371
-20		17,125		12,138		10,429		12,360
-25	17,084	17,087	12,113	12,108	10,397	10,402	12,341	12,347
-30	17,048	17,046	12,075	12,075	10,377	10,370	12,329	12,330
-35		17,001		12,040		10,335		12,311
-40		16,952	star negogijetni presi vizore ugu tu uje u utvr u utvr koliki. U	12,002	a de anti-completante de anti-completante de la completante de la completante de la completante de la completa	10,295	concern crans manametrica ave	12,289
-45		16,900	n ar i constante i sonti stanogo katilatila i, ve sia	11,961		10,252	a salah - 1961 a manganakan salah salah salah s	12,264
-50		16,843	, anetarnet of new and an and an and a state of the state	11,918		10,204	19.20 1.20.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.0	12,236
-55	na chraidh a' dhlaic is an dh'a chlainn an airteachta ann an saor	16,784	name of a sub-sub-sub-sub-sub-sub-sub-sub-sub-sub-	11,872		10,152		12,206
-60		16,720	concernant, second states of the states of t	11,824		10,096		12,172
-65	nanaran amatan kuta a Malan ata	16,653		11,773		10,036		12,136
-70		16,582		11,719		9,972		12,097
-75		16,507		11,663		9,904	r r	A2,055
								44J

TABLEAU 1 (suite)

.

m o <i>r</i>	Cel	1.8	Cel	1.9	Cell	. 10	Cell	. 11
I U	Exp.	Calç.	Exp.	Calc.	Exp∘	Calc.	Exp.	Calc.
+25	13,257	13,257	11,820	11,819	15,736	15,735	14,092	14,093
+20		13,259		11,816		15,738		14,090
+15	13,257	13,257	11,811	11,811	15,737	15,738	14,087	14,087
+10		13,252		11,804		15,736		14,083
+ 5	13,246	13,244	11,788	11,794	15,728	15,731	14,082	14,078
0		13,233		11,783		15,723		14,071
- 5	13,218	13,219	11,777	11,770	15,718	15,7 1 2	14,061	14,064
-10		13,202		11,754		15,699		14,055
-15	13,179	13,182	11 ,7 39	11,737	15,681	15,683	14,046	14,046
-20		13,158		11,717		15,664		14,035
-25	13,136	13,131	11,689	11,696	15,641	15,643	14,019	14,023
-30	13,099	13,102	11,675	11,672	15,620	15,619	14,014	14,010
-35		13,069		11,646		15,592		13,996
-40		13,033		11,618		15,563		13,981
-45		12,993		11,588		15,531		13,965
-50		12,951		11,555		15,496		13,948
-55		12,906		11,521		15,458		13,930
60		12,857		11,485		15,418		13,910
-65		12,805		11,446		15,376		13,890
-70		12,751		11,406		15,330		13,868
-75		12,693		11,363		15,282		13,846
								(BUS)

•

•

-

.

TABLEAU 1 (suite)

ana ana ana amin'ny fany amin'ny fananana amin'ny fanana

<u>ل</u> ه مل	Cel	1.12	Cell.1	3	Cell.	14	Cell	15
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
+25	17,914	17,915	· 9,614	9,614	23,019	23,018	23,180	23,178
+20		17,904		9,612		23,021		23,189
+15	17,892	17,891	9,612	9,611	23,021	23,021	23,188	23,197
+10		17,876		9,609		23,019		23,201
+ 5	17,862	17,860	9,604	9,605	23,015	23,014	23,213	23,201
0		17,842		9,602		23,006		23,198
- 5	17,825	17,822	9,599	9,597	22,993	22,995	23,191	23,192
-10		17,800		9,592		22,982	nin dina any paolini di Angerezia ya Kafalo ya Kafa	23,182
-15	17,770	17,776	9,587	9,587	22,971	22,967	23,167	23,168
-20		17,751	general de la companya de la company	9,580		22,948	n i dan sang sa Karang sa Kara	23,151
-25	17,724	17,724	9,572	9,574	22,922	22,927	23,119	23,131
-30	17,698	17,695	9,567	9,566	22,907	22,904	23,116	23,107
-35		17,665	taritika dina dina dina dina dia dia dia dia dia dia dia dia dia di	9,558		22,878	n an faire ann ann an fair an Anna ann	23,079
-40	Tanakés na paka katina kati	17,633	α,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	9,549		22,84 9	na 1999 dan da kata yang dan kata yang dan kata kata yang dan kata kata yang dan kata kata yang dan kata kata y	23,048
-45		17,599	n a din karina da pina tanina di karina d N	9,540		22,817	an a she an	23,014
-50		17,563	an 1967 and anna - Alan Anna Anna Anna Anna Anna Anna Anna	9,530	ne odder under faktionen gebotenense persone	22,783	fy elen en e	22,976
-55	n a dia mandri di dia di kaoni ny peripakana any compositor	17,525	ನಿ ಬರ್ಕೆ ಮಾರ್ಯದಿ ಕಾರ್ಯದಿ ಕಾರ್ಯದ ಕಾರ್ಯದ ನಿರ್ದೇಶದ ಬರ್ಧಿ ಮುಖ್ಯ ಬಿ ಮಾರ್ಯದ ಕಾರ್ಯದ ಕಾರ್ಯದ ಕಾರ್ಯದ ಕಾರ್ಯದ ಕಾರ್ಯದ ಕಾರ್ಯದ	9,519		22,746	artige of a standard and a standard of standard and standard and standard and standard and standard and standard	22,934
-60		17,486	na popularization na popularizatione ne regione da sette desprey par face a se	9,508	and the same is a second s	22,707	a a francústika a dena sinte seguna seguna dena de	22,889
-65	fe definition of the second	17,445	n (h 1960), ann a tha an Airtean (1997), ann an Airtean (1997).	9,489		22,665		22,841
-70	na one addre of Addressing London spectrum	17,402	and was all the of the one of the second states of the second states and the second states and the second state	9,484	an a	22,620		22,789
-75	Novel (1994) de la desta d	17,357	n (and an	9,471	na na matani	22,573		22,733
		¹ da dije ngang padi kina mingrapiji i Samit Antong Kapita-Lan	an a		ini, di stato e cida come constitución de la materia			napananan'ny manima L

.

.

~

.

TABLEAU 1 (suite)

en la superior de la company d'arte de la serie de

ጠ የ የ	Cell. 16		Cell. 17		
1 -0	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
+25	42,805	42,802	50,570	50,581	
+20		42,801		50,583	
+15	42,798	42,798	50,601	50,582	
+10		42,791		50, 576	
+ 5	42,773	42,782	50,562	50,567	
0		42,770		50,553	
- 5	42,760	42,755	50,536	50,536	
-10		42,737		50,516	
-15	42,718	42,716	50,486	50,491	
-20		42,693		50,462	
-25	42,672	42,667	50,421	50,430	
-30	42,631	42,637	50,404	50,394	
-35		42,606		50,353	
-40		42,571		50,309	
-45		42,533		50,262	
-50		42,493		50,210	
-55		42,450		50,155	
-60	Maarine Beerling, July Antoneous, 1788-189	42,404		50,095	
-65		42,355		50,032	
-70		42,303		49,965	
75		42,249		49,894	

4

.

-

.

TABLEAU 1 (suite)

C. Michael Market Contractor

4. - Vérification expérimentale

La comparaison de nos mesures de conductibilité et de coefficients de température des solutions métal-ammoniac avec celles d'autres auteurs est un bon test de la validité de la méthode utilisée.

Cependant, il nous a paru intéressant de mesurer aussi la conductibilité (ou la résistivité) de métaux liquides purs et de comparer nos valeurs à celles d'autres auteurs.

Puisque le noyau magnétique ne peut être porté au-dessus de 100°C (point de Curie), les seuls métaux utilisables sont les alcalins tels que le potassium, le rubidium et le césium.

Nous avons employé le potassium et le césium, préparés et purifiés suivant la méthode vue plus haut. Les mesures et étalonnages se font dans un bain d'huile thermostaté.

A. - Potassium

Nous avons mesuré la résistivité à 70°C, 75°C et 80°C. Les valeurs suivantes ont été obtenues par d'autres auteurs :

T °C	p µ.a. cm	
63,5 71	13,1 13,8	Hackspill (14) "
100	15,3	Northrup (15)
100	15,4	Lemmon et Walling (16)
63,2	13,65	11

Nous ajustons ces valeurs par moindres carrés linéaires et les comparons à nos résultats :

T °C	p M.A. cm			
	Littérature	Nos mesures		
70	13,73	13,74		
80	14,01	14,30		

TABLEAU II (suite)

L'accord est donc très satisfaisant (écart inférieur à 0,3%).

B. - Césium

La résistivité du césium est moins bien connue car le métal est difficile à obtenir entièrement exempt d'oxydes solubles ou de rubidium.

Les valeurs données par la littérature présentent une grande dispersion. Nous n'avons retenu que les résultats récents de Kapelner et Bratton (17) considérés comme les plus valables par Grosse (18) dans une revue des résistivités de métaux liquides.

⊥ °C	Pµs.cm	la characterizzatu and a sina anti-anti-anti-anti-anti-anti-anti-anti-
28,6 33,2 35,8	Kapelner et Bratton 37,46 38,01 38,32	Nos mesures 37,17 37,69 37,99

L'accord est un peu moins bon que dans le cas du potassium, mais reste très satisfaisant. (écart inférieur à 1%). Nos valeurs sont toutes plus faibles que les leurs.

Ces mesures de résistivités de métaux alcalins purs montrent la validité de notre technique de mesure sans électrodes. D'autres vérifications, portant cette fois sur les solutions de métaux dans l'ammoniac ont été réalisées.

5. - Limites et précision des mesures

Les conductibilités mesurées par cette méthode sont de type métallique, c'est-à-dire que la limite inférieure se situe entre 500 et $1000 \, \Lambda^{-1} \, \mathrm{cm}^{-1}$. Pour des valeurs plus faibles, la méthode devient rapidement inapplicable car l'impédance du secondaire du transformateur devient du même ordre de grandeur que celle du primaire. L'appareillage perd toute sensibilité lorsque la résistance de la spire secondaire dépasse 1 Λ .

Pour ne pas perdre de précision, nous avons limité nos mesures aux solutions métal-ammoniac concentrées de couleur bronze $(\sigma \gg 800 \ \Omega^{-1}.cm^{-1})$. Dans ces conditions, la résistance de la spire de liquide n'a jamais dépassé 0,03 Ω .

Il est difficile d'évaluer exactement la précision de nos mesures de conductibilités. Les causes d'erreurs peuvent provenir de la solution (présence de bulles, métal collant aux parois) ou de l'appareillage électrique.

Compte tenu de la reproductibilité des résultats obtenus dans des conditions différentes et des vérifications expérimentales décrites plus haut, nous estimons obtenir une précision de l'ordre de 1% pour nos mesures de conductibilités. Cependant, pour une même solution, la variation avec la température peut être atteinte de manière plus précise (0,2%), ce qui permet de mesurer des coefficients de température avec une erreur pas trop grande (10%) à l'aide de nombreuses mesures en fonction de la température.

÷

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La technique de mesure de résistance sans électrodes précédemment décrite nous a servi à mesurer les conductibilités de solutions concentrées de métaux dans l'ammoniac liquide dans un large intervalle de température.

Nous présenterons d'abord un bref rappel des travaux antérieurs concernant les conductibilités de ces solutions.

Nous décrirons ensuite nos résultats expérimentaux portant sur le potassium et le sodium, puis sur le lithium et le césium en région très concentrée, objet principal de notre étude.

Nous essaierons enfin d'interpréter qualitativement nos résultats à la lumière des théories complexes qui commencent à être proposées pour expliquer les propriétés de ces solutions concentrées.

I. - Travaux antérieurs

La conductibilité électrique des solutions de métaux dans l'ammoniac liquide est une des propriétés les plus caractéristiques de ces solutions.

La solution diluée, de couleur bleue intense, a la conductibilité d'un électrolyte. Elle augmente fortement lorsqu'on la concentre, jusqu'à des valeurs comparables à celles des métaux liquides au voisinage de la saturation. Entre ces deux régions, on note la passage continu par une zone de transition où la conductibilité passe du type électrolytique au type métallique.

Le coefficient de température de la conductibilité ¥ défini par

$$\gamma = \frac{1}{\sigma} \quad \frac{d\sigma}{dT} = \frac{d \ln \sigma}{dT}$$

montre bien le passage entre ces domaines de concentrations.

A peu près constant dans la région diluée (1,5% par degré), il présente un maximum aigu dans la zone de transition (ordre de 3,5% par degré)puis diminue fortement en même temps que le caractère métallique apparaît. (0,06% par degré à la saturation pour Na).

Nous allons rappeler ici brièvement les principaux travaux effectués en région diluée et intermédiaire, qui sortent du cadre de notre étude. Nous insisterons un peu plus sur les travaux réalisés en solutions concentrées.

1°) Solutions diluées

Kraus (1) en 1921, a mesuré les conductibilités à -33,5°C des solutions de sodium, potassium et lithium et leurs coefficients de tem-

- 38 -

pérature. Lepoutre (19) a complété ces mesures à -77,7°C pour le sodium. On peut noter aussi les mesures de Hodgins (20) à -50°C pour le césium et de Evers et Longo (21) pour le lithium.

2°) Solutions intermédiaires.

En 1923 Kraus et Lucasse (2) ont mesuré les conductibilités à -33,5°C et les coefficients de température entre -32°C et 45°C des solutions de sodium et de potassium. Ces mesures ont été confirmées et complétéospar Frappé (22) pour le sodium et récemment par Demortier(12) pour le sodium et le potassium entre -30°C et -75°C. Les solutions de lithium ont été étudiées par Nasby (23) entre -35°C et -75°C jusque dans la région concentrée (fraction molaire : 0,14). Naiditch (3) a mesuré le coefficient de température des solutions de Na jusqu'à des températures très élevées (+130°C). Il montre l'existence de ocefficients négatifs au dessus de +80°C. Cependant une température aussi élevée laisse planer un doute à cause de la décomposition.

3°) Solutions concentrées

A - Sodium et potassium.

Les mesures de Kraus et Lucasse (2) citées plus haut se prolongent jusqu'à la saturation. (sodium et potassium à -33,5°C).

Les conductibilités mesurées sont de l'ordre de celles des métaux : $5047 \Omega^{-1}$ cm⁻¹ pour Na et 4569 Ω^{-1} cm⁻¹ pour K à la saturation. Les solutions de sodium sont légèrement plus conductrices que celles de potassium.

Le coefficient de température diminue quand la concentration augmente. Il est très faible, mais reste positif à la saturation (0,065% par degré pour Na). Kraus et Lucasse (2) pensent que le coefficient de température deviendrait négatif comme dans les métaux normaux si ces solutions pouvaient être concentrées au-delà de la limite normale de saturation.

B - Lithium et Césium

Le lithium et le césium sont plus solubles dans l'ammoniac que le sodium et le potassium. Le césium est soluble en toutes proportions(5). On peut donc s'attendre à ce que les propriétés métalliques soient plus marquées dans ces solutions. En particulier le coefficient de température pourrait changer de signe dans les solutions les plus concentrées.

En 1965, Morgan, Schroeder et Thompson (4) ont étudié les solutions concentrées de lithium jusqu'à la saturation, en dessous de -30°C. Les conductibilités mesurées atteignent 14000 Ω^{-1} .cm⁻¹ (10600 Ω^{-1} .cm⁻¹ pour le mercure à 0°C). Le coefficient de température mesuré est un coefficient moyen entre $T_2 = -33,5°C$ et $T_1 = -63,5°C$ défini par

$$\gamma = \frac{1}{\sigma_2} \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{T_2 - T_1}$$

Il décroît lorsque la concentration augmente et devient nul à la saturation. Ils ne trouvent pas de valeurs négatives. Il faudrait cependant signaler la grande dispersion de leurs points expérimentaux.

Schoeder (24) a effectué quelques mesures supplémentaires au voisinage de la saturation jusqu'à + 15°C. Ses mesures montrent un coefficient de température négatif pour les solutions de fraction molaire supérieure à 0,18. Malheureusement il indique la présence de décomposition, ce qui jette un doute sur les résultats obtenus.

Récemment, Schroeder, Thompson etOertel (5) ont étudié les solutions concentrées de césium et d'alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba)

jusqu'à une fraction molaire de 0,55 pour le césium. Le coefficient de température devient négatif pour les solutions de césium de fraction molaire supérieure à 0,3. Cependant, ils signalent un peu de décomposition (3 à 5%) contrôlée par la mesure de la pression d'hydrogène dégagé.

Dans toutes ces mesures, le coefficient de température est exprimé à fraction molaire constante, c'est-à-dire sans correction de dilatation thermique ; les coefficients de température à volume constant seront moins négatifs ou plus positifs.

Compte tenu de ces résultats expérimentaux, nous avons adopté le plan de travail suivant.

- Etudier les solutions de sodium et de potassium et comparer nos résultats à ceux de Krau**s** et Lucasse (2) qui font autorité depuis près de 50 ans.

- Mesurer les coefficients de température des solutions très concentrées de lithium et de césium avec le maximum de précision pour déterminer de façon sûre le changement de signe du coefficient de température aux plus fortes concentrations ou aux températures plus élevées.

- Calculer à partir de ces mesures le coefficient de température à volume constant, c'est-à-dire à concentration électronique constante, lorsque les mesures de densité de ces solutions sont disponibles.

II. - Résultats

1° Sodium et Potassium

A - Potassium

a. Conductibilités

Nous avons mesuré la conductibilité à -35°C et -45°C pour 5 concentrations différentes. Nos résultats sont reportés dans le tableau 4. Les concentrations sont exprimés en fraction molaire du métal X₂.

т ₂ Е	ssai I = 0,0766	Es: X ₂ =	sai II 0,0852
т °С	$\Omega - 1 cm^{-1}$	т °С	Ω^{-1} cm ⁻¹
-35 -45	836 802	-35 -45	1095 1055
trenden men zuer geweinen die zueren die der die			

Essai III $X_2 = 0,0995$

T °C

-35 -45 Ω -1 °

 cm^{-1}

1570 1529 Essai IV $X_2 = 0,119$

T °C	Ω -1 σ- cm-
-35 -45	2345 2302

 $\begin{array}{r} \text{Essai V} \\ \text{X}_2 = 0,163 \end{array}$

ం ్	$\Omega^{-1} \frac{\sigma}{cm} - 1$
-35	4310
-45	4279

TABLEAU 4

Nous avons tracé la courbe conductibilité = f (Fraction molaire) pour nos mesures à -35°C et celles de Kraus et Lucasse (2) à -33,5°C. L'accord est très satisfaisant (1 à 2%) compte tenu des erreurs tant sur



- 42 -

la mesure de conductibilité que sur le dosage (Figure 9).

B. - Coefficients de température

Les conductibilités mesurées à -35°C et -45°C permettent de déterminer le coefficient de température moyen de conductibilité y moyen

$$y_{\text{moyen}} = \frac{1}{\sigma_{\text{mov}}} \frac{\Delta \sigma}{\Delta T} = \frac{\Delta \ln \sigma}{\Delta T}$$

Nos valeurs expérimentales sont reportées dans le tableau 5. Le coefficient de température X moyen est exprimé en pour cent par degré.

Coefficient de T moyen	Fraction molaire de métal X ₂
0,073 0,184 0,268 0,372 0,420	0,163 0,119 0,0995 0,0852 0,0766

TABLEAU 5

Nos valeurs expérimentales sont comparées à celles de Kraus et Lucasse entre -33°C et -45°C (2) (Figure 10)

L'accord obtenu est encore très satisfaisant, malgré la précision plus faible puisqu'il s'agit d'une mesure différentielle.

Les quelques mesures de conductibilité et de leur coefficient de température des solutions concentrées de Potassium que nous avons effectuées recoupent bien les valeurs de Kraus et Lucasse. Elles constituent



notamment une vérification de notre méthode de mesure sans électrodes.

B. - Sodium

Nous nous sommes efforcés surtout de mes**u**rer les coefficients de température des solutions de sodium au-dessus du point d'ébullition de l'ammoniac. Dans certains cas la solut**i**on a pu être portée jusqu'à +25°C sans décomposition.

a) Conductibilités

Nous avons mesuré la conductibilité des solutions de sodium en fonction de la concentration et de la température. Pour chaque solution, la conductibilité est mesurée à différentes températures à intervalles de 10 degrés, sauf pour la dernière solution (intervalles de 5 degrés).

Les valeurs expérimentales sont reportées dans le tableau 6. Dans ce tableau nous avons fait figurer le logarithme décimal de la conductibilité et son ajustement par moindres carrés à une équation du second degré $aT^2 + bT + c$ où T est la température en degré centigrade. Les coefficients a,b,c sont donnés pour chaque mesure.

Essai 1 $X_2 = 0,0976$			a=-0,02985 b= 0,08813 c= 3,23050	<u>Essai 2</u> * X ₂ = 0,105			a=-0,01081 b= 0,09014 c= 3,30036
°℃	Ω^{-1} cm ⁻¹	$\log \sigma$	log or (ajusté)	T°C	$\Omega^{-1} cm^{-1}$	log $\sigma-$	log 5 - (ajusté)
+25	1778	3,2499	3,2507	+15	2056	3,3130	3,3136
+15	1750	3,2430	3,2430	+ 5	2017	3,3047	3,3048
+ 5	1715	3,2342	3,2348	- 5	1976	3,2958	3,2958
- 5	1684	3,2264	3 ,2 260	15	1940	3,2878	3,2866
-15	1647	3,2167	3,2166	-25	1897	3,2781	3,2771
-25	1608	3,2063	3,2066	-35	1852	3,2676	3,2675
-35	1570	3,1959	3,1960	-45	1809	3,2574	3,2576
-45	1528	3,1841	3,1848	-55	1762	3,2460	3,2475
-55	1484	3,1714	3,1730	-65	1716	3,2345	3,2372
-65	1447	3,1605	3,1606	-74,5	1698	3,2299	3,2272
-70	1432	3,1559	3,1542				
<u>Essai 3</u> X ₂ = 0,133			a= -0,03917 b= 0,01374 c= 3,55184		<u>Essai 4</u> X ₂ = 0,1	14	a=-0,07535 b= 0,01236 c= 3,38430
Т°С	1 - 1 $cm = 1$	log 🕁	log σ (ajusté)	T °C	$\Omega = 1 \frac{1}{cm} - 1$	log σ	log o- (ajusté)
- 5	3566	3,5522	3,5511	+15	2428	3,3852	3,3844
-15	3531	3,5479	3,5489	+ 5	2439	3,3872	3,3847
- 25	3509	3,5452	3,5460	-5	2422	3,3842	3,3835
-35	3480	3,5416	3,5422	- 15	2403	3,3807	3,3807
-45	3455	3,5384	3,5377	25	2371	3,3749	3,3765
- 55	3416	3,5335	3,5324	-35	2338	3,3688	3,3707
- 65	3363	3,5267	3,5264	-45	2310	3,3636	3,3635
-75	3301	3,5186	3,5195	-55	2270	3,3560	3,3547 Bills

4

•

•

.

TABLEAU 6

Analahin at 1996 Martin Dentale Parisana ang Pan

	Essa X ₂ =	<u>i 5</u> 0,116	a=-0,04354 b= 0,03302 c= 3,37348		$\frac{\text{Essai } 6}{*X_2 = 0},$	139	a=-0,0007 $b=0,028^{\circ}$ $c=3,580^{\circ}$
. T .	$\int_{\Omega}^{\sigma-}$ -1 cm -1	log o-	log J (ajusté)	T °C	$\Omega = 1 \frac{1}{cm} = 1$	log 7-	log σ (ajusté)
+25	2383	3,3771	3,3790	- 5	3799	3,5797	3,5791
+15	2390	3,3784	3,3775	-15	3761	3,5753	3,5762
+ 5	2380	3,3766	3,3750	-25	3742	3,5731	3,5734
- 5	2358	3,3725	3,3717	-35	3727	3,5714	3,5705
-15	2332	3,3677	3,3675	-45	3691	3,5671	3,5676
-25	2300	3,3617	3,3625	- 55	3674	3,5651	3,5647
-35	2271	3,3562	3,3566	-65	3647	3,5619	3,5618
-45	2234	3,3491	3,3498	-75	3620	3,5587	3,5589
-55	2194	3,3412	3,3421				
- 65	2157	3,3338	3,3336				
-75	2114	3,3251	3,3242				
	Essa X ₂ =	i <u>7</u> 0,0792	a=-0,05428 b= 0,13131 c= 3,03994		<u>Essai 8</u> X ₂ = 0,0	883	a= 0,0111 b= 0,1294 c= 3,1426
T°C	$\Omega^{-1} cm^{-1}$	log σ	log 🍼 (ajusté)	T °C	$\Gamma = 1 \frac{\sigma}{cm} = 1$	log /-	$\log \sigma$ (ajusté)
+25	1174	3,0697	3,0694	+25	1500	3,1761	3,1757
+15	1143	3,0580	3,0584	+15	1446	3,1602	3,1623
+ 5	1107	3,0441	3,0464	+ 5	1420	3,1523	3,1491
- 5	1089	3,0370	3,0332	- 5	1365	3,1351	3,1362
-15	1044	3,0187	3,0190	-15	1327	3,1229	3,1235
-25	1007	3,0030	3,0037	-25	1291	3,1109	3,1110
-35	969	2,9863	2,9873	-35	1256	3,0990	3,0987
- 45	933	2,9699	2,9697				
-55	895	2,9518	2,9513				
				1			I

TABLEAU 6 (suite)

	$\frac{\text{Essai 9}}{X_2 = 0,108}$	a= -0,04944 b= 0,05267 c= 3,33060	
T°C	$\Omega - 1 cm - 1$	log o-	log 5- (ajusté)
-75	1835	3,2636	3,2633
-70	1861	3,2697	3,2695
-65	1887	3,2758	3,2755
-60	1912	3,2815	3,2812
- 55	1934	3,2865	3,2867
-50	1961	3,2925	3,2919
-45	1980	3,2967	3,2969
-40	2000	3,3010	3,3016
-35	2022	3,3058	3,3061
-30	2042	3,3101	3,3103
-25	2063	3,3145	3,3143
-20	2080	3,3181	3,3181
-15	2101	3,3224	3,3216
-10	2113	3,3249	3,3241
- 5	2128	3,3280	3,3278
0	2144	3,3312	3,3306
+ 5	2156	3,3336	3,3331
+10	2165	3,3355	3,3354
+15	2176	3,3377	3,3374
+20	2182	3,3388	3,3392

.

.

•

.

+25

BUS

3,3407

TABLEAU 6 (suite)

2187

3,3398

- 46 -

Les concentrations marquées d'une astérisque n'ont pas pu être déterminées par dosage de la solution. La valeur adoptée est obtenue par interpolation à partir des autres valeurs expérimentales.

L'écart entre valeur expérimentale et valeur ajustée est de l'ordre d'une unité sur la troisième décimale du logarithme de la conductibilité.

- Variation de la conductibilité avec la température

Nous avons tracé les courbes $\log \sigma = f(T)$ pour nos différentes séries de mesures (Figure 11). La pente de ces courbes est au facteur 2,303 près le coefficient de température de la conductibilité χ . En effet :

$$\Upsilon = \frac{1}{\sigma^{-}} \cdot \frac{d\sigma^{-}}{dT} = \frac{d(\ln \sigma^{-})}{dT} = \frac{2,303 d(\log \sigma^{-})}{dT}$$

L'allure de ces courbes montre que la conductibilité augmente avec la température, c'est-à-dire que le coefficient de température est positif, mais d'autre part la légère courbure traduit le fait que ce coefficient diminue lorsque la température augmente.

Nous constatons aussi qu'à température constante γ diminue lorsque la concentration augmente (pente plus faible).

- Variation de la conductibilité avec la concentration.

Nous avons tracé la courbe $\sigma^- = f$ (fraction molaire) à la température de -35°C (Figure 12). Nos résultats expérimentaux sont comparés à ceux de Kraus et Lucasse (2) obtenus à -33,5°C. Comme pour les solutions de potassium, nous constatons que l'accord entre nos valeurs expérimentales et celles de ces auteurs est très satisfaisant, compte tenu d'une incertitude de 1% admise de part et d'autre.





b. - Coefficients de température.

Le coefficient de température de la conductibilité est obtenu à partir de la dérivée de la courbe log σ = f (T) comme nous l'avons vu plus haut. Nous l'avons calculé pour quelques températures. Pour atteindre le maximum de précision, nous avons calculé la dérivée de la courbe ajustée log σ = aT^2 + bT + c.

On obtient :

$$\gamma = \frac{d \ln \sigma}{dT} = 2,303 (2aT + b)$$

Les résultats sont donnés dans le tableau 7. Les coefficients de température sont exprimés en % par degré.

<u>Essai 1</u> X ₂ = 0,0976 [*]		$X_2 = 0,105^*$		<u>Essai 3</u> X ₂ = 0,133		$\frac{\text{Essai 4}}{X_2 = 0,114}$	
^T °C	γ % par °C	T °C	% par °C	T °C	% par °C	T °C	γ % par °C
-65 -35 - 5 + 25	0,292 0,251 0,210 0,169	-65 -35 - 5	0,240 0,225 0,210	-65 -35 - 5	0,149 0,095 0,041	65 35 5	0,254 0,150 0,046
$\frac{\text{Essai 5}}{X_2 = 0,116}$		x ₂	Essai <u>6</u> = 0,139*	x	$\frac{\text{Essai 7}}{2} = 0,079$	x ₂	<u>ssai 8</u> = 0,088
т _{°С}	% par °C	T °C	% par °C	T °C	% par °C	T °C	% par °C
T	A Description of the second of Tables 1 March 1 (Second of Control						

.

$X_2 = 0,108$

T °C	% prir °C
-65	0,269
- 35	0,201
- 5	0,133
+25	0,064

TABLEAU 7

- Variation du ocefficient de température avec la concentration.

Nous avons reporté sur un même graphique (Figure 13) nos valeurs expérimentales aux températures suivantes : -65°C, -35°C, -5°C ainsi que les valeurs de Kraus et Lucasse (2) (valeurs moyennes autour de -33,5°C). Ces résultats entraînent les remarques suivantes.

- Les valeurs obtenues de coefficients de température sont très imprécises, surtout à température élevée à cause de la correction de pression de vapeur. L'erreur moyenne est de l'ordre de 15%, et certaines mesures se révèlent encore moins précises.

- L'accord entre nos mesures et celles de Kraus et Lucasse est aussi satisfaisant que dans le cas du potassium.

- Malgré leur faible précision, ces mesures montrent la décroissance du coefficient de température avec la concentration, rapide pour $X_2 < 0,10$, plus lente ensuite jusqu'à la saturation, où il reste positif. Cette variation est analogue à celle des solutions de potassium. Nous remarquons aussi que γ diminue également quand la température augmente.

'En résumé, nos mesures effectuées sur des solutions de potassium et de sodium nous permettent de tirer les conclusions suivantes.

- Les conductibilités mesurées concordent bien avec celles de Kraus et Lucasse, aussi bien pour le sodium que pour le potassium, ce qui prouve la validité de notre technique de mesure sans électrodes.

- Les coefficients de température recoupent également les valeurs de ces mêmes auteurs. La précision obtenue est assez faible, et même nettement insuffisante pour les mesures aux températures supérieures au point d'ébullition de l'ammoniac.


2. - Lithium et Césium

L'étude des solutions très concentrées de ces deux métaux a été l'objectif principal de notre travail. Nous nous sommes efforcés d'atteindre le maximum de précision dans la mesure de leurs coefficients de température, de valeurs très faibles à ces concentrations, de manière à mettre en évidence l'existence de coefficients négatifs.

A. - Lithium

a. - Conductibilités.

Nous dispo**son**s de résultats portant sur 9 solutions très concentrées de lithium (0,168 $< x_2 < 0,196$) dans une large gamme de température (généralement de -75°C à +25°C). Les mesures ont été réalisées à intervalles réguliers de 5°C.

Les résultats sont consignés dans le tableau 8. Comme pour le sodium on trouvera dans ce tableau, outre les valeurs expérimentales et leur logarithme, un ajustement par moindres carrés paraboliques portant sur ce logarithme. Les concentrations marquées d'une astérisque ont été déterminées par interpolation. <u>Essai 1</u>

e.

•

 $X_2 = 0,168$

T °C	σ - Ω -1 σ -1	log 5-	log 5- (ajusté)
and a start of the second start		n and an and a subseque barrow and the subsequences of the subsequences of the subsequences of the subsequences	
-73,3	6959	3,8425	3,8432
-70	7004	3,8453	3,8450
-65	7037	3,8474	3,8476
-61,5	7072	3,8495	3,8493
-55	7111	3,8523	3,8522
-50	7155	3,8546	3,8542
-45	7181	3,8562	3,8560
-40	7211	3,8580	3,8576
-35	7230	3,8591	3,8589
-30	7245	3,8600	3,8601
-25	7259	3,8609	3,8611
-20	7267	3,8614	3,8618
-15	7278	3,8620	3,8624
-10	7286	3,8625	3,8628
- 5	7293	3,8629	3,8629
0	7295	3,8630	3,8629
+ 5	7290	3,8627	3,8626
+10	7283	3,8623	3,8622
+15	7273	3,8617	3,8615
+20	7255	3,8606	3,8607
+25	7238	3,8596	3,8596
			(306)

TABLEAU 8 - 52 -

Rail A

ł

	•	$\frac{\text{Essai}}{X_2} = 0$	2 ,185 *	$\frac{\text{Essai}}{X_2} = 0$	<u>3</u> ,178		$\frac{\text{Essai 4}}{X_2 = 0},$	$\frac{\text{Essai 4}}{X_2} = 0,195$		
^T ∘C	σ^{-1} cm ⁻¹	log 👉	log <i>o</i> ajusté)	σ- Ω-1 _{cm} -1	log σ^-	log 嫌 (ajusté)	σ-1 _{cm} -1	log o (a	log - ajusté)	
+25	10320	4,0136	4,0133	9504	3,9779	3,9779	13080	4,1175	4,1168	
+20	10390	4,0165	4,0165	9563	3,9806	3,9807	13210	4,1219	4,1216	
+15	10460	4,0194	4,0194	9621	3,9832	3,9833	13360	4,1259	4,1261	
+10	10520	4,0219	4,0220	9676	3,9857	3,9856	13490	4,1301	4,1304	
+ 5	10570	4,0243	4,0242	9722	3,9878	3,9877	13610	4,1339	4,1344	
0	10620	4,0260	4,0262	9764	3,9896	3,9895	13730	4,1378	4,1382	
- 5	10660	4,0276	4,0278	9799	3,9912	3,9912	13840	4,1412	4,1417	
-10	10700	4,0293	4,0291	9834	3,9927	3,9925	13960	4,1449	4,1450	
-15	10710	4,0300	4,0301	9856	3,9937	3,9937	14060	4,1479	4,1480	
-20	10730	4,0307	4,0309	9878	3,9947	3,9946	14160	4,1511	4,1508	
-25	10740	4,0309	4,0313	9892	3,9953	3,9953	14240	4,1536	4,1533	
-30	10750	4,0314	4,0314	9905	3,9958	3,9957	14 3 10	4,1557	4,1556	
-35	10750	4,0314	4,0312	9908	3,9960	3,9960	14390	4,1579	4,1577	
-40	10730	4,0308	4,0306	9904	3,9958	3,9959	14440	4,1597	4,1595	
-45	10700	4,0294	4,0298	9890	3,9952	3,9957	14500	4,1614	4,1610	
-50	10690	4,0291	4,0287	9895	3,9954	3,9952	14530	4,1624	4,1623	
-55	10660	4,0276	4,0272	9875	3,9945	3,9945	14580	4,1636	4,1634	
-60	10620	4,0260	4,0255	9847	3,9933	3,9935	14590	4,1642	4,1642	
-65				9826	3,9924	3,9923	14610	4,1648	4,1648	
-70				9795	3,9910	3,9909	14620	4,1650	4,1651	
-75				9757	3,9893	3,9892	14610	4,1648	4,1652	
L - -	a = -0,06172 b = -0,03587 c = 4,02616			a b= c	a = -0,04686 b= -0,03473 c = 3,98955			a = -0,04945 b = -0,07307 c = '4,13817 (BUS) ULLE		

TABLEAU 8 (suite)

	$\frac{\text{Essai 5}}{X_2 = 0},$	190		$\begin{vmatrix} Essai \\ X_2 = 0 \end{vmatrix}$	5 ,196	1	$\frac{\text{Essai 7}}{X_2 = 0,194}$		
^T ∘C	σ Ω -1 _{cm} -1	log 👉	log o- (ajusté)	n^{-1} cm ⁻¹	log σ	log o- (ajusté)	σ^{-1} cm ⁻¹	log σ (log 👉 ajusté)
+25				12890	4,1102	4,1101	12260	4,0885	4,0885
+20				13040	4,1153	4,1153	12370	4,0924	4;0925
+15				13190	4,1202	4,1203	12480	4,0961	4,0962
+10	11440	4,0585	4,0586	13330	4,1249	4,1250	12590	4,1000	4,0998
+ 5	11510	4,0611	4,0609	13470	4,1293	4,1295	12680	4,1032	4,1030
0	11560	4,0631	4,0630	13600	4,1336	4,1337	12770	4,1060	4,1061
- 5	11610	4,0648	4,0649	13720	4,1374	4,1376	12850	4,1088	4,1089
-10	11650	4,0665	4,0667	13840	4,1412	4,1412	12920	4,1114	4,1115
-15	11710	4,0686	4,0683	13950	4,1446	4,1445	13000	4,1140	4,1138
-20	11740	4,0695	4,0697	14 0 60	4,1480	4,1476	13060	4,1158	4,1159
-25	11770	4,0708	4,0710	14150	4,1508	4,1504	13120	4,1178	4,1178
-30	11800	4,0720	4,0720	14230	4,1532	4,1530	13160	4,1194	4,1194
-35	11830	4,0729	4,0729	14310	4,1556	4,1553	13210	4,1208	4,1208
-40	11850	4,0737	4,0737	14380	4,1577	4,1573	13240	4,1219	4,1220
-45	11870	4,0744	4,0742	14390	4,1581	4,1590	13270	4,1230	4,1230
-50	11880	4,0747	4,0746	14450	4,1599	4,1604	13300	4,1237	4,1237
-55	11880	4,0748	4,0748	14500	4,1613	4,1616	13310	4,1243	4,1241
-60	11880	4,0749	4,0748	14540	4,1625	4,1625	13320	4,1244	4,1244
-65	11870	4,0746	4,0747	14560	4,1631	4,1631	13310	4,1243	4,1244
-70	11870	4,0744	4,0744	14580	4,1639	4,1635			
-75	11850	4,0737	4,0739	14580	4,1637	4,1636			
	a = b = c =	-0,03471 -0,04053 4,06300		a = -0,05459 b = -0,08080 c = 4,13366			a = -0,04681 b = -0,05858 c = 4,10608 $\left(\frac{BUS}{UCS}\right)$		

.

.

-

.

TABLEAU 8 (suite)

	X	<u>Essai 8</u> 2 = 0,188			¥ssai 9 *X ₂ = 0,19	/+
^T ∘C	Ω^{-1} cm ⁻¹	log or	log o (ajusté)	\int_{Ω}^{-1} cm ⁻¹	log o*	log o- (ajusté)
+25	10640	4,0269	4,0268			
+20	10700	4,0293	4,0294			
+15	10760	4,0317	4,0318			
+10	10820	4,0341	4,0341			
+ 5	10870	4,0361	4,0361			
0	10920	4,0381	4,0380			
- 5	10960	4,0399	4,0398			
-10	11000	4,0414	4,0413			
-15	11030	4,0427	4,0427			
-20	11070	4,0440	4,0439			
-25	11090	4,0449	4,0450	13790	4,1397	4,1396
-30	11110	4,0458	4,0459	13860	4,1417	4,1416
-35	11130	4,0466	4,0466	13910	4,1434	4,1434
-40	11150	4,0471	4,0471	13960	4,1448	4,1450
-45	11150	4,0474	4,0475	14000	4,1462	4,1463
-50	11160	4,0477	4,0477	14040	4,1473	4,1474
-55	11160	4,0477	4,0477	14080	4,1487	4,1483
-60	11160	4,0477	4,0476	14090	4,1491	4,1488
-65	11150	4,0473	4,0472	14090	4,1490	4,1492
-70	11130	4,0467	4,0467	14100	4,1491	4,1492
-75						
	a = -0,0 b = -0,0 c = 4,03	3415 3634 804		a b c	= - 0,04943 = - 0,06842 = 4,12557	ENC
	annan an an an an an an Anna an	-,	na a na ann an Anna ann an Anna an Anna ann an Anna	ng sanata sang alampa kang sang bang bang bang bang sang sang sang sang sang sang sang s	gan tartı 4 men ilden kirden filmenden kerken kirden kerken kirden kirden kirden kirden kirden kirden kirden k	(use)

.

.

.

*

TABLEAU 8 (suite)

L'écart entre valeur expérimentale et valeur ajustée est ici bien plus faible que dans le cas du sodium (1 ou 2 unités sur la 4° décimale du logarithme. Cette meilleure précision tient essentiellement aux précautions expérimentales que nous avons prises.

Le faible volume libre dans la cellule de mesure rend presque négligeable la correction d'évaporation de l'ammoniac. De plus la cellule peut être retournée, ce qui élimine les bulles collées aux parois et permet une mesure "à vide" du primaire du transformateur au moment même de la mesure de résistance. Les mesures de conductibilités sont donc plus précises (précision meilleure que 0,5%).

Il convient également de faire remarquer que les 9 essais décrits ci-dessus ont été réalisés avec 9 solutions différentes et dans 7 cellules de conductances de construction similaire, pour éprouver la reproductibilité des résultats.

- Variation de la conductibilité avec la température.

Nous avons reporté tous nos résultats sur un même graphique (figure 14) et tracé les courbes $\log \sigma^2 = f(T)$ pour chaque essai. Les courbes présentent toutes un maximum, qui correspond à un coefficient de température nul. Ce maximum se déplace vers les plus basses températures lorsque la concentration augmente.

- Variation de la conductibilité avec la concentration.

Nos résultats sont reportés sur une courbe $\sigma = f(x_2)$, ainsi que ceux de Morgan, Schroeder et Thompson (4). (Figure 15). Nous remarquons une dispersion des points expérimentaux plus grande que dans le cas du sodium et du potassium. Ceci est dû à la difficulté des dosages des solutions très concentrées lithium-ammoniac. Nos valeurs expérimentales concordent bien avec celles de ces auteurs.

Cette courbe montre également la variation très rapide de la conductibilité avec la concentration au voisinage de la saturation.





b. - Coe?ficients de température.

A partir de ces mesures, nous avons déterminé les coefficients de température à l'aide de la courbe ajustée log σ = f(T). Les valeurs sont calculées à -65°C, -35°C, -5°C et +25°C chaque fois que l'étendue des mesures le permet. Les résultats sont reportés dans le tableau 9.

- Variation du coefficient de température avec la concentration.

Nos valeurs de coefficients de température ainsi que les mesures de Morgan, Schroeder et Thompson (4) sont reportées sur un même graphique en fonction de la concentration (Figure 16). Ces auteurs ont utilisé pour calculer ce coefficient la formule

$$\gamma = \frac{1}{\sigma_2} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{T_2 - T_1} \qquad \qquad T_2 = -33^{\circ} \text{C} \qquad \Leftrightarrow \sigma_2$$
$$T_1 = -63^{\circ} \text{C} \qquad \Leftrightarrow \sigma_1$$

ce qui correspond à peu près à un γ moyen à -50°C.

Nous constatons tout d'abord un écart entre nos résultats et les leurs. Cet écart peut s'expliquer par la grande dispersion de leurs points expérimentaux. Nous estimons que nos résultats sont obtenus avec une précision de 5 à 10%. Ces auteurs admettent la dispersion de leurs points comme test de la précision de leurs mesures. Compte tenu de la dispersion admise de part et d'autre, le recoupement peut exister.

D'autre part, nous signalons que Schroeder (24) a effectué quelques mesures complémentaires entre $-80^{\circ}C$ et $+20^{\circ}C$. Les courbes log σ -= f(T) qu'il obtient présentent un maximum qui se produit à température plus basse lorsque la concentration augmente, comme nous l'avions constaté (Figure 14). L'accord avec nos valeurs est meilleur bien qu'il soit qualitatif (Les coefficients de T n'ont pas été calculés).

Les concentrations reportées dans la figure 16 sont obtenues par ajustement de nos valeurs expérimentales, de manière à minimiser l'erreur sur la concentration.

j			······································		1		T		
	-	Essai 1 X ₂ = 0,168	Essa ^{*X} 2	i 2 = 0,185	Essa X ₂	ai <u>3</u> = 0,178	$\frac{\text{Es}}{2}$	$\frac{1}{2} = 0,195$	
	^T ∘C	ץ % par °C	T °C	γ %par °C	T°C	Y % par °C	T°C	(% par °C	
	-65	0,115			-65	0,060	-65	-0,020	
	-35	0,059	- 35	0,014	-35	-0,004	-35	-0,088	
	- 5	0,0025	- 5	-0,068	- 5	-0,069	- 5	-0,157	
	+25	-0,053	+25	-0,149	+25	-0,134	+25	-0,225	

.

.

ъ.

	$\frac{\text{Essai 5}}{X_2 = 0,190} \frac{\text{Essai 6}}{X_2 = 0,196}$		<u>i 6</u> 0,196	Essa X ₂ =	ai <u>7</u> = 0,194	<u>Essai 8</u> X ₂ = 0,188	
^T ∘C	¥ % par °C	T °C	¥ % par °C	T °C	¥ % par °C	T °C	γ % par °C
-65 -35 - 5	0,011 -0,037 -0,085	-65 -35 - 5 +25	-0,023 -0,098 -0,173 -0,249	-65 -35 - 5 +25	0,0052 -0,059 -0,124 -0,189	-65 -35 - 5 +25	0,018 -0,029 -0,076 -0,123

<u>Essa</u>	<u>i 9</u>
*X ₂ =	0,194
^T ∘C	Y % par °C
-65	- 0,0095
-35	- 0,078

(BHS)

TABLEAU 9



Nous constatons aussi que la variation de γ à ces concentrations est quasiment linéaire. Les valeurs obtenues sont pour la plupart négatives. Ces courbes montrent donc l'existence de coefficients de température négatifs dans les solutions de lithium proches de la saturation, à fraction molaire constante.

c. - <u>Coefficients de température à concentration volumique</u> <u>constante</u>.

Les coefficients de température mesurés comportent un terme important dû à la dilatation thermique. Or il est intéressant de connaître la variation de la conductibilité avec la température à concentration volumique constante (différent du coefficient mesurable à volume constant où interviendrait un effet de pression sur la conductibilité).

Ces coefficients γ_d peuvent être calculés à partir de nos mesures, à condition de connaître la densité des solutions en fonction de la concentration et de la température.

Pour les solutions de lithium, nous disposons des mesures de densité de LO (25) de -75°C à +25°C.

Par interpolation des densités de LO, nous calculons pour toutes nos mesures la densité de la solution à chaque température, puis la concentration volumique c en moles/litre par la formule

$$c = \frac{1000 \cdot m \cdot d}{1000 + m \cdot M}$$

d : densité m : molalité M : masse atomique du métal.

Pour chaque température, nous portons alors $\sigma = f(c)$. L'interpolation de ce réseau de courbes à concentrations déterminées c_1, c_2, \cdots

- 60 -

fournit la conductibilité à concentration constante en fonction de la température.

En fait, nous n'avons pas tracé les courbes $\sigma = f(c)$ en raison de la dispersion des points, analogue à celle de la courbe $\sigma = f(x_2)$. Nous avons préféré procéder par ajustement à une équation du second degré, ce qui minimise l'erreur dûe au tracé du réseau de courbes. Les concentrations choisies pour l'interpolation sont arbitraires (concentration de la solution à -35°C).

On trouvera dans le tableau 10 les conductibilités à densité constante J et un ajustement par moindres carrés paraboliques portant sur leurs logarithmes. L'essai n° 9, qui porte sur un intervalle de température beaucoup moindre, a été éliminé pour les calculs.

Nous constatons que l'écart entre valeur expérimentale et valeur ajustée est en moyenne de 3 à 5 unités sur la 4° décimale du logarithme. Cet ajustement permet de calculer le coefficient de température à densité constante par la dérivée de la fonction.

- Variation de la conductibilité à d constante avec la température.

Nous avons reporté log $\mathcal{O}_d^- = f(T)$ pour nos différents essais (Figure 17). Les courbes correspondant aux solutions les plus concentrées présentent un maximum au voisinage de 0°C, ce qui montre le changement de signe du coefficient de température. Les autres courbes montrent que ce coefficient décroît (pente plus faible), mais reste positif à +25°C. Nous remarquons également que la pente augmente lorsque la concentration diminue.

- Variation du coefficient de T à d constante avec la concentration.

Nous avons calculé ce coefficient à partir de l'ajustement des courbes log $\chi_d = f(T)$ pour deux températures (-35°C et +25°C). Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 11.

	$\frac{\text{Essai 1}}{c = 5,66}$	noles/l		c = 6	<u>sai 2</u> ,11 mole	es/l	<u>Essai 3</u> c = 5,94 moles/l		
T°a	σ	log 😽	log σ-	5	logo	log J	0	log σ	log σ^-
	<u> </u>		(ajusté)	$\Omega = 1_{cm} = 1$		(ajuté)	st^{1} cm ⁻¹		(ajusté)
+25	⁸ 535	3,9312	3,9327	11490	4,0605	4,0607	1 0 280	4,0119	4,0125
+20	8476	3,9282	3,9287	11470	4,0594	4,0596	10230	4,0099	4,0102
+15	8409	3,9247	3,9246	11430	4,0582	4,0582	10180	4,0076	4,0075
+10	8329	3,9206	3,9203	11390	4,0564	4,0564	10110	4,0047	4,0046
+ 5	8258	3,9169	3,9159	11340	4,0545	4,0542	10040	4,0018	4,0013
0	8173	3,9124	3,9114	11270	4,0518	4,0515	9958	3,9982	3,9976
- 5	8077	3,9072	3,9067	11180	4,0486	4,0485	9860	3,9939	3,9937
-10	7990	3,9025	3,9019	11100	4,0454	4,0451	9769	3,9898	3,9894
-15	7893	3,8972	3,8970	11000	4,0415	4,0414	9663	3,9851	3,9849
- 20	7797	3,8919	3,8919	10890	4,0370	4,0372	9544	3,9797	3,9799
-25	7704	3,8867	3,8867	10780	4,0326	4,0327	9431	3,9746	3,9747
-30	7607	3,8812	3,8814	10660	4,0276	4,0277	9311	3,9690	3,9691
- 35	7517	3,8760	3,8759	10530	4,0223	4,0224	9189	3,9633	3,9633
-40	7419	3,8703	3,8704	10380	4,0163	4,0167	9050	3,9566	3,9571
-45	7312	3,8640	3,8646	10240	4,0101	4,0106	8911	3,9499	3,9505
-50	7213	3,8581	3,8588	10100	4,0044	4,0041	8786	3,9438	3,9437
-55	7100	3,8513	3,8528	9938	3,9973	3,9972	8634	3,9362	3,9365
-60	7007	3,8455	3,8467	9772	3,9900	3,9899	8488	3,9288	3,9290
-65	6912	3,8396	3,8404				8342	3,9213	3,9212
-70	6844	3,8353	3,8340				8190	3,9133	3,9130
-75	6749	3,8292	3,8275				8034	3,9049	3,9046
							n and a state of the		
	2 0 (12657			-0 0776	59	D -	-0 0647	4
	b = 0,0	09190		b =	0,0560	5 6	a = -0,00474 b = 0,07559		
	c = 3,	91137		c =	4,051	54	C =	3,9976	5 Plie
		z andrzen ander komme van die an zuer van die gegefte and	la proventi sela a comenza della done ni sedificazione da della della della della della della della della della	le montant any provinsi and	angeorgenistaer – tetus arrandsaari	, ang pangangang ng panggang ng panggang ng ng panggang ng panggang ng panggang ng panggang ng panggang ng pang	an an an an Antonia an Anna an	an a	(ULLE)

...

.

.

.

TABLEAU 10

	$\frac{\text{Essai } 4}{\text{c} = 6,45}$	ncles/l		$\frac{\text{Ess}}{\text{c} = 6}$	ai <u>5</u> ,32 moles	5/1	Essai 6 c = 6,47 moles/1		
T °C	ο- Ω -1 _{cm} -1	log o	log <i>σ</i> (ajusté)		log 5-	log 👉 (ajusté)	σ Ω^{-1} cm ⁻¹	logo	log (ajus)
+25 +20 +15 +10 + 5 0 - 5 -10 -15 -20 -25 -30	14190 14220 14260 14300 14310 14290 14280 14240 14240 14130 14130 14060 13960	4,1520 4,1530 4,1542 4,1555 4,1555 4,1550 4,1550 4,1546 4,1535 4,1519 4,1502 4,1479 4,1448	4,1513 4,1528 4,1538 4,1545 4,1546 4,1544 4,1538 4,1527 4,1512 4,1492 4,1468 4,1440	13090 13070 13020 12970 12920 12840 12750 12660 12550	4,1169 4,1161 4,1146 4,1131 4,1112 4,1086 4,1057 4,1025 4,0986	4,1167 4,1161 4,1149 4,1134 4,1113 4,1089 4,1059 4,1026 4,0987	14370 14410 14450 14500 14510 14490 14480 14450 14450 14450 14280 14280 14190	4,1574 4,1586 4,1599 4,1613 4,1616 4,1611 4,1609 4,1600 4,1585 4,1570 4,1549 4,1519	4,1571 4,1588 4,1602 4,1610 4,1615 4,1614 4,1610 4,1600 4,1587 4,1568 4,1546 4,1519
-35 -40 -45 -50 -55 -60 -65 -70 -75	13850 13740 13590 13460 13300 13130 12920 12770 12560	4,1414 4,1379 4,1334 4,1290 4,1239 4,1182 4,1114 4,1060 4,0991	4,1408 4,1371 4,1331 4,1285 4,1236 4,1182 4,1124 4,1062 4,0995	12430 12290 12150 12010 11840 11670 11480 11300 11100	4,0943 4,0897 4,0845 4,0795 4,0735 4,0735 4,0598 4,0598 4,0530 4,0418	4,0945 4,0897 4,0846 4,0789 4,0729 4,0663 4,0594 4,0519 4,0440	14080 13970 13830 13700 13540 13370 13160 13010 12800	4,1486 4,1453 4,1409 4,1366 4,1317 4,1261 4,1194 4,1142 4,1074	4,1487 4,1451 4,1410 4,1365 4,1315 4,1261 4,1202 4,1139 4,1072
	a = - b = c =	- 0,0265' 0,0919(3,9113'	7) 7	a = b = c =	-0,09017 0,0269 4,11493	7 1 3	a = - b = c =	-0,08980 0,00500 4,16144 (1015)))

.

.

.

.

TABLEAU 10 (suite)

FT SHORE AND A SHORE S

	c =	Essai 7 = 6,41 mole	es/l	Es c = 6	sai 8 ,24 moles/1	
°C [™]	σ Ω -1 _{cm} -1	log o-	log <i>o</i> (ajusté)	σ- Ω -1 _{cm} -1	log J-	log) – (ajusté)
+25 +20 +15 +10 + 5 0 - 5 -10 -15 -20	13870 13890 13920 13950 13940 13910 13890 13850 13790 13720	4,1419 4,1427 4,1436 4,1445 4,1444 4,1 4 35 4,1428 4,1415 4,1395 4,1375	4,1417 4,1430 4,1438 4,1442 4,1442 4,1442 4,1437 4,1428 4,1415 4,1397 4,1397	12510 12500 12490 12480 12440 12390 12330 12260 12170 12070	4,0973 4,0970 4,0967 4,0961 4,0949 4,0930 4,0908 4,0884 4,0854 4,0819	4,0972 4,0972 4,0968 4,0959 4,0947 4,0930 4,0908 4,0883 4,0854 4,0854 4,0820
25 30 35 40 45 55 60 65 70 75	13640 13540 13430 13310 13160 13030 12870 12690 12490	4,1349 4,1316 4,1280 4,1241 4,1194 4,1148 4,1095 4,1036 4,0966	4,1347 4,1316 4,1280 4,1240 4,1195 4,1147 4,1093 4,1035 4,0973	11970 11860 11730 11590 11440 11300 11140 10960 10780 10600	4,0782 4,0739 4,0693 4,0641 4,0585 4,0532 4,0468 4,0400 4,0325 4,0253	4,0782 4,0740 4,0693 4,0643 4,0588 4,0529 4,0466 4,0399 4,0327 4,0252
	a = -(b = (c = ¹	0,08863 0,01387 4,14374		a = b = c =	- 0,0 ⁸ 38 6 0,0 3812 4,09296	(BUS)

٠

•

.

•

TABLEAU 10 (suite)



	Essai 1 c = 5,66 moles/l	Essai	12 11moles/1	Essai c=5,94	<u>3</u> moles/l	Es: c = (sai 4 5,45
^T ∘c	¥ % par °C	T °C	γ %par °C	T °C	γ %par °C	Τ °C	γ % par °C
-35 +25	0,254 0,181	-35 +25	0,254 0,040	-35 +25	0,278 0,099	-35 +25	0,159 -0,078
C:	Essai 5 =6,32moles/l	Essai c=6,47	16 7moles/1	Essai c=6,41	_7 moles/l	Es: c= 6	sai 8 ,24moles/l
T .C	¥ % par °C	T ∘C	%par °C	T °C	y % par °C	T. °C	% par °C
-35	0,207	-35 +25	0,156 -0,092	-35 +25	0,175 -0,070	-35 +25	0,223 -0,009

TABLEAU 11

.....

Les courbes tracées en fonction de la concentration à partir de ces valeurs (Figure 18) montrent que le coefficient de température devient négatif à température ambiante pour les solutions les plus concentrées. Il faut cependant faire les remarques suivantes.

La précision obtenue est faible (10 à 15%), car interviennent à la fois les mesures de conductibilité, de concentration et de densité.

Les valeurs obtenues dans l'essai nº 1 sont certainement à



exclure.

En effet, une erreur de dosage a pu entraîner une estimation incorrecte de la densité et de sa v**a**riation avec la température, ce qui conduit à une valeur entièrement fausse de γ_{d° .

B. - Césium

Nous avons effectué 10 essais différents dans tout le domaine des solutions très concentrées ($0,14 \le x_2 \le 0,64$) à l'aide de 6 cellules différentes. Les difficultés expérimentales sont encore plus importantes que pour les solutions de lithium : décomposition rapide de ces solutions, élévation du point de congélation en solution très concentrée (-37°C pour $x_2 = 0,6$), ce qui limite considérablement le nombre des points expérimentaux.

a. - Conductibilités.

Nos mesures sont résumées dans le tableau 12. Un ajustement par moindres carrés paraboliques a été calculé lorsque le nombre de valeurs le permettait. Les essais marqués d'une astérisque n'ont pu être dosés.

On remarquera que pour presque toutes les solutions les mesures n'ont pas été poursuivies au-dessus de -30°C, à cause d'un début de décomposition. De plus, comme nous l'avons dit, en solution très concentrée $(X_2 > 0,25)$, la température de solidification s'élève (5).

Le nombre de mesures se trouve considérablement réduit.

- Variation de la conductibilité avec la température.

Pour chaque essai, nous avons tracé log σ = f(T) (Figure 19). Comme pour les autres alcalins, on remarque que la pente diminue quand la concentration augmente et aussi quand la température s'élève (si le nombre de points est suffisant pour accuser la courbure).

x	<u>Essai 1</u> 2 ^{= 0,173}	a=-0,0324 b=-0,0047 c= 3,6419	0 1 9	X ₂	Essai 2 = 0,26*	a = -0, C b = -0, C c = 3, 7)8093 95589 94853
T °C	5 ⁻¹ cm ⁻¹	log 🖵	log o- (ajusté)	T °C	$\frac{\sigma}{\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}$	log o-	log) (ajusté)
-30 -35 -40 -45 -50 -55 -60 -65 -70 -73,6	4370 4361 4353 4341 4329 4309 4298 4298 4281 4258 4246	3,6405 3,6396 3,6388 3,6376 3,6364 3,6344 3,6333 3,6315 3,6292 3,6280	3,6405 3,6397 3,6387 3,6375 3,6362 3,6348 3,6331 3,6314 3,6294 3,6279	-35 -45 -50 -55 -60	5731 5716 5706 5688 5660	3,7582 3,7571 3,7563 3,7550 3,7528	3,7582 3,7573 3,7562 3,7548 3,7529
I X	<u>Essai 3</u> 2 = 0,312	a a la canada da seconda da canada da ca		X	$\frac{\text{Essai } 4}{2} = 0,190$	$a = -0, \\ b = -0, \end{cases}$	06133 02460
_		i an				c = 3,	62733
T °C	σ- Ω ⁻¹ cm ⁻¹	log $\sigma-$		⊥ °C	$\int_{1}^{-1} cm^{-1}$	c = 3, log <i>o</i> -	62733 log 5- (ajusté)

.

.

.

TABLEAU 12

- 66 -

$\frac{\text{Essai 5}}{X_2 = 0,597}$				$\frac{\text{Essai 6}}{X_2 = 0,605*}$					
T ∘C	04- 12 - 1 cm - 1	log σ^-		т _{°С}	$\int_{\Omega^{-1} cm^{-1}}^{\infty}$	log σ -			
-35 -37,7 -40 -41,2	11 4 60 11190 11250 11270	4,0477 4,0488 4,0511 4,0517		-30 -32,6 -35 -37,9	13570 13620 13700 13785	4,1326 4,1343 4,1367 4,1394			
$\begin{array}{rll} \underline{\text{Essai 7}} & \text{a} = -0,01838\\ \overline{\text{X}}_2 = 0,145 & \text{b} = 0,04765\\ & \text{c} = 3,48714 \end{array}$			$\begin{array}{rll} \underline{\text{Essai } 8} & \text{a} = -0,07388 \\ \overline{\text{X}}_2 = 0,251 & \text{b} = -0,04070 \\ \text{c} = 3,75105 \end{array}$						
T°C	σ^{-1} Ω^{-1} .cm ⁻¹	log o-	log) (ajusté)	^т °с	5^{-1} cm ⁻¹	log σ-	log <i>o-</i> (ajusté)		
-5 -10 -15 -20 -25 -30 -35 -40 -45 -55 -55	3049 3035 3017 3002 2983 2963 2938 2917 2894 2872 2852 2852	3,4842 3,4822 3,4796 3,4774 3,4746 3,4717 3,4680 3,4649 3,4615 3,4615 3,4551 3,4551	3,4847 3,4822 3,4796 3,4769 3,4741 3,4712 3,4682 3,4651 3,4620 3,4587 3,4554	-35 -40 -45 -50 -55 -60 -65	5705 5695 5681 5663 5636 5609 5576	3,7563 3,7555 3,7544 3,7530 3,7510 3,7489 3,7463	3,7562 3,7555 3,7544 3,7529 3,7511 3,7489 3,7463		
-65 -70	2809 2787	3,4485 3,4451	3,4484 3,4484 3,4448				(BUS)		

•

.

.

TABLEAU 12 (suite)

- 67 -

	$\frac{\text{Essai 9}}{X_2} = 0,427$	a = -(b = -(c =	0,01628 0,04550 3,91062	Essai 10 $X_2 = 0,646$					
T °C	σ- Ω ⁻¹ .cm ⁻¹	log o-	log ((ajusté)	т °С	σ- Ω -1 _{om} -1	log 👉			
-25 -30 -35 -40 -45	8336 8372 8406 8436 8469	3,9210 3,9228 3,9246 3,9261 3,9278	3,9210 3,9228 3,9245 3,9262 3,9278	-28,2 -30 -32,8 -35	14500 14570 14690 14750	4,1615 4,1634 4,1669 4,1689			

TABLEAU 12 (suite)

Les pentes sont négatives dans les solutions les plus concentrées.

Nous n'observons pas de maximum probablement en raison du fait qu'il n'a pas été possible de balayer un intervalle suffisant de température.

Variation de la conductibilité avec la concentration.

Nos mesures de conductibilité sont comparées à celles de Schroeder, Thompson et Oertel au voisinage de -35°C (fig.20). Nous remarquons tout d'abord que certaines de nos valeurs sont très dispersées (les essais 1 et 5 notamment, pour lesquels une erreur accidentelle de dosage est à peu près certaine). Néanmoins, dans l'ensemble, nos mesures confirment celles de ces auteurs à quelques % près.





Il faut remarquer l'allure singulière de la courbe qui présente un point d'inflexion pour une fraction molaire $X_2 \simeq 0,35$.

b. - Coefficient de température.

Etant donné le petit nombre des mesures en fonction de la température, la détermination du coefficient de température est moins précise que dans le cas du lithium. Nous estimons que cette précision se situe entre 10 et 20%. Nous avons utilisé soit le calcul par ajustement, soit une valeur moyenne χ moyen = $\frac{1}{\Box_{moy}} = \frac{\Delta \overline{\Box_{T}}}{\Delta T}$. Ces résultats sont donnés dans le tableau 13.

Variation en fonction de la concentration. (Fig.21)

La comparaison de nos valeurs avec celles de Schroeder, Thompson et Oertel montre l'accord entre nos mesures et les leurs. Cette fois, nos résultats sont les moins dispersés, malgré l'erreur portant sur la concentration.

Cette courbe permet de montrer que le coefficient de température devient négatif lorsque $X_2 > 0,3$, c'est-à-dire pour des concentrations supérieures à celles qui correspondent au point d'infexion de la courbe $\sigma = f(X_2)$.

 ${\mathbf c}$ - Coefficients de température à densité constante.

Il ne nous a pas été possible de calculer ces coefficients pour les raisons suivantes.

- Les mesures de densité des solutions très concentrées n'existent pas. Des mesures récentes effectuées par Flipo (26) avec la méthode picnomètrique de Lobry (6) se limitent à $X_2 \leq 0,15$ à cause de difficultés expérimentales insurmontées pour l'instant en solutions plus concentrées.

- Nos pointés expérimentaux sont peu nombreux en région très

- 69 -

$\frac{\text{Essai 1}}{X_2 = 0,173}$		Essai 2 X ₂ = 0,260*		$\frac{\text{Essai } 3}{X_2 = 0,312}$		$\frac{\text{Essai 4}}{X_2 = 0,190}$		$\frac{\text{Essai 5}}{X = 0,597}$		
	^T ∘c	Y % par °C	T °C	y % par °C	T °C	Y %par °C	Т°С	¥ %par °C	^T °C	¥ %par °C
	-65	0,086	_35	0.0018	_35	0 026	-65	0,127	- 25	-0 145
	- 35	0,041	-))	0,0010	-))		-35	0,042	- 55	-0,149

$\frac{\text{Essai 6}}{X_2 = 0,605*} \frac{\text{Essai 7}}{X_2 = 0,145}$			<u>Essai 8</u> X ₂ = 0,251		$\frac{\text{Essai 9}}{X_2 = 0,427}$		$\frac{\text{Essai 10}}{X_2 = 0,646}$		
T °C	Y %par °C	T °C	¥ %par °C	T °C	% per °C	^T ∘C	Y %par °C	Т°с	¥ %par °C
-35	0,182	-65 -35 - 5	0,165 0,139 0,114	65 35	0,127 0,025	-35	-0,078	-35	-0,221

TABLEAU 13

.

concentrée (4 ou 5 points par essai) et les erreurs de dosage ne sont pas négligeables.



Les mesures que nous avons effectuées sur les solutions d'alcalins dans l'ammoniac permettent de tirer les conclusions suivantes.

- Les conductibilités sont dans l'ordre croissant Cs, K, Na, Li, c'est à dire dans l'ordre de taille décroissante du cation. Les solutions de lithium et de césium peuvent être beaucoup plus conductrices en raison de la plus grande solubilité.

~ Les coefficients de température ont des comportements analogues pour ces 4 métaux.

Ils décroissent lorsque la concentration augmente et deviennent négatifs quand la solubilité le permet. Les corrections de densité réalisées sur le lithium montrent qu'à 25°C, les solutions les plus concentrées ont un coefficient à densité constante négatif, comme c'est le cas dans les métaux. Nous avons également montré que tous ces coefficients diminuent lorsque la température s'élève \int courbes log $\sigma = f(T)$.

III - INTERPRETATION

L'étude de la conductibilité des solutions concentrées de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide montre bien le caractère métallique de ces solutions, dont les propriétés sont voisines de celles des métaux liquides, avec les différences essentielles suivantes.

- La conductibilité croît très rapidement avec la concentration et reste du même ordre de grandeur d'un alcalin à l'autre.

- Le coefficient de température de la conductibilité est positif, comportement inverse de celui des métaux normaux. Ce coefficient diminue lorsque la concentration augmente. Nous avons montré que dans les solutions très concentrées de lithium et de césium il devient négatif lorsque la concentration ou la température augmente suffisamment.

Nous allons essayer d'interpréter qualitativement ces propriétés en nous basant sur les modèles théoriques utilisés pour la description de ces solutions.

1. - Modèles théoriques

Les modèles utilisés doivent rendre compte des propriétés métalliques des solutions concentrées. Ils se basent sur le fait que les électrons de valence du métal sont entièrement délocalisés, comme le suggèrent les expériences d'effet Hall de Nasby et Thompson (27). Les électrons sont diffusés par les ions positifs et par les molécules d'ammoniac, solvatés ou non.

Deux types principaux de modèles ont été présentés pour ces solutions.

- 72 -

A. - Modèle d'Arnold et Patterson.

En 1964, Arnold et Patterson (28) ont calculé la conductibilité des solutions concentrées de sodium à l'aide d'hypothèses simples.

- Les électrons de valence sont tous libres.

- Les électrons sont diffusés par les ions du métal écrantés. Ce modèle repose sur le choix d'une constante diélectrique ξ_{\circ} . Ils ont pris la valeur $\xi_{\circ} = 1,76$, constante diélectrique optique de l'ammoniac. La conductibilité σ est alors donnée par la formule

$$\frac{1}{5^{-}} = \frac{e^2}{24\pi^3 k^3 n} \cdot \frac{m^2}{\epsilon_0^2} \left[\ln (1+b) - \frac{b}{b+1} \right]$$

avec
$$b = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{h}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{3}{1}\right)^{1/3} \cdot n \cdot \frac{1/3}{m}$$

m : masse effective de l'électron e : charge de l'électron n : nombre de porteurs h : constante de Planck ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

En prenant comme masse effective $m = 0,35 m_0 (m_0 : masse de l'électron libre), la conductibilité calculée est en accord avec l'expérience au voisinage de la saturation, mais décroît beaucoup moins vite que celle-ci lorsque la concentration diminue.$

Récemment, Lelieur, Chieux et Lepoutre (29) ont repris ce modèle en faisant remarquer **q**ue dans l'expression ci-dessus les seuls paramètres sont \mathcal{E}_{o} et m. Ils ont montré qu'il suffit de faire varier le rapport $\frac{m}{\mathcal{E}}$ dans des limites raisonnables pour obtenir un accord entre les valeurs calculées et expérimentales. Le rapport

$$\mathbf{x} = \frac{\frac{m}{\varepsilon}}{\frac{m_{o}}{\varepsilon_{o}}}$$

varie de 0,24 à la saturation à 1 vers $x_2 = 0,05$. Ils envisagent donc une variation de la constante diélectrique et de la masse effective, liée à la modification de la structure de solvatation.

Ce modèle est qualitatif mais il permet bien de rendre compte de la variation de conductibilité avec la concentration. Par contre il est inadéquat pour expliquer le comportement du coefficient de température.

B. - Modèle de Schroeder et Thompson

Schroeder et Thompson (30) ont appliqué aux solutions de métaux dans l'ammoniac la théorie des métaux liquides développée par Ziman et ses collaborateurs depuis 1961 (31). Cette théorie tient compte de la position relative des ions qui diffusent les électrons de conduction. Cela se traduit dans le calcul de la conductibilité par l'intervention du facteur de structure a(k) qui peut être obtenu expérimentalement par diffraction de rayons X ou de neutrons.

Cette théorie permet notamment d'expliquer, à partir des facteurs de structure les différences de comportement électrique entre les métaux monovalents et polyvalents (Les divalents, tels Zn, Cd, Hg ont un coefficient de température positif). Elle s'applique même aux alliages binaires.

Schroeder et Thompson ont assimilé les solutions de métal dans l'ammoniac à un alliage binaire d'ions solvatés et d'ammoniac pur. En l'absence de mesures expérimentales, ils utilisent les facteurs de structure d'un alliage binaire, calculés à partir du modèle d'Ashcroft et Langreth (32) pour un système de sphères dures.

A partir des facteurs de structure, ils calculent la compressibilité isotherme χ_T des solutions lithium-ammoniac et sodium-ammoniac. Les valeurs ainsi obtenues sont comparées aux mesures de compressibilité adiabatique χ_S de Bowen, Thompson et Millet (33). L'accord est bon, en admettant que $\chi_S \simeq \chi_T$ dans les solutions concentrées ; le signe de la variation avec la température est correct.

Schroeder et Thompson ont adopté un potentiel qui tient compte de l'effet d'écran des électrons de conduction. Dans ce mo**d**èle, la diffusion par les dipôles NH₃ libres est négligée.

Dans ces conditions, les valeurs calculées de conductibilités sont 2 à 3 fois plus fortes que les valeurs expérimentales. La variation avec la température conduit à un coefficient de température négatif, ce qui est contraire à l'expérience dans la plupart des cas.

En résumé, ces deux modèles sont des approches différentes des solutions concentrées métal-ammoniac.

Le modèle d'Arnold et Patterson fait intervenir l'ammoniac sous la forme d'un écran diélectrique au potentiel des ions et néglige le facteur de structure a(k), ce qui suppose une distribution totalement désordonnée. Ce modèle rend compte de la conductibilité et de sa variation avec la concentration, mais reste inadéquat pour expliquer la variation avec la températ**u**re.

Basé sur la théorie des métaux liquides de Ziman, le modèle de Schroeder et Thompson met surtout l'accent sur l'influence de l'ordre dans le liquide, représenté par le facteur de structure a(k). Le signe du coefficient de température calculé est contraire à l'expérience alors que la théorie de Ziman permet de l'obtenir pour les métaux liquides.

2. - Coefficients de température.

Les modèles théoriques actuellement proposés pour les solutions concentrées métal-ammoniac ne permettent pas de rendre compte de la valeur ou même du signe du coefficient de tempéra**t**ure de la conductibilité.

Il semble que malgré leurs conductibilités élevées, ces solutions sont encore assez éloignées de l'état métallique liquide (les métaux alcalins liquides ont des conductibilités de 4 à 15 fois supérieures à celles des solutions saturées). L'existence de coefficients de température positifs est vraisemblablement liée à l'existence d'un état imparfaitement métallique.

Pour expliquer nos résultats, notamment en ce qui concenne le changement de signe de γ observé dans les solutions de lithium, nous avons utilisé les hypothèses récentes de Lelieur, Chieux et Lepoutre (29).

Lelieur, Chieux et Lepoutre ont émis l'hypothèse d'une déformation de la bande de conduction pour expliquer la valeur généralement positive du coefficient de température.

Cette déformation serait une conséquence de la solvatation. En effet, des cations solvatés peuvent créer entre eux un site privilégié grâce à l'orientation des dipôle d'ammoniac. Les électrons de conduction peuvent être piégés dans ces sites avec une certaine durée de vie . Cela revient à dire que des états localisés sont passés dans la bande et contribuent à sa déformation.

Une augmentation de température diminue le temps de séjour des électrons dans ces sites, donc la conductibilité augmente, ce qui rend $\frac{1}{\sigma} = \frac{d}{d} \frac{\sigma}{T}$ positif. Mais en même temps, l'élévation de température diminue la profondeur de ces "puits de potentiel" qui disparaissent progressivement, faisant place à un réseau métallique liquide. Ceci peut expliquer que $\frac{1}{\sigma} = \frac{d \sigma}{d T}$ diminue quand la température augmente, et qu'il puisse même devenir négatif comme dans les métaux monovalents lorsque la solubilité le permet.

De même, une augmentation de concentration à température constante diminue le nombre de sites disponibles, car il y a moins de molécules d'ammoniac susceptibles de les créer. Le caractère métallique s'accentue, ce qui explique aussi la diminution du ocefficient de température avec la concentration.

Nous pensons donc que les variations de la conductibilité et du coefficient de température que nous avons mesurés traduisent l'établissement prograssif d'un caractère métallique véritable aux plus hautes concentrations et températures, lié à la disparition progressive de la structure de solvatation.

CONCLUSION

Nous avons mesuré les conductibilités des solutions concentrées de lithium, sodium, potassium et césium dans l'ammoniac liquide et leurs coefficients de température par une technique inductive très simple applicable aux métaux liquides.

Nos résultats expérimentaux confirment en général les valeurs trouvées par d'autres auteurs et, dans le cas du sodium et du lithium, les étendent au dessus de la température d'ébullition de l'ammoniac.

Nous avons montré la décroissance du coefficient de température de la conductibilité avec une augmentation de température ou de concentration, jusqu'à des valeurs négatives pour les solutions de lithium et de césium.

Un calcul de coefficient de température à densité constante effectué sur les solutions de lithium a montré l'existence de valeurs négatives comme dans les métaux monovalents normaux.

Nous avons relié qualitativement ces propriétés à l'établissement progressif d'un vrai réseau métallique liquide quand la con**c**entration et la température augmentent ; ces tendances pourraient être expliquées par la disp**ar**ition d'états localisés de nature encore hypothétique.

4
BIBLIOGRAPHIE

C.A. KRAUS 1. J. Am. Chem. Soc. 1921, 43, 749 C.A. KRAUS et W.W. LUCASSE 2. J. Am. Chem. Soc. 1921, 43, 2529 C.A. KRAUS et W.W. LUCASSE J. Am.Chem. Soc. 1922, 44, 1941 C.A. KRAUS et W.W. LUCASSE J.Am.Chem.Soc. 1923, 45, 2551 3. S. NAIDITCH dans "Solutions MétalAmmoniac" édité par Lepoutre et Sienko Benjamin, New York, 1964, p. 113. 4. J.A. MORGAN, R.L. SCHROEDER et J.C. THOMPSON J. Chem. Phys. 1965, 43, 4494 5. R.L. SCHROEDER, J.C. THOMPSON et P.L. OERTEL Phys. Review 1969, 178, 298 6. P. LOBRY Thèse Lille 1969 7. R. CATTERALL "Solutions Métal Ammoniac" p.41 (voir référence 3) 8. P.R. MARSHALL J.Chem. Ing. Data 1962, 7, 399 J. JANDER 9. "Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak" 1966 Interscience Publishers, John Willey et Sons, New York, U.S.A. p.8 J.E. ZIMMERMANN 10. Rev. Sci. Instr. 1961, 32, 402 11. P. PAJOT, A. DEMORTIER et G. LEPOUTRE dans "Solutions Métal Ammoniac" p.206 (voir référence 3)

12. A. DEMORTIER Communication privée. Laboratoire de Chimie Physique H.E.I. Lille INTERNATIONAL CRITICAL TABLES 13. Vol. 6, p. 136 14. L. HACKSPILL Ann. Chim. Phys. 1913, 28, 308 15. NORTHRUP J. Frankl. Inst. 1914, <u>177</u>, 287 16. A.W. LEMMON et J.F. WALLING Battelle Memorial Institute Report BATT-4673- Final (NASA CR.54017) Dec 31, 1963 S.M. KAPELNER et W.D. BRATTON 17. Pratt and Whitney Aircraft. Corp. Report P.W.A. C. 376 Middletown Conn. USA, 1962, June 30 18. A.V. GROSSE Rev. Hautes Temper. et Refract. 1966, 3, 115 G. LEPOUTRE 19. Thèse Lille 1957 J.W. HODGINS 20. Can. J. Research 1949, 27B, 861 E.C. EVERS et F. LONGO 21. J. Phys. Chem. 1966, 70, 426 G. FRAPPE 22. DES. Lille 1958 R.D. NASBY 23. Ph. D. Thesis, university of Texas, Austin 1968 24. R.L. SCHROEDER Ph.D. Thesis, university of Texas, Austin 1968 25. E. LO Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chem. 1966 Bd 344. Heft 5-6

- 81 -

26.	J. FLIPO
	Communication privée. Laboratoire de Chimie Physique HEI Lille
27.	R.D. NASBY et J.C. THOMPSON
	J. Chem. Phys. 1968, 49, 969
28.	E. ARNOLD et A. PATTERSON
	J. Chem. Phys. 1964, 41, 3089
29.	J.P. LELIEUR, P. CHIEUX et G.LEPOUTRE
	Compt. Rendu Acad. Sciences 1969, 286 C, 1791
	Colloque Weyl II, Cornell University Ithaca. N.Y. U.S.A. Juin 1969
30.	R.L. SCHROEDER et J.C. THOMPSON
	Phys. Rev. 1969, <u>179</u> , 124
31.	J.M. ZIMAN
	Phil. Mag. 1961, <u>6</u> , 1013
	C.C. BRADLEY, T.E. FABER, E.G. WILSON et J.M. ZIMAN
	Phil. Mag. 1962, 7, 865
	J.M. ZIMAN
	Phil. Mag. 1967, <u>16</u> , 551
32.	N.W. ASCROFT et D.C. LANGRETH
	Phys. Rev. 1968, 166, 934
33.	D.E. BOWEN, J.C. THOMPSON et W.E. WILLETT
	Phys. Rev. 1968, <u>168</u> , 114 $\left(\frac{3}{26} \left(\frac{3}{270} \right) \frac{3}{25} \right)$
	CLLE

.

R.