

50376  
1993  
244

50376  
1993  
244

N° d'ordre : 1166

**THÈSE**

*présentée à*

**L'UNIVERSITÉ  
des  
SCIENCES et TECHNOLOGIES  
de  
LILLE**

*pour obtenir le titre de*

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ**  
*Sciences des matériaux*



*par*

**El Bachir MKADMI**  
*M.Sc.*

**CONTRIBUTION à l'ÉTUDE d'ALCALURES LIQUIDES**

*Soutenue le 27 septembre 1993, devant la Commission d'examen :*

Président : J. LEFEBVRE, *Professeur (Lille I)*

Rapporteurs : P. CHIEUX, *Professeur ILL (Grenoble)*

J.L. DYE, *Professeur MSU (USA)*

Examineurs : P. DHAMELINCOURT, *Professeur (Lille I)*

M. DEBACKER, *DR CNRS (Lille)*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles, actuellement rattaché au LASIR (UPR 2631 du CNRS).

Cette étude a été effectuée sous la direction scientifique de Monsieur Marc DEBACKER, Directeur de Recherche au CNRS. Il m'a cordialement accueilli au sein de son équipe. Son intérêt pour la progression de mon travail, ainsi que sa grande disponibilité et ses nombreuses interventions m'ont permis de mener à bien ma recherche.

Monsieur François-Xavier SAUVAGE, Chargé de Recherche au CNRS, m'a régulièrement soutenu et aidé par ses nombreux conseils et par sa constante présence à mes côtés. Son accueil amical a facilité mon intégration dans l'équipe. Les nombreux services qu'il m'a rendus m'ont été d'une grande aide.

Monsieur Jean-Pierre LELIEUR, Directeur de Recherche au CNRS, m'a apporté le soutien de ses connaissances et de sa grande compétence expérimentale. Ses nombreuses suggestions au cours de nos fréquents échanges et discussions m'ont permis d'avancer plus rapidement dans mon travail.

Monsieur Jacques LEFEBVRE, Professeur à l'Université de Lille I et Directeur du Laboratoire de dynamique et structure des matériaux moléculaires (URA 801 du CNRS) a accepté de me faire l'honneur de présider le Jury.

Monsieur Pierre CHIEUX, Directeur de Recherche à L'Institut Laue-Langevin à Grenoble, ainsi que Monsieur le Professeur James L. DYE, Chemistry Department, Michigan State University (USA) ont accepté d'être les rapporteurs de cette Thèse.

Monsieur Paul DHAMELINCOURT, Professeur à l'Université de Lille I, a accepté de faire partie du Jury.

Mes collègues des équipes de Chimie-Physique et de chimie organique ont parfois participé à la réalisation de ce travail, en particulier Mademoiselle Marie LEFRANC, secrétaire au laboratoire. Monsieur Abdel-Hamid MADCADI a réalisé certaines figures du chapitre II. Le service de reprographie des services communs de l'ensemble scientifique (COM.ES) a assuré l'impression du mémoire.

Des cellules de mesures ont été réalisées avec l'aide de Monsieur le Professeur Hans-Georg Von SCHNERING, Directeur de Recherche au Max Planck Institut de Stuttgart. C'est également grâce à lui que j'ai obtenu un stage post-doctoral à l'Université de Wuppertal (Allemagne).

Des compléments de bourse m'ont été accordés par la fondation Norbert SEGARD (bourse Jean Caroni) et par l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles.

Que toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la bonne réalisation de mon travail de Thèse, trouvent ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

*à mes parents*

*à mes frères et soeurs*

*à Fatima et Mohammed*

*à ma femme Renata et à notre petite Leila*

*à toute ma famille*

*et à Debdou, village de mon enfance*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	2
<b>CHAPITRE I :</b> Présentation générale .....	3
<b>CHAPITRE II :</b> Etude par analyse thermique différentielle des composés $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) et $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ .....	25
<b>CHAPITRE III :</b> Etude par résonance paramagnétique électronique des composés $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$ et $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ .....	70
<b>CHAPITRE IV :</b> Etude de l'impédance électrochimique des solutions $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$ au potentiel d'équilibre .....	118
<b>CHAPITRE V :</b> Discussion générale .....	129

## INTRODUCTION GENERALE

Les métaux alcalins constituent une famille d'éléments chimiques ayant en commun la propriété de ne posséder qu'un seul électron sur leur couche électronique extérieure. Ils perdent facilement cet électron, ce qui explique leurs remarquables propriétés réductrices. Par contre, plus inhabituelle est leur capacité (sauf en ce qui concerne le lithium) à capturer un électron. On obtient alors des anions alcalins appelés "alcalures". Les alcalins se trouvent donc à l'état de valence -1. Il s'agit sans doute là des composés les plus réducteurs que l'on puisse imaginer pour l'instant.

Les alcalures peuvent être obtenus à l'aide de complexants des cations alcalins (du type éthers-couronnes ou cryptands). De nombreuses études ont été réalisées depuis plus de 20 ans sur ces composés, tant en solution qu'à l'état solide. Leur structure cristalline montre clairement que les cations y sont piégés par les complexants et que les anions alcalins jouent le rôle de contre-ions.

Plus récemment, il a été montré que des alcalures peuvent être produits en l'absence de molécules de complexants, mais en présence de lithium dans les amines. Ce sont les alcalures liquides, qui présentent la particularité d'être liquides jusqu'à des températures très basses.

Les travaux qui ont été réalisés jusqu'à présent sur ces composés sont la RMN des alcalins et des mesures de susceptibilité magnétique.

L'objet de notre travail est l'étude des propriétés thermiques, magnétiques et électriques d'alcalures liquides de formule  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n.\text{Na}^-$  (où R signifie méthyl- ou éthyl-). Nous avons également étudié les composés  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ , afin de permettre l'interprétation de nos résultats.

Nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle (ATD), la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectrométrie d'impédances.

L'étude de ces systèmes par ATD était nécessaire afin de mettre en évidence l'existence de composés définis, ainsi que les diverses transitions. Ainsi, nous avons pu tracer les diagrammes des phases composition-température pour des systèmes binaires (métal-solvant). Ces résultats nous ont permis de distinguer les systèmes et de déterminer les meilleures conditions d'étude par les autres techniques.

Dans le chapitre I, nous présenterons les travaux antérieurs, en particulier les diagrammes des phases des systèmes métal-ammoniac et lithium-méthylamine. Nous présenterons aussi les principaux résultats obtenus sur les alcalures, ainsi que sur les électures. Nous présenterons ensuite les résultats expérimentaux obtenus par les trois techniques utilisées (ATD, RPE et impédances) dans trois chapitres successifs, accompagnés de rappels théoriques et d'une discussion. Nous conclurons ce travail par le chapitre V, contenant une discussion générale, une modélisation des composés, nos conclusions et les extensions possibles sur ce sujet.

**CHAPITRE I**  
**PRESENTATION GENERALE**

INTRODUCTION .....	4
A - METAUX ALCALINS DANS L'AMMONIAC ET LES AMINES .....	4
A - 1 Propriétés du système métal-ammoniac.....	4
A - 1.1 Les solutions diluées .....	4
A - 1.2 Les solutions concentrées.....	5
A - 2 Diagrammes des phases.....	6
A - 2.1 Système M-NH <sub>3</sub> .....	6
A - 2.2 Système Li-NH <sub>3</sub> .....	8
A - 2.3 Diagramme des phases du système lithium-méthylamine .....	8
B - ALCALURES et ELECTRURES .....	10
B - 1 Introduction .....	10
B - 2 Complexants.....	10
C - PROPRIETES .....	12
C - 1 Propriétés optiques.....	12
C - 2 Propriétés magnétiques.....	14
C - 2.1 RMN des alcalures.....	14
C - 2.2 Susceptibilités magnétiques des alcalures.....	14
C - 2.3 Spectres RPE des alcalures .....	14
C - 2.4 Susceptibilité des électrules.....	15
C - 2.5 Spectres RPE des électrules.....	15
C - 3 Propriétés électriques .....	16
C - 4 Structure cristalline.....	17
D - LES ALCALURES LIQUIDES .....	18
BIBLIOGRAPHIE .....	20

# CHAPITRE I

## PRESENTATION GENERALE

### INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'état actuel des connaissances sur les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac et les amines. Nous insisterons tout particulièrement sur les diagrammes des phases composition-température.

Nous ferons ensuite le point sur les alcalures et les électures solides. Ceci nous permettra alors de situer les composés nouveaux sur lesquels nous avons travaillé, les alcalures liquides.

### A - METAUX ALCALINS DANS L'AMMONIAC ET LES AMINES

Les métaux alcalins sont solubles, sans réaction chimique, dans un nombre restreint de solvants non-aqueux : ammoniac, méthylamine et quelques amines simples (éthylamine, éthylènediamine...).

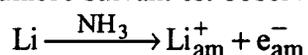
#### **A - 1 Propriétés du système métal-ammoniac (1,2,3,4,5,6)**

En 1863, Weyl a observé que le sodium et le potassium sont solubles dans l'ammoniac liquide (7). Depuis, il a été montré que tous les métaux alcalins et certains alcalino-terreux y sont solubles, ainsi que l'euporium et l'ytterbium (8).

Les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac possèdent des propriétés physico-chimiques qui varient considérablement avec la concentration du métal en solution.

##### **A - 1.1 Les solutions diluées**

Les solutions diluées de concentration inférieure à 0,5 MPM (MPM = mole pour cent de métal) ont des propriétés de type électrolytique. Ces solutions sont constituées de cations et d'électrons solvatés. Par exemple, l'équilibre suivant est observé :



Lorsque le lithium est mis en solution, on dit que les molécules d'ammoniac solvatent les cations et les électrons. Lorsque l'on enlève de l'ammoniac, on retrouve le métal de départ. Ces solutions sont thermodynamiquement instables, la réaction spontanée conduit à la formation d'amidures selon la réaction



Cependant, des techniques de préparation d'une propreté rigoureuse permettent de ralentir cette réaction.

De nombreux travaux ont porté sur la nature de l'électron solvaté (ce dernier joue un rôle analogue à celui de l'anion dans les solutions électrolytiques).

Le spectre d'absorption de l'électron solvaté est constitué d'une seule large bande asymétrique centrée dans le proche infrarouge à  $6000\text{ cm}^{-1}$  qui s'étend vers le visible, donnant la couleur bleue caractéristique de ces solutions. En solution diluée, l'électron solvaté est une espèce paramagnétique caractérisée par  $g = 2.0012$  et une largeur de raie de 20 à 30 mG. La forme de cette raie est indépendante du métal ou de la concentration, bien que la dépendance de la susceptibilité magnétique avec la concentration indique la présence d'un fort appariement de spins en échange rapide.

Jusqu'à des concentrations voisines de 1 MPM ( $\sim 0.5\text{M}$ ) les solutions sont bleues, le spectre optique de l'électron solvaté reste inchangé, ainsi que le spectre RPE.

Les mesures de conductivité électrique indiquent que ces solutions sont électrolytiques. La description de leurs propriétés fait appel à la formation de paires d'ions (9,10,11,12,13,14).

### A - 1.2 Les solutions concentrées

Les solutions concentrées présentent des caractéristiques métalliques (au-delà de 10 MPM). La conductivité électrique croît rapidement lorsque la concentration en métal augmente. Ces solutions ont une couleur bronze dorée, le spectre de l'électron solvaté ne peut plus être détecté.

Pour ces solutions, la forme du signal RPE est asymétrique (15,16,17,18,19) et déterminée par la profondeur de peau  $\delta$ , le temps de diffusion  $T_D$  qui est le temps nécessaire pour qu'un électron diffuse à travers l'épaisseur de peau  $\delta$ , les temps de relaxation  $T_1$  (temps de relaxation longitudinal),  $T_2$  (temps de relaxation transverse) et  $T_T$  (temps nécessaire à un électron pour traverser l'échantillon).

La largeur à mi-hauteur est de quelques gauss. Le facteur  $g$  dépend de la concentration. Les spectres expérimentaux dans les solutions très concentrées, peuvent être interprétés par le formalisme de Dyson (20).

Dans la zone intermédiaire, les signaux obtenus sont interprétés dans le cadre de l'analyse dysonienne. Ce formalisme a surtout été appliqué pour corriger l'effet d'asymétrie en vue d'une meilleure précision sur le temps de relaxation spin réseau ( $T_1$ ) et sur le déplacement de  $g$ . En effet, dans ce domaine de concentration, l'asymétrie observée montre que l'on se trouve dans le cas limite de Dyson, où le temps de diffusion des électrons à travers l'épaisseur de peau est long devant le temps de relaxation. La relaxation est dominée par le mécanisme spin-réseau, comme c'est généralement le cas pour les métaux.

La transition entre ces deux types de solutions (électrolytiques et métalliques) est progressive. Le passage se fait en variant d'une façon continue la concentration en électrons jusqu'à la création d'une bande de conduction en passant par la zone de transition non-métal/métal. Cette zone est caractérisée par une séparation des phases. Il y a coexistence de deux phases liquides: une phase inférieure bleue caractéristique des solutions diluées (électrolytiques) et une phase supérieure de couleur bronze, métallique, de densité plus faible.

Il y a disparition des deux phases pour des températures supérieures à  $-63^\circ\text{C}$  et inférieures à  $-78^\circ\text{C}$  dans le cas du système lithium-ammoniac (21), comme le montre la figure I-A 1.

Cette zone de transition non métal-métal a fait l'objet de nombreuses études (22).

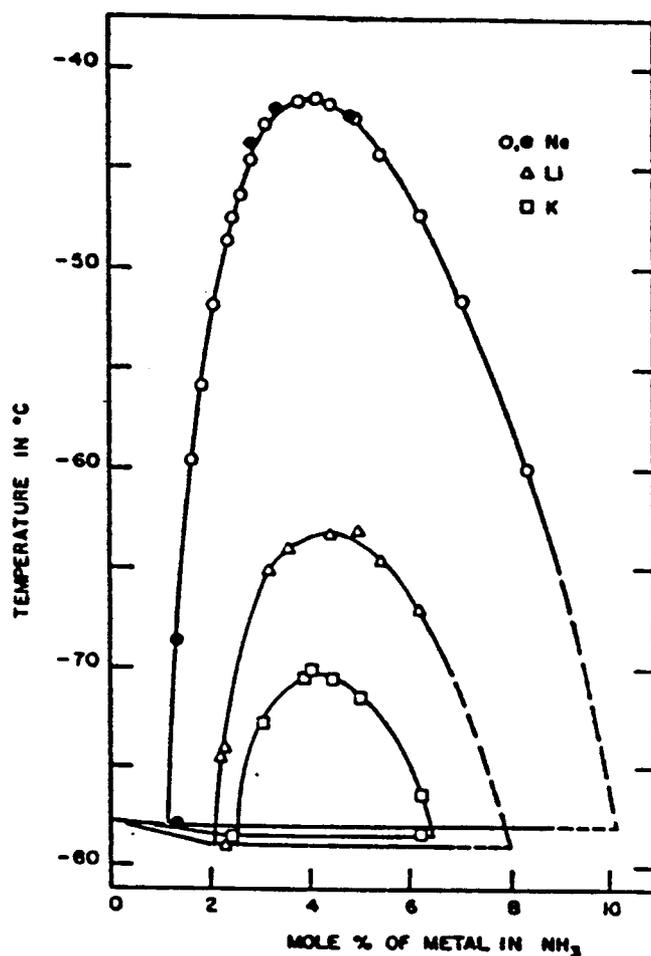


Figure I-A 1 : Courbe de démixtion, transition non métal-métal (21)

## A - 2 Diagrammes des phases

### A - 2.1 Système M-NH<sub>3</sub>

Les diagrammes des phases ont montré les mêmes propriétés et les mêmes allures pour la plupart des systèmes métal-ammoniac.

Dans un premier temps, nous présenterons les caractéristiques générales du diagramme des phases des systèmes métal-ammoniac et nous examinerons ensuite le diagramme des phases du système Li-NH<sub>3</sub>.

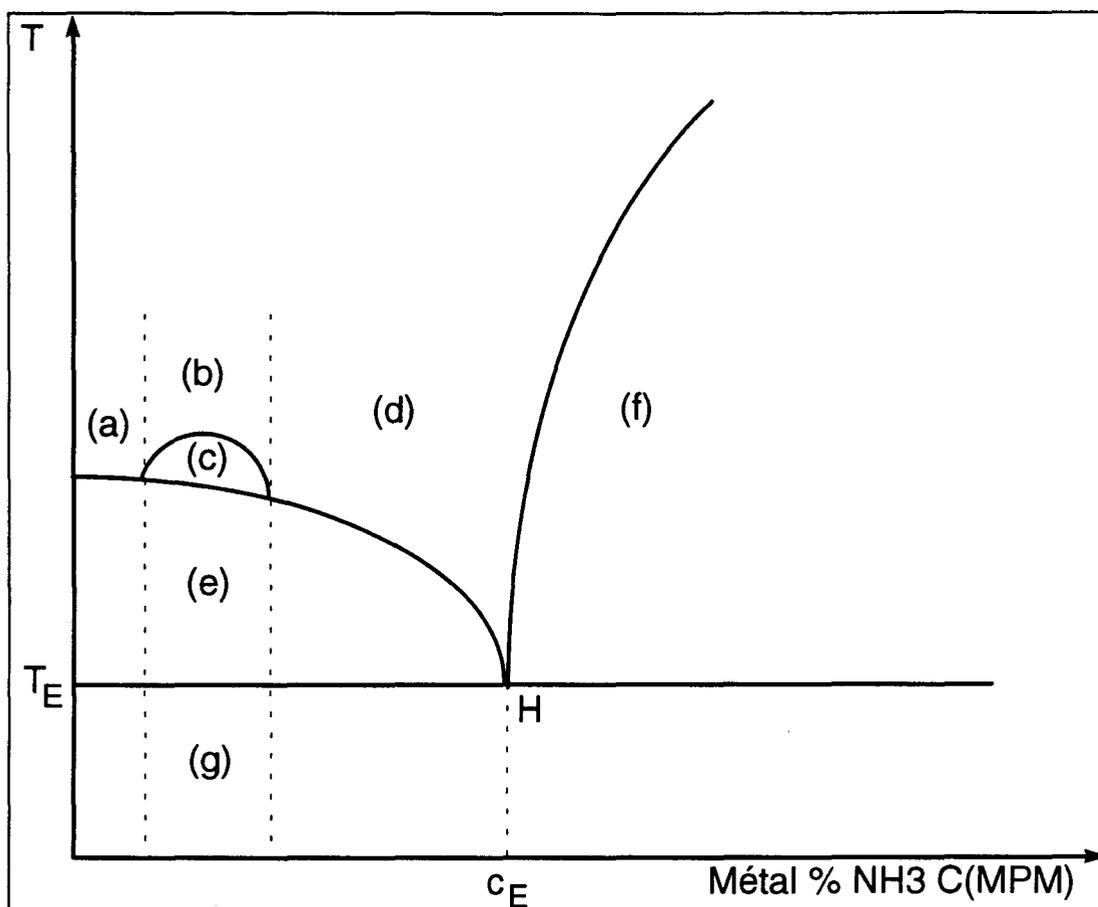


Figure I-A 2 : Diagramme des phases métal-ammoniac

Sur la figure on distingue :

- a - solution électrolytique liquide
- b et c - zone de transition et de démixtion (équilibre liquide-liquide)
- d - une solution métallique liquide
- e - une phase liquide et de l'ammoniac solide
- f - une phase liquide et du métal en excès
- g - de l'ammoniac solide et du métal solide en général

Les solutions métal-ammoniac présentent un point eutectique  $H$  de coordonnées  $C_E$ ,  $T_E$  dans la région comprise entre 15 et 20 MPM. En phase liquide (d), à la composition de l'eutectique ( $C_E$ ), ces solutions  $M-NH_3$  constituent un métal liquide jusqu'à des températures pouvant atteindre 88,8 K. En phase solide (g), les métaux alcalins forment, près de cette composition, des cristaux de métal pur et d'ammoniac pur (23). Seul le lithium forme un composé  $Li(NH_3)_4$  (24) qui possède toutes les caractéristiques d'un métal. De même, certains alcalino-terreux et terres rares forment des composés à 6 molécules d'ammoniac du type  $M(NH_3)_6$  avec  $M = Ca, Ba, Sr, Yb$  (25).

### A - 2.2 Système Li-NH<sub>3</sub>

En 1935, H. Jaffe a montré l'existence du composé Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (26). Depuis, de nombreux travaux ont contribué à l'établissement du diagramme des phases du système Li-NH<sub>3</sub> (22,27,28,29)

Le composé présente deux transitions du premier ordre : une transition solide-solide (30,31) à 82.23 K (cette transition n'existe pas dans le composé deutéré et une transition solide-liquide caractérisée par la fusion de l'eutectique à 88.8 K (32).

Il existe une transition du second ordre, à 23 K environ (33), comparable à celle observée dans le cas du composé deutéré à  $27 \pm 5$  K (34). La susceptibilité magnétique pour les deux composés atteint à 25 K une valeur maximale  $+49 \cdot 10^{-6}$  par mole de lithium (35,36).

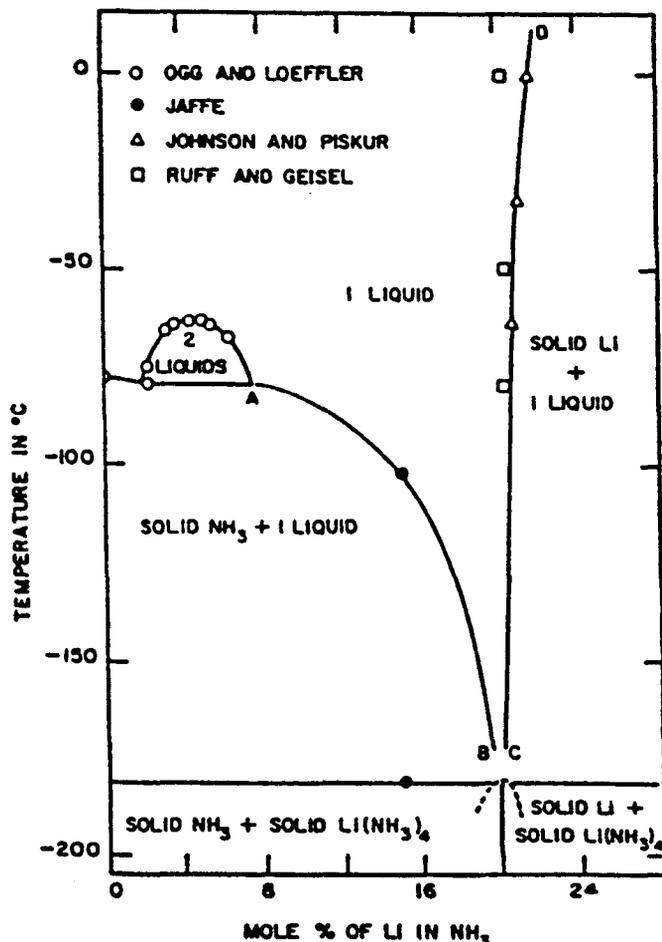


Figure I-A 3 : Diagramme des phases lithium-ammoniac (21)

### A - 2.3 Diagramme des phases du système lithium-méthylamine

Le diagramme des phases du système lithium-méthylamine présente à la concentration de 20 MPM un eutectique fondant à  $T_E = 155.4$  K.

En phase solide, le système Li-MeNH<sub>2</sub> subit trois transitions à basse température. Une transition à  $T = 149$  K caractérise le système. Il a été suggéré qu'elle était due à la décomposition du

composé Li-MeNH<sub>2</sub>. Les deux autres transitions solide-solide sont situées à T = 142 K et à T = 135.6 K, cette dernière dépend des conditions expérimentales (37).

En phase liquide, à la composition de l'eutectique, le composé Li(MeNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> est un métal liquide jusqu'à la température de solidification T = 155.4 K (38-39) (Figure I-A 4).

La pression vapeur présente une chute brutale à la même composition de l'eutectique (20 MPM) (40).

La conductivité électrique à la saturation, est de l'ordre de 400 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> à T = 200 K (41). Cette valeur est proche de la valeur de la conductivité minimale pour un système métallique σ = 100-300 Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (42). Alors que la conductivité électrique du système Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> est de l'ordre de 8.3 10<sup>4</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> à T = 85 K (6), donc 200 fois supérieure à la valeur obtenue dans MeNH<sub>2</sub>.

La susceptibilité magnétique décroît avec la température et chute brutalement quand la température atteint 155.4 K et reste constante dans le solide (43).

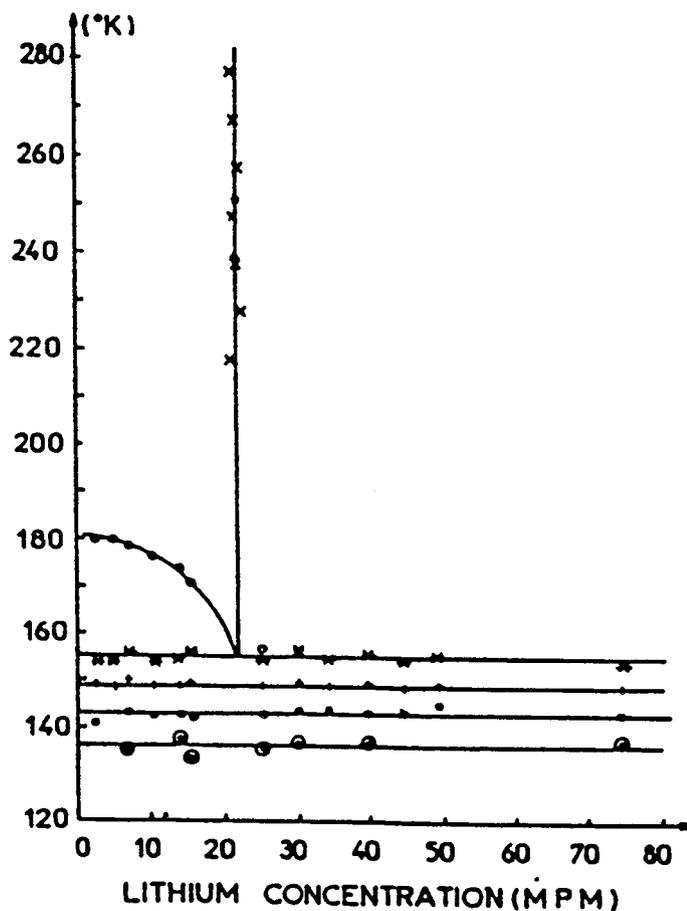


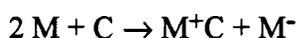
Figure I-A 4 : Diagramme des phases Li-MeNH<sub>2</sub> (37)

## **B - ALCALURES et ELECTRURES**

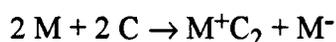
### **B - 1 Introduction**

Les anions alcalins ont été identifiés en solution dans les amines en 1969 (44). Depuis lors, ce nouvel état d'oxydation des alcalins a été l'objet d'études approfondies dans le laboratoire du Professeur DYE à Michigan State University (USA) (45). En 1974, les premiers composés solides étaient obtenus (46). Ces composés ont une structure électronique extrêmement simple dénotée  $ns^2$ , mais leur manipulation est très délicate en raison de leur instabilité thermodynamique dans n'importe quel solvant. Seul l'électron solvaté possède un potentiel de réduction plus négatif que les anions alcalins. La réaction  $2 e_{\text{solv}}^- + M^+ \rightarrow M^-$  a en effet été démontrée par des mesures de radiolyse pulsée (47).

Le nombre de solvants dans lesquels des anions alcalins sont solubles a été énormément étendu lorsque l'on s'est aperçu que les polyéthers cycliques de la famille des éthers couronnes ou des cryptands pouvaient être utilisés pour dissoudre des métaux alcalins dans des éthers ou le tétrahydrofurane (THF) (48). L'équation de mise en solution s'écrit :



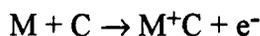
ou encore



L'énergie nécessaire pour réaliser une telle réaction est fournie par la formation du cation alcalin complexé  $M^+C$ .

Lorsque le solvant est évaporé, ou lorsqu'un solvant moins polaire est ajouté, le sel  $M^+C.M^-$  ou  $M^+C_2.M^-$  est précipité. C'est ainsi que le premier alcalure  $Na^+C_{222}.Na^-$  fut obtenu en 1974. Depuis lors, une trentaine de ces composés ont été synthétisés et étudiés. La nature de  $M^-$  en tant qu'anion alcalin dans ces composés ne fait plus de doute.

Les composés dans lesquels les anions ont été remplacés par des électrons sont encore plus simples que les précédents, mais ils sont aussi beaucoup plus réactifs. Ils forment la classe des électrures. La réaction de formation s'écrit alors :



Les premiers ont été synthétisés en 1983 et, à l'heure actuelle, un bon nombre d'entre eux ont eu leur structure cristalline définie. Il s'agit de  $Cs^+(18C6)_2.e^-$  et de  $K^+C_{222}.e^-$ . Ces composés dont la structure aux rayons X montre l'existence de lacunes ou de canaux là où dans les alcalures on observait l'anion alcalin, sont à la limite entre les semi-conducteurs et les métaux. Un article de revue récent fait le point sur les propriétés de ces composés (49).

### **B - 2 Complexants**

En raison de la très grande réactivité du milieu de synthèse, seul un petit nombre d'agents complexants peuvent être utilisés. Ils doivent tout d'abord ne pas réagir avec les métaux alcalins ni être détruits irréversiblement, ce qui élimine tous les composés possédant des groupements

aromatiques ou des doubles liaisons. La taille des cycles devra être adaptée au cation alcalin que l'on veut complexer. Elle jouera un rôle important pour la stabilité des composés.

Les éthers couronnes les plus utilisés sont 18C6, 15C5 et 12C4 où le premier nombre indique le nombre d'atomes total dans le cycle et le second le nombre d'atomes d'oxygène. Les cryptands sont des composés bicycliques, dénotés par exemple C222, où il y a 3 chaînes contenant deux atomes d'oxygène chacune (Figure I-B 1). Une autre famille de complexants très prometteuse est constituée par les aza- analogues des éthers couronnes dans lesquels tous les atomes d'oxygène sont remplacés par des atomes d'azote méthylés. Il est clair que selon la taille du cation à complexer, des composés "sandwich" pourront être obtenus,  $\text{Rb}^+(\text{15C5})_2$  ou  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2$  par exemple. L'accord entre la taille du cation et celle de la cavité ainsi formée sera prédominante pour la stabilité du cation complexé.

$\text{Li}^+\text{C211}.\text{Na}^{-(b)}$	$\text{Cs}^+\text{C222}.\text{Cs}^{-(b)}$	$\text{K}^+\text{18C6}.\text{Na}^-$
$\text{Na}^+\text{C221}.\text{Na}^{-(b)}$	$\text{K}^+(\text{12C4})_2.\text{Na}^{-(b)}$	$\text{Rb}^+\text{18C6}.\text{Na}^-$
$\text{Na}^+\text{C222}.\text{Na}^{-(b)}$	$\text{K}^+(\text{15C5})_2.\text{Na}^-$	$\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.\text{Na}^{-(b)}$
$\text{K}^+\text{C222}.\text{Na}^{-(b)}$	$\text{K}^+(\text{15C5})_2.\text{K}^{-(b)}$	$\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.\text{K}^-$
$\text{K}^+\text{C222}.\text{K}^{-(b)}$	$\text{Rb}^+(\text{15C5})_2.\text{Na}^{-(b)}$	$\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.\text{Rb}^-$
$\text{K}^+\text{C222}.\text{Rb}^{-(b)}$	$\text{Rb}^+(\text{15C5})_2.\text{Rb}^-$	$\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.\text{Cs}^{-(b)}$
$\text{Rb}^+\text{C222}.\text{Na}^-$	$\text{Cs}^+(\text{15C5})_2.\text{Na}^{-(b)}$	$\text{Rb}^+(\text{15C5})_2.\text{e}^-$
$\text{Rb}^+\text{C222}.\text{Rb}^-$	$\text{Cs}^+(\text{15C5})_2.\text{K}^{-(b)}$	$\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.\text{e}^{-(b)}$
$\text{K}^+(\text{15C5})_2.\text{e}^-$	$\text{Cs}^+(\text{15C5})_2.\text{e}^{-(b)}$	$\text{K}^+(\text{HMHCY}).\text{Na}^{-(b)}$
$\text{K}^+\text{C222}.\text{e}^{-(b)}$	$\text{Cs}^+\text{C322}.\text{Na}^-$	

Tableau I-1 : Les alcalures et les électures synthétisés  
(l'exposant (b) indique ceux pour lesquels la structure cristalline est connue)

Dans le tableau I-1 nous avons reporté une liste des divers alcalures et électures synthétisés à ce jour. Tous ont été préparés en milieu solvant, la détermination chimique de la composition des films préparés par évaporation n'ayant pas encore été mise au point.

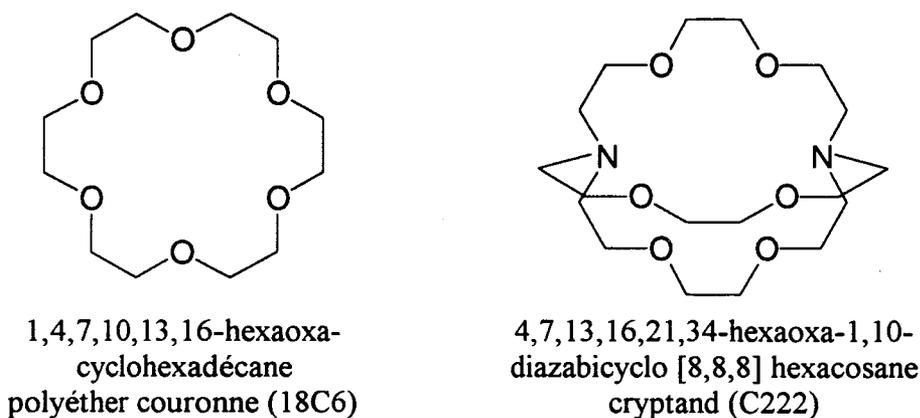


Figure I-B 1 : Structure des complexants utilisés pour la synthèse des alcalures et électures

## C - PROPRIETES

### C - 1 Propriétés optiques

Les spectres d'absorption ne peuvent pas être réalisés sur les cristaux ou sur les poudres en raison de leur coefficient d'extinction trop élevé et par l'impossibilité de cliver des cristaux en lames minces. Les spectres optiques sont donc obtenus à partir de films produits par évaporation rapide du solvant sur une fenêtre transparente. Il a été vérifié que cette méthode produisait des films secs sans interférence du solvant. Des mesures de spectroréflectance ou de luminescence réalisées sur cristaux ou poudres permettent de confirmer ces résultats.

La bande de valence des alcalures est de type  $s^2$  et elle est sans doute étroite en raison de l'éloignement des centres  $M^+$  dans le cristal. Par analogie avec les atomes en phase gaz, la transition est attribuée à  $ns^2 \rightarrow nsp$  plutôt qu'à un mécanisme de transfert de charges au solvant (CTTS).

Le pic principal du spectre des anions alcalins à l'état solide est situé à peu près à la même position que celui obtenu en solution (50). Ainsi, dans le cas de  $Na^+C222.Na^-$ , le pic principal est observé à  $15400\text{ cm}^{-1}$ , un épaulement à  $19000\text{ cm}^{-1}$  et un petit pic à  $25400\text{ cm}^{-1}$ . Ces derniers pics ne sont pas observés en solution et leur origine n'a pas encore été établie (Figure I-C 1).

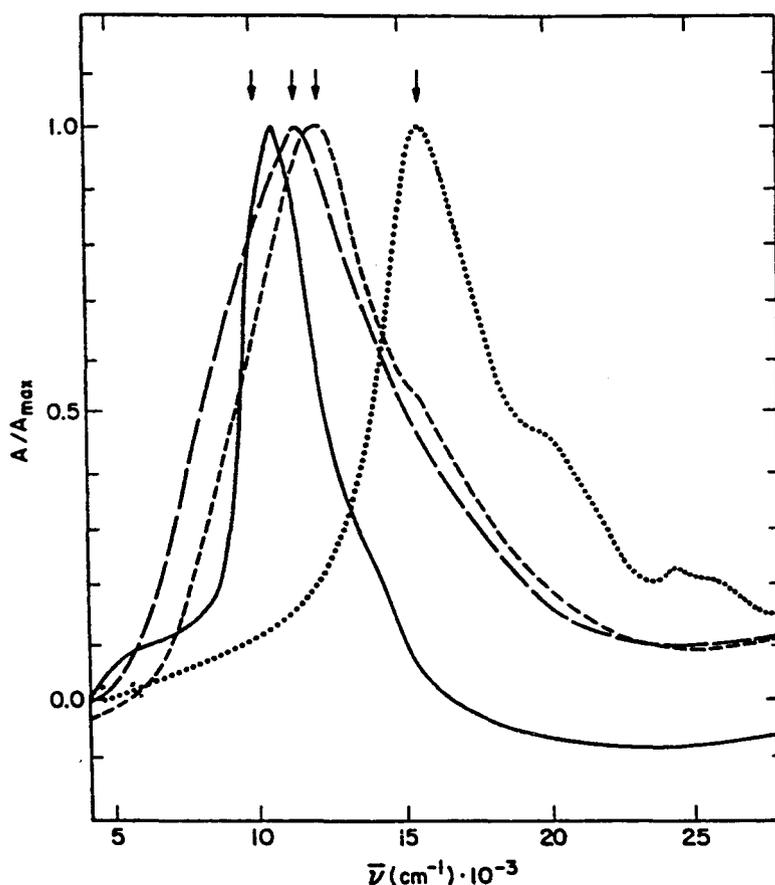


Figure I-C 1 Spectres d'absorption optique de films minces d'alcalures  $M^+C222.M^-$ . De gauche à droite  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  et  $Cs^+$ . La flèche indique la position du maximum dans l'éthylènediamine

La position du pic principal de  $\text{Na}^-$  dans une variété de sodures dépend un peu du complexant utilisé, ainsi que de la nature du cation alcalin piégé. Elle va de  $15400 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Na}^+\text{C222.Na}^-$  à  $13800 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Cs}^+\text{C322.Na}^-$ , sans que pour l'instant aucune corrélation ou explication physique n'ait pu être établie. Des variations du même ordre de grandeur (51) sont obtenues pour  $\text{K}^-$  ( $12000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Rb}^-$  ( $11000 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{Cs}^-$  ( $10500 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le spectre d'absorption des électures est obtenu de la même façon que celui des alcalures. Il se caractérise par une absorption dans l'infrarouge et l'absence de pics dus aux alcalures (dans ce cas il faut utiliser un appareillage en quartz pour éviter la contamination par les cations sodium du Pyrex qui dans les amines produisent  $\text{Na}^-$  par réaction avec l'électron solvaté).

Deux cas sont à considérer. Dans le premier, le spectre d'absorption ressemble fort à celui de l'électron solvaté dans l'ammoniac et les amines (pic dans le proche IR, début de l'absorption vers  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Par analogie, on considère alors que l'électrure contient des "électrons localisés" dans les pièges de la structure du cristal. Ces résultats suggèrent aussi que les interactions entre les électrons voisins seront faibles dans ce cas. La plupart des électures synthétisés à ce jour tombent dans cette catégorie. Dans le second cas, le spectre ressemble d'avantage à celui des solutions de métaux dans l'ammoniac liquide dans la région de la transition non métal-métal. C'est ce qui est observé notamment pour l'électrure  $\text{K}^+\text{C222.e}^-$  dont les propriétés se rapprochent de celles d'un métal, bien que l'état métallique ne soit pas encore atteint.

Des mesures de spectroréflexance (52) et de photoluminescence sur  $\text{Na}^+\text{C222.Na}^-$  permettent de vérifier un certain nombre d'hypothèses sur la nature des transitions électroniques. Tout d'abord le spectre de réflexion de monocristaux de  $\text{Na}^+\text{C222.Na}^-$  est semblable à celui obtenu en film mince par transmission ( $15870 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1.97 \text{ eV}$ ) ce qui vérifie que les spectres de couches minces sont bien représentatifs du solide.

Des spectres de photoluminescence, réalisés avec de la lumière laser à  $600 \text{ nm}$ , ont permis de montrer l'apparition d'une bande de fluorescence intense et étroite à  $682 \text{ nm}$  à  $7 \text{ K}$ . L'intensité de ce signal dépend fortement de la température. Au dessus de  $80 \text{ K}$  son intensité est presque négligeable. Les temps de vie ont été mesurés et deux espèces luminescentes en inter-conversion ont été détectées. Les temps de vie sont de l'ordre de  $2$  et  $5 \text{ ns}$  respectivement.

Tous ces résultats indiquent qu'il est vraisemblable que les transitions mises en jeu dans le mécanisme d'absorption sont bien du type  $3s^2 \rightarrow 3s3p$ .

La plupart de ces composés sont riches en électrons, et leurs propriétés de photo-émission ont été étudiées (53). Le rendement quantique est relativement faible pour les alcalures puisque les électrons sont attachés sur l'anion. De plus, un très fort effet thermique est observé, ce qui semblerait indiquer que les électrons photo-émis proviennent de défauts des composés (électrons en excès). Le rendement de photo-émission des électures est nettement plus élevé, avec notamment une bonne activité dans l'infrarouge. Une thermo-émission très importante est aussi observée. Il est à noter que dans ce dernier cas, la présence d'ions sodium inhibe presque totalement la photo-émission des électures (54).

## C - 2 Propriétés magnétiques

### C - 2.1 RMN des alcalures

La présence d'anions alcalins dans un composé solide peut être détectée d'une façon certaine grâce à la RMN des noyaux alcalins (55). Le déplacement chimique des anions a la même valeur que celui calculé en phase gaz, ce qui démontre qu'il existe peu d'interactions entre l'ion alcalure et les cations complexés. Cependant, dans un certain nombre de cas d'alcalures bien caractérisés par d'autres méthodes, aucun signal RMN n'est observé. Il s'agit en particulier de  $\text{Rb}^+(\text{15C5})_2.\text{Rb}^-$  et de  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.\text{Cs}^-$ . Ainsi que nous le verrons plus tard, les ions  $\text{Rb}^-$  ou  $\text{Cs}^-$  sont en contact ce qui par échange élargit le signal au point de le rendre indétectable.

Dans le cas des électures, le seul noyau utilisable jusqu'à présent a été  $^{113}\text{Cs}$ , notamment dans  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.e^-$  et  $\text{Cs}^+(\text{15C5})_2.e^-$ . Les électrons non appariés dans ces deux électures déplacent le pic RMN de  $^{113}\text{Cs}$  de sa position observée dans des composés diamagnétiques(56). L'effet de la température sur le déplacement chimique et les valeurs de la susceptibilité magnétique statique permettent de calculer la densité électronique sur le noyau de césium. On peut ainsi déterminer que dans  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.e^-$  et dans  $\text{Cs}^+(\text{15C5})_2.e^-$ , le caractère atomique de Cs n'est que de 0.033 et 0.090%, respectivement. Il est donc clair que la fonction d'onde de l'électron n'a pas une valeur appréciable sur le cation.

### C - 2.2 Susceptibilités magnétiques des alcalures (57)

Les alcalures ayant une couche électronique externe  $s^2$ , sont diamagnétiques. Un faible signal paramagnétique provenant d'électrons piégés lors de la préparation des solutions est cependant observé dans la plupart des cas.

### C - 2.3 Spectres RPE des alcalures

Les spectres RPE des alcalures diffèrent d'un composé à l'autre. Ainsi pour  $\text{Na}^+\text{C222}.\text{Na}^-$ , une ligne très faible située à  $g = 2.0024$  et ayant une largeur de 3.5 gauss est obtenue. Dans le cas d'autres sodures, plusieurs raies indiquent l'existence de plusieurs sites pour le piégeage des électrons.

D'autres alcalures enfin montrent une structure hyperfine due au cation alcalin, c'est le cas notamment de  $\text{Rb}^+(\text{18C6})\text{Na}^-$ ,  $\text{K}^+(\text{HMHCY})\text{Na}^-$  et de  $\text{Cs}^+(\text{HMHCY})\text{Na}^-$ . L'analyse de ces spectres est fortement perturbée par une forte anisotropie sur  $g$  et sur la constante de couplage hyperfin (58).

## C - 2.4 Susceptibilité des électures

Les électures qui contiennent des électrons en faible interaction ont un paramagnétisme important. La susceptibilité molaire suit la loi de Curie-Weiss.

$$\chi_e = \frac{C}{T - \theta}$$

où  $\theta$  est la constante de Weiss.

Jusqu'à cette année, on considérait que l'électure  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2 \cdot e^-$  suivait la loi de Curie-Weiss jusqu'aux très basses températures. Ceci correspondait bien à l'image d'électrons isolés piégés dans des défauts de la structure telle qu'on peut la définir par diffraction X. Cependant le nombre des spins libres ne correspondait qu'à 80% du nombre attendu.

Des mesures récentes réalisées sur des échantillons obtenus par cristallisation à très basse température ont montré que les échantillons qui n'ont jamais été réchauffés au dessus de 230 K sont caractérisés par une transition anti-ferromagnétique à 55 K (59).

L'extrapolation de la loi de Curie-Weiss obtenue au dessus de 80 K permet de prédire que le nombre de spins libres est égal à 100% de la valeur théorique.

Lorsque l'échantillon est réchauffé répétitivement à plus de 230 K, cette transition disparaît et la loi de Curie-Weiss est observée jusqu'à très basse température, mais avec un nombre de spins non appariés avoisinant 100%.

Un autre électure,  $\text{Cs}^+(\text{15C5})_2 \cdot e^-$ , montre une transition anti-ferromagnétique vers 4 K. Par ailleurs, ses propriétés magnétiques dépendent de l'histoire thermique de l'échantillon. Cependant, la structure de ce composé n'a pas encore été déterminée, mais toutes ses propriétés indiquent qu'il s'agit d'un électure localisé.

L'électure  $\text{K}^+(\text{C222}) \cdot e^-$ , dont la structure est connue (60), montre des évidences de délocalisation. Les échantillons bruts possèdent un paramagnétisme de Pauli dû à des électrons non appariés en quantité variable selon la préparation (0.5 à 1 %). Lorsque cette contribution est soustraite, on s'aperçoit que le composé devient diamagnétique lorsque la température se rapproche de 0 K. La susceptibilité augmente avec la température, ce qui provient soit de la dissociation de paires d'électrons, soit de la population d'un état triplet. Cet électure est celui dont les propriétés se rapprochent le plus de celles d'un métal.

## C - 2.5 Spectres RPE des électures.

Le spectre RPE de l'électure  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2 \cdot e^-$  a été étudié en bande X (9 GHz) et à 250 GHz. Les résultats obtenus à haute fréquence permettent une meilleure résolution de l'anisotropie sur g. On peut ainsi mettre en évidence deux types de pièges à électrons. Une intéressante corrélation entre l'anisotropie du facteur g et la structure peut être mise en évidence en comparant les spectres des deux composés isostructuraux  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2 \cdot \text{Na}^-$  et  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2 \cdot e^-$  (61)

Dans le cas de  $\text{K}^+\text{C222} \cdot e^-$ , aucun résultat ne peut être obtenu, la présence d'un cristal, même minuscule, empêche d'accorder la cavité. Ce dernier composé absorbe les micro ondes de la même façon que de fines poudres métalliques.

### C - 3 Propriétés électriques

La conductivité de ces composés a été mesurée sur des poudres compressées (62). Il est donc clair que la valeur absolue de la conductivité ne sera pas atteinte de cette façon. Par contre, le coefficient de température a toutes les chances d'être correct.

La variation de la conductivité en fonction de la température, dépendance linéaire du logarithme de la résistance avec l'inverse de la température, permet de mettre en évidence la nature semi-conductrice des alcalures. Pour  $\text{Na}^+\text{C}_{222}\text{Na}^-$  une valeur de  $E_g=2.4$  eV peut être ainsi obtenue. Pour les autres alcalures, cette valeur est différente, mais il est très difficile de séparer la conductance intrinsèque du matériau de celle des électrons piégés dans la structure. Les valeurs de  $E_g$  obtenues dans ces cas se situent entre 0.6 et 1.5 eV, alors que les pics du spectre d'absorption de  $M^-$  se situent entre 1.2 et 2 eV, ce qui suggère que la conduction provient d'électrons piégés dans la structure et non de  $M^-$  directement. En effet, les électrons piégés sont des porteurs minoritaires qui sont beaucoup moins fortement liés que les électrons de  $M^-$ . Ces alcalures ont donc une nature de semi-conducteurs dopés et la largeur de bande interdite obtenue d'après la variation de la résistance avec la température sera faible.

L'importance des électrons piégés dans la structure est d'ailleurs renforcée par les mesures de RPE. Ceci est une conséquence des méthodes actuelles de préparation en milieu solvant : en solution il existe un équilibre entre  $M^-$  et  $e^-$  dans la plupart des cas.

Les mesures sur monocristal ont été réalisées sur  $\text{Na}^+\text{C}_{222}\text{Na}^-$  seulement (63,64). En raison de la résistivité élevée de ce matériau, il n'a pas été possible d'utiliser une méthode à quatre pointes (65). Les conductivités ont été obtenues en utilisant deux plaques parallèles en contact avec un cristal. La variation de la résistivité avec la température donne la même valeur de  $E_g$  que les mesures faites sur des poudres comprimées. Les mesures faites en courant continu donnent des résultats différents de celles faites sur des poudres. En effet, dès que la tension appliquée à l'échantillon dépasse 2 V, des effets de polarisation apparaissent aux électrodes (*i.e.* la conductance spécifique décroît en fonction du temps). Ce phénomène peut être attribué à des réactions électrochimiques dans le solide du type  $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}_{(s)}$  à la cathode. Ces résultats mettent en évidence un mécanisme de conduction ionique par les ions  $\text{Na}^+$ . On n'observe pas ce phénomène pour les poudres car  $\text{Na}^+$  ne peut pas se déplacer facilement de grain à grain. Les caractéristiques d'un cristal ayant été soumis à une forte polarisation électrique sont celles d'une batterie ayant une tension en circuit ouvert de plusieurs volts (66).

Les électrodes que l'on considère comme "localisés", d'après leur spectre optique, se comportent aussi comme des semi-conducteurs ayant une largeur de bande interdite apparente de 0.5 à 0.8 eV. De même que pour les alcalures, la conductivité semble être due aux électrons en excès plutôt qu'aux électrons piégés.

L'électrode  $\text{K}^+\text{C}_{222}\text{e}^-$  a un spectre caractéristique d'un système délocalisé, cependant sa conductivité électrique a un coefficient de température positif (de -170 à -120°C) ce qui donne une énergie d'activation de 0.02 eV (67). Ce composé n'est donc pas un métal, mais contient plutôt des

électrons faiblement liés. Il est évident qu'une conclusion définitive sur la nature métallique de cet électreur ne sera atteinte que lorsque des mesures similaires pourront être faites sur des monocristaux. L'absorption des micro-ondes par  $K^+C_{222}.e^-$  est très forte et se rapproche de celle causée par des métaux finement divisés, alors que celle des alcalurés ou des électreures localisées est négligeable.

#### C - 4 Structure cristalline

La meilleure preuve de la structure unique des électreures provient de l'étude de leur structure cristalline et de celle des alcalures correspondants.

La première structure obtenue fut celle de  $Na^+C_{222}.Na^-$  en 1974 (68). En raison de la stabilité de ce composé, il fut possible de l'obtenir à température ordinaire. Pour les autres alcalures et pour les électreures, il fallut attendre que des méthodes permettant d'obtenir des monocristaux et de les manipuler à froid soient mises au point. Les cristaux doivent être choisis, manipulés et montés sur le diffractomètre à rayons X à basse température et en atmosphère inerte. Il faut aussi maintenir ces conditions pendant la durée de l'expérience qui peut durer une semaine.

La structure des alcalures confirme qu'il s'agit bien de composés ioniques. L'empilement des ions est gouverné par la taille du cation complexé et par celle de l'anion. D'après ces données, les rayons ioniques de  $Na^-$ ,  $Rb^-$  et  $Cs^-$  sont de 2.5, 3.2 et 3.5 Å. L'ion  $Cs^-$  est donc le plus gros ion monoatomique de la classification périodique. La comparaison de deux alcalures illustre bien ce point. Dans  $Cs^+(18C_6)_2.Na^-$ , la structure est gouvernée par la taille du cation complexé  $Cs^+(18C_6)_2$  (Figure I-C 2). Par contre, dans  $Cs^+(18C_6)_2.Cs^-$  la taille de l'anion  $Cs^-$  est telle que les cations complexés ne peuvent plus être en contact (69).

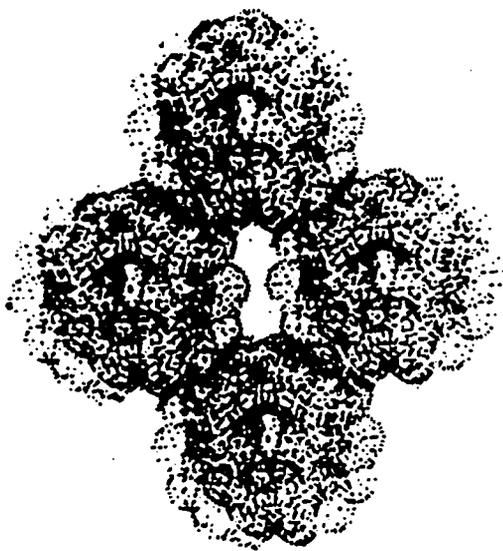


Figure I-C 2 : Structure cristalline de  $Cs^+(18C_6)_2.Na^-$

La structure de  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.\text{Na}^-$  est intéressante car elle est quasi identique à celle de  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.e^-$  (70). Dans ce dernier, les emplacements où il y avait  $\text{Na}^-$  apparaissent comme vides sur la structure. La distance  $\text{Na}^--\text{Na}^-$  dans le sodure est de 8.75 Å, les deux anions sont donc indépendants. Il est logique de considérer que dans l'électrure, les électrons seront localisés ou piégés dans des défauts de  $\text{Na}^-$ . L'électrure serait un centre F parfait! Dans l'électrure, les cavités ont un diamètre d'environ 4.4 Å et une longueur de 6 à 7 Å. Chaque cavité est entourée par 8 ions césium complexés. La distance intercavité est de 8.68 Å selon l'axe de ces cavités.

La taille de  $\text{Cs}^-$  produit des arrangements ioniques assez curieux, tant dans le cas de  $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2.\text{Cs}^-$  que dans celui de  $\text{Cs}^+\text{C222}.\text{Cs}^-$ . Les cations complexés sont repoussés suffisamment pour que des anions puissent être en contact et mettent en évidence dans les structures des chaînes plus ou moins rectilignes d'anions en contact (71).

L'autre électrure dont la structure est connue est  $\text{K}^+\text{C222}.e^-$  (72). Contrairement au cas précédent, sa structure ne ressemble pas à celle de  $\text{K}^+\text{C222}.\text{Na}^-$  mais plutôt à celle de  $\text{Rb}^+\text{C222}.\text{Rb}^-$ . La structure de ce dernier composé est intéressante car la séparation des ions  $\text{Rb}^-$  est seulement de 5.1 Å (rayon ionique 3.2 Å). On peut donc parler de paires d'ions situés de part et d'autre du plan formé par les cations complexés. C'est d'ailleurs à cause de la proximité de ces ions que le signal RMN de  $\text{Rb}^-$  dans ces composés est élargi au point de le rendre indétectable.

## **D - LES ALCALURES LIQUIDES**

Jusqu'en 1986, les alcalures ont été synthétisées à l'aide de complexants de cations alcalins. Depuis, on a mis en évidence des nouveaux alcalures plus simples basés sur les complexes de lithium et d'amines qui permettent d'obtenir des molécules du type  $\text{Li}^+(\text{R-NH}_2)_n.\text{Na}^-$ , mais en principe  $\text{Na}$  peut-être remplacé par n'importe quel alcalin (R signifie groupement alkyl comme  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^-$ , etc.). Le lithium est complexé par l'amine.

Ces alcalures ont un aspect métallique (couleur mordorée rappelant un peu celle des solutions concentrées des métaux dans l'ammoniac). Ils présentent la particularité d'être liquides jusqu'à basse température, ce qui permet d'éviter des problèmes de décomposition lors de leur étude à l'état liquide. Les sodures sont plus stables que les potassures, rubidures et les césures.

Il existe déjà certains travaux sur le composé  $\text{Li}^+(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2.\text{Na}^-$  (73). Ce composé se solidifie à  $T = 254 \text{ K}$  et il se décompose ou se décomplexé à  $T = 273 \text{ K}$ .

Les travaux que nous poursuivons sur les systèmes  $\text{Li}^+(\text{R-NH}_2)_n.\text{Na}^-$  visent l'étude des propriétés de ces composés tant à l'état solide qu'en solution. Nous étudierons en particulier les deux systèmes  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$  et  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n.\text{Na}^-$ . Nous utiliserons trois techniques pour les caractériser. L'analyse thermique différentielle (ATD) nous permettra de déterminer les diagrammes des phases composition-température et de mettre en évidence des composés définis. Cette méthode, indispensable pour la suite des travaux, nous permettra de déterminer les conditions d'étude de ces composés par les autres techniques en fonction de la température et de la concentration. Compte

tenu de l'importance des phénomènes thermiques observés, l'étude sera plus particulièrement faite à basse température.

L'étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) de ces systèmes nous permettra d'observer la présence d'espèces paramagnétiques. L'analyse des paramètres RPE nous permettra de déterminer l'origine des signaux et de caractériser les systèmes.

Des mesures d'impédances électrochimiques seront réalisées sur des solutions diluées à l'état liquide. D'autres mesures seront également faites sur des systèmes plus concentrés. Dans un premier temps, il conviendra de déterminer les paramètres expérimentaux, en particulier la nature des électrodes utilisées (pour éviter la décomposition catalytique des solutions). Cette méthode nous permettra de déterminer la résistance des solutions, ainsi que l'influence de la concentration et de la température sur cette grandeur physique.

Afin de discriminer les propriétés nouvelles et spécifiques des alcalures, nous avons, dans chaque cas, étudié également des solutions ne contenant que l'amine et du lithium. La solubilité du sodium seul dans les amines est trop faible pour contribuer aux phénomènes observés. Nous n'avons réalisé les expériences que dans les cas où les résultats n'étaient pas déjà disponibles dans la littérature.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- 1) Metal-Ammonia Solutions. Colloque Weyl I,  
édité par G. LEPOUTRE and M.J. SIENKO, Benjamin, New York, 55 (1964)
- 2) Metal-Ammonia Solutions. Colloque Weyl II,  
édité par J.J. LAGOWSKI and M.J. SIENKO, Butterworth, London (1970)
- 3) Electrons in Fluids. Colloque Weyl III,  
édité par J. JORTNER et N.R. KESTNER, Spinger verlag, Berlin (1973)
- 4) Electrons in Fluids. The nature of Metal-Ammonia solutions. Colloque Weyl IV,  
J. Phys. Chem., 79, 2789 (1975)
- 5) 5th Int. Conf. on Excess Electrons and Metal-Ammonia Solutions. Colloque Weyl V,  
J. Phys. Chem., 84, 1065 (1980)
- 6) THOMSON, J.C;  
Electrons in Liquid Ammonia, Oxford University Press, New York (1976)
- 7) WEYL, W. ;  
Ann. Physik., 121, 601 (1864)
- 8) CATTERAL, R. ;  
référence 1, page 55.
- 9) HUTCHISON, C.A.; PASTOR, R. ;  
a - Rev. Mod. Phys., 25, 285 (1953)  
b - J. Chem. Phys., 21, 1959 (1953)
- 10) POLLAK, V.I. ;  
J. Chem. Phys., 34, 864 (1961)
- 11) O'REILLY, D.E. ;  
a - J. Chem. Phys., 35, 1856 (1961)  
b - J. Chem. Phys., 41, 3729 (1964)  
c - J. Chem. Phys., 41, 3736 (1964)  
d - J. Chem. Phys., 50, 4743 (1969)
- 12) HUTCHISON, C.A.; O'REILLY, D.E. ;  
J. Chem. Phys., 34, 1279 (1961)
- 13) LAND, R.H.; O'REILLY, D.E. ;  
J. Chem. Phys., 46, 4496 (1967)
- 14) DEMORTIER, A.; LEPOUTRE, G. ;  
C.R. Acad. Sci., Paris, 268, 453 (1970)
- 15) GLAUSINGER, W.S. ;  
Ph. D. Thesis, Cornell University, Ithica NEW YORK USA (1972)
- 16) PECK, R.G.; GLAUSINGER, W.S.  
J. Magn. Reson., 45, 48 (1981)
- 17) DAMAY, P.; SIENKO, M.J. ;  
J. Chem. Phys., 79, 3000 (1975)
- 18) CHAN, S.I.; AUSTIN, J.A.; PAEZ, O.A. ;  
Colloque Weyl II page 425 (1970)

- 19) CATTERAL, R.;  
J. Chem. Phys., 43, 2262 (1965)
- 20) DYSON, J.L.,  
Phys. Review, 98, 349 (1955)
- 21) SIENKO, M.J.;  
Référence 1 page 23.
- 22) F. LECLERCQ  
Thèse de Doctorat, Lille I (1985)
- 23) SIENKO, M.J.;  
Référence 1, page 23.
- 24) MAMMANO, N.; COULTER, L.V.;  
J. Chem. Phys., 50, 393 (1969)
- 25) MAMMANO, N.;  
Référence 2 page 367.
- 26) JAFFE, H.;  
J. Phys., 93, 741 (1935)
- 27) MORGAN, J.A.; SCHROEDER, R.L.; THOMSON, J.C;  
J. Chem. Phys., 43, 4494 (1965)
- 28) MAMMANO, N.; COULTER, L.V.;  
J. Chem. Phys., 47, 1564 (1967)
- 29) DAVIDS, T.; GLAUNSINGER, W.S.; ZOLOTOV, S.; SIENKO, M.J.;  
référence 3 page 323.
- 30) JAFFE, H.;  
J. Phys., 93, 741 (1935)
- 31) MAMMANO, N.; COULTER, L.V.;  
J. Chem. Phys., 47, 1564 (1967)
- 32) COULTER, L.V.; LEUBECHTOLD, S.H.; MADHVARAJA, V.; GIBSON, J.K.;  
J. Chem. Thermodyn., 13, 815 (1981)
- 33) MEDOUER H.;  
Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes (1988)
- 34) DEBAECKER, F.; CHIEUX, P.P.; SIENKO, M.J.;  
J. Phys. Chem., 79, 2996 (1975)
- 35) STACY, A.M.; JOHNSON, D.C.; SIENKO, M.J.  
J. Chem. Phys., 76 (8), 4248 (1982)
- 36) DAVIDS, T.; GLAUNSINGER, W.S.; ZOLOTOV, S.; SIENKO, M.J.;  
Référence 3 page 323.
- 37) HAGEDORN, R.; LELIEUR, J.P.;  
J. Phys. Chem., 84, 3652 (1980)
- 38) STACEY, A.M.; JOHNSON, D.C.; SIENKO, M.J.;  
J. Chem. Phys., 76, 4248-4254 (1982)

- 39) EDWARDS, P.P.; LUSIS, A.R.; SIENKO, M.J.;  
J. Chem. Phys., 72, 3103-3112 (1980)
- 40) NAKAMURA, Y.; HORIE, Y.; SHIMOJI, M.;  
J. Chem. Soc. Faraday Trans.1; 70, 1376 (1974)
- 41) TOMA, T.; NAKAMURA, Y.; SHIMOJI, M.;  
Phil. Mag, 33, 181 (1976)
- 42) a - MOTT, N.F.;  
Metal-insulator Transitions. Taylor and Francis, London (1974)
- b - MOTT, N.F.;  
Phil. Mag., 22, 7 (1970)
- c - MOTT, N.F.;  
Philos. Mag., 26, 1015 (1972)
- 43) STACEY, A.M.; JOHNSON, D.C.; SIENKO, M.J.;  
J. Chem. Phys., 76, 4248-4254 (1982)
- 44) MATALON, S.; GOLDEN, S.; OTTOLENGHI, M.;  
J. Phys. Chem., 73, 3098-3101 (1969)
- 45) DE BACKER, M. G.; DYE, J. L.;  
J. Phys. Chem., 75, 3092-96 (1971)
- LOK, M. T.; TEHAN, F. J.; DYE, J. L.,  
J. Phys. Chem., 76, 2975-81 (1972)
- CERASO, J. M.; DYE, J. L.;  
J. Chem. Phys., 61, 1585-87 (1974)
- 46) DYE, J. L.; CERASO, J. M.; LOK, M. T.; BARNETT, B. L.; TEHAN, F. J.;  
J. Am. Chem. Soc., 96, 608-9 (1974)
- TEHAN, F. J.; BARNETT, B. L.; DYE, J. L.;  
J. Am. Chem. Soc., 96, 7203-08 (1974)
- 47) DYE, J. L.; DE BACKER, M. G.; EYRE, J. A.; DORFMAN, L. M.;  
J. Phys. Chem., 76, 839-46 (1972)
- 48) DYE, J. L.; DE BACKER, M. G.; NICELY, V. A.;  
J. Am. Chem. Soc., 92, 5226-28. (1970)
- DYE, J. L.; LOK, M. T.; TEHAN, F. J.; COOLEN, R. B.; PAPADAKIS, N.;  
CERASO, J. M.; DE BACKER, M. G.;  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75, 659-62 (1975)
- 49) DYE, J. L.; DE BACKER M. G.;  
Ann. Rev. Phys. Chem., 38, 271-301 (1988)
- 50) DYE, J. L.; YEMEN, M. R.; DAGUE, M. G.; LEHN, J.-M.  
J. Chem. Phys., 68, 1665-70 (1978)
- 51) DAGUE, M. G.; LANDERS, J. S.; LEWIS, H. L.; DYE, J. L.;  
Chem. Phys. Lett., 66, 169-72 (1979)
- 52) JAENICKE, S.; FABER, M. K.; DYE, J. L.; PRATT, W. P. JR  
J. Solid St. Chem., 68, 239-46 (1987)

- 53) JAENICKE, S.; DYE, J. L.  
J. Solid St. Chem., 54, 320-29 (1984)
- 54) HUANG, R.H.; DYE, J.L.  
Chem. Phys. Lett., 166, 133. (1990)
- 55) PHILLIPS, R. C.; KHAZAELI, S.; DYE, J. L.  
J. Phys. Chem., 89, 606-12. (1985)
- ELLABOUDY, A.; TINKHAM, M. L.; VAN ECK, B.; DYE, J. L.; SMITH, P.B.;  
J. Phys. Chem., 88,3852-55. (1984)
- ELLABOUDY, A.; DYE, J. L.;  
J. Mag. Res., 66, 491-501 (1986)
- 56) DAWES, S. B.; ELLABOUDY, A. S.; DYE, J. L.;  
J. Am. Chem. Soc., 109, 3508 (1987)
- 57) ISSA, D.; ELLABOUDY, A.; JANAKIRAMAN, R.; DYE, J. L.;  
J. Phys. Chem., 88,3847-51 (1984)
- 58) SHIN, D.H.; ELLABOUDY, A.S.;DYE, J.L.; DEBACKER, M.G.;  
J. Phys. Chem., 95, 7085 (1991)
- 59) WAGNER, M.J.;HUANG, R. H.; DYE, J. L.;  
J. Phys. Chem., 97, 3982-84 (1993)
- 60) HUANG, R. H.; FABER, M. K.; MOEGGENBORG, K. J.; WARD, D. L.; DYE, J. L.;  
Nature, 331, 599-601 (1988)
- 61) SHIN, D.H.; DYE, J.L.; BUDIL, D.E; EARLE, K.A.; FREED, J.H.;  
J. Phys. Chem., 97, 1213 (1993)
- 62) PAPAIOANNOU, J.; JAENICKE, S.; DYE, J. L.;  
J. Solid St. Chem., 67, 122-130 (1987)
- 63) PAPAIOANNOU, J.; DYE, J. L.;  
Rev. Sci. Inst., 59, 496-97 (1988)
- 64) PAPAIOANNOU, J.; JAENICKE, S.; DYE, J. L.;  
J. Solid St. Chem., 67, 122-130 (1987)
- 65) HUANG, R. H.; FABER, M. K.; MOEGGENBORG, K. J.; WARD, D. L.; DYE, J. L.;  
Nature, 331, 599-601 (1988)
- 66) SHIN, D.H.; ELLABOUDY, A.S.;DYE, J.L.; DEBACKER, M.G.;  
J. Phys. Chem., 95, 7085 (1991)
- 67) ISSA, D.; ELLABOUDY, A.; JANAKIRAMAN, R.; DYE, J. L.;  
J. Phys. Chem., 88,3847-51 (1984)
- 68) DYE, J. L.; CERASO, J. M.; LOK, M. T.; BARNETT, B. L.; TEHAN, F. J.;  
J. Am. Chem. Soc., 96, 608-9 (1974)
- TEHAN, F. J.; BARNETT, B. L.; DYE, J. L.;  
J. Am. Chem. Soc., 96, 7203-08 (1974)
- 69) HUANG, R. H.; WARD, D. L.; KUCHENMEISTER, M. E.; DYE, J. L.;  
J. Am. Chem. Soc., 109, 5561-62 (1987)

- 70) DAWES, S. B.; WARD, D. L.; HUANG, R. H.; DYE, J. L.;  
J. Am. Chem. Soc., 108, 3534-35 (1986)
- 71) SHIN, D.H.; DYE, J.L.; BUDIL, D.E; EARLE, K.A.; FREED, J.H.;  
J. Phys. Chem., 97, 1213 (1993)
- 72) ISSA, D.; ELLABOUDY, A.; JANAKIRAMAN, R.; DYE, J. L.;  
J. Phys. Chem., 88,3847-51 (1984)
- 73) CONCEPTION, R.; DYE, J.L.;  
J. Am. Chem. Soc., 109, 7203 (1987)

**CHAPITRE II**  
**ETUDE par ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE**  
**des COMPOSES  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$  et  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$  (avec  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )**

INTRODUCTION .....	26
A - GENERALITES SUR L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE .....	27
A - 1 Historique .....	27
A - 2 Principe de l'analyse thermique différentielle .....	27
B - LA THEORIE DE L'ATD .....	27
B - 1 Théorie de Kessis .....	27
B - 2 Dérive de la ligne de base .....	31
B - 3 Influence du gradient de température .....	31
C - LA TECHNIQUE DE L'ATD .....	34
D -PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	36
D - 1 Ligne à vide .....	36
D - 2 Boite à gants .....	36
D - 3 Préparation des échantillons d'alcalure .....	37
E - ETALONNAGE DES THERMOCOUPLES .....	38
F - PROCEDURE DE MESURE .....	40
G - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	42
G - 1 Système Lithium-Ethylamine .....	43
G - 1.1 Analyse des courbes d'ATD du système $\text{Li}-(\text{EtNH}_2)$ .....	43
G - 1.2 Diagramme des phases du système $\text{Li}-(\text{EtNH}_2)$ obtenu par ATD .....	45
G - 2 Système Lithium-Sodium-Ethylamine .....	49
G - 2.1 Analyse des courbes d'ATD du système $\text{LiNa}-(\text{EtNH}_2)$ .....	50
G - 2.2 Cyclage.....	51
G - 2.3 Exploitation des surfaces sous les pics.....	54
G - 2.4 Diagramme des phases du système $\text{LiNa}-(\text{EtNH}_2)$ .....	57
G - 3 Système Lithium-Sodium-Méthylamine .....	60
G - 3.1 Analyse des courbes d'ATD du système $\text{LiNa}-(\text{MeNH}_2)$ .....	60
G - 3.2 Diagramme des phases du système $\text{LiNa}-(\text{MeNH}_2)$ .....	62
G - 3.3 Exploitation des surfaces sous le pic de fusion de l'eutectique.....	65
H - DISCUSSION.....	66
BIBLIOGRAPHIE .....	69

**CHAPITRE II**  
**ETUDE par ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE**  
**des COMPOSES  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$  et  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$  (avec  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )**

**INTRODUCTION**

Nous avons entrepris des études d'analyse thermique différentielle, afin d'établir le diagramme des phases des systèmes  $\text{Li}^+(\text{R-NH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$  (où  $\text{R} = \text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) et de définir une bonne procédure de mesure de la RPE (résonance paramagnétique électronique) du système étudié en fonction de la température, en particulier au voisinage de la température de fusion.

Après un rappel général sur la technique d'analyse thermique différentielle, sa théorie et le matériel utilisé, nous présenterons la méthode de préparation des échantillons. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus et leur exploitation (diagramme des phases). Une discussion clôturera ce chapitre.

Notre étude a bien évidemment porté sur les solutions  $\text{Li}^+(\text{R-NH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$ , c'est-à-dire  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$  et  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$ , mais également, à titre de comparaison et d'identification, sur les solvants purs et sur  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ . Nous avons utilisé les résultats obtenus précédemment par d'autres auteurs sur  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_n$ .

## **A - GENERALITES SUR L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE**

### **A - 1 Historique (1)**

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été imaginée par Roberts-Austen en 1899. Le dispositif de cette méthode fut très vite repris et perfectionné par différents chercheurs : Carpentier, Keeling, Burgess, Funnor, etc. L'effort s'est poursuivi jusqu'à nos jours. Il s'est développé principalement dans le sens d'une augmentation de la symétrie du montage.

### **A - 2 Principe de l'analyse thermique différentielle**

Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon étudié et un corps témoin dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié, lors de leur refroidissement ou de leur réchauffement. L'échantillon et le témoin doivent être placés symétriquement dans un bloc métallique.

La température de l'échantillon, ainsi que l'écart de température  $\Delta T$ , sont enregistrés en fonction du temps. En l'absence de tout phénomène thermique, la différence de température est nulle et le signal enregistré constitue la ligne de base.

## **B - LA THEORIE DE L'ATD**

### **B - 1 Théorie de Kessis (2)**

Jusqu'en 1945, il était admis de manière intuitive que la surface du pic en ATD était à peu de chose près proportionnelle à l'effet thermique du phénomène étudié. C'est seulement avec Speil, puis Kerr et Kulp que fut établie l'équation :

$$m \cdot \Delta H = g \cdot \lambda \cdot \int_{t_a}^{t_b} \Delta T \cdot dt$$

où l'intégrale représente l'aire du pic (Figure II-B 1) et  $g \cdot \lambda$  est une constante de proportionnalité avec

$m$  masse de matière réagissante

$\Delta H$  variation d'enthalpie par gramme de la matière réagissante

$\Delta T$  différence de température entre échantillon et témoin

$t$  temps :  $t_a$  et  $t_b$  correspondent au début et à la fin du pic

$(g \cdot \lambda)$  coefficient de transfert de chaleur ( $\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\lambda$  conductivité thermique ( $\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$g$  coefficient de forme géométrique (en cm)

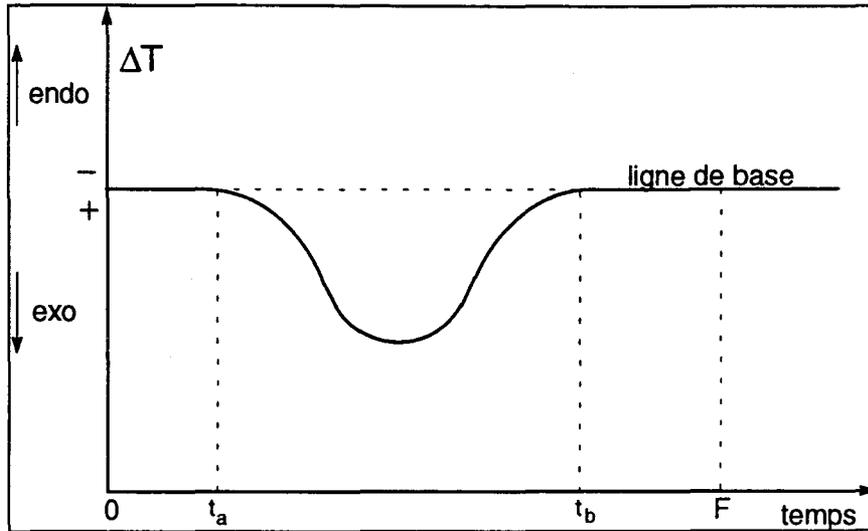


Figure II-B 1 : Ecart de température en fonction du temps

La théorie de Kessis a pour base un modèle analogue à ceux de Kerr ou de Vold ; le transfert de chaleur est seul considéré. Le cas étudié ici sera limité par la suite au changement de phase.

**Cas général** : soit un bloc de grande capacité calorifique dont la température  $T_3$  varie en fonction du temps selon une loi définie (Figure II-B 2). Il contient deux échantillons dont l'un sert de témoin. Les températures y sont  $T_1$  (échantillon) et  $T_2$  (témoin) et les capacités calorifiques  $C_1$  et  $C_2$ . On admet que les échanges entre bloc et échantillon sont régis par des coefficients d'échange superficiel  $K_1$  et  $K_2$ . On considère aussi un couplage entre les deux cellules renfermant les échantillons; il est représenté par un coefficient d'échange  $k$ . Tous ces coefficients  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $k$  sont supposés constants et indépendants de la température. La différence de signal  $\Delta T$  est égale à  $T_1 - T_2$ . La cellule 1 peut être le siège d'un phénomène thermique  $dq = \varphi(t).dt$ . On admettra en première approximation qu'après le phénomène calorifique, la chaleur spécifique  $C_1$  retrouve sa valeur initiale.

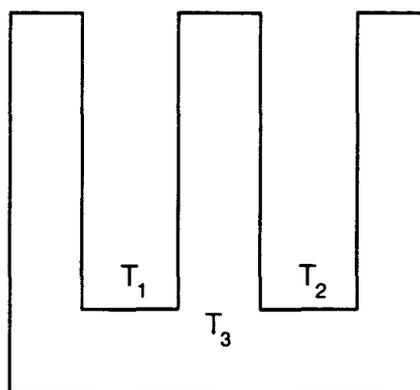


Figure II-B 2 : Bloc d'ATD

Les équations d'échange superficiel s'écrivent

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} = K_1 \cdot (T_3 - T_1) + k \cdot (T_2 - T_1) + \varphi$$

$$C_2 \frac{dT_2}{dt} = K_2 \cdot (T_3 - T_2) + k \cdot (T_1 - T_2)$$

On introduit les constantes de temps qui peuvent être associées à l'échantillon et au témoin :

$$\theta_1 = \frac{C_1}{K_1}, \quad \theta_2 = \frac{C_2}{K_2}$$

et les coefficients de couplage :

$$r_1 = \frac{k}{K_1} \text{ et } r_2 = \frac{k}{K_2}$$

Les équations deviennent :

$$\theta_1 \frac{dT_1}{dt} + (1 + r_1) \cdot T_1 - r_1 \cdot T_2 = T_3 + \frac{\varphi}{K_1}$$

$$\theta_2 \frac{dT_2}{dt} + (1 + r_2) \cdot T_2 - r_2 \cdot T_1 = T_3$$

Ce modèle peut avoir des représentations mécanique ou électrique (Figure II-B 3) régies par le même système d'équations différentielles linéaires couplées.

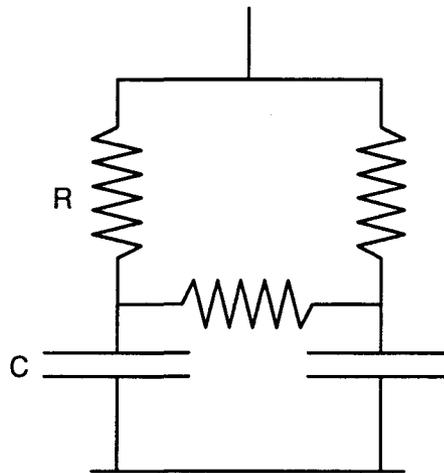


Figure II-B 3 : Schéma équivalent électrique avec couplage

où R est la résistance électrique, C est la capacité du condensateur.

**Modèle sans couplage** : on utilise d'abord un modèle plus simple sans couplage, c'est-à-dire  $k=0$  donc  $r_1 = r_2 = 0$  (Figure II-B 4). On note  $T_{1,0}$ ,  $T_{2,0}$ ,  $T_{3,0}$  les températures à l'instant initial, et on choisit l'origine des températures de sorte que  $T_{3,0} = 0$ .

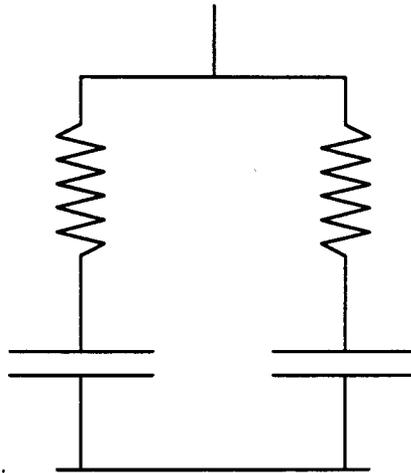


Figure II-B 4 : Schéma équivalent électrique sans couplage

Le bloc s'échauffe selon une loi linéaire en fonction du temps :  $T_3 = \beta \cdot t$ ,

$$\theta_1 \frac{dT_1}{dt} + T_1 = \beta \cdot t + \frac{\varphi}{K_1}$$

$$\theta_2 \frac{dT_2}{dt} + T_2 = \beta \cdot t$$

En l'absence de tout phénomène ( $\varphi = 0$ ), l'intégration donne facilement

$$T_1 = \beta \cdot t - \beta \cdot \theta_1 + (\beta \cdot \theta_1 + T_{1,0}) \cdot e^{-t/\theta_1}$$

$$T_2 = \beta \cdot t - \beta \cdot \theta_2 + (\beta \cdot \theta_2 + T_{2,0}) \cdot e^{-t/\theta_2}$$

$$\Delta T = T_1 - T_2 = \beta \cdot (\theta_2 - \theta_1) + (\beta \cdot \theta_1 + T_{1,0}) \cdot e^{-t/\theta_1} - (\beta \cdot \theta_2 + T_{2,0}) \cdot e^{-t/\theta_2}$$

On voit qu'après un régime transitoire représenté par les termes exponentiels, les températures des deux échantillons croissent linéairement. Elles suivent celle du bloc avec des retards exprimés par  $\beta \cdot \theta_1$  et  $\beta \cdot \theta_2$ .

Le signal différentiel  $\Delta T$  présente une ligne de base horizontale :

$$(\Delta T)_B = \beta \cdot (\theta_2 - \theta_1)$$

Cette déviation constante (une fois le régime établi) n'est pas gênante si elle reste faible. On peut en principe l'annuler en équilibrant parfaitement les constantes de temps des deux cellules, notamment par le choix d'un corps de référence de chaleur spécifique convenable.

L'importance d'un échauffement parfaitement linéaire apparaît immédiatement dans ce modèle. En effet, si le régime de chauffe est du type  $T_3 = \beta \cdot t + \gamma \cdot t^2$ , la solution permanente est une fonction linéaire du temps. La ligne de base n'est plus horizontale mais présente une dérive.

Admettons que le modèle se trouve en régime permanent à l'instant zéro et qu'un phénomène thermique se manifeste dans l'échantillon 1. Après ce phénomène, le signal différentiel rejoint sa ligne de base selon un régime transitoire comprenant uniquement un terme exponentiel. A l'instant F, le régime permanent est alors rétabli. On a :

$$\theta_1 \frac{dT_1}{dt} + T_1 = T_3 + \frac{\varphi}{K_1}$$

$$\theta_2 \frac{dT_2}{dt} + T_2 = T_3$$

d'où par soustraction :

$$\begin{aligned} (\Delta T)_R &= \Delta T - (\Delta T)_B = \Delta T - \beta \cdot (\theta_2 - \theta_1) \\ \theta_1 \frac{d(\Delta T)_R}{dt} + \Delta T - (\theta_2 - \theta_1) \frac{dT_2}{dt} &= \frac{\varphi}{K_1} \end{aligned}$$

En introduisant le signal différentiel réduit  $(\Delta T)_R$  il vient :

$$\theta_1 \frac{d(\Delta T)_R}{dt} + (\Delta T)_R - \left(\beta - \frac{dT_2}{dt}\right)(\theta_2 - \theta_1) = \frac{\varphi}{K_1}$$

Dans l'hypothèse du régime permanent :  $T_2 = \beta t - \beta \theta_2$ , on a

$$\begin{aligned} \frac{dT_2}{dt} &= \beta \\ \theta_1 \frac{d(\Delta T)_R}{dt} + (\Delta T)_R &= \frac{\varphi}{K_1} \end{aligned}$$

En intégrant de 0 à F, on obtient

$$\theta_1 \left[ (\Delta T)_R \right]_0^F + \int_0^F (\Delta T)_R dt = \frac{1}{K_1} \int_0^F \varphi(t) dt$$

Le premier terme est nul (car  $\Delta T$  reprend sa valeur initiale après l'événement thermique). Le second n'est autre que l'aire du pic (voir Figure II-B 1). Celle-ci est donc proportionnelle à l'effet thermique. On retrouve la relation donnée au § B - 1 :

$$m \cdot \Delta H = \int_0^F \varphi(t) \cdot dt = K_1 \cdot \int_0^F (\Delta T)_R \cdot dt$$

## B - 2 Dérive de la ligne de base

La ligne de base doit rester horizontale pendant la mesure et aussi proche que possible de la position  $\Delta T = 0$ .

Ce résultat est obtenu d'abord par le maintien de la vitesse de chauffe à une valeur constante, sinon la ligne de base subira une dérive. Quand la dérive est trop importante les courbes obtenues sont inexploitable.

Une autre condition réside dans la symétrie du dispositif expérimental qui doit accorder à l'échantillon et au témoin de référence des positions équivalentes et des volumes égaux. De même les thermocouples doivent occuper des emplacements identiques. Une dissymétrie de dispositif est facteur de mauvais équilibrage et de dérive.

Enfin un dernier point concerne le choix de la substance de référence, et ce en bon accord avec des propriétés de l'échantillon (caractéristiques thermiques très voisines).

## B - 3 Influence du gradient de température

La présence de gradients de température est l'un des facteurs de perturbation de l'analyse thermique. Pendant l'expérience, par échauffement, un flux thermique pénètre dans le système par la surface limitant le volume occupé. De ce fait, la température ne sera pas la même en différents points

situés à l'intérieur du volume, elle diminuera de la surface externe jusqu'au centre. Si un phénomène thermique doit se manifester à une température donnée, l'accident observé s'étalera dans le temps : en analyse thermique directe, les brisures sont remplacées par des arrondis, les paliers d'invariance sont inclinés sur l'horizontale et limités par des courbures ; en analyse thermique différentielle, les signaux ont tendance à s'étaler, ce qui veut dire qu'ils perdent de la hauteur et s'élargissent. S'ils sont rapprochés, ils cessent d'être distincts et se recouvrent.

Les procédés qui permettent de diminuer les gradients de température à l'intérieur du volume occupé par le système sont les suivants :

1 - Agitation qui tend à homogénéiser la température dans tous les systèmes, elle n'est valable que dans l'état liquide et pour quelques systèmes étudiés (impossible dans notre cas).

2 - Diminution de la vitesse de chauffe ou de refroidissement, mais ce procédé est aussi limité, car les accidents thermiques s'étalent dans le temps, diminuent d'importance et finissent par s'estomper quand la vitesse devient trop faible.

3 - Diminution du volume de l'échantillon étudié, mais la quantité du produit mise en jeu doit être importante afin d'augmenter l'effet thermique apparaissant sur les courbes d'ATD. De plus, d'autres facteurs interviennent qui sont d'ordre instrumental.

La conductibilité thermique joue un rôle important dans l'établissement d'un gradient plus ou moins élevé.

Pour réaliser une bonne expérience dans les meilleures conditions, il faut trouver un compromis entre les dimensions de l'échantillon et la vitesse d'échauffement. Il est remis en question quand les caractères physiques de l'échantillon changent.

Nous avons quasiment obtenu le même résultat d'ATD sur les mêmes échantillons, en utilisant des petites cellules et des grandes cellules dont les diamètres étaient respectivement 8 mm et 14 mm. Ceci nous a permis de choisir les grandes cellules. Outre la présence d'une quantité plus importante de substance à étudier, il est possible de les refroidir plus lentement que les petites cellules. Avec ces dernières, ceci n'est pas possible à cause de la faible épaisseur de l'échantillon. Nous avons aussi fait des expériences en fonction de la vitesse de chauffe (Figure II-B 5) afin d'avoir une vitesse convenable pour séparer les pics et obtenir une bonne résolution.

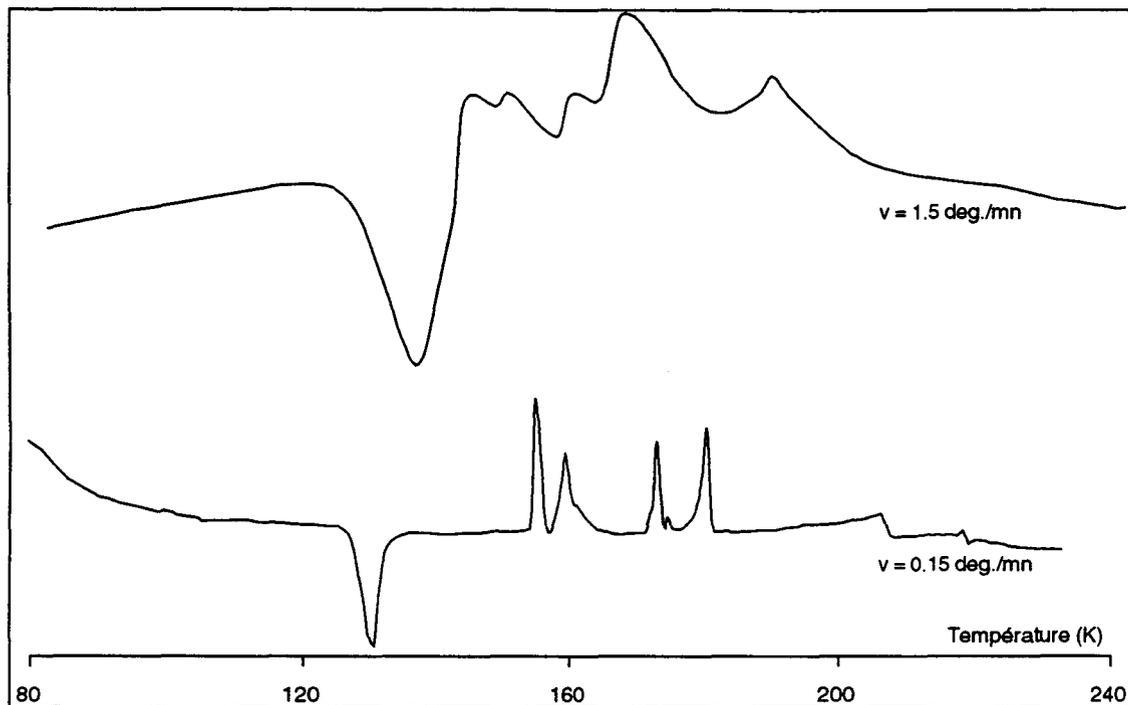


Figure II-B 5 : Ecart de température en fonction du temps à faible et grande vitesse  
Composition :  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$

## C - LA TECHNIQUE DE L'ATD

L'ATD est une méthode simple utilisée de manière classique pour établir les diagrammes des phases.

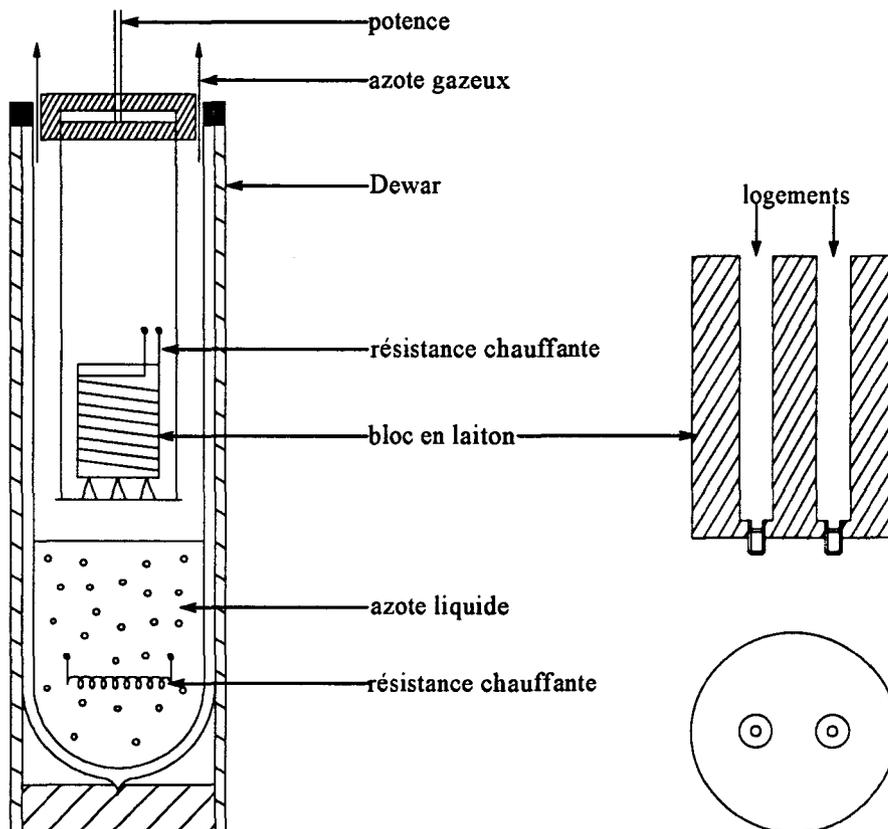


Figure II-C 1 : Bloc d'ATD et système de refroidissement

Notre appareillage est constitué d'un bloc cylindrique en laiton de 100 mm de hauteur et de 70 mm de diamètre (Figure II-C 1). Il contient deux logements identiques de 20 mm de diamètre disposés symétriquement par rapport à l'axe du bloc. Ces logements sont bouchés à la base par deux vis en polychlorure de vinyle (PVC). Un des logements contient la cellule renfermant l'échantillon à étudier. L'autre contient une cellule de référence identique renfermant de la poudre d'aluminium (3). Des thermocouples permettent de mesurer la température de l'échantillon et la différence de température entre l'échantillon et la référence. Ils sont de type "cuivre-constantan" ou "chromel-alumel", bien adaptés aux mesures à basse température. Ils sont reliés à un enregistreur potentiométrique multi-voies. On utilise deux voies, la première pour enregistrer la température de l'échantillon et l'autre pour enregistrer la différence de température entre l'échantillon et la référence. La voie qui mesure la température a une résolution de  $0.1^{\circ}\text{C}$ , et celle qui mesure la différence de température a une résolution de  $0.02^{\circ}\text{C}$ . A l'entrée de la voie qui enregistre le signal de la différence de température, on a ajouté un amplificateur pour augmenter la sensibilité du signal quand la vitesse de chauffage est très faible (Figure II-C 2).

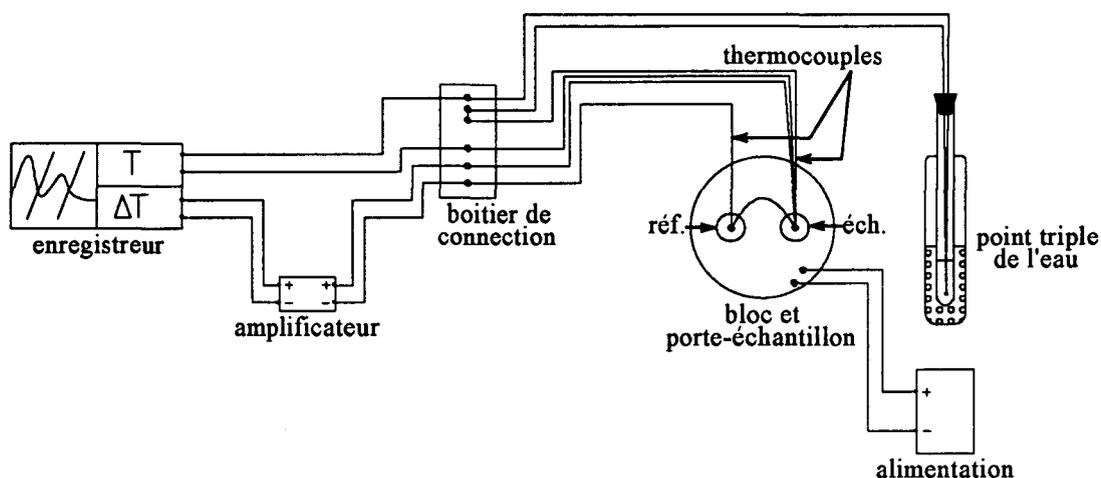


Figure II-C 2 : Schéma du montage électrique en ATD

Le chauffage du bloc est assuré par une résistance en "thermocoax" de 40  $\Omega$  environ, à faible coefficient de température, isolée par une gaine de magnésie entourée d'Inconel. Cette résistance est enroulée autour du bloc. Elle est reliée à une alimentation à courant continu fournissant une tension pouvant varier de 0 à 60 V et pouvant débiter un courant maximal de 2 A. Le bloc métallique est posé sur trois pointes en PVC, soutenues par une potence dont les tiges sont isolées de l'extérieur par un baffle en PVC (Figure II-C 1). Le bloc et la potence sont plongés dans un grand récipient isotherme (vase Dewar) de 130 mm de diamètre et 700 mm de hauteur. L'ouverture du Dewar est isolée de l'extérieur par un bouchon en polystyrène expansé pour limiter les pertes vers l'extérieur.

Le Dewar contient de l'azote liquide servant à refroidir le bloc, soit rapidement par trempage direct, ou bien lentement en le maintenant juste au-dessus du niveau d'azote liquide dans lequel se trouve une résistance électrique destinée à l'évaporer. Dans ce dernier cas, le courant traversant la résistance peut être contrôlé, ce qui permet d'agir sur la vitesse de refroidissement. Le niveau d'azote dans le Dewar peut être surveillé à travers des fenêtres transparentes.

Les cellules sont réalisées à partir de tubes en verre Pyrex d'épaisseur 1 mm (Figure II-C 3). La partie utile a une hauteur de 30 mm et un diamètre extérieur de 16 mm. A la base de ces cellules se trouve un logement fin destiné à recevoir les extrémités des thermocouples. Le diamètre intérieur de ce puits est de 1.5 mm environ. Sa hauteur est de 12 mm. La géométrie de ce puits et l'épaisseur de sa paroi doivent être telles que les contraintes mécaniques provoquées par les transitions de phase ne provoquent pas sa rupture.

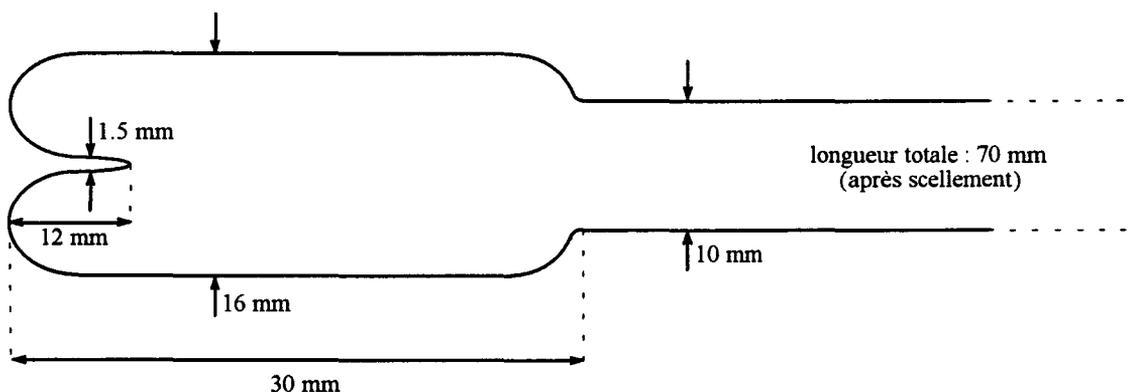


Figure II-C 3 : cellule utilisée en ATD

La hauteur de la solution prévue est légèrement supérieure à la hauteur du puits. La hauteur hors tout de la cellule après scellement est d'environ 70 mm. Cette hauteur est nécessaire pour pouvoir sceller le tube Pyrex sans risquer de réchauffer la solution.

On nettoie les cellules avec de l'acide nitrique concentré pendant au moins une heure, on les rince soigneusement avec de l'eau distillée et on les sèche à l'étuve à 150°C. On les connecte ensuite à la ligne à vide pour vérifier l'absence de fuites au niveau des soudures, en utilisant un "balai à haute fréquence". Cette précaution est indispensable afin d'éviter tout problème de décomposition de nos solutions. En effet, les échantillons que nous avons étudiés sont instables en présence d'air ou d'humidité. Pour cette raison, on les prépare avec de grandes précautions sur ligne à vide. Les métaux alcalins sont coupés et pesés dans une boîte à gants (sous atmosphère d'argon épuré). Les amines sont séchées et distillées sur ligne à vide.

## D - PREPARATION DES ECHANTILLONS

### **D - 1 Ligne à vide**

#### - Description

La ligne à vide est entièrement réalisée en verre Pyrex. Elle possède un manomètre à mercure pour mesurer la pression des gaz, un groupe de pompe et une jauge à ionisation.

#### - Le groupe de pompage

Il est constitué d'une part d'une pompe primaire à palettes capable d'abaisser la pression jusqu'à  $10^{-2}$  torr environ, d'autre part d'une pompe à diffusion d'huile créant un vide secondaire inférieur à  $10^{-5}$  torr dans la ligne à vide.

La pression résiduelle est mesurée à l'aide d'une jauge à ionisation. Un "piège" à azote liquide, interposé entre le corps de la ligne et le groupe de pompage sert à retenir tous les gaz condensables à cette température (ammoniac, amines...).

### **D - 2 Boîte à gants**

Réalisée en acier inox, elle contient tous les matériaux nécessaires à la préparation des échantillons. Elle est remplie d'argon (gaz rare, donc inerte vis-à-vis des substances manipulées). Elle

possède un système de circulation et d'épuration (élimination des traces d'eau, d'oxygène et d'azote) et contient une balance de précision (0.1 mg). Un sas pouvant être mis sous vide est utilisé pour entrer et sortir les cellules de la boîte à gants.

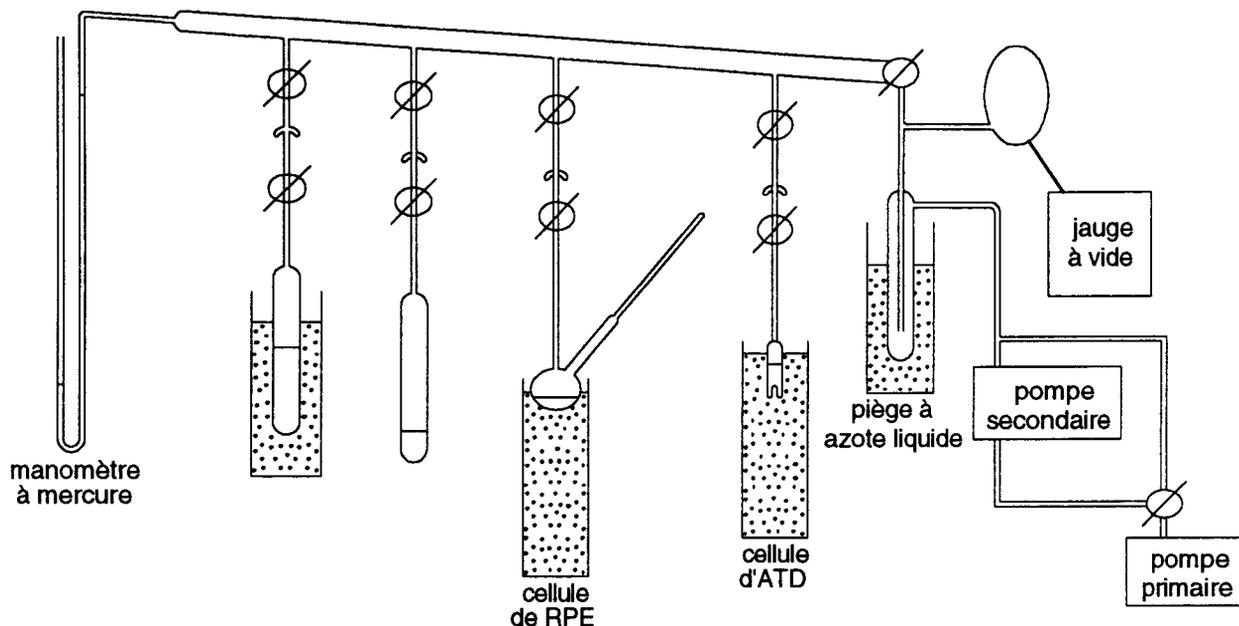


Figure II-D 1 : Ligne à vide

### D - 3 Préparation des échantillons d'alcalure

L'alcalure est obtenu à partir de sodium, de lithium et de solvant. Le lithium et le sodium sont pesés dans la boîte à gant décrite ci-dessus.

Dans une première étape on coupe le lithium et le sodium, en retirant les couches d'oxydes qui pourraient éventuellement être présentes en surface. Lorsque l'éclat métallique est obtenu, des petits morceaux sont coupés et pesés dans la boîte à gants sur la balance.

Une fois les métaux pesés, on les introduit délicatement dans la cellule (qui se trouve déjà dans la boîte à gants). Dès que cette préparation est terminée, la cellule est fermée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, sortie de la boîte à gants et rapidement connectée à la ligne à vide. L'ensemble est ensuite évacué à mieux que  $10^{-5}$  torr.

Dans une première étape, on disperse le lithium et le sodium dans la cellule en les dissolvant dans l'ammoniac liquide anhydre, ce dernier est évaporé après la solubilisation. Pour éviter les projections des métaux alcalins (et spécialement de lithium) lors de l'évaporation, nous avons utilisé la technique de "lyophilisation" (pompage sur le solide gelé).

Dans une seconde étape, l'éthylamine, préalablement séchée sur lithium est condensée progressivement dans la cellule. La quantité de solvant est déterminée par volumétrie en phase gazeuse ou, dans certains cas, par mesure directe du volume de liquide dans un tube gradué.

Les masses de lithium et de sodium étant connues, en tenant compte du volume de la ligne à vide, nous pouvons contrôler la quantité de solvant à introduire dans la cellule de mesure, de façon à réaliser une solution de concentration donnée. Pour déterminer le volume de la ligne, on a procédé comme suit : une certaine pression  $P_1$  d'éthylamine est établie dans la ligne. On condense ensuite une partie du solvant dans un récipient taré, et on lit la pression  $P_2$  sur le manomètre à mercure. On scelle le récipient taré et on obtient ainsi la masse de solvant correspondant à  $\Delta P = P_1 - P_2$  dans le volume de la ligne à vide. En utilisant l'approximation du gaz parfait, on a ainsi obtenu la valeur  $V = 972,1 \text{ cm}^3$ . Le calcul d'erreur donne :

$$\frac{\Delta V}{V} \leq \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta m}{m}, \text{ soit } \frac{\Delta V}{V} \leq 2\%.$$

La cellule ainsi préparée est séparée de la ligne à vide par scellement. La mise en solution et la préparation du composé se fait à basse température ( $-78^\circ\text{C}$ ). Pour éviter les problèmes dus à la décomposition, l'échantillon est stocké à la température de l'azote liquide.

Lorsqu'on prépare une solution de concentration donnée, l'erreur maximale que l'on commet sur sa composition est :

$$\frac{\Delta n}{n} \leq \frac{\Delta n_{\text{Li}}}{n_{\text{Li}}} + \frac{\Delta n_{\text{Na}}}{n_{\text{Na}}} + \frac{\Delta n_{\text{S}}}{n_{\text{S}}} = \frac{\Delta m_{\text{Li}}}{m_{\text{Li}}} + \frac{\Delta m_{\text{Na}}}{m_{\text{Na}}} + \frac{\Delta n_{\text{S}}}{n_{\text{S}}}$$

où S représente le solvant. On en tire, en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$\frac{\Delta n}{n} \leq \frac{\Delta m_{\text{Li}}}{m_{\text{Li}}} + \frac{\Delta m_{\text{Na}}}{m_{\text{Na}}} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta T}{T}$$

soit

$$\frac{\Delta n}{n} \leq \frac{0,2}{17,5} + \frac{0,2}{57,5} + \frac{2}{180} + \frac{2}{100} + \frac{2}{300} \approx 5,5\%$$

## **E - ETALONNAGE DES THERMOCOUPLES**

Afin de déterminer avec précision les températures de transformation par ATD, il est nécessaire d'étalonner avec soin les thermocouples utilisés. L'écart  $\Delta(\text{f.e.m.})$  (en mV), différence entre la f.e.m. donnée sur la table standard et la f.e.m. expérimentale mesurée avec les thermocouples utilisés, de même nature que ceux de la table standard (dans notre cas cuivre-constantan) dépend de la qualité des fils utilisés et de la soudure. L'écart peut atteindre  $10^\circ\text{C}$  à la température de l'azote liquide. Cet étalonnage est donc indispensable.

Tout au début on a commencé par un test préliminaire permettant de rejeter les thermocouples de mauvaise qualité. Les expériences suivantes ont été effectuées : comparaison des thermocouples deux à deux, les deux soudures étant plongées dans un bain d'eau glacée, puis dans l'azote liquide. Ceci permet de vérifier l'identité des soudures. Une troisième mesure permet de vérifier la qualité des thermocouples : on maintient l'une des soudures à  $0^\circ\text{C}$  et l'autre à  $77 \text{ K}$ . On vérifie que la ddp mesurée est convenable.

Pour réaliser la table de conversion, f.e.m.( $\mu\text{V}$ ) en fonction de la température, on a utilisé les points de fusion des corps suivants :

Corps	Point de fusion (K) (valeur standard)	Point de fusion ( $\mu\text{V}$ ) (valeur expérimentale)
Mercure	234.27	-1435.45
Ammoniac	195.46	-2716.7
Sulfure de carbone	168.16	-3700.2

On y a ajouté le point d'ébullition de l'azote liquide ( $77\text{ K} \leftrightarrow -5535.6\ \mu\text{V}$ ) et un dernier point, en plaçant le thermocouple et un thermomètre de précision (au  $1/50^{\text{e}}$  de degré), côte à côte dans une enceinte vide isotherme pendant plusieurs heures ( $290.46\text{ K} \leftrightarrow 679\ \mu\text{V}$ ). Ces points équivalents en microvolts sont pris sur la table théorique standard.

Après avoir relevé ces cinq points expérimentalement, on a tracé  $\Delta(\text{f.e.m.})$ , qui est l'écart entre la f.e.m. de points pris sur la table théorique standard et ceux mesurés, en fonction de la f.e.m. standard.

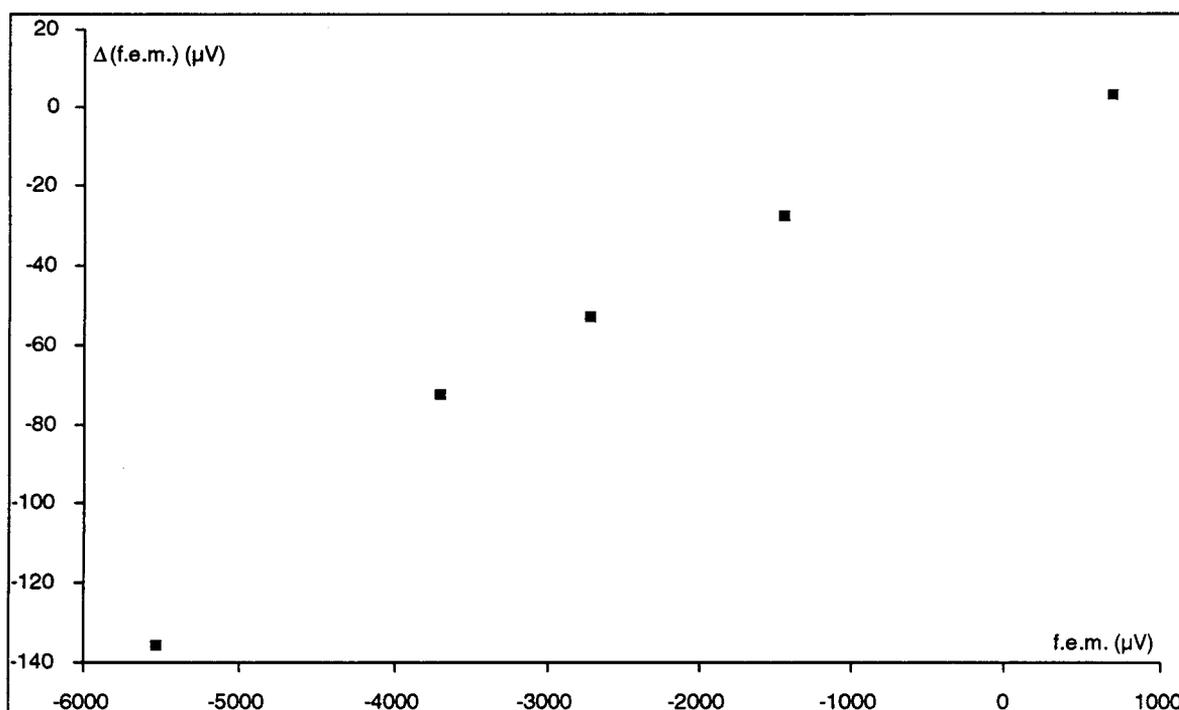


Figure II-E 1 :  $\Delta\text{f.e.m.}$  en fonction de f.e.m.

Pour établir la courbe T en fonction de la f.e.m. expérimentale, on a interpolé la courbe  $\Delta(\text{f.e.m.})$  ce qui a donné un polynôme du 3<sup>ème</sup> degré.

$$\Delta(\text{f.e.m.}) = a + bx + cx^2 + dx^3$$

avec :

$$a = -7.15406 \quad b = 1.46535 \cdot 10^{-2} \quad c = 4.45636 \cdot 10^{-7} \quad d = 3.58536 \cdot 10^{-10}$$

Pour un thermocouple cuivre-constantan on utilise la table des valeurs standard, qui convertit la f.e.m. en degrés. Cette f.e.m., qu'on appelle f.e.m. standard, nous permet d'établir la table pour les thermocouples que nous avons utilisés.

$$\Delta(\text{f.e.m.}) = \text{f.e.m.}_{\text{théorique}} - \text{f.e.m.}_{\text{exp}}$$

d'où

$$T = f(\text{f.e.m.}_{\text{théorique}}) = f(\text{f.e.m.}_{\text{exp}} + \Delta\text{f.e.m.})$$

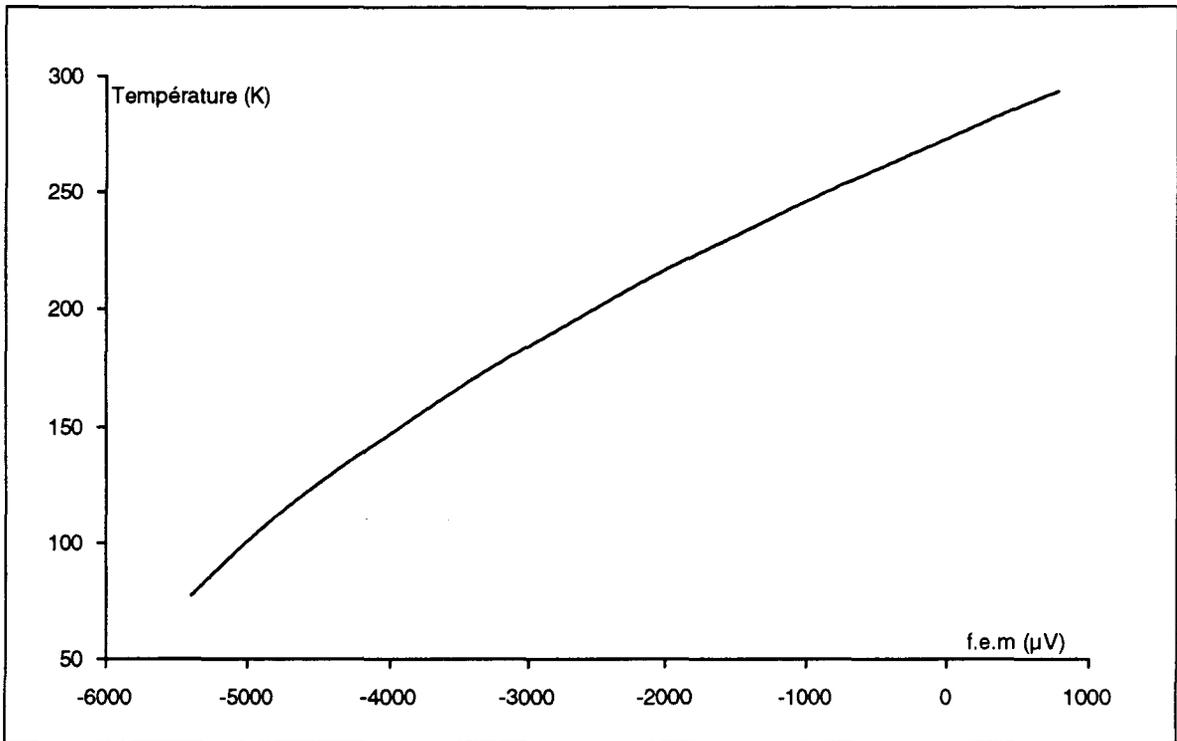


Figure II-E 2 : Température en fonction de f.e.m.

## **F - PROCEDURE DE MESURE**

Pour effectuer une expérience par réchauffement, on place les deux thermocouples dans les puits des deux cellules échantillon et référence, puis on place les cellules au même niveau, en ajoutant de la poudre d'aluminium, dans les deux logements du bloc, pour assurer un bon contact thermique entre les cellules et le bloc et éviter le problème de dérive. On descend ensuite progressivement le bloc dans un Dewar d'azote liquide. Le bloc prend la température de l'azote liquide (-196°C).

On descend légèrement le Dewar pour que le bloc ne trempe plus dans l'azote liquide. Après avoir mis en marche l'enregistreur, on alimente alors la résistance par un courant électrique sous une différence de potentiel de quelques volts. Dans ces conditions, le bloc métallique se réchauffe à une vitesse faible de l'ordre de quelques degrés par minute. A la fin de l'expérience précédente on interrompt l'alimentation de la résistance électrique qui entoure le bloc et on effectue une trempe rapide ou bien un refroidissement lent. Ces deux procédures ont des intérêts différents. Pour effectuer une expérience à refroidissement lent après avoir contrôlé le niveau de l'azote liquide, on

alimente la résistance électrique qui se trouve déjà au fond du Dewar. L'azote se vaporise et la vapeur refroidit le bloc.

Les courbes de températures au refroidissement en fonction du temps sont moins régulières, et les courbes de la différence de température en fonction du temps présentent souvent une dérive.

La température est mesurée par rapport au point triple de l'eau. La différence de température est mesurée entre l'échantillon et le corps témoin (Figure II-F 1).

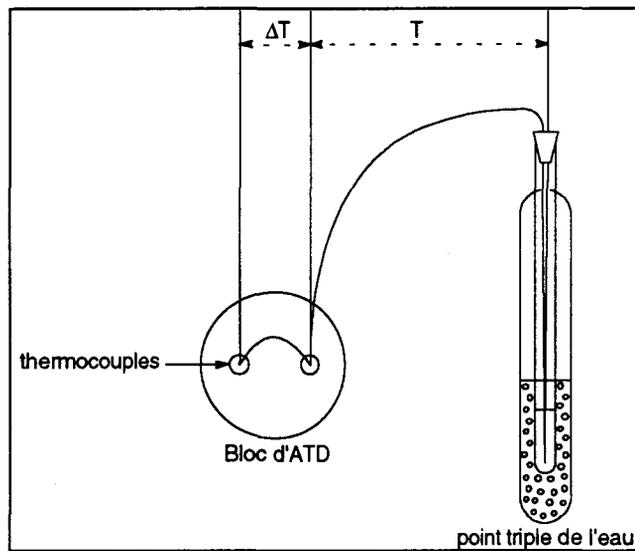


Figure II-F 1 : Point triple et thermocouples

## G - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin d'étudier les diagrammes des phases des systèmes  $\text{LiNa}-(\text{R-NH}_2)$  (où R signifie  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), nous avons fait des expériences d'ATD sur les solvants purs utilisés ( $\text{MeNH}_2$  et  $\text{EtNH}_2$ ).

La courbe d'ATD de la méthylamine présente un seul pic qui correspond à une transition solide-liquide (fusion de  $\text{MeNH}_2$ ) (Figure II-G 1). La température de transition mesurée expérimentalement est  $T = 180 \pm 0.5 \text{ K}$ .

Par contre la courbe de l'éthylamine présente deux transitions (Figure II-G 1). Une transition solide-solide et une autre solide-liquide correspondant à la fusion. Les températures des transitions sont respectivement  $T_s = 184.2 \pm 0.5 \text{ K}$  et  $T_f = 191.3 \pm 0.5 \text{ K}$ .

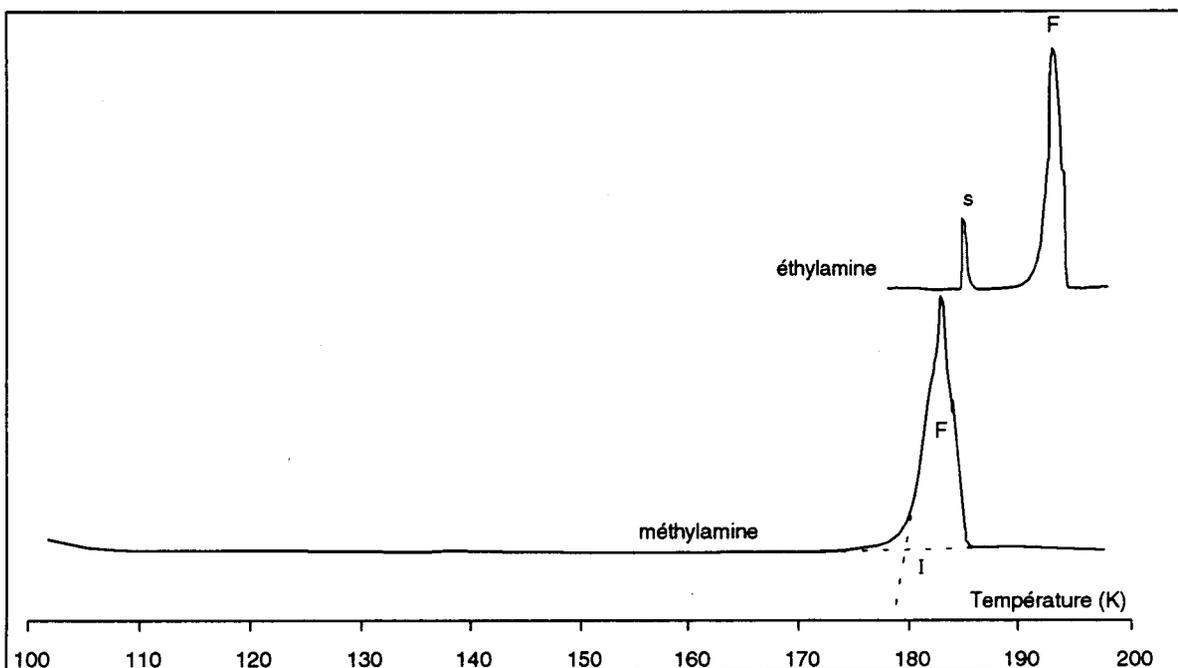


Figure II-G 1 : Courbes d'ATD de la méthylamine et de l'éthylamine

- Les températures des différentes transitions, à l'exception de celles du liquidus sont prises comme il est indiqué sur la figure au-dessus. Le début du pic est le point d'intersection de la ligne de base et de la tangente au pic. Souvent, les pics sont arrondis au départ, cela est dû à la présence d'impuretés dans la solution. Le liquidus correspond à la mise en solution du métal dans le solvant, sa température est prise au maximum (sommet) du pic.
- Les pics sont endothermiques vers le haut et exothermiques vers le bas.
- Dans ce qui suit, nous interprétons les courbes d'ATD en fonction du rapport molaire  $n$  qui est égal au nombre de moles de solvant divisé par le nombre de moles de métal (lithium ou sodium avec  $n_{\text{Li}} = n_{\text{Na}}$ ). Les valeurs de  $n$  permettent d'essayer de voir s'il y a des modèles structuraux. Puis nous tirerons les diagrammes des phases en fonction de la concentration  $C$  (MPM) (MPM = "moles pour cent de métal").

La relation entre ces paramètres est la suivante :

$$C(\text{MPM}) = 100 \frac{\sum n_{\text{metal}}}{n_{\text{solvant}} + \sum n_{\text{metal}}}$$

Dans le cas du système  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$  par exemple :

$$C(\text{MPM}) = 100 \frac{n_{\text{Li}}}{n_{\text{Li}} + n_{\text{EtNH}_2}} = 100 \frac{1}{1 + \frac{n_{\text{EtNH}_2}}{n_{\text{Li}}}}$$

d'où 
$$C(\text{MPM}) = 100 \frac{1}{1+n}, \text{ avec } n = \frac{n_{\text{EtNH}_2}}{n_{\text{Li}}}$$

et, dans le cas du système  $\text{Li-Na}(\text{EtNH}_2)_n$ , on a :

$$C(\text{MPM}) = 100 \frac{n_{\text{Li}} + n_{\text{Na}}}{n_{\text{Li}} + n_{\text{Na}} + n_{\text{EtNH}_2}} = 100 \frac{2}{2 + \frac{n_{\text{EtNH}_2}}{n_{\text{Li}}}}$$

d'où 
$$C(\text{MPM}) = 100 \frac{2}{2+n}$$

## G - 1 Système Lithium-Ethylamine

Nous avons entrepris l'étude du diagramme des phases du système  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)$  avec pour principal objectif la comparaison avec le système  $\text{LiNa}(\text{EtNH}_2)$ , afin de ne pas confondre des transitions du système  $\text{LiNa}(\text{EtNH}_2)$  avec celles du système  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)$ .

### G - 1.1 Analyse des courbes d'ATD du système $\text{Li}(\text{EtNH}_2)$

*Cas où  $n > 5$  : solutions "diluées"* avec  $n =$  rapport molaire  $\frac{n_{\text{EtNH}_2}}{n_{\text{Li}}}$

En général les courbes d'ATD obtenues par une procédure de mesure d'échauffement du système  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)$  ont typiquement l'allure de la courbe de la Figure II-G 2 qui présente les différentes transformations (de gauche à droite) dans l'ordre des températures croissantes.

Toutes les transitions du système  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)$  sont endothermiques. Le pic ( $S_1$ ) à basse température a une intensité très faible, sa température est constante. Le pic (E) se produit à température constante pour des échantillons de concentrations différentes, alors que le pic (L) est à température variable.

La surface de (E) est d'autant plus petite que la concentration en métal est faible tandis que la surface de (L) est d'autant plus grande. La surface du pic (L) s'annule à la composition de l'eutectique.

Ces observations nous permettent de dire que le pic (E) correspond à la fusion de l'eutectique tandis que le pic (L) correspond au liquidus, ce qui conduit à l'interprétation suivante des transitions observées : ( $S_1$ ) : transition solide-solide, (E) : eutectique, (S) : transition solide-solide de l'éthylamine présente seulement dans les solutions diluées, (L) : liquidus

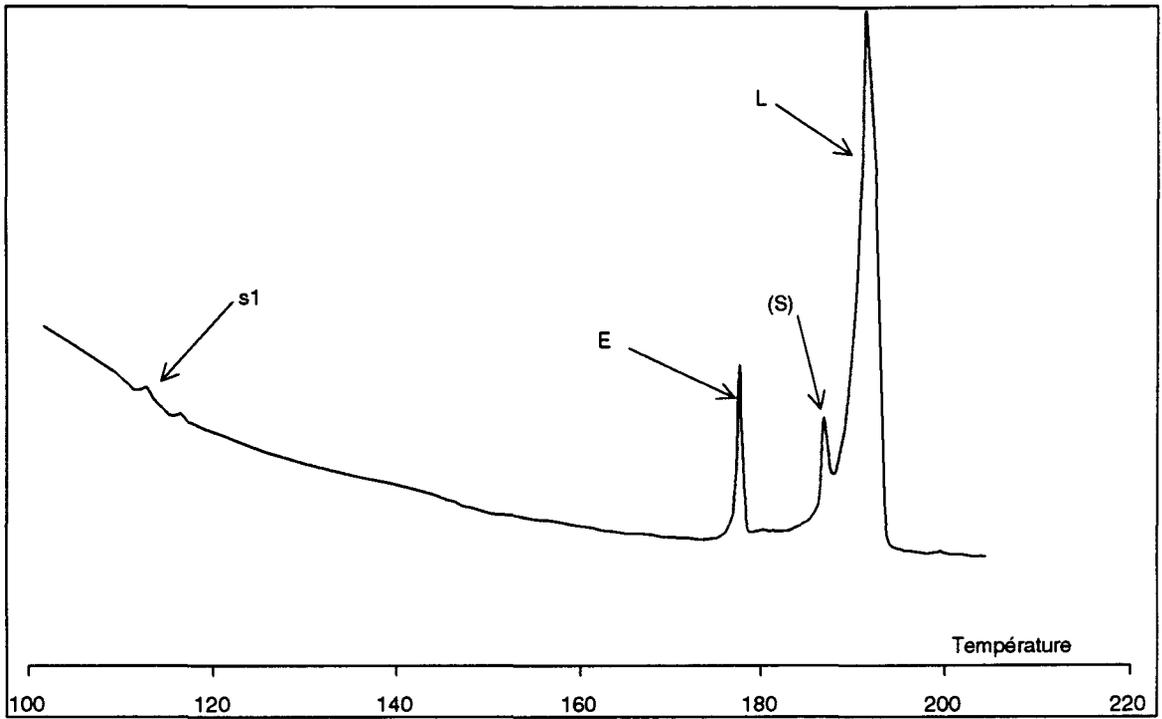


Figure II-G 2 : Courbe d'ATD pour le système  $\text{Li}-(\text{EtNH}_2)_{16}$  : solution diluée

**Cas où  $n < 5$  : Solutions "concentrées"**

La courbe type d'ATD pour le système  $\text{Li}-(\text{EtNH}_2)$  pour des rapports molaires inférieurs à 5 (solutions concentrées) a l'allure suivante (Figure II-G 3) pour un réchauffement de l'échantillon.

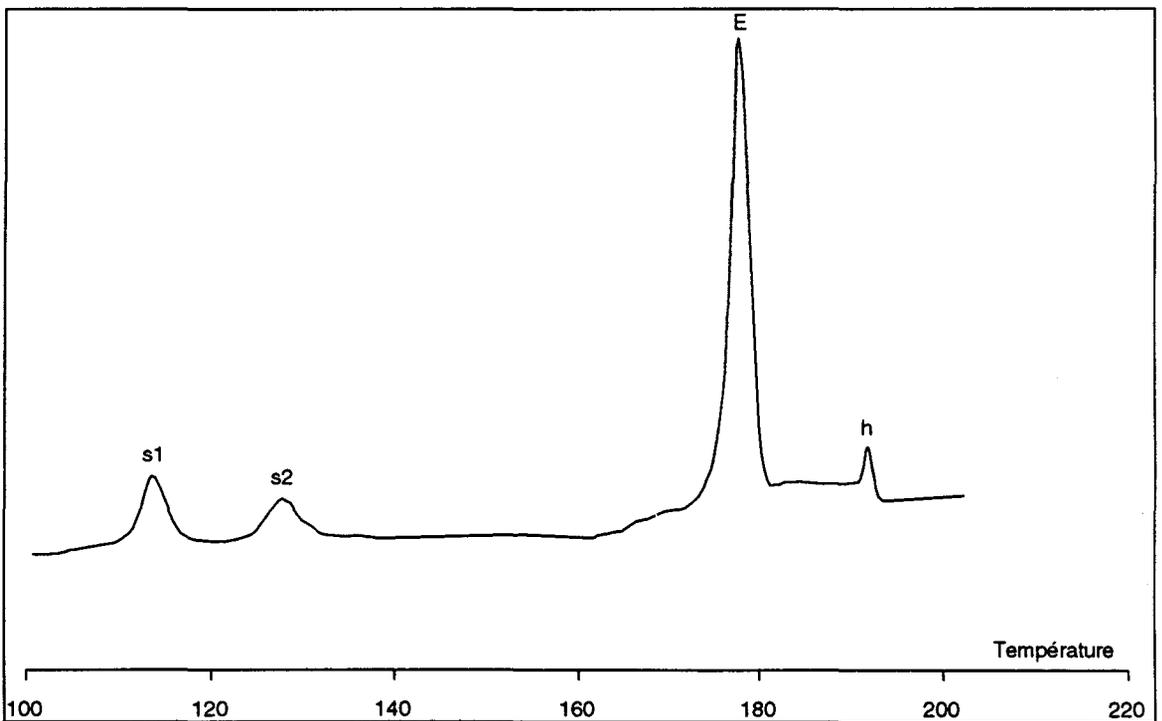


Figure II-G 3 : Courbe d'ATD pour le système  $\text{Li}-(\text{EtNH}_2)_{2.5}$  : solution concentrée

Cette courbe montre une transition ( $S_2$ ) supplémentaire à basse température mais elle est liée aux conditions expérimentales. La température de l'eutectique n'a pas changé.

Enfin, un dernier pic (h), à haute température, a une intensité très faible, de surface et température constantes. Sa température est à peu près égale à la température de fusion de l'éthylamine.

On remarque aussi la disparition du liquidus pour presque toutes les compositions concentrées à part quelques passages où nous avons vu parfois des manifestations de ce pic entre l'eutectique et le pic à haute température, conséquence probable de la ligne de saturation qui est verticale à la composition de l'eutectique.

Le tableau II-1a regroupe les températures correspondant aux différentes transitions pour toutes les concentrations.

Lors d'expériences réalisées par refroidissement des échantillons, les deux pics à très basse température n'ont jamais été observés. Seuls, le pic eutectique et le liquidus pour les solutions dilués ( $n > 5$ ) sont observables. Pour les solutions concentrées ( $n < 5$ ), le pic eutectique et le pic à haute température sont observés.

Nous n'avons pas procédé à l'établissement par refroidissement du diagramme des phases à cause de la présence d'une surfusion au moment du refroidissement. Cette surfusion est de l'ordre de 5 à 7°C par rapport aux courbes enregistrées par réchauffement (Figure II-G 4).

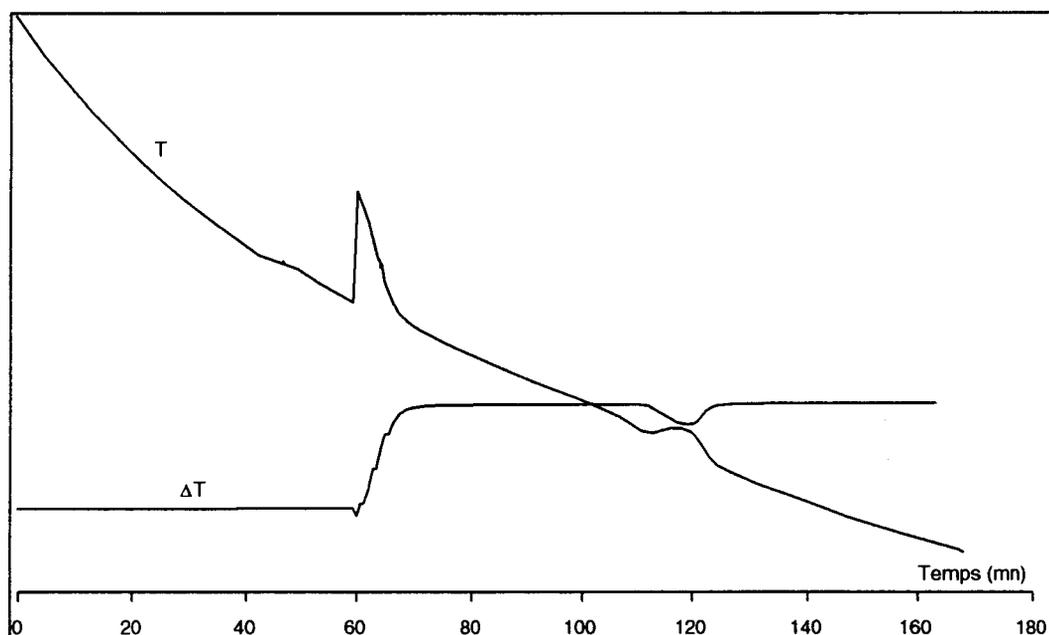


Figure II-G 4 : Courbe enregistrée par refroidissement, composition  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_{10}$

### G - 1.2 Diagramme des phases du système $\text{Li}-(\text{EtNH}_2)$ obtenu par ATD

A l'aide des résultats regroupés dans le tableau II-1a, nous avons tracé le diagramme température en fonction de la composition (Figure II-G 5a).

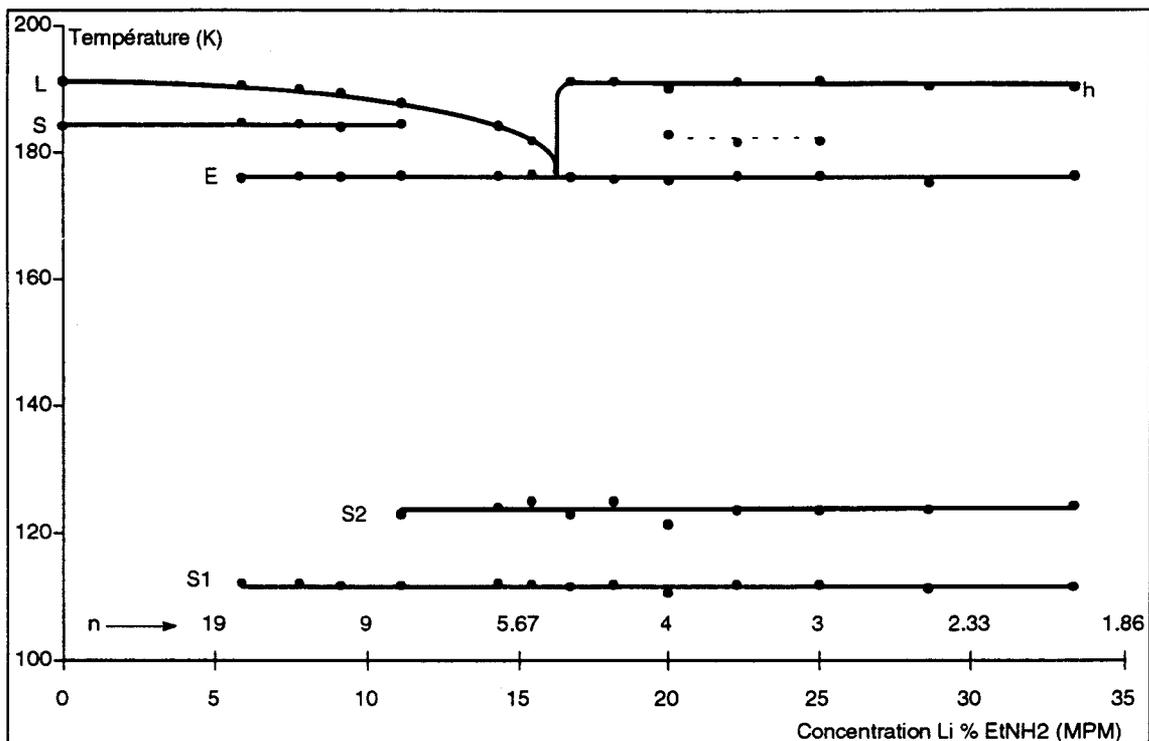


Figure II-G 5a : Diagramme expérimental du système Li-(EtNH<sub>2</sub>)

Ce diagramme présente à la concentration de  $(16 \pm 0.5 \text{ MPM}, n = 5.25)$  un eutectique fondant à la température  $176.5 \pm 0.5 \text{ K}$ .

En phase solide, le système Li-(EtNH<sub>2</sub>) subit une transition à basse température, quelle que soit la concentration à  $T = 111.5 \pm 0.5 \text{ K}$ . Compte tenu de la température à laquelle elle se produit, nous l'attribuons à une transition solide-solide.

Pour les solutions plus concentrées que 12 MPM, le système subit une autre transition à  $T = 123.5 \pm 0.5 \text{ K}$ . Cette transition dépend aussi (en plus de la concentration) des conditions expérimentales. Souvent, elle n'apparaît que dans les passages à faible vitesse d'échauffement. On observe aussi une transition à une température de  $191 \pm 0.5 \text{ K}$  qui est supérieure à la température de l'eutectique. Pour  $n < 4$  on a observé dans certains cas un pic situé entre l'eutectique et le pic à haute température. Ceci est probablement dû à la difficulté d'avoir une solution homogène dans les systèmes très concentrés.

Les solutions diluées présentent, en plus de la transition solide-solide et de l'eutectique, un liquidus dont la température augmente quand la concentration en métal décroît. Dans ces solutions on observe la présence de la transition solide-solide (s) de l'éthylamine qui se manifeste lorsqu'une concentration relative suffisante du solvant peut être considérée comme "libre".

A cause de l'existence des transitions solide-solide, il nous semble qu'un composé existe dont la composition se trouve dans la région des solutions concentrées en métal, mais sa valeur reste inconnue à cause de la ligne verticale (ligne de saturation) à la composition de l'eutectique, mais, en tout état de cause, sa concentration est supérieure à 16 MPM. Il correspond donc à une valeur de  $n$  inférieure à 5.

Nom	c(MPM)	T <sub>s1</sub> (K)	T <sub>s2</sub> (K)	T <sub>e</sub> (K)	T <sub>sEt</sub> (K)	T <sub>L</sub> (K)	T <sub>h</sub> (K)
Li2Et	33.33	111.6	124.2	176.5			190.4
Li2.5Et	28.57	111.2	123.7	175.3			190.6
Li3Et	25.00	112.0	123.5	176.5		182.0	191.5
Li3.5Et	22.22	112.0	123.5	176.5		181.8	191.4
Li4Et	20.00	110.6	121.3	175.8		182.9	190.3
Li4.5Et	18.18	112.0	124.9	175.9			191.4
Li5Et	16.67	111.6	122.9	176.2			191.4
Li5.5Et	15.38	112.0	125.0	176.6		182.0	
Li6Et	14.29	112.2	124.4	176.5		184.3	
Li8Et	11.11	111.8	122.9	176.5	184.5	187.9	
Li10Et	9.09	111.8		176.2	184.0	189.5	
Li12Et	7.69	112.2		176.3	184.6	190.2	
Li16Et	5.88	112.2		176.1	184.7	190.8	
EtNH <sub>2</sub>	0.00				184.2	191.3	

Tableau II-1a

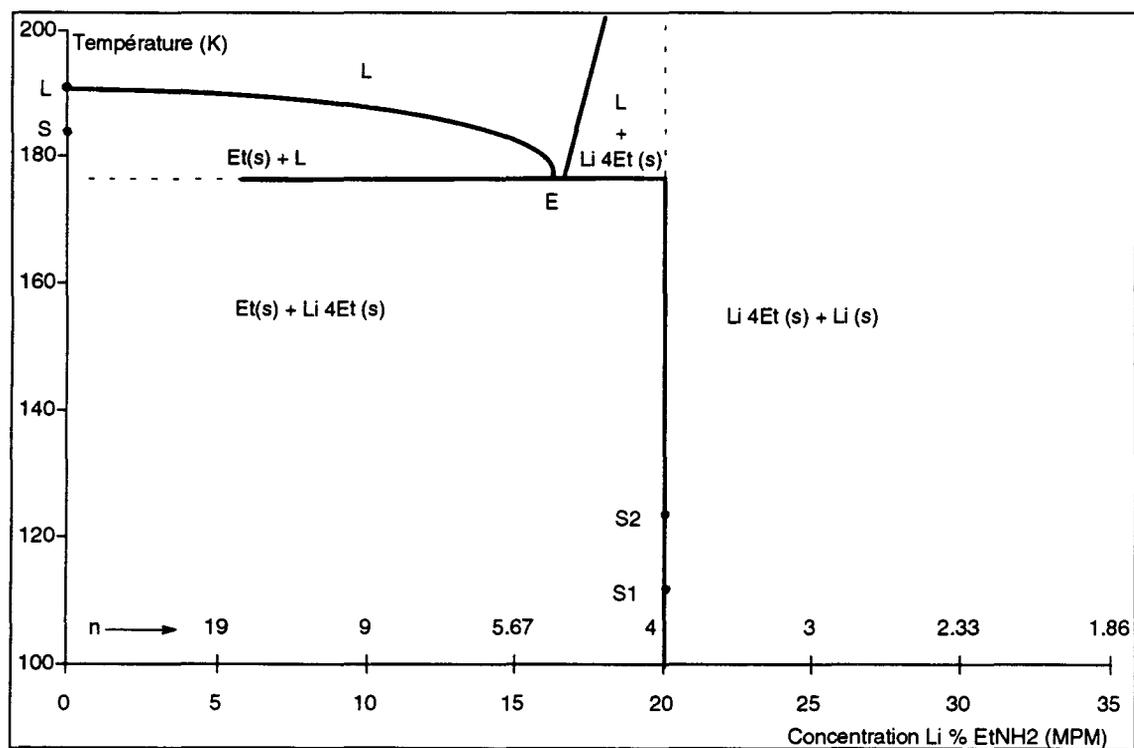


Figure II-G 5b : Diagramme des phases du système Li-(EtNH<sub>2</sub>)

Ces résultats nous ont permis de tracer le diagramme des phases du système Li-(EtNH<sub>2</sub>) (Figure II-G 5b). Il est quasi identique au diagramme température-composition. Il a été réalisé en tenant compte du comportement et des interprétations des courbes d'ATD dans la région concentrée en particulier. Nous avons observé que le pic h (transitions représentées sur la figure II-G 5a) se produit à la température de fusion de l'éthylamine, son intensité est très faible et sa surface est petite devant la surface sous le pic du fusion de l'éthylamine. Leur rapport est de l'ordre de  $10^{-3}$ .

Nous avons attribué cette transitions à la fusion de l'éthylamine libre (quantité très faible) qui se piège au dessus de la solution pendant la solidification de l'échantillon. Au moment, de la solidification d'éthylamine, nous avons souvent observé des projections vers le haut de la cellule ce qui explique l'existence du pic h.

L'existence des transitions ( $S_1$  et  $S_2$ ) nous a prouvé l'existence d'un composé défini dont la composition est inconnue. Nous pensons que comme dans le cas des systèmes Li-NH<sub>3</sub> et Li-(MeNH<sub>2</sub>), le composé peut exister à  $n = 4$ . Mais La ligne E correspondant à la température de l'eutectique semble se prolonger jusqu'aux concentrations en lithium très élevées. Nous pensons qu'une quantité non connue de solide à la concentration de l'eutectique se trouve piégée, ce qui contribue à la présence d'un pic de fusion de l'eutectique quelque soit la concentration. Alors que dans un système homogène, l'existence d'un nouveau composé devrait se traduire par la disparition de l'eutectique.

Le tableau II-1b regroupe les valeurs correspondant aux surfaces sous les pics  $S_1$ ,  $S_2$  et E. Les surfaces sous les pics sont calculées en calorie par mole de lithium. La surface sous le pic eutectique augmente avec la concentration puis passe par un maximum à la composition de l'eutectique, ensuite elle reste plus au moins constante, bien que les points soient extrêmement dispersés. Cela peut être du à l'inhomogénéité et la saturation du système dans la région concentrée. La surface sous le pic  $S_1$  est maximale à  $n = 5$ . Nous postulons donc que le diagramme réel est celui de la figure II-G 5b où nous avons arbitrairement placé le composé à la valeur  $n = 4$ . Un diagramme de ce type se rencontre d'ailleurs dans le cas du système Li-(MeNH<sub>2</sub>).

NOM	C (MPM)	n(t)	n(Li)	$S_1$ (cal/mole)	$S_2$ (cal/mole)	$S_e$ (cal/mole)
Li2Et	33.33	0.0394	0.0100	88.77	55.88	2628.64
Li2.5Et	28.57	0.0374	0.0080	131.40	98.95	1252.62
Li3Et	25.00	0.0361	0.0067	158.49	97.28	2924.20
Li3.5Et	22.22	0.0352	0.0057	135.27	0.00	1939.46
Li4Et	20.00	0.0344	0.0050	61.70	0.00	1560.33
Li4.5Et	18.18	0.0339	0.0044	255.92	0.00	4066.39
Li5Et	16.67	0.0334	0.0040	281.58	76.40	4371.36
Li5.5Et	15.38	0.0331	0.0036	99.26	164.26	3167.39
Li6Et	14.29	0.0328	0.0033	274.20	264.94	3992.12
Li8Et	11.11	0.0319	0.0025	139.70	117.35	2789.29
Li10Et	09.09	0.0314	0.0020	222.35	0.00	3424.68
Li12Et	07.69	0.0311	0.0017	40.54	0.00	2697.70
Li16Et	05.88	0.0307	0.0013	54.02	18.63	2028.41

Tableau II-1b

## G - 2 Système Lithium-Sodium-Ethylamine

Les alcalures les plus simples sont obtenus sans utiliser de complexants, mais la présence de lithium est nécessaire. Leur formule est  $\text{Li}^+(\text{amine})_n\text{Na}^-$ , où amine signifie éthylènediamine ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ), méthylamine ( $\text{MeNH}_2$ ) ou éthylamine ( $\text{EtNH}_2$ ).

Vu la capacité de  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_4$  à dissoudre une grande quantité de sodium (4), il était intéressant de vérifier cette même propriété pour le composé  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ . Certainement cela serait un des alcalures les plus simples avec une formule générale  $\text{Li}^+(\text{NH}_3)_n\text{Na}^-$ . Mais des tentatives pour observer les alcalures dans l'ammoniac ont toujours échoué, même en présence de forts complexants comme les cryptands. Un tel composé serait une grande nouveauté dans ce solvant.

Une première étude a été réalisée par des chercheurs américains avec qui nous collaborons, qui ont utilisé une méthode chimique : une solution diluée de lithium et sodium dans l'ammoniac a été préparée. Ensuite, l'ammoniac a été évaporé jusqu'à l'obtention d'une stoechiométrie de  $\text{LiNa}(\text{NH}_3)_4$ . La solution a été filtrée et analysée, on a trouvé seulement  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  et pas de sodium. Ceci nous a permis de conclure que  $\text{LiNa}(\text{NH}_3)_4$  n'existe pas ou bien que le sodium n'est pas soluble dans  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ .

Nous avons utilisé l'ATD pour vérifier ce résultat. Nous avons préparé une solution de  $\text{LiNa}(\text{NH}_3)_8$  puis nous avons effectué une expérience d'ATD par échauffement et par refroidissement. Les courbes ainsi obtenues (Figure. II-G 6) sont reproductibles et présentent deux transitions à basses températures, l'une endothermique (s), l'autre exothermique (x) ( $83$  et  $87 \pm 0.5$  K, respectivement), ainsi qu'un eutectique ( $T_E = 89.0 \pm 0.5$  K) et un liquidus ( $T_L = 161.0 \pm 0.5$  K). Nous avons effectué plusieurs passages sur cet échantillon, ce qui nous a permis d'observer la disparition du pic exothermique (x) dans les derniers passages. Les transitions observées (S et E) sont identiques à celles du système Li-( $\text{NH}_3$ ) (voir Chap. I & A 22) Ces deux expériences confirment bien que les anions alcalins n'existent pas dans l'ammoniac liquide.

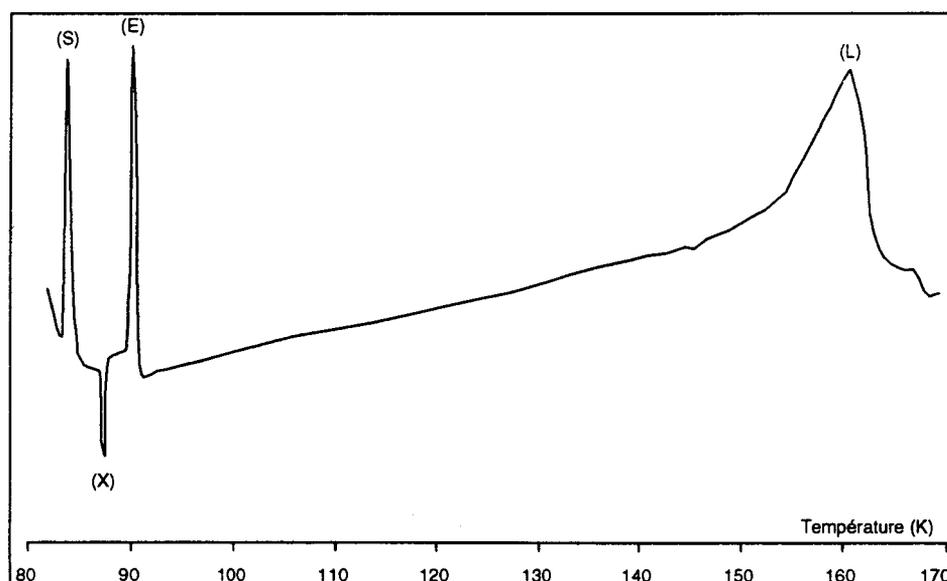


Figure II-G 6 : Courbe d'ATD de  $\text{LiNa}(\text{NH}_3)_8$

La dissolution du sodium par le système lithium-amine a été rapportée dans plusieurs amines aliphatiques (voir Chapitre I). Cependant, jusqu'à présent, les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant l'éthylamine comme complexant et solvant.

Dans les solutions de  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)$ , le sodium devient très soluble et nous montrerons qu'au moins un composé défini d'une stoechiométrie  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  existe. Rappelons que le sodium seul dans l'éthylamine pure est extrêmement peu soluble.

Contrairement aux solutions  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ , les solutions  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n.\text{Na}^-$  sont brillantes et leur aspect ressemble à celui des solutions concentrées métal-ammoniac.

### G - 2.1 Analyse des courbes d'ATD du système $\text{LiNa}-(\text{EtNH}_2)$

Dans le système  $\text{LiNa}-(\text{EtNH}_2)$ , les courbes d'ATD présentent en général plusieurs transitions à l'état solide et une transition solide-liquide (fusion du composé) suivi d'un liquidus et une transition à haute température dans les cas de solutions concentrées. Pour éviter le phénomène de surfusion, les courbes d'ATD pour le système  $\text{LiNa}-(\text{EtNH}_2)$  sont enregistrées par échauffement. La forme des pics des courbes d'ATD dépend de la vitesse d'échauffement, les plus petites vitesses ont été utilisées pour séparer les pics très proches. Les courbes d'ATD ont été étudiées en fonction de la valeur de la composition définie par  $n$ .

#### Cas où $n > 7$ : Solutions "diluées"

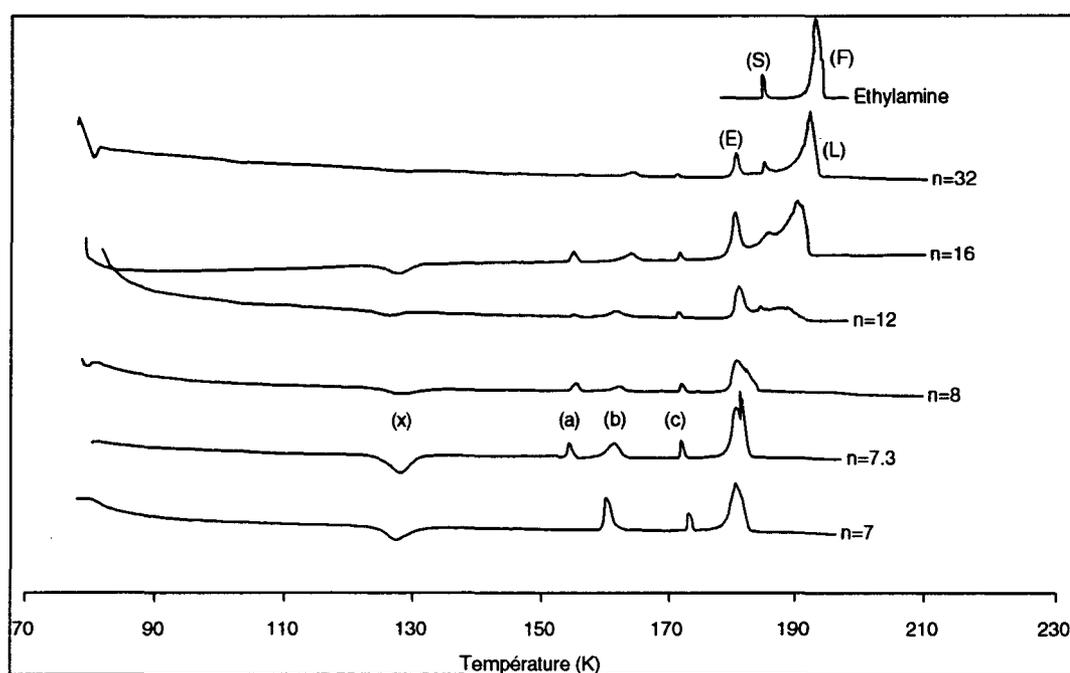


Figure II-G 7 : Courbes d'ATD du système  $\text{LiNa}-(\text{EtNH}_2)$  dans le cas des solutions diluées

Les courbes types d'ATD (Figure II-G 7) montrent : une transition exothermique (x) à  $T_x$ . Cette température est indépendante de la concentration. C'est un cas unique qui n'a été observé ni dans le système  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ , ni dans le système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$ . Associés à ce pic exothermique,

on trouve 3 pics endothermiques a, b et c. Ces transitions sont à  $T_a$ ,  $T_b$  et  $T_c$  (voir tableau ci-dessous). Tous ces pics correspondent à des transitions dans l'état solide. La température de la transition (a) est quasiment indépendante de la concentration, par contre la position des autres transitions (b) et (c) varient légèrement en fonction de la concentration.  $T_b$  diminue et  $T_c$  croît en augmentant la concentration en métal. Le pic (E) correspond à la fusion de l'eutectique à  $T_e$  suivi d'un liquidus à température variable. Ce dernier dépend de la concentration.

Dans les solutions très diluées ( $n \geq 12$ ), il y a apparition d'un pic à température constante  $T_{Et} = 184 \pm 0.5$  K. Cette transition se produit après la fusion de l'eutectique. Le pic correspondant chevauche souvent le liquidus (voir Figure II-G 7). Son intensité diminue en augmentant la concentration en métal. Il disparaît à  $n = 12$ . Compte tenu de la température à laquelle il se produit ( $T_s = 184$  K), il nous semble correspondre à la transition solide-solide de l'éthylamine qui peut être considérée comme "libre".

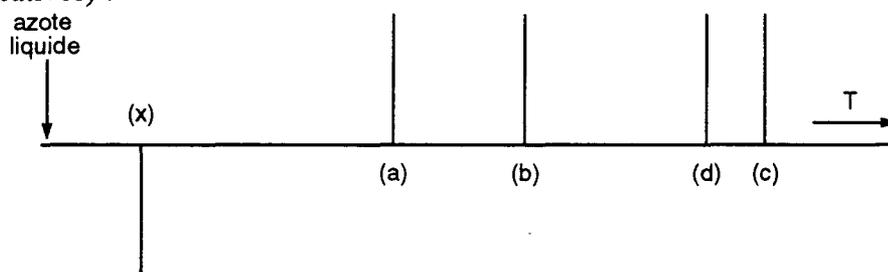
Le tableau II-2 suivant regroupe les températures auxquelles les transitions sont observées dans la gamme des concentrations  $n > 7$ .

NOM	C (MPM)	$T_x$ (K)	$T_a$ (K)	$T_b$ (K)	$T_c$ (K)	$T_e$ (K)	$T_l$ (K)	$T_{Et}$ (K)
LiNa7Et	22.22	125.51	154.09	159.18	172.46	178.32	178.32	
LiNa7.3Et	21.50	124.95	154.09	160.26	171.3	178.88	181.52	
LiNa8Et	20.00	123.49	155	160.26	171.45	179.16	183.49	
LiNa12Et	14.29	124.45	154.39	160.42	171.01	179.73	188.94	183.5
LiNa16Et	11.11	123.49	154.24	160.1	171.16	179.16	189.89	183.08
LiNa32Et	5.88	124.59	155	160.42	170.57	179.73	192.17	184.03
EtNH <sub>2</sub>	0.00						191.25	184.17

Tableau II-2

### G - 2.2 Cyclage

Pour le système LiNa-(EtNH<sub>2</sub>), les transitions qui ont été observées dans l'ordre des températures croissantes sont: (x), (a), (b), (d), (c), (e) et (L). Le pic (d) n'apparaît que dans les solutions concentrées ( $n < 7$ ). Les pics apparaissent de la manière suivante (les hauteurs des pics ne sont pas significatives) :



Nous avons réalisé des cyclages en température sur plusieurs échantillons. Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

expérience 1 : - Le système, initialement liquide, est refroidi à la température de l'azote liquide.

- On réchauffe le système jusqu'à  $T_x < T < T_a$ , puis on refroidit à la température de l'azote liquide.

- On réchauffe : le pic (x) (exothermique) a disparu, mais les pics notés (a), (b), (d) et (c) sont encore présents.

expérience 2 : - On refroidit à nouveau à la température de l'azote liquide.

- On réchauffe jusqu'à  $T_a < T < T_b$ , puis on refroidit à nouveau.

- On réchauffe : les pics (x) et (a) ont disparu, mais les pics (b), (d) et (c) sont là.

On effectue les expériences 3 et 4 de manière semblable : le cyclage jusqu'à  $T_b < T < T_d$ , et  $T_d < T < T_c$ , provoque de la même manière la disparition successive des pics jusqu'à (b), puis (d).

Par contre, une fois que l'on a dépassé la température  $T_c$  tous les pics réapparaissent. Ceci est dû au fait que ce pic est très proche du pic de fusion. En général, le refroidissement est lent. Même avec un arrêt de chauffe brutal après (c) et une trempe immédiate, la fusion commence car le pic (c) chevauche partiellement le pic eutectique. Le diagramme d'ATD initial ne peut être retrouvé que si la température dépasse  $T_c$ . Les figures II-G 8a et 8b résument ces observations.

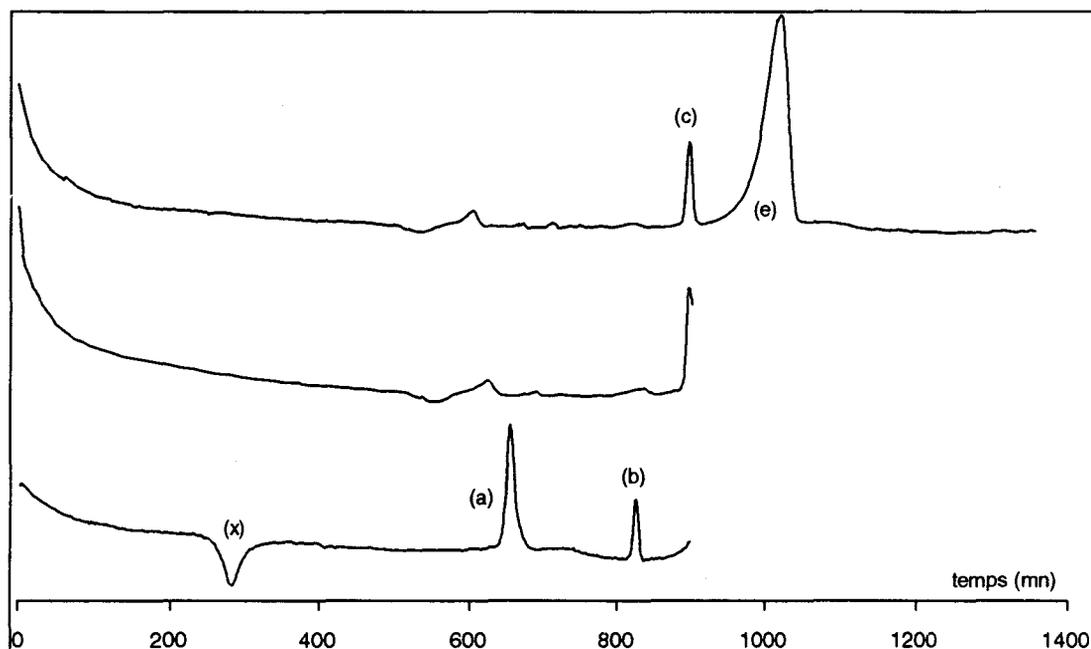


Figure II-G 8a : Courbe de cyclage pour  $n = 7$

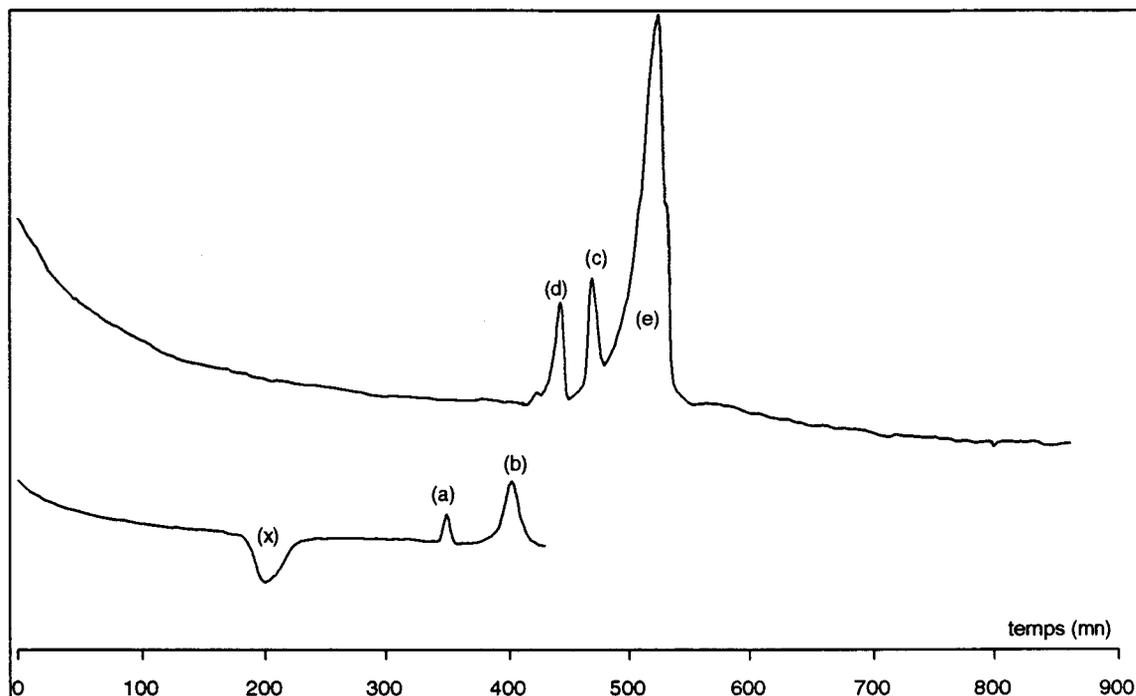


Figure II-G 8b : Courbe de cyclage pour  $n = 6.5$

**Cas où  $n < 7$  : Solutions "concentrées"**

**Cas  $4 < n < 7$**

Quand  $n$  devient inférieur à 7 c'est à dire quand la concentration en métal augmente, un nouveau pic (d) apparaît à la température  $T_d$ . Sa valeur, ainsi que celles des autres transitions, mentionnées dans le cas où  $n > 7$ , sont représentées sur le tableau II-3.

NOM	C (MPM)	$T_x$ (K)	$T_a$ (K)	$T_b$ (K)	$T_d$ (K)	$T_c$ (K)	$T_e$ (K)	$T_l$ (K)
LiNa4Et	33.33	126.4	153.8	157.8	168.4	172.6	177.6	202.8
LiNa4.5Et	30.77	127.5	153.8	158.4	167.9	172.6	177.1	202.5
LiNa5Et	28.57	128.2	154.1	158.0	167.6	173.2	177.3	201.9
LiNa6Et	25	126.1	154.1	159.3	167.6	173.0	177.3	188.0
LiNa6.5Et	23.53	128.8	154.1	160.0	168.4	173.2	177.2	181.2

Tableau II-3

**Cas  $n < 4$**

Quand  $n$  devient inférieur à 4, l'effet principal reste en général inchangé, mais un nouveau pic apparaît à haute température ( $T_h = 218 \pm 0.5$  K). Cette transition est indépendante de la concentration. Les valeurs des températures de transition pour ces concentrations sont regroupées dans le tableau II-4.

Dans ce domaine de concentration le pic eutectique disparaît (Figure II-G 9). Il y a apparition d'un pic exothermique à la température  $T_{x1}$  et une autre transition que nous n'avons pas souvent observée, probablement une transition vitreuse  $T_g$ .

NOM	C (MPM)	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>x1</sub> (K)	T <sub>a</sub> (K)	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>d</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	T <sub>l</sub> (K)	T <sub>h</sub> (K)
LiNa1Et	66.66		129.0	139.3	153.9	158.6	170.9	173.9	206.8	217.3
LiNa2Et	50.00	103.5	127.9	139.0	153.9	157.2	171.0	174.1	206.6	218.1
LiNa2.5Et	44.00	115.7	129.3	139.3	153.3	157.5	168.2	173.5	205.4	217.9
LiNa3Et	40.00	112.0	129.1		152.7	157.8	168.4	172.7	204.5	217.9
LiNa3.5Et	36.36		128.8		153.0	158.0	169.3	172.6	204.3	

Tableau II-4

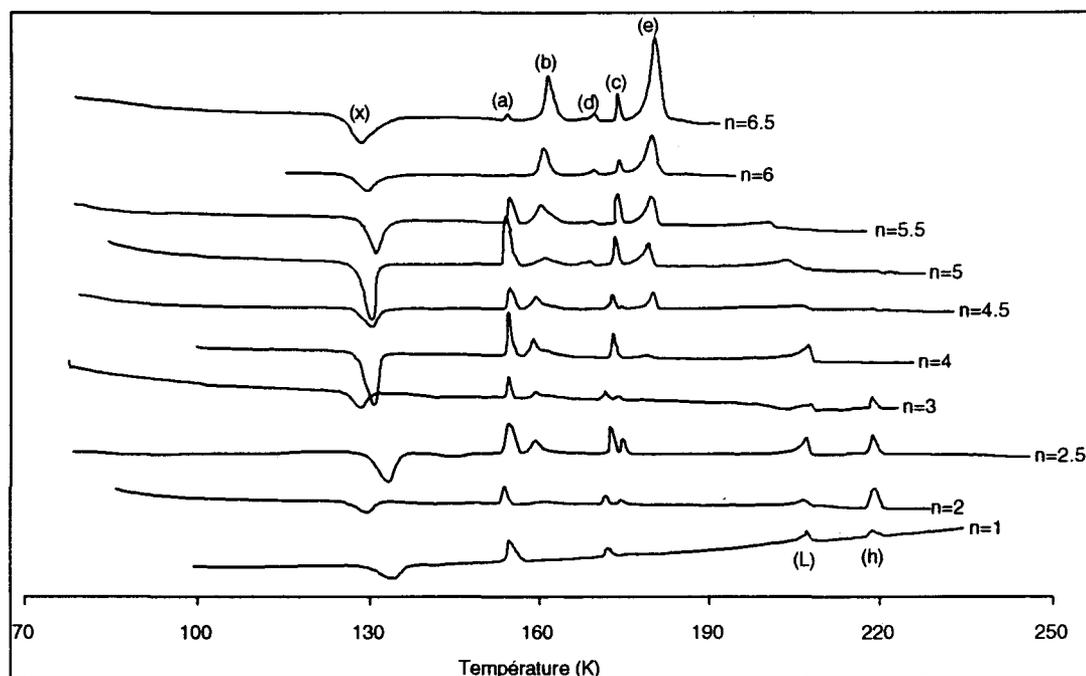


Figure II-G 9 : ATD du système LiNa-(EtNH<sub>2</sub>) dans le cas des solutions concentrées.

### Cas n = 7

La stoechiométrie de Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.Na<sup>-</sup> représente la composition de l'eutectique. A cette composition on observe une transition exothermique à T<sub>x</sub> = 125.5 ± 0.5 K et 3 transitions endothermiques T<sub>a</sub> = 154 ± 0.5 K, T<sub>b</sub> = 159.2 ± 0.5 K et T<sub>c</sub> = 172.5 ± 0.5 K; puis une dernière transition qui correspond à la fusion de l'eutectique à T<sub>e</sub> = 178.3 ± 0.5 K. Ces transitions sont représentées sur la courbe ci-dessous. Cette composition est caractérisée par l'absence du pic de liquidus et une surface maximale du pic eutectique qui s'annule pour n = 4 (Figure II-G 10).

### G - 2.3 Exploitation des surfaces sous les pics.

En ATD, la surface sous le pic de la courbe de l'écart de température en fonction du temps, est proportionnelle à l'effet thermique du phénomène étudié, c'est à dire qu'elle est proportionnelle à la quantité d'énergie consommée ou dégagée par le système étudié pendant une transition endothermique ou exothermique, respectivement. Nous avons calculé les surfaces pour toutes les compositions étudiées, sous des pics qui nous semblaient significatifs, afin de pouvoir tirer des informations sur le système étudié.

Le calcul de la surface a été fait par la méthode des trapèzes à l'aide d'un programme écrit en langage Basic utilisant un ordinateur compatible IBM et une table à digitaliser.

Afin de déterminer la composition de l'eutectique, nous avons normalisé à la même sensibilité et à la même quantité de matière (une mole au total) en divisant les surfaces calculées en  $\text{mm}^2$  par le nombre total de moles dans la cellule de mesure. Pour exprimer la surface en calorie par mole, nous avons effectué une expérience de calibration sur la méthylamine pure, puis nous avons calculé la surface (S) sous le pic de fusion en  $\text{mm}^2/\text{mole}$ . Connaissant l'enthalpie de fusion de la méthylamine (5) ( $\Delta H = 1466 \text{ cal/mole}$ ), nous avons calculé le rapport  $r = 8.59 \text{ mm}^2/\text{cal}$ . Ensuite nous avons divisé par r toutes les surfaces, calculées en  $\text{mm}^2/\text{mole}$ , ce qui donne une surface en cal/mole. La surface ainsi calculée sera maximale pour une composition eutectique du mélange. L'abscisse à surface nulle, à droite de l'eutectique, donne la composition du composé défini. A l'aide des résultats regroupés dans le tableau II-5, nous avons tracé la surface en fonction de la composition x (Figure II-G 10 a).

- Dans le cas du pic eutectique, la surface est maximale pour  $n = 7$  ( $x = 22.22 \text{ MPM}$ ) et elle s'annule pour  $n = 4$  ( $x = 33.33 \text{ MPM}$ ) ce qui nous permet de dire qu'il existe un composé défini à cette composition.

- Pour toutes les compositions, nous avons aussi tracé la surface du pic exothermique et des deux pics endothermiques qui le suivent ainsi que la surface de leur somme (Figure II-G 10 b).

Nous avons observé que la surface du pic exothermique ainsi que la somme des surfaces des deux pics endothermiques passe par un maximum à la composition du composé défini ( $n=4$ ).

Le rapport de la surface du pic exothermique sur la somme des surfaces des deux pics endothermiques est proche de l'unité. On peut dire que la quantité d'énergie dégagée par le système pendant la transition exothermique est égale à la quantité d'énergie absorbée par le même système pendant les deux transitions endothermiques qui suivent la transition exothermique. Les surfaces ( $S_a$  et  $S_b$ ) des deux pics endothermiques sont inversement proportionnelles. Le tableau II-5 regroupe les valeurs calculées

$\frac{n_{EtNH_2}}{n_{Li}}$	nb total moles	c (MPM)	$S_x$ (cal/mole)	$S_e$ (cal/mole)	$S_a$ (cal/mole)	$S_b$ (cal/mole)	$S_a + S_b$ (cal/mole)	$\frac{S_x}{S_a + S_b}$
2	0.080	50.0	23.3	0.0	16.5	8.7	25.3	0.92
2.5	0.072	44.4	41.1	0.0	22.3	24.1	46.4	0.89
3	0.067	40.0	33.5	0.0	24.1	16.7	40.8	0.82
3.5	0.063	36.4	76.6	0.0	51.7	43.5	95.2	0.80
4	0.060	33.3	81.8	27.6	25.9	76.4	102.3	0.80
4.5	0.058	30.8	84.6	53.8	71.9	24.0	95.9	0.88
5	0.056	28.6	85.9	71.2	29.9	55.2	85.1	1.01
6	0.053	25.0	54.3	147.5	1.4	62.9	64.4	0.84
6.5	0.052	23.5	62.7	177.7	5.7	60.8	66.5	0.94
7	0.051	22.2	84.8	336.6	24.3	58.6	82.9	1.02
8	0.050	20.0	33.2	159.2	13.0	15.4	28.5	1.17
12	0.047	14.3	14.5	138.5	3.0	20.7	23.7	0.61
16	0.045	11.1	38.6	142.1	21.2	31.9	53.1	0.73
32	0.043	5.9	6.9	70.5	1.8	9.5	11.3	0.61

Tableau II-5

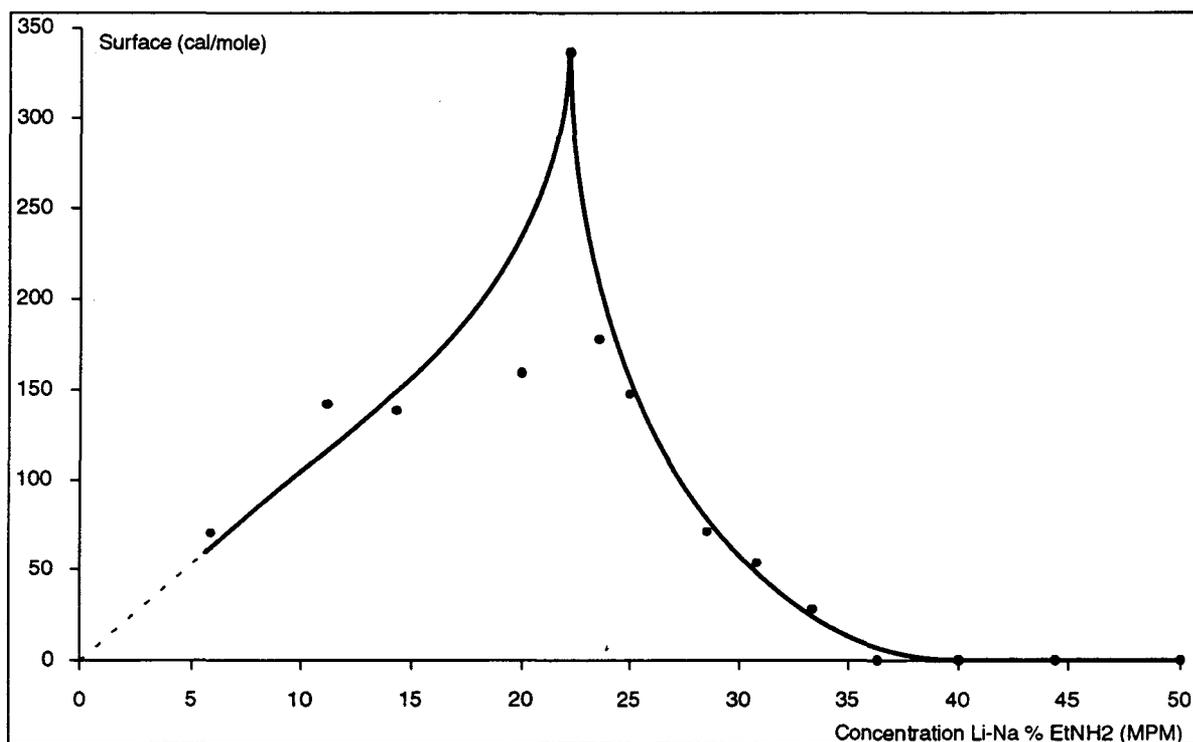


Figure II-G 10 a : Surface du pic eutectique en fonction de la concentration.

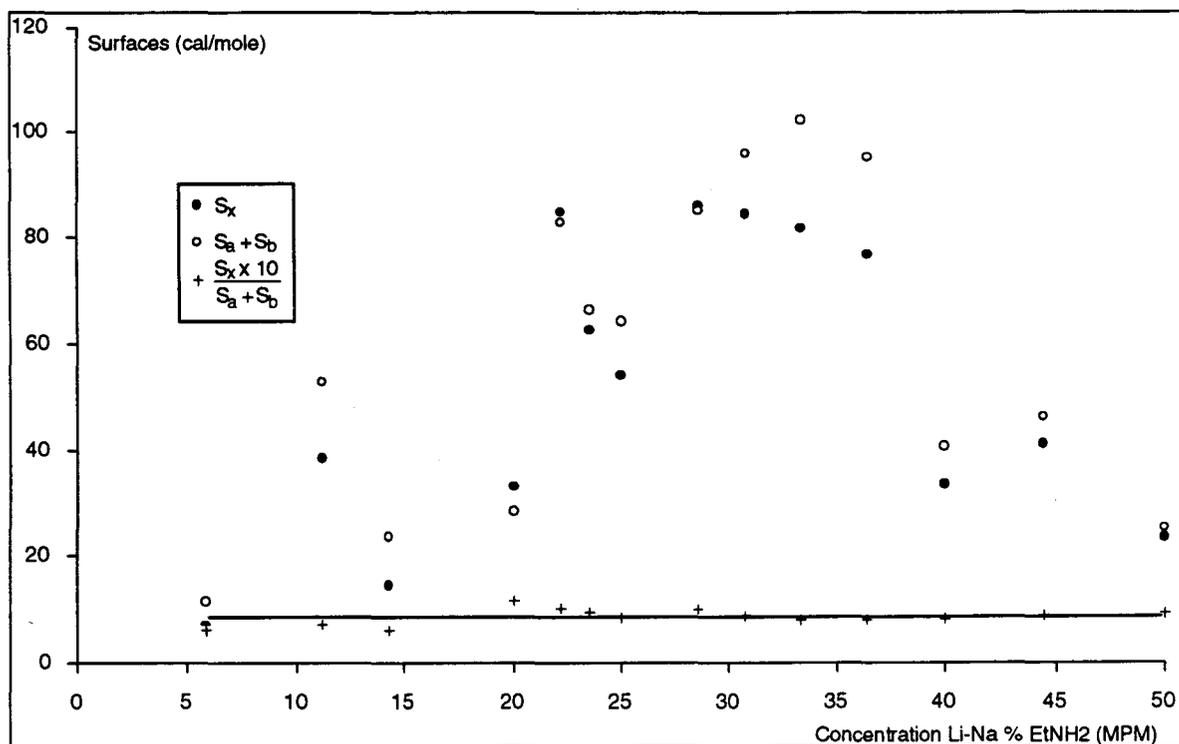


Figure II-G 10 b : Surfaces en fonction de la concentration.

NOM	C (MPM)	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>a</sub> (K)	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>d</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	T <sub>e</sub> (K)	T <sub>L</sub> (K)	T <sub>h</sub> (K)	T <sub>Et</sub> (K)
LiNa1Et	66.66		129.0	153.9	158.6	170.9	173.9		206.8	217.3	
LiNa2Et	50.00	103.5	127.9	153.9	157.2	171.0	174.1		206.6	218.1	
LiNa2.5Et	44.00	115.7	129.3	153.3	157.5	168.2	173.5		205.4	217.9	
LiNa3Et	40.00	112.0	129.1	152.7	157.8	168.4	172.7		204.5	217.9	
LiNa3.5Et	36.36		128.8	153.0	158.0	169.3	172.6		204.3		
LiNa4Et	33.33		126.4	153.8	157.8	168.4	172.6	177.6	202.8		
LiNa4.5Et	30.77		127.5	153.8	158.4	167.9	172.6	177.1	202.5		
LiNa5Et	28.57		128.2	154.1	158.0	167.6	173.2	177.3	201.9		
LiNa6Et	25.00		126.1	154.1	159.3	167.6	173.0	177.3	188.0		
LiNa6.5Et	23.53		128.8	154.1	160.0	168.4	173.2	177.2	181.2		
LiNa7Et	22.22		125.5	154.1	159.2		172.5	178.3	178.3		
LiNa7.3Et	21.50		125.0	154.1	160.3		171.3	178.9	181.5		
LiNa8Et	20.00		123.5	155.0	160.3		171.5	179.2	183.5		
LiNa12Et	14.29		124.5	154.4	160.4		171.0	179.7	188.9		183.5
LiNa16Et	11.11		123.5	154.2	160.1		171.2	179.2	189.9		183.1
LiNa32Et	5.88		124.6	155.0	160.4		170.6	179.7	192.2		184.0
EtNH <sub>2</sub>	0.00								191.3		184.2

Tableau II-6 : Récapitulatif des températures de transition du système LiNa-(EtNH<sub>2</sub>)

### G - 2.4 Diagramme des phases du système LiNa-(EtNH<sub>2</sub>)

Le tableau II-6 regroupe les résultats d'analyse thermique différentielle composition-températures de transition, ce qui nous a permis de tracer le diagramme températures en fonction de la concentration (Figure II-G 11a).

Ce diagramme se décompose en liquidus (L) : branches limitant liquide-solide et se coupant au point invariant E.

E : eutectique, sa température est la plus basse à laquelle un liquide puisse exister.

S : transition solide-solide de l'éthylamine

h : transition à haute température pour  $n < 4$

x : transition exothermique dans l'état solide.

a, b, c et d : transition endothermique dans l'état solide mais d apparaît pour  $n < 7$ .

La plupart de ces transitions dépendent de la concentration déjà signalée auparavant. Nous avons calculé les valeurs moyennes de températures de ces transitions dans le cas où  $n > 7$  et  $n < 7$ . Ces valeurs sont représentées dans le tableau II-7.

Température→ Composition ↓	$T_x$ (K)	$T_a$ (K)	$T_b$ (K)	$T_d$ (K)	$T_c$ (K)	$T_{ent}$ (K)
$n > 7$	124.4 ± 0.8	154.5 ± 0.5	160.1 ± 0.5		171.3 ± 0.5	179.2 ± 0.5
$4 < n < 7$	127.4 ± 1.2	154.0 ± 0.2	158.7 ± 0.9	167.9 ± 0.4	173.0 ± 0.6	177.3 ± 0.2
$n < 4$	128.8 ± 0.7	153.6 ± 0.7	157.8 ± 0.6	169.6 ± 1.5	173.5 ± 0.6	

Tableau II-7

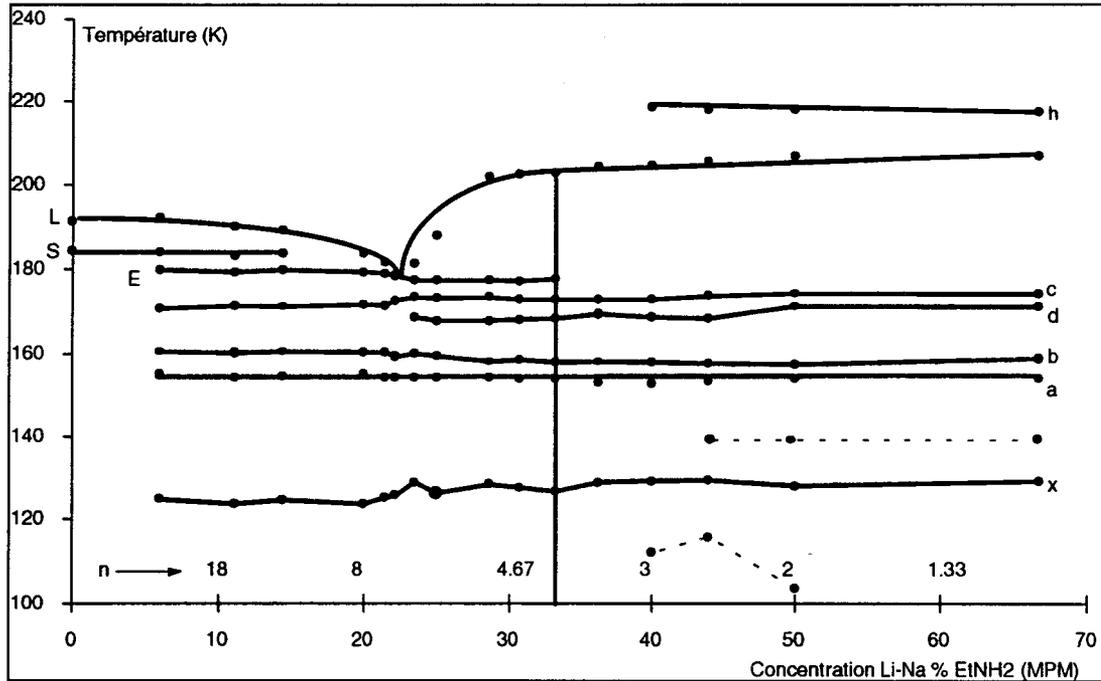


Figure II-G 11a : Diagramme expérimental du système LiNa-(EtNH<sub>2</sub>)

Le diagramme précédent présente un eutectique (E) à la concentration ( $22.2 \pm 0.5$  MPM) fondant à la température  $178.3 \pm 0.5$  K. Il indique la présence d'au moins un composé défini à fusion non congruente pour  $n = 4$ .

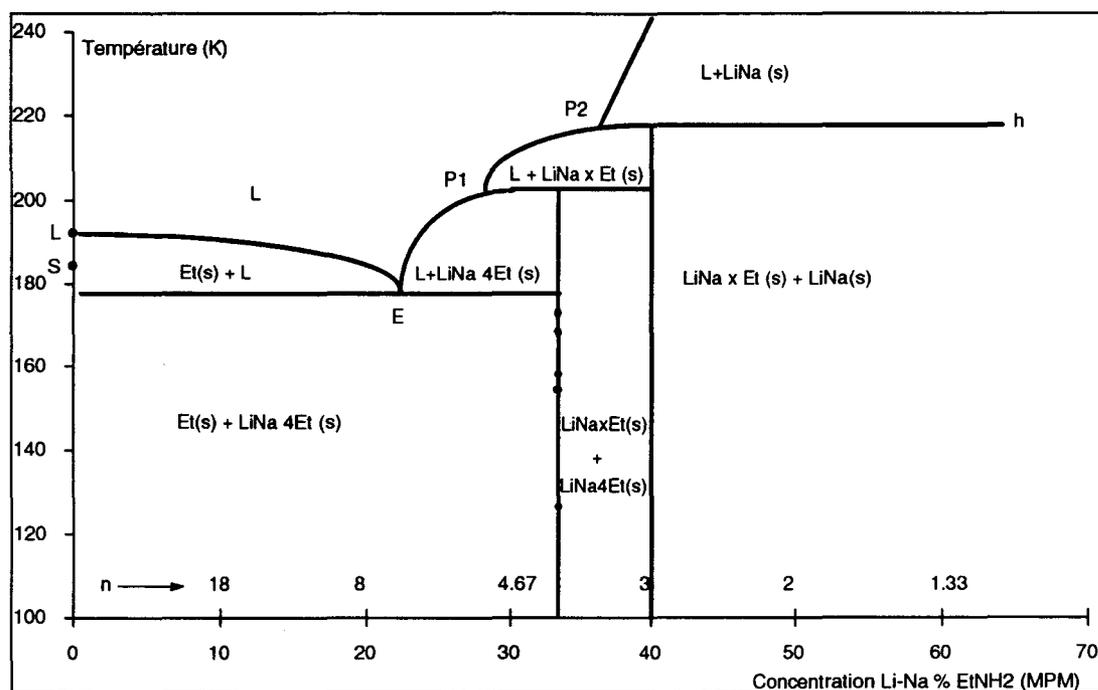


Figure II-G 11b : Diagramme des phases du système LiNa-(EtNH<sub>2</sub>)

Ce diagramme des phases (Figure II-G 11b) a été réalisé à l'aide des résultats expérimentaux. Il présente un eutectique E et deux péritectiques P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>. Ces derniers sont deux points singuliers où un liquide et deux solides au moins sont en équilibre. La température caractéristique de ces points et telle qu'il peut exister une phase liquide à une température inférieure.

Ce diagramme présente aussi deux composés définis de formule Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Na<sup>-</sup> et Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>.Na<sup>-</sup> avec  $x \leq 3$ . La composition de Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Na<sup>-</sup> a été déterminée par la disparition de l'eutectique (E), alors que la composition du deuxième composé reste inconnue parce que les transitions situées sur la branche horizontale P<sub>1</sub> sont visibles jusqu'à 66.6 MPM ( $n = 1$ ). L'existence d'un composé correspondant à  $n < 4$  est imposé par l'existence du pic h qui ne peut plus être attribué à la fusion de solvant libre comme dans le cas de Li(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Cependant la branche P<sub>1</sub> doit être coupée à droite de la ligne verticale indiquant le domaine du composé le plus concentré dénoté LiNa x(EtNH<sub>2</sub>) Pour des raisons structurales, il semble raisonnable qu'une valeur de  $x \approx 3$  (40 MPM) soit la plus probable. Dans ce cas, on considère que l'apparition des transitions de la branche P<sub>1</sub> (après 40 MPM) est due à un système non homogène comme nous l'avons supposé dans le cas de Li(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

Sur le diagramme que nous avons tracé, les transitions dans l'état solide sont remplacées par des points situés sur la première ligne verticale (33.3 MPM). Il nous semble que ces transitions ne correspondent pas à des états d'équilibre, puisqu'on ne les voit pas par refroidissement.

### G - 3 Système Lithium-Sodium-Méthylamine

Plusieurs travaux ont été effectués sur le système Li-MeNH<sub>2</sub>. Ainsi son diagramme des phases a été établi par Hagedorn et Lelieur (Chapitre I § A-2.3). Du point de vue aspect le système Li-MeNH<sub>2</sub> est bleu foncé, alors que le système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>) est mordoré, ressemblant au système LiNa-(EtNH<sub>2</sub>). Nous présentons les résultats obtenus par ATD sur le système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>) et le diagramme des phases qui en découle.

Ce système présente, dans une gamme de températures de 40 degrés entre 140 et 180 K, une transition solide-solide et deux transitions solide-liquide, dans deux régions de concentrations différentes, suivies d'un liquidus. Ces transitions dépendent de la valeur de la composition définie par  $n$  (rapport molaire du nombre des moles de méthylamine divisé par le nombre de moles de métal). Dans tout ce que suit, les deux métaux alcalins sont présents en même quantité molaire.

#### G - 3.1 Analyse des courbes d'ATD du système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>)

##### Cas où $n > 8$ "Solutions diluées"

Les courbes type d'ATD du système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>) (Figure II-G 12) montrent deux pics endothermiques. Le premier pic (E<sub>1</sub>) correspond à une transition solide-liquide (fusion de l'eutectique) à la température  $T = 166 \pm 1$  K, l'autre pic (L) est le liquidus, sa température croît quand on diminue la concentration en métal. Dans certains cas, nous avons observé un pic mal défini juste avant le pic eutectique à la température  $162 \pm 0.5$  K. Ce pic disparaît à la composition  $n \leq 9$ .

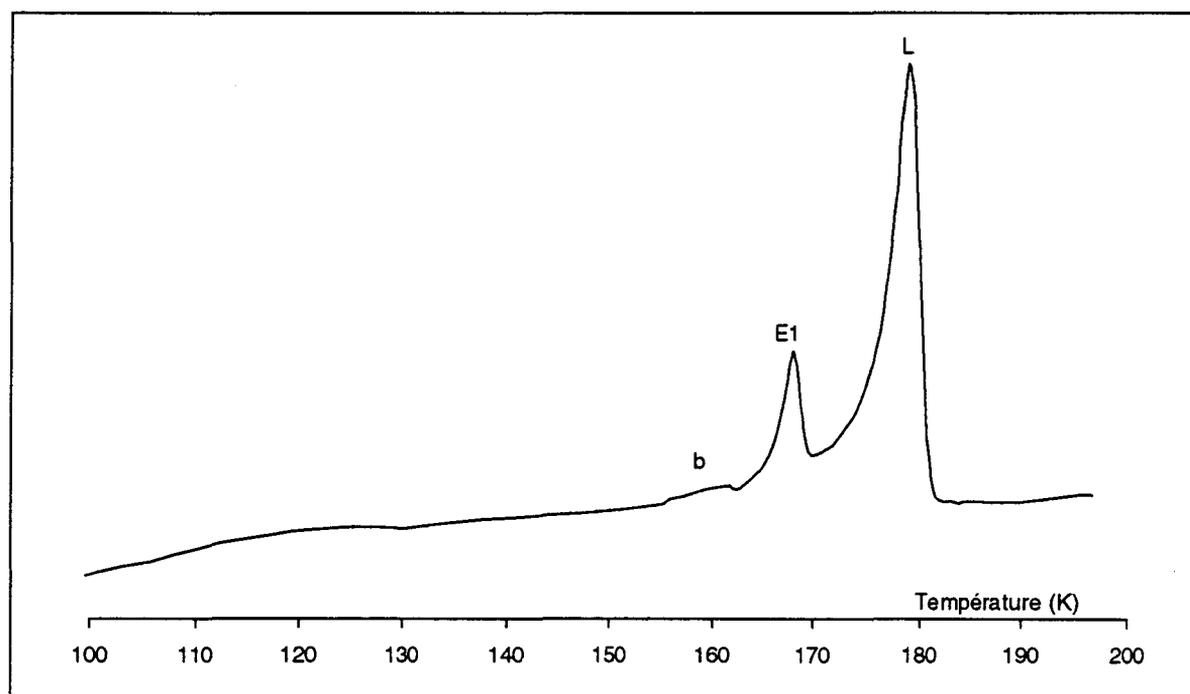


Figure II-G 12 : Courbe d'ATD du système Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>23.2</sub>.Na<sup>-</sup> : solution diluée

### Cas où $5 < n < 8$

Dans ce domaine de concentration, le pic eutectique ( $E_1$ ) disparaît à  $n = 5.45$ , il y a apparition d'une transition solide-solide (a) à  $T = 146.5$ . La composition de l'eutectique correspond à  $n = 7.3$ , elle est caractérisée par l'absence du pic de liquidus (Figure II-G 13) et une surface maximale. Cette dernière s'annule pour  $n < 5.45$ .

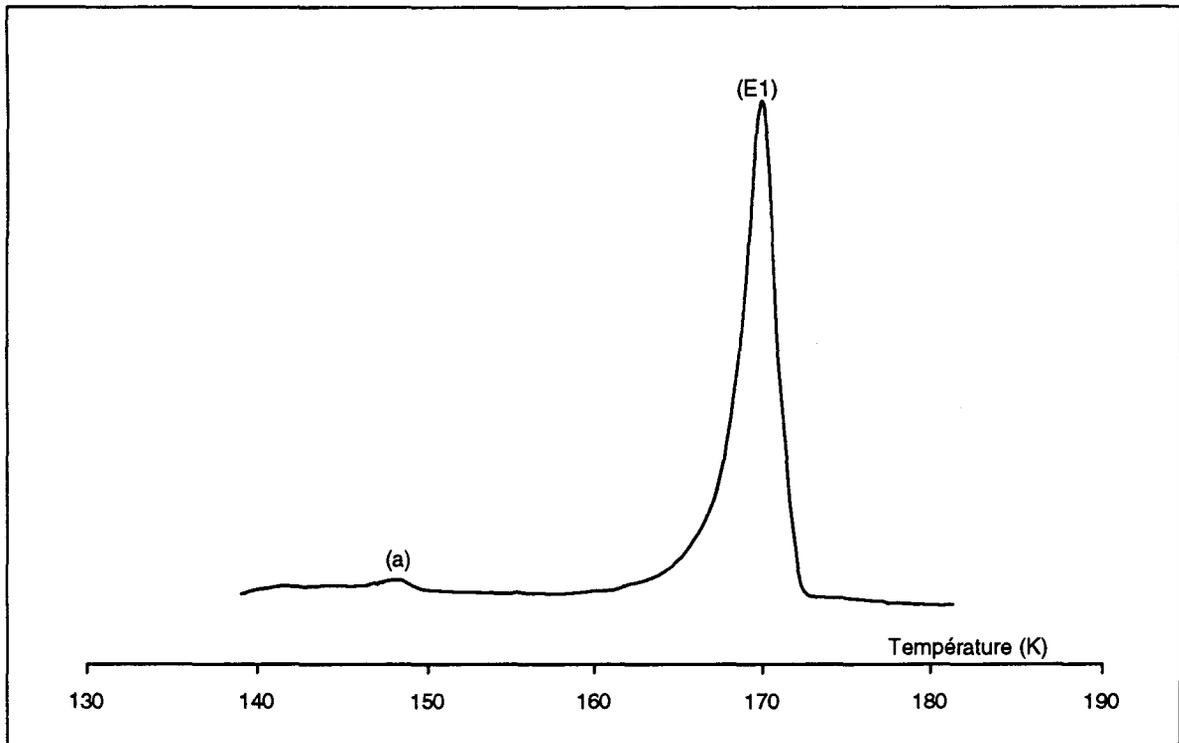


Figure II-G 13 : Courbe d'ATD de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_{7.3}.\text{Na}^+$ , composition de l'eutectique

### Cas où $n < 5$ : "Solutions concentrées"

Quand  $n$  devient inférieur à 5, les courbes d'ATD du système  $\text{LiNa}-(\text{MeNH}_2)$  montrent trois pics un (a) à l'état solide d'intensité faible et constante, correspond à une transition solide-solide à la température  $146.5 \pm 0.5$  K (qui existe aussi dans les solutions diluées), un nouveau pic qui correspond à une transition solide-liquide (fusion du deuxième eutectique) ( $E_2$ ). Sa température est de l'ordre de  $151 \pm 1$  K, son intensité dépend de la concentration en métal (Figure II-G 14). Le dernier pic correspond au liquidus (L). Sa température dépend de la valeur de  $n$ , il disparaît à la composition de l'eutectique  $n = 2.9$ , caractérisé par une surface maximale (Figure II-G 14 :  $n=2.9$ ). Dans le cas où  $3 < n < 5$ , la température du pic (a) dépend de la vitesse de refroidissement de l'échantillon. Pour un refroidissement rapide, ce pic (a) se déplace de 3 degrés dans le sens croissant des températures (Ces transitions sont représentées sur le diagramme des phases par des cercles non pleins).

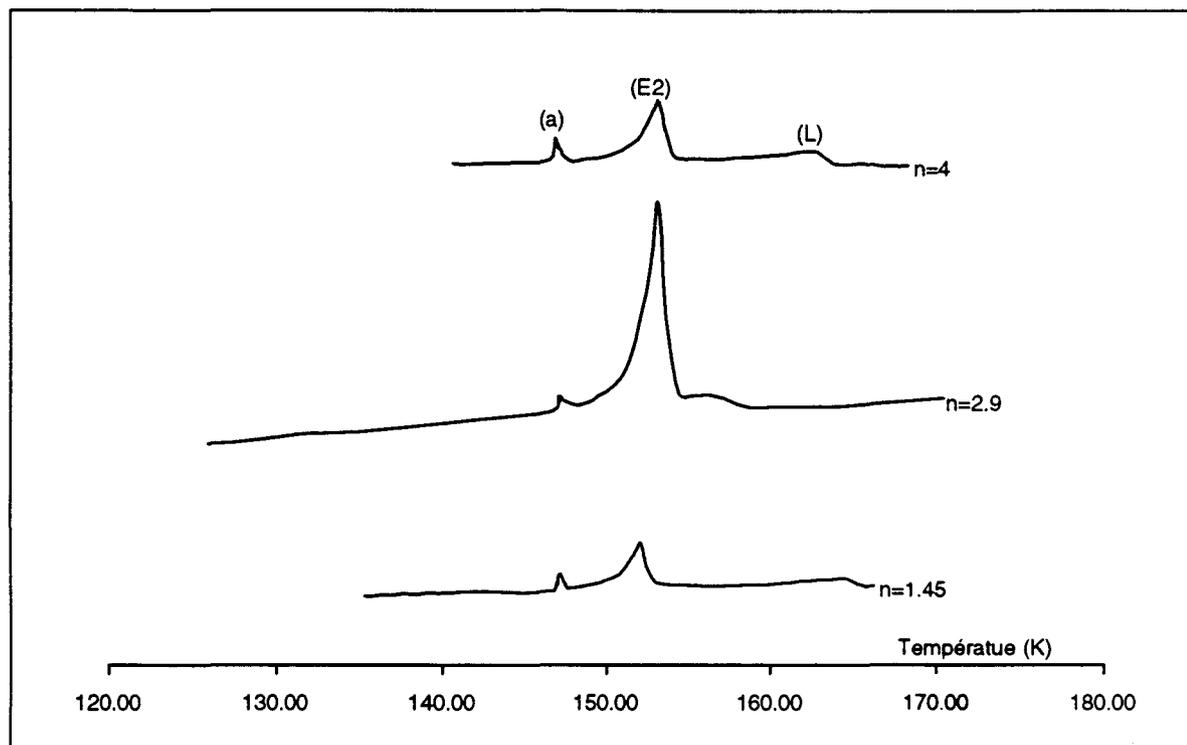


Figure II-G 14 : Courbes d'ATD du système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>) "solutions concentrées"

### G - 3.2 Diagramme des phases du système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>)

Le tableau II-8 regroupe les résultats obtenus par analyse thermique différentielle composition-température de transition, ce qui nous a permis de tracer le diagramme du système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>) (Figure II-G 15a).

Ce diagramme présente deux eutectiques, le premier est à la composition 21.6 MPM ( $n = 7.3$ ) et à la température  $166 \pm 1$  K. Le deuxième se produit à la température  $151 \pm 0.5$  K, sa composition est  $41 \pm 2$  MPM ( $n = 2.9$ ).

De plus, le pic (a) de faible intensité correspond à une transition solide-solide, il ne peut provenir que d'un composé dont l'existence est indiquée par les deux températures eutectiques situées à  $166 \pm 1$  K et  $151.0 \pm 0.5$  K (Figure II-G 15a).

NOM	C (MPM)	T <sub>a</sub> (K)	T <sub>2</sub> (K)	T <sub>e2</sub> (K)	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>e1</sub> (K)	T <sub>L1</sub> (K)	T <sub>L2</sub> (K)
LiNa1.45Me	57.97	146.6		150.4				164.2
LiNa2Me	50.00	146.6		150.9				165.1
LiNa2.9Me	40.82	146.1		151.1				
LiNa3Me	40.00	146.2		150.7				155.8
LiNa3.63Me	35.52	146.6	150.3	152.0				162.7
LiNa4Me	33.33	146.6	149.6	151.5				162.6
LiNa4.35Me	31.49	147.1	149.5	150.9				165.0
LiNa5.08Me	28.25	147.1	150.3	150.9				166.1
LiNa5.45Me	26.84	146.7		150.9	164.1			168.7
LiNa5.8Me	25.64	146.4				165.7	168.4	
LiNa6.53Me	23.44	146.7				164.8	168.8	
LiNa7.26Me	21.6	146.6				167.1		
LiNa8.71Me	18.67	146.1			162.6	167.2	172.3	
LiNa11.61Me	14.7				161.4	166.0	176.2	
LiNa17.42Me	10.3				162.4	167.2	176.9	
LiNa23.22Me	7.93				162.4	166.0	179.0	
MeNH <sub>2</sub>	0						180.0	
Moyenne		146.5		151.0	162.6	166.3		

Tableau II-8

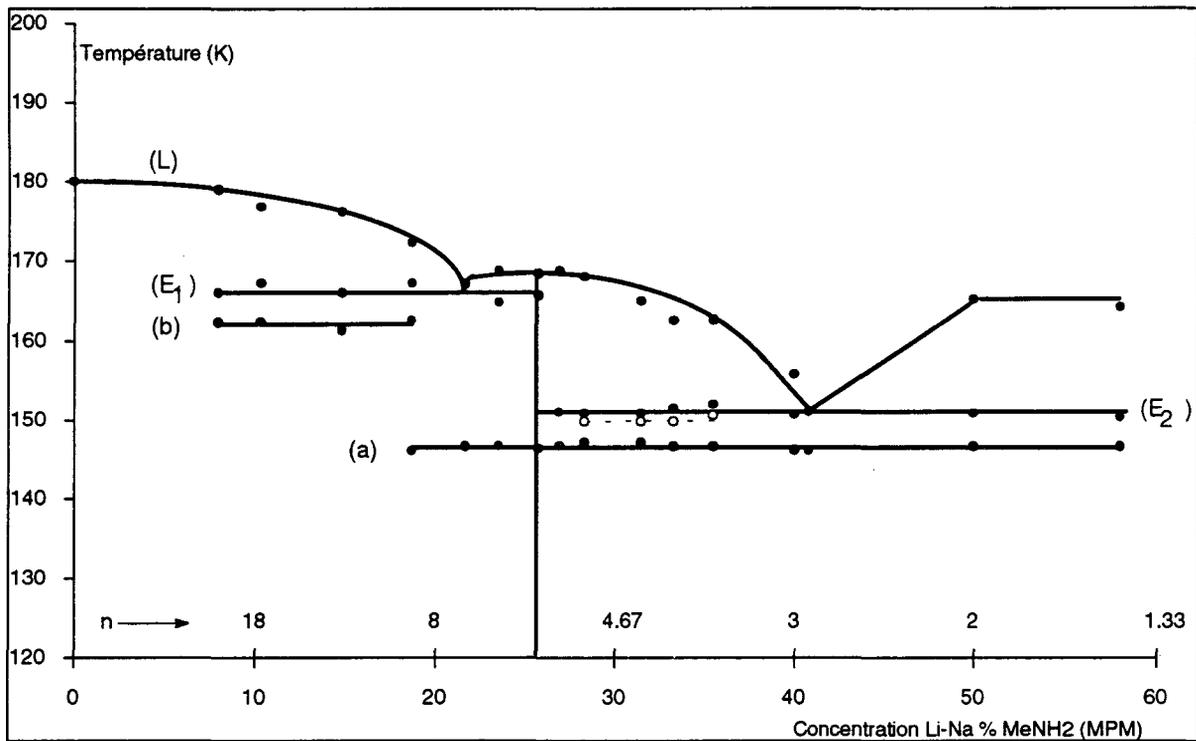


Figure II-G 15a : Diagramme expérimental du système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>)  
(les "o" correspondent à un déplacement des pics de (a) lors d'un refroidissement rapide)

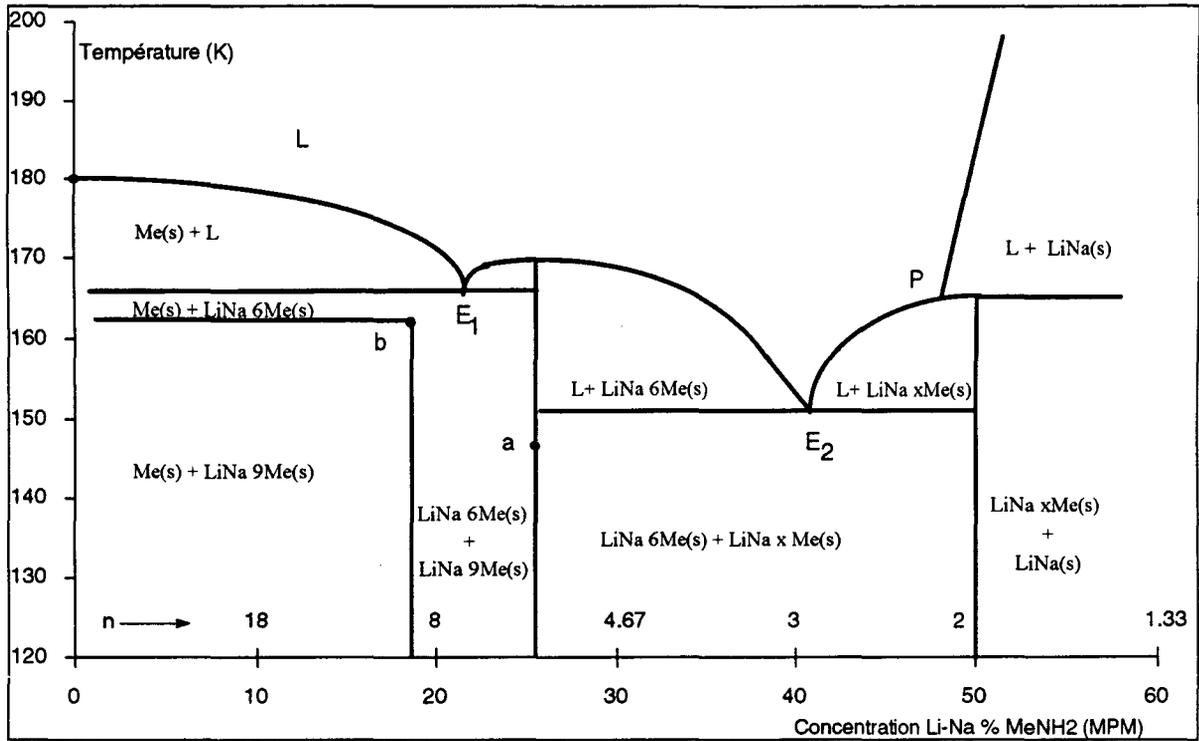


Figure II-G 15b : Diagramme des phases du système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>)

Comme dans le cas précédent, nous avons tracé le diagramme des phases (Figure II-G 15b) du système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>), afin de le compléter et bien définir les valeurs de compositions des composés définis.

Ce diagramme présente deux eutectiques (E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>) et un péritectique P. Les lignes verticales représentent des composés définis. La présence des deux eutectiques, nous a permis d'identifier le composé Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.Na<sup>-</sup> représenté par la ligne verticale à l'intersection de E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>.

Les transitions (a) et (b) se produisent à l'état solide dans deux régions de concentration en métal différentes à des températures différentes. Elles se rejoignent à la composition n = 9. Il est possible que ces transitions n'appartiennent pas au même composé. Nous avons attribué la transition (a) au composé Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.Na<sup>-</sup>, alors que la transition (b) a été attribuée au composé Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>.Na<sup>-</sup> représenté par la ligne verticale à l'intersection de (a) et (b).

Nous pensons que la transition (b) correspond à la décomposition (disparition) du composé défini Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>.Na<sup>-</sup> à l'état solide.

Afin de compléter le diagramme à droite de l'eutectique E<sub>2</sub> et à partir du point P, nous avons tracé une droite légèrement inclinée parce que les valeurs des températures du fusion du lithium et du sodium sont très élevées par rapport à la température P. Nous pensons que la transition représentée par la branche horizontale (P) appartient à un composé défini Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>.Na<sup>-</sup> avec x ≤ 2 (50 MPM) puisque le lithium et le sodium ne présentent pas de transition à cette température. Ce composé est arbitrairement représenté par une verticale à la concentration 50 MPM.

### G - 3.3 Exploitation des surfaces sous le pic de fusion de l'eutectique.

Pour le système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>), nous avons calculé la surface sous le pic eutectique en calorie par mole. Toutes les valeurs sont regroupées dans le tableau II-8. Ce qui nous a permis de tracer deux courbes en fonction de la concentration pour  $n > 6$  et  $n < 6$  (Figure II-G 16). Sachant que  $n = 6$  est la composition du composé défini, hypothèse prouvée par l'existence de deux eutectiques et consolidée par les deux maxima qui correspondent aux deux surfaces des compositions eutectiques, la surface de la composition eutectique 1 ( $n = 7.3$ ) est 15 fois plus grande que celle de l'eutectique 2 ( $n = 2.9$ ).

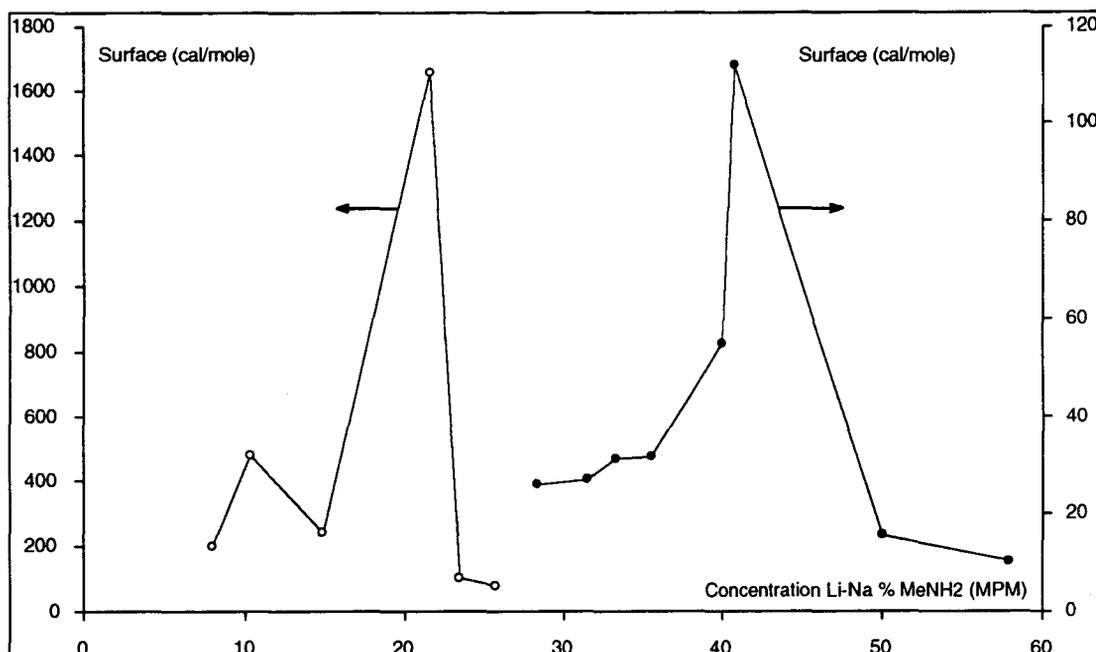


Figure II-G 16 : Surfaces en fonction de la concentration

NOM	c (MPM)	N <sub>b</sub> . total de moles	S <sub>e</sub> (cal/mole)
LiNa1.45Me	57.97	0.083	10
Lina2Me	50	0.068	16
LiNa2.9Me	40.82	0.055	112
LiNa3Me	40	0.054	55
LiNa3.63Me	35.52	0.050	32
LiNa4Me	33.33	0.048	31
LiNa4.35Me	31.49	0.046	27
LiNa5.08Me	28.25	0.044	26
LiNa5.45Me	26.84	0.043	77
LiNa5.8Me	25.64	0.042	78
LiNa6.53Me	23.44	0.040	103
LiNa7.26Me	21.6	0.039	1658
LiNa11.61Me	14.7	0.035	241
LiNa17.42Me	10.3	0.032	482
LiNa23.22Me	7.93	0.031	200

Tableau II-9

## H - DISCUSSION

Des solutions concentrées de lithium peuvent être obtenues dans l'éthylamine. La limite de solubilité du lithium dans l'éthylamine est très élevée et on obtient facilement des fractions molaires de métal supérieures à 0.3. Des solutions équimolaires de lithium et sodium dans l'éthylamine et la méthylamine de concentration très élevée existent, alors que le sodium est peu soluble dans ces deux solvants.

Le mécanisme de dissolution du sodium est probablement une réduction du métal alcalin par les électrons solvatés provenant de la dissolution du lithium et la formation de l'anion sodure. Cette formation de  $\text{Na}^-$  n'est pas surprenante. Il est bien connu que  $\text{Na}^-$  peut se former dans les solutions de potassium dans les amines par simple échange avec les cations sodium du verre. De plus, tous les composés contenant  $\text{Na}^-$  sont beaucoup plus stables que ceux contenant les autres alcalures et bien sur plus stables que les électures.

Les solutions de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$  ont un aspect métallique et sont très stables. Les solutions de lithium de la même concentration ont une couleur bleu foncée. On peut les préparer avec une grande reproductibilité, il ne semble pas y avoir une ségrégation du métal à la solidification. Il faut noter que la stabilité de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$  est supérieure à celle des échantillons  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ .

L'analyse des courbes obtenues par ATD souligne l'originalité de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$ . Des transitions endothermique et exothermique à l'état solide à basse température existent seulement dans  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$  et sont absentes dans le système  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ ,  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n \cdot \text{Na}^-$  ou  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_n$ .

Ces transitions sont observables dans toute la gamme de concentration étudiée, leur température est à peu près constante avec une rupture quand  $n = 7-7.5$  (composition de l'eutectique).

Les expériences de recyclage montrent clairement que les transitions observées dans l'état solide sont corrélées. Nous les attribuons à des modifications de la structure cristalline du solide. Quelque soit la vitesse de refroidissement utilisée pour geler la solution, on observe la même phase. Bien que d'intensités différentes, le pic exothermique et les autres pics endothermiques associés sont toujours observés. Le seul moyen de les supprimer est de faire du cyclage (Figure.II-G 8) en dessous de la température de fusion.

L'intensité du pic exothermique dépend de la vitesse de refroidissement, elle augmente (diminue) avec un refroidissement rapide (lent). En effet, on peut considérer que quand on refroidit rapidement, on forme un corps amorphe, désordonné, c'est à dire que les atomes et les molécules sont figés, et qu'ils n'ont pas eu le temps de s'organiser.

Un réchauffement leur permet de s'organiser de nouveau en subissant la transition exothermique : le solide formé cristallise. Par contre, un refroidissement lent permet aux molécules de s'organiser davantage avant d'être figées, ce qui explique une faible intensité du pic exothermique. Nous avons donc attribué cette transition exothermique à une recristallisation. Pour confirmer cette hypothèse attribuant le pic exothermique à la relaxation des mouvements de rotation  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  des molécules d'éthylamine, on peut remarquer qu'une température de 120 K correspond à une énergie de  $1/2 \text{ kT}$  par degré de liberté rotationnelle, soit  $40 \text{ cm}^{-1}$ , ou encore une énergie de l'ordre de 100

cal/mole. Ceci est en bon accord avec les valeurs du tableau II-5. Par contre, nous n'avons pas souvent observé une transition vitreuse sauf dans le cas des solutions très concentrées (voir diagramme des phases du système LiNa-(EtNH<sub>2</sub>) Figure II-G 11a).

Le diagramme des phases montre clairement qu'il y a au moins un composé à fusion non congruente à la stoechiométrie Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Na<sup>-</sup>. La température de son liquidus est égale à 203 K. Il existe aussi un composé défini à droite de l'eutectique, pour le système Li(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> avec n ≤ 4. Le diagramme des phases ne permet pas de déterminer la valeur exacte de la composition parce que la ligne du liquidus est presque verticale. Cela est dû, soit à la difficulté d'obtenir une solution homogène, soit à l'instabilité des échantillons. Pour que la solution se fasse, il faut réchauffer l'échantillon, mais pas trop, car cela peut entraîner une décomposition partielle. Afin de vérifier ce point, nous avons laissé un échantillon concentré de Li(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> à -10°C pendant plusieurs heures, puis nous l'avons passé en ATD. On a obtenu le spectre d'une solution diluée. Ceci montre aussi que les solutions de Li(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> sont beaucoup moins stables que celles de Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.Na<sup>-</sup>.

Pour des échantillons du système Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.Na<sup>-</sup> plus concentrés que la composition de l'eutectique, on observe un nouveau pic dans l'état solide à la température 169 K environ, ce pic existe seulement pour n < 7 ce qui permet de supposer l'existence d'un deuxième composé. Pour les systèmes plus concentrés que le composé Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Na<sup>-</sup> (n < 4), un nouveau pic est observable à 217.8 K. Cela indique que notre diagramme température-composition, peut être incomplet dans la région très concentrée et que des composés définis peuvent exister. Nous pensons donc que le diagramme du système Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.Na<sup>-</sup> ne peut être que celui de la Figure II-G 11b. L'existence d'un pic de transition solide-solide du solvant libre ne se manifeste qu'à partir de n = 12, ce qui pourrait indiquer que 12 molécules d'éthylamine sont coordonnées à un atome de lithium et à un atome de sodium.

Les solutions Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.Na<sup>-</sup> ont le même aspect et la même couleur que les solutions Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.Na<sup>-</sup>, mais sont moins stables que ces dernières. L'étude par ATD de Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.Na<sup>-</sup> nous a permis de mettre en évidence un composé défini à fusion congruente, sa composition est n = 6 (C = 25 MPM) et sa formule : Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.Na<sup>-</sup>.

Les solutions diluées ont un eutectique E<sub>1</sub> à la composition n = 7.3 et à la température T = 166.3 K, elles présentent en plus une transition à l'état solide, à la température T = 162.6 K. Cette transition disparaît à la composition n = 9. Elle a été attribuée à la décomposition du composé défini Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>.Na<sup>-</sup>. Ce composé a été mis en évidence par l'existence des deux transition (a) et (b) voir (Figure II-G 15b). Alors que les solutions concentrées ont un eutectique E<sub>2</sub> à n = 2.9 et T = 151.0 K, leur mise en solution est délicate. Nous pensons qu'un composé défini peut exister à droite de l'eutectique E<sub>2</sub> pour n ≤ 2.

Au cours des expériences, nous avons effectué des refroidissements lents et rapides, ce qui nous a permis d'observer le déplacement du pic (a) de 3 degrés environ pour n ≤ 5 pendant un refroidissement rapide. Le pic apparaît à la température T = 149.5 K au lieu de 146.5 K. Vu la zone

de concentration où il apparaît ( $3 < n \leq 5$ ), il nous semble correspondre à une transition du système Li-(MeNH<sub>2</sub>).

La taille des molécules d'amines complexant le lithium semble donc avoir une grande importance sur la nature du système contenant LiNa-(R-NH<sub>2</sub>). Dans le cas de l'ammoniac, seul Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> existe, alors que Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Na<sup>-</sup> semble être un système très stable.

Nous discuterons l'implication de ces résultats tant du point de vue structural que de celui de la transition non-métal/métal au Chapitre V.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- 1) ROLLET, A.P.; BOUAZIZ, R.;  
Analyse Thermique Tome I, Gauthier-Villars, Paris (1972)
- 2) KESSIS, J.J.  
Contribution à l'étude de l'analyse thermique, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1970).
- 3) CHIEUX, P.;  
Ph. D. Thesis, Corneel (1970)
- 4) FABER, M.K.; FUSSA-RYDEL, O.; SKOWYRA, J.B.; McMILLS, L.E.H.; DYE, J.L.;  
J. Amer. Chem. Soc., **111**, 5957 (1989)
- 5) ASTON, J.G.; SILLER, C.W.; MESSERLY, G.H.;  
J. Chem. Phys., **59**, 1743 (1937)

## CHAPITRE III

### ETUDE par RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE des COMPOSES $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n\text{Na}^-$ et $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )

INTRODUCTION .....	71
A - GENERALITE sur la RPE .....	73
A - 1 Principe de la RPE.....	73
A - 2.1 Propriétés cinétiques et magnétiques .....	73
A - 2.2 Structure hyperfine .....	74
A - 2.3 Forme de raie et temps de relaxation .....	75
A - 2.4 Allure des signaux RPE.....	78
A - 2.5 Susceptibilité magnétique.....	83
B - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....	83
B - 1 Spectromètre RPE.....	83
B - 2 Préparation des cellules et des échantillons.....	84
B - 3 Procédure de mesure .....	85
C - METHODE DES MOINDRES CARRES NON LINEAIRES .....	86
C - 1 Principe.....	86
C - 2 Application à la décomposition des spectres dérivés d'absorption RPE .....	88
D - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	89
D - 1 Evolution des spectres en fonction de la température .....	90
D - 1.1 Système Li-EtNH <sub>2</sub> .....	90
D - 1.2 Système LiNa-EtNH <sub>2</sub> .....	92
D - 1.3 Système LiNa-MeNH <sub>2</sub> .....	102
E - DISCUSSION .....	112
E - 1 Système LiNa-EtNH <sub>2</sub> .....	112
E - 2 Système LiNa-MeNH <sub>2</sub> .....	114
BIBLIOGRAPHIE .....	116

**CHAPITRE III**  
**ETUDE par RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE**  
**des COMPOSES  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$  et  $\text{Li}(\text{RNH}_2)_n$  (avec  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )**

**INTRODUCTION**

Les études RPE que nous avons réalisées avaient pour but d'observer et de caractériser le signal des composés nouveaux  $\text{Li}^+(\text{R-NH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$  (avec  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ), formant la famille des alcalures liquides, composés contenant des anions alcalins.

L'utilisation de la RPE nécessite la présence d'espèces paramagnétiques. Dans notre cas, ce seront des électrons piégés existant comme défauts des composés puisque  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^-$  sont diamagnétiques. Les interactions de cet électron non apparié avec les autres noyaux du système donneront des indications sur la structure du composé.

Un certain nombre de mesures magnétiques ont déjà été réalisées sur ces composés (1,2). La susceptibilité statique d'un échantillon  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4\cdot\text{Na}^-$  a été mesurée jusqu'à 2 K. Sur toute la gamme de température, le composé est diamagnétique et on n'observe pas de discontinuité importante.

Des mesures de RMN des noyaux  $^7\text{Li}$  et  $^{23}\text{Na}$  ont été réalisées pour les systèmes  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$  et  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$  dans le domaine où ces systèmes sont liquides, en fonction de la température et de la composition.

Dans le cas du composé  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$ , la position de la résonance de  $^{23}\text{Na}$  et de  $^7\text{Li}$  reste constante dans le domaine de température étudié (Tableau III-1). La position de la résonance de  $^{23}\text{Na}$  est caractéristique de celle obtenue pour  $\text{Na}^-$  dans d'autres sodures.

Noyau	T (°C)	$\delta$ (n = 4)	$\delta$ (n = 8)	$\delta$ (n = 12)	$\delta$ (n = 16)
$^7\text{Li}$	-20	2.1	2.1	2.9	1.4
	-40	2.1	1.7	3.1	1.2
	-60	2.0	1.2	2.9	1.6
$^{23}\text{Na}$	-20	-58.1	-58.8	-54.7	-58.2
	-40	-58.3	-60.1	-54.4	-59.2
	-60	-58.5	-60.0	-54.3	-60.1
	-80	-59.2		-54.5	-60.2

Tableau III-1 : Déplacement chimique de  $^7\text{Li}$  et  $^{23}\text{Na}$  pour  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$

La situation est plus complexe pour le système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$ . Aux faibles concentrations, (n = 12 ou 16) le déplacement chimique de la raie de  $^{23}\text{Na}$  a la même valeur que pour  $\text{Na}^-$  et cette valeur est indépendante de la température. Pour des valeurs de  $n \leq 8$ , ce pic se déplace vers les valeurs paramagnétiques (Tableau III-2). Les déplacements chimiques de  $^7\text{Li}$  varient aussi. C'est une indication claire que ce système est plus complexe que dans le cas de  $\text{LiNa}-(\text{EtNH}_2)$ . Nous tenterons d'expliquer ces résultats à l'aide des résultats d'ATD et de RPE.

Noyau	T (°C)	$\delta$ (n = 4)	$\delta$ (n = 6)	$\delta$ (n = 8)	$\delta$ (n = 12)	$\delta$ (n = 16)
$^7\text{Li}$	-20	9.0	6.0	8.2	2.3	2.5
	-40	7.4	4.8	2.7	2.0	2.2
	-60	5.6	4.0	2.3	2.1	2.1
	-70		3.7	2.2	2.1	2.1
$^{23}\text{Na}$	-20	1.9	-26.7	-50.7	-58.9	-58.0
	-40	-10.4	-33.9	-53.5	-59.5	-59.0
	-60	-21.8	-41.3	-55.8	-59.9	-59.6
	-80		-43.0	-56.2	-60.1	-59.8

Tableau III-2 : Déplacement chimique de  $^7\text{Li}$  et  $^{23}\text{Na}$  pour  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n\text{Na}^-$

La RPE est une technique qui nous donne des renseignements sur les effets paramagnétiques de l'espèce étudiée. Chaque espèce est caractérisée par un facteur g. Pour un électron libre, cette valeur est proche de 2.

L'analyse de la position et de la largeur du signal RPE donne ainsi les paramètres des phénomènes de résonance :  $T_2$  temps de relaxation spin-réseau, g facteur de Landé, déplacement de g par rapport à l'électron libre.

Elle nous permet aussi de mesurer quantitativement le nombre de spins non appariés puisque l'aire du signal d'absorption est proportionnelle au nombre de spins. Néanmoins, dans ce travail, les difficultés expérimentales n'ont pas permis de calibrer le signal en nombre de spins.

Un autre avantage de la RPE provient des spectres extrêmement caractéristiques obtenus lorsqu'une phase métallique apparaît. Cette phase métallique est caractérisée par une raie asymétrique. L'analyse de cette dernière nous permet d'accéder à d'autres grandeurs physiques qui caractérisent l'état métallique, ce qui explique pourquoi nous l'avons retenue.

Les composés que nous étudions sont formés de deux atomes de métaux alcalins et de quelques molécules de solvant. Bien qu'ils contiennent des anions sodium et des cations lithium, ils ont un éclat métallique. Pour les systèmes les plus concentrés, les anions sodium sont proches les uns des autres et il était raisonnable d'étudier si des électrons pouvaient se délocaliser et conduire à la formation d'un état métallique. En effet, les anions alcalines sont des grands ions monoatomiques. Le sodium a un diamètre de 5.2 Å qu'il faut comparer à 4.32 Å pour l'ion I<sup>-</sup>. Il semble donc raisonnable de penser que ces ions sont très polarisables. D'après le critère de métallisation de Herzfeld (3), une transition vers un état métallique peut être obtenue quand le rapport  $\frac{R}{V}$ , de la réfractivité molaire de l'espèce atomique ou moléculaire divisée par le volume molaire de l'élément atteint l'unité. Le système  $\text{LiNa}-(\text{EtNH}_2)$  semble proche de ces prédictions.

## A - GENERALITE sur la RPE.

### A - 1 Principe de la RPE.

La RPE est l'étude des interactions entre un champ magnétique externe et les moments magnétiques dus aux électrons célibataires et aux moments angulaires orbitaux, c'est à dire l'étude des transitions entre les niveaux électroniques Zeeman.

On appelle effet Zeeman en spectroscopie, les effets dus à l'application d'un champ magnétique. L'application du champ peut lever la dégénérescence des niveaux d'énergie, ce qui fournit certaines informations sur la dégénérescence de ces niveaux, mis en jeu lors de transitions électroniques(4).

### A - 2 1 Propriétés cinétiques et magnétiques (5)

Quand on place un électron de spin  $\frac{1}{2}$ , dans un champ magnétique statique  $H_0$  suivant l'axe Oz, il pourra prendre deux orientations.

Pour définir les deux états, nous définissons deux fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$ , ces fonctions correspondent à deux niveaux d'énergie différents.

L'opérateur de spin dans la direction du champ magnétique est  $S_z$  tel que :

$$S_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad \text{et} \quad S_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle$$
$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0$$

Le moment magnétique d'un électron est donné par:

$$\mu_e = -g \cdot \mu_b \cdot S$$

où  $\mu_b$  est le magnéton de Bohr  $= \frac{e \cdot h}{2 m_e} = 9,27410 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ , S est l'opérateur total de spin, g est le facteur de proportionnalité, il vaut 2.0023 pour un électron isolé.

Le moment angulaire de spin de l'électron est :

$$M_S = \hbar \cdot S$$

L'interaction entre un champ magnétique et le moment magnétique de l'électron est décrite à l'aide de l'hamiltonien de spin du système :

$$\hat{H}_S = -\mu_e \cdot H_0$$

que l'on écrit:

$$\hat{H}_S = g \cdot \mu_b \cdot H_0 \cdot \hat{S}_z$$

le champ est appliqué selon la direction Oz.

On peut calculer les énergies de ces deux états :

$$\langle\alpha|\hat{H}_S|\alpha\rangle = g \cdot \mu_b \cdot H_0 \langle\alpha|\hat{S}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2} g \cdot \mu_b \cdot H_0$$
$$\langle\beta|\hat{H}_S|\beta\rangle = g \cdot \mu_b \cdot H_0 \langle\beta|\hat{S}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2} g \cdot \mu_b \cdot H_0$$

d'où

$$\Delta E = g \cdot \mu_b \cdot H_0$$

L'énergie nécessaire est fournie par un champ oscillant à une fréquence  $\nu$  telle que:

$$h\nu = \Delta E = g \cdot \mu_b \cdot H_0$$

c'est la condition de résonance.

On voit donc que la fréquence dépend linéairement du champ magnétique (Figure.III-A 1).

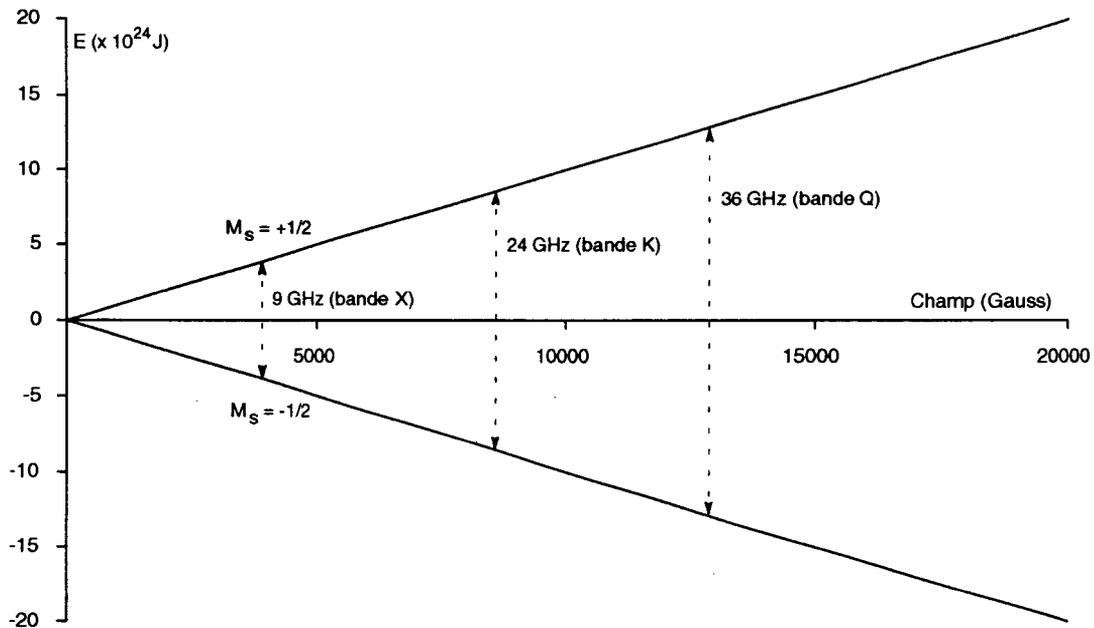


Figure III-A 1: Variation de l'énergie en fonction du champ magnétique.

Les différentes gammes de micro-onde dont les fréquences sont indiquées sur la Figure III-A 1, communément appelées bandes X, K et Q.

Dans une induction magnétique de 3400 Gauss, la fréquence de transition entre deux états est de l'ordre 9.5 GHz. Elle se situe dans le domaine des micro-ondes. Ce qui fait que la RPE est classée dans la spectroscopie du domaine des hyperfréquences.

### A - 2.2 Structure hyperfine

La présence des spins nucléaires entraîne des perturbations des niveaux d'énergie Zeeman. L'hamiltonien total de spin du système s'écrit :

$$\hat{H}_S = +g \cdot \mu_b \cdot \vec{H}_0 \cdot \vec{S} + \sum_j g_n \cdot \mu_n \cdot \vec{H}_0 \cdot \vec{I}_j + \sum_j A_j \cdot \vec{I}_j \cdot \vec{S} \quad (I)$$

$I_j$  et  $A_j$  sont opérateur de spin et constante du couplage hyperfin pour le  $j^{\text{ème}}$  noyau respectivement.

- le premier et le deuxième terme représentent les interactions électronique et nucléaire avec le champ magnétique (Termes de Zeeman).

- le troisième terme est dû aux interactions noyau-électron.

La valeur de la constante isotrope du couplage hyperfin est :

$$A_{\text{iso}}(G) = \frac{8\pi}{3} g_n \cdot \mu_n \cdot |\psi(0)|^2$$

où  $|\psi(0)|^2$  est la densité de probabilité moyenne dans le temps sur le noyau considéré.

En général la quantité  $A_{iso}$  et le facteur  $g$  sont des tenseurs.

Pour résoudre le système (I), on fait appel à la théorie des perturbations, qui suppose que la constante du couplage hyperfin est très petite devant le champ magnétique ( $A_{iso} \ll H_0$ ).

L'hamiltonien de spin suivant l'axe  $z$  s'écrit :

$$\hat{H}_S = +g \cdot \mu_b \cdot \vec{H}_0 \cdot \vec{S}_z + \sum_j g_n \cdot \mu_n \cdot \vec{H}_0 \cdot \vec{I}_{zj} + \sum_j A_{iso} \cdot \vec{I}_{zj} \cdot \vec{S}_z \quad (II)$$

et l'énergie propre dans le cas des perturbations du 1<sup>er</sup> ordre s'écrit :

$$E(m_S, m_I) = g \cdot \mu_b \cdot H_0 \cdot m_S - g_n \cdot \mu_n \cdot m_I \cdot H_0 + g \cdot \mu_b \cdot A_{iso} \cdot m_I \cdot m_S$$

$m_I$  : nombre quantique magnétique du noyau I

$m_S$  : nombre quantique magnétique de spin S

avec la règle de sélection :

$$\Delta m_S = \pm 1 \text{ et } \Delta m_I = 0$$

Par conséquent l'énergie de transition devient:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_b \cdot H_0 + m_I \cdot g \cdot \mu_b \cdot A_{iso}$$

où  $m_I$  est compris entre -I et +I, au total  $m_I$  a  $(2I + 1)$  valeurs donc le signal obtenu se compose de  $(2I + 1)$  raies hyperfines espacées de  $A_{iso}$

### A - 2.3 Forme de raie et temps de relaxation

Il y a 2 paramètres (RPE) importants qui déterminent la position de la résonance et parfois la forme de la raie RPE.

Ces deux paramètres sont : le facteur  $g$  et la constante du couplage hyperfin  $A$ . Le facteur  $g$  décrit l'interaction de l'électron avec son environnement est décrit par

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - (L+1)}{2J(J+1)}$$

où  $J$ ,  $L$  et  $S$  sont les nombres quantiques du moment angulaire total, orbital et de spin, respectivement.

Dans les solutions diluées de faible viscosité le facteur  $g$  est un scalaire mais dans un monocristal ou dans une poudre le facteur  $g$  dépend de l'orientation des molécules par rapport au champ.  $g$  est donc un tenseur. Le moment angulaire des spins est orienté avec le champ, mais le moment orbital angulaire qui est associé aux électrons en mouvement dans les molécules est lié à la fonction d'onde des molécules.

L'anisotropie dans la constante du couplage hyperfin  $A$  vient de l'interaction dipolaire entre les moments (électron-noyaux) qui dépend de la distance de l'électron-noyau et de l'orientation du vecteur électron-noyau par rapport au champ magnétique. L'anisotropie dans l'interaction hyperfine cause un élargissement de la raie des composantes hyperfines.

L'élargissement de la raie en RPE se produit surtout par l'interaction des électrons non appariés avec les vibrations thermiques du réseau (spin-réseau). D'autres causes supplémentaires produisent un élargissement homogène ou inhomogène.

### ***Cas inhomogène***

Les électrons non appariés de l'échantillon sont souvent soumis à des champs magnétiques effectifs légèrement différents. La raie que l'on observe est donc une superposition d'un grand nombre des raies individuelles déplacées. A l'état solide les interactions anisotropes dans un système orienté, résultent de l'anisotropie de  $g$  et  $A$  et donnent une inhomogénéité.

De plus, l'élargissement inhomogène est renforcé par la présence des interactions hyperfines non résolues qui proviennent soit d'un grand nombre des raies hyperfines soit d'un faible couplage électron-noyau. La forme d'une raie qui est élargie de façon inhomogène est gaussienne.

### ***Cas homogène***

L'élargissement est causé par les interactions des dipôles magnétiques entre les spins non appariés. Ces interactions dépendent des orientations relatives des dipôles par rapport aux champs magnétiques et de la distance entre les dipôles.

Une autre source d'élargissement homogène provient d'un échange électron-spin, ce que l'on explique par une réaction bimoléculaire dans laquelle deux électrons non appariés échangent leur état de spin. Quand la vitesse de l'échange électron-spin est comparable ou supérieure à la fréquence hyperfine on observe un signal large moyenné dans le temps.

Dans les systèmes où l'échange (électron-spin) est très rapide (système de concentration de spin élevé), on moyenne à zéro le champ hyperfin et le champ produit par les interactions dipolaires. On observe alors une raie étroite. La forme de la raie RPE élargie de façon homogène est lorentzienne.

### ***Effet de la puissance du champ micro-onde***

La différence principale entre des raies RPE élargies d'une manière homogène ou inhomogène est leur comportement de saturation en fonction de la racine carrée de la puissance micro-onde (Figure III-A 2) :

1) Dans le cas d'une raie avec élargissement homogène, l'amplitude du signal RPE croît linéairement et passe par un maximum puis décroît quand la puissance augmente.

2) Dans le cas inhomogène, l'amplitude du signal croît linéairement et reste constant quand la puissance augmente.

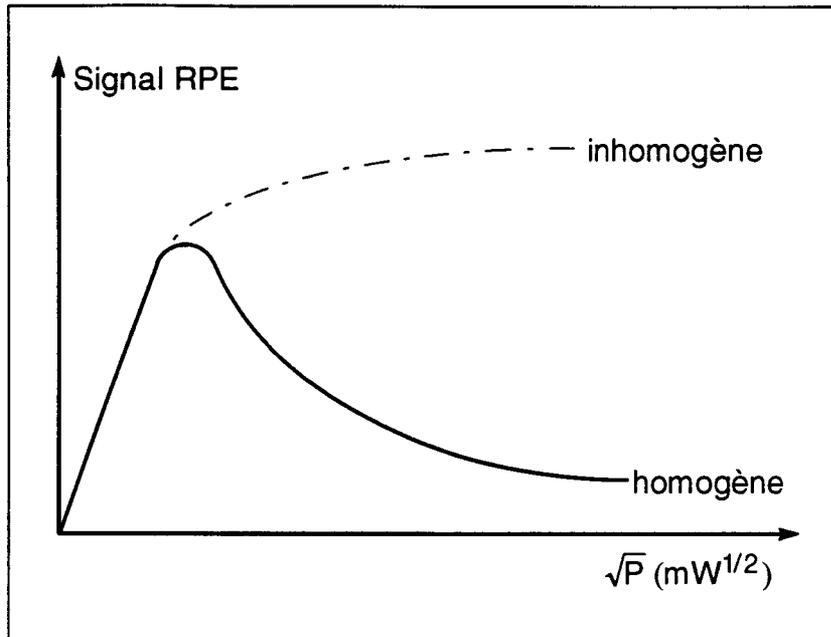


Figure III-A 2: Amplitude en fonction de la racine carrée de la puissance

Pour décrire les phénomènes de résonance paramagnétique électronique, on résout le système d'équations de l'aimantation  $\vec{M}$  selon les trois directions.

Expérimentalement, on observe deux signaux en quadrature de phase à la fréquence  $(\omega - \omega_0)$ , l'un de dispersion  $u$  et l'autre d'absorption  $v$  proportionnelle à  $M_x'$  et  $M_y'$ .

Le signal d'absorption est :

$$v = M_0 \frac{\gamma \cdot H_1 \cdot T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 \cdot H_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2}$$

où  $T_1$  et  $T_2$  sont les temps de relaxation introduits pour rendre compte du phénomène, retour de  $\vec{M}$  à sa position d'équilibre  $\vec{M}_0$  dans la direction  $\vec{H}_0$  sous l'effet du couplage des spins entre eux et avec le réseau.

La constante de temps  $T_1$  caractérise le retour à l'équilibre de la composante suivant  $H_0$  (Oz) de l'aimantation.  $T_1$  est appelé temps de relaxation longitudinale ou spin-réseau. Le terme spin-réseau a été choisi pour rappeler que le mécanisme de cette relaxation fait intervenir un échange d'énergie entre les spins et le réseau. En effet, cette relaxation longitudinale correspond à une variation d'énergie Zeeman du système:  $E_z = -\vec{M} \cdot \vec{H}_0 = -M_z \cdot H_0$  où  $M_z$  est l'aimantation. Elle a aussi un effet sur la saturation du signal.

La constante de temps  $T_2$  caractérise le retour des composantes transversales de l'aimantation à leurs valeurs d'équilibre initiales nulles.  $T_2$  est appelé temps de relaxation transversal ou spin-spin. Il caractérise la forme de la raie. Cette relaxation transversale se fait sans échange d'énergie avec le réseau ou le milieu environnant.

$\vec{H}_1$  champ magnétique tournant à la fréquence  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$  dans les plans xOy. Ce champ  $\vec{H}_1$  est appliqué perpendiculairement à  $\vec{H}_0$ , champ statique.

$\gamma^2 \cdot H_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2$  : terme de saturation, lorsqu'il est négligeable devant 1, l'absorption devient une lorentzienne.

#### A - 2.4 Allure des signaux RPE

On considérera que le signal RPE de l'échantillon est un signal sans structure hyperfine.

##### *Signal d'absorption et signal dérivé*

Lorsqu'on envoie une onde sur un échantillon placé dans un champ magnétique statique que l'on fait varier, on observe un signal d'absorption  $Y = f(H)$  qui a la forme suivante

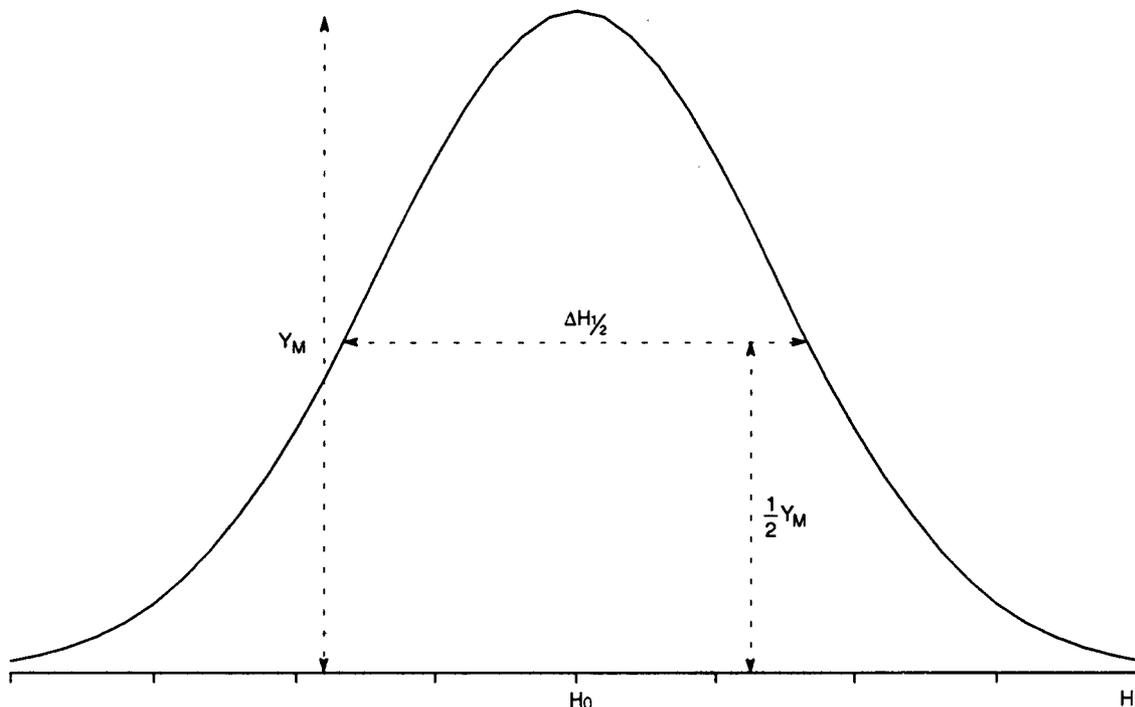


Figure III-A 3 : Signal d'absorption en fonction du champ magnétique

où  $H_0$  est le champ magnétique de résonance tel que :

$$H_0 = \frac{h \cdot \nu}{g \cdot \mu_b}$$

Pour  $H = H_0$ , il y a absorption résonante donc un maximum d'absorption. La largeur de la raie est liée d'une part à l'échantillon et à inhomogénéité du champ statique d'autre part.

De ce signal on peut tirer plusieurs caractéristiques :

- \* L'absorption maximale  $Y_M$
- \* La valeur de g (la valeur de  $H_0$  et celle de la fréquence permettent de déterminer la valeur de g si les appareils de mesure sont suffisamment précis)
- \* La largeur à mi-hauteur du pic d'absorption  $\Delta H_{1/2}$  qui est inversement proportionnelle au temps de relaxation transversale  $T_2$ .

\* La surface A sous la courbe d'absorption. Cette surface est proportionnelle au nombre de spins dans l'échantillon et proportionnelle au produit  $Y_M \Delta H_{1/2}$  si les courbes sont gaussiennes ou lorentziennes.

Il existe plusieurs modèles de courbes théoriques : lorentzien, gaussien, (6) dysonien...

Expérimentalement on obtient un signal dérivé  $Y' = f(H)$  de la forme suivante (Figure A 4) :

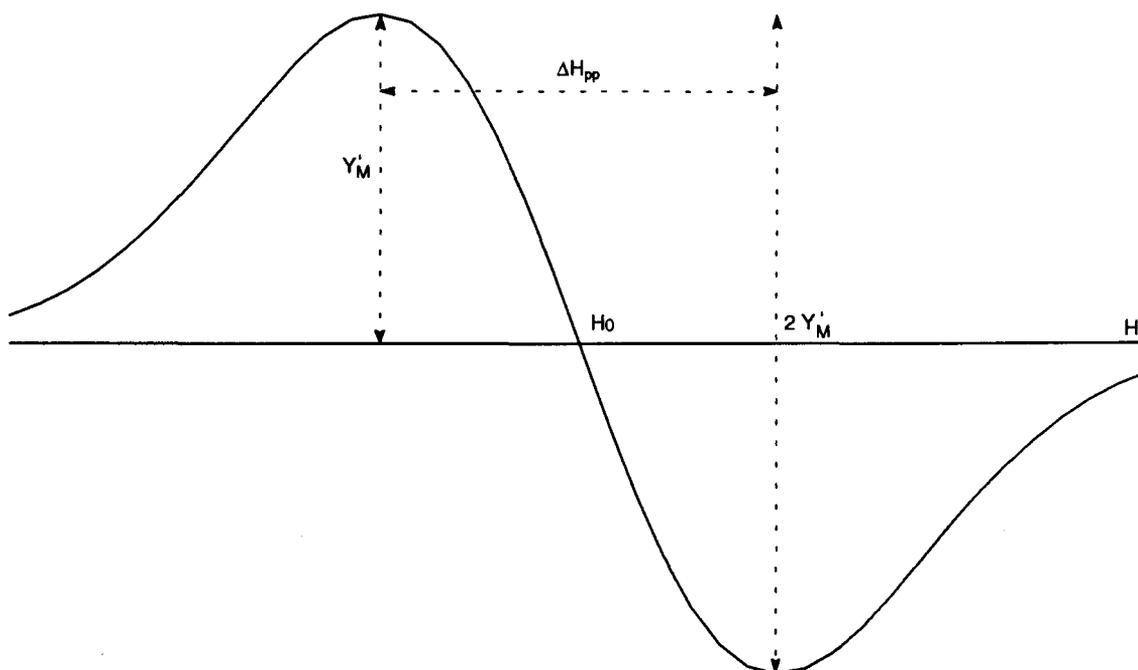


Figure III-A 4: Signal dérivé en fonction du champ magnétique

Ce signal dérivé a l'avantage de pouvoir déterminer  $H_0$  et  $\Delta H_{pp}$  de façon plus précise.

$\Delta H_{pp}$  : c'est la largeur pic à pic du signal dérivé. Elle est proportionnelle à  $\Delta H_{1/2}$  telle que:

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{3^{1/2} \gamma T_2} \quad \text{et} \quad \Delta H_{1/2} = \frac{2}{\gamma T_2}$$

d'où  $\frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}} = 3^{1/2}$  ceci n'est vrai que pour une lorentzienne.

Quand le terme de saturation ( $\gamma^2 \cdot H_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2$ ) est négligeable devant 1.

a) **Forme lorentzienne** (Figure III-A 5).

$$Y_L(H) = \frac{Y_M}{1 + \left[ \frac{2(H - H_0)}{\Delta H_{1/2}} \right]^2}$$

$$A_L = \int_{-\infty}^{+\infty} Y_L(H) \cdot dH = 2 \int_0^{+\infty} Y_L(H) \cdot dH$$

Si on pose  $\text{tg} \theta = \frac{2(H - H_0)}{\Delta H_{1/2}}$ , alors  $dH = \frac{1}{2 \Delta H_{1/2}} (1 + \text{tg}^2 \theta) \cdot d\theta$

$$A_L = \Delta H_{1/2} \cdot Y_M \int_0^{+\pi/2} d\theta$$

avec  $-\pi/2 < \theta < \pi/2$

d'où

$$A_L = \frac{\pi}{2} \Delta H_{1/2} \cdot Y_M = 1.57 Y_M \Delta H_{1/2}$$

Forme dérivée (Figure III-A 6)

$$Y'_L(H) = 16 \cdot Y'_M \frac{\frac{2(H - H_0)}{\Delta H_{pp}}}{\left(3 + \left[\frac{2(H - H_0)}{\Delta H_{pp}}\right]^2\right)^2}$$

et

$$A_L = \frac{2\pi}{3^{1/2}} Y'_M \cdot (\Delta H_{pp})^2$$

avec

$$Y'_M = \frac{3Y_M}{4\Delta H_{1/2}} \quad \text{et} \quad \Delta H_{pp} = \frac{\Delta H_{1/2}}{3^{1/2}}$$

**b) Forme gaussienne** (Figure III-A 5)

$$Y_G(H) = Y_M \exp\left[-\left(\frac{2(H - H_0)}{\Delta H_{1/2}}\right)^2 \ln 2\right]$$

$$A_G = \int_{-\infty}^{+\infty} Y_G(H) \cdot dH = 2 \int_0^{+\infty} Y_G(H) \cdot dH$$

Si on pose  $x = 2(\ln 2)^{1/2} \frac{(H - H_0)}{\Delta H_{1/2}}$

$$A_G = 2 Y_M \cdot \Delta H_{1/2} \cdot (\ln 2)^{-1/2} \int_0^{+\infty} \exp(-x^2) \cdot dx$$

soit

$$A_G = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)^{1/2} \cdot Y_M \cdot \Delta H_{1/2} = 1.0643 Y_M \cdot \Delta H_{1/2}$$

Forme dérivée (Figure III-A 6)

$$Y'_G(H) = e^{1/2} Y'_M \left(\frac{2(H - H_0)}{\Delta H_{pp}}\right) \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{2(H - H_0)}{\Delta H_{pp}}\right)^2\right]$$

$$Y_M = e^{1/2} Y'_M \left(\frac{1}{2} \Delta H_{pp}\right) \quad \text{et} \quad \Delta H_{1/2} = (2 \ln 2)^{1/2} \Delta H_{pp}$$

soit

$$A_G = (2\pi e)^{1/2} \left(\frac{1}{2} \Delta H_{pp}\right)^2 Y'_M$$

Le signal lorentzien et le signal gaussien sont symétriques et le rapport des surfaces est alors :

$$\frac{\text{aire lorentzienne}}{\text{aire gaussienne}} = 4 \left(\frac{2\pi}{3e}\right)^{1/2} = 3.51$$

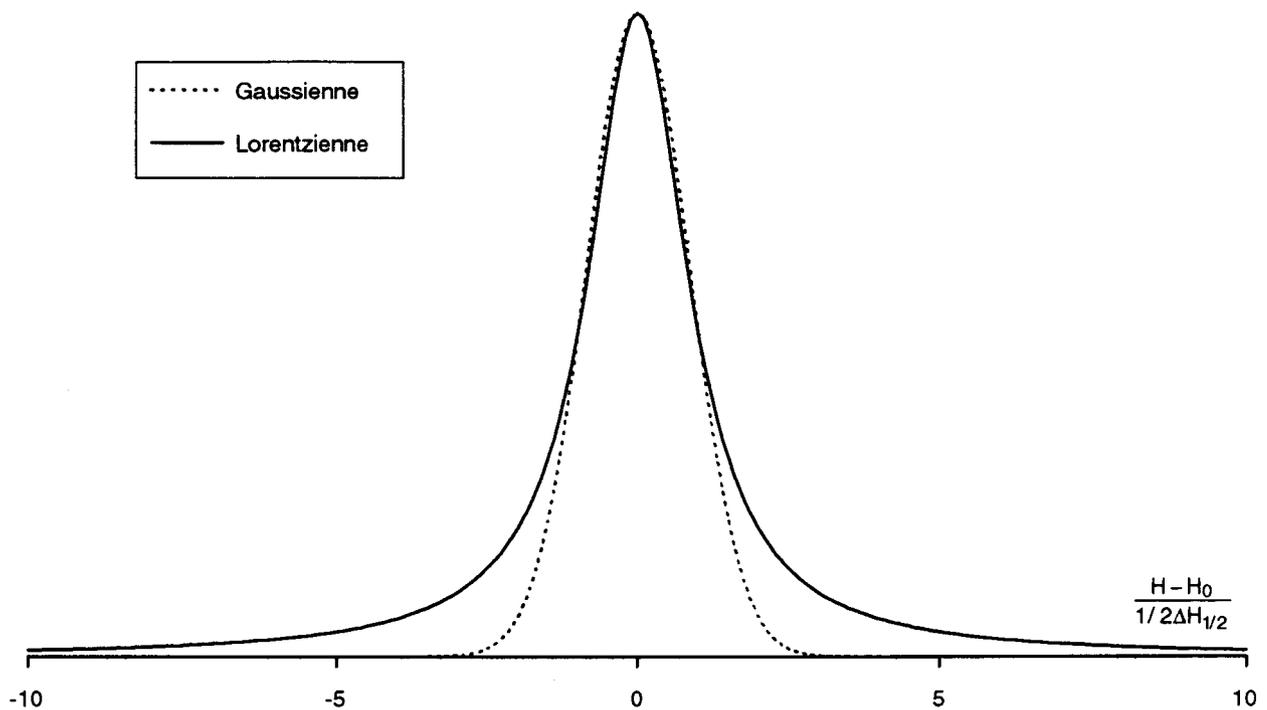


Figure III-A 5 : Signal RPE d'absorption lorentzien et gaussien

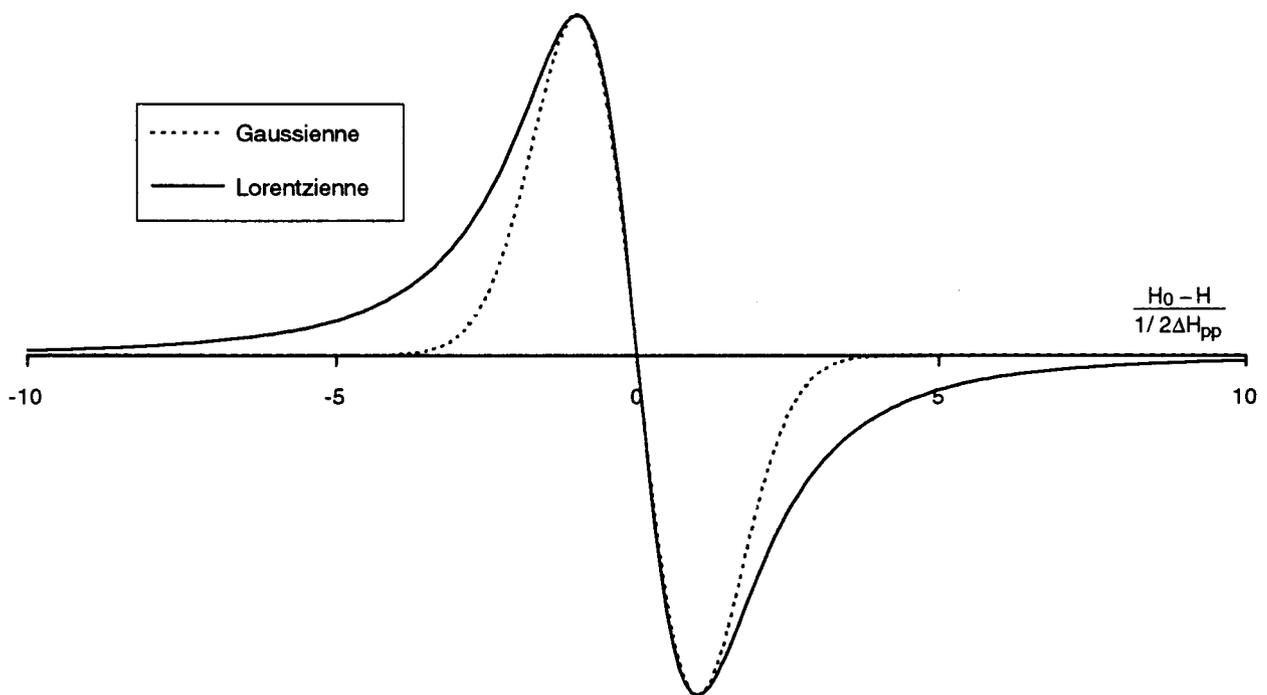


Figure III-A 6 : Signal RPE dérivé lorentzien et gaussien

### ***Signal RPE des électrons de conduction***

Le signal RPE observé dans les métaux est appelé résonance paramagnétique des électrons de conduction (CEPR). Un tel signal fut d'abord observé par Kip et Kittel. Un traitement théorique de CEPR a été réalisé par Dyson, Feher et Kip (7). Ils ont utilisé un modèle très idéalisé des électrons dans le métal. On suppose que les électrons se déplacent comme des particules libres. Les moments magnétiques des électrons sont traités comme les moments des particules libres.

La forme du signal (CEPR) est fortement asymétrique et déterminée par la profondeur de peau  $\delta$ , le temps de diffusion  $T_D$  qui est le temps nécessaire pour qu'un électron diffuse à travers l'épaisseur de peau  $\delta$ , les temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  (pour le cas métallique  $T_1 = T_2$ ) et  $T_T$  le temps qu'il faut pour qu'un électron traverse l'échantillon.

Dans le cas où  $\delta$  est largement comparable au libre parcours des électrons  $\Lambda$ . L'épaisseur de peau  $\delta = \left( \frac{c^2}{2\pi\sigma\omega} \right)^{1/2}$  où  $\sigma$  est la conductivité métallique,  $\omega$  fréquence de phonon et  $c$  la vitesse de la lumière. Dans le cas contraire où  $\delta$  n'est pas comparable à  $\Lambda$ , la pénétration de micro-onde est contrôlée par  $\Lambda$ .

Dyson a traité le cas où  $T_T \gg T_D$  et  $T_T \gg T_2$  qui peut s'appliquer à un échantillon métallique épais. Le signal est fortement asymétrique et le rapport d'asymétrie  $A/B$  doit être supérieur à 2.5.

Dans le cas des systèmes métal-ammoniac, la forme du spectre à l'état liquide a pu être attribuée à la présence d'électrons de conduction et le formalisme de Dyson a été utilisé pour l'analyse de la forme de raie (8, 9, 10, 11, 12, 13).

Le rapport  $A/B$  des pics de la courbe dérivée du spectre RPE a été souvent utilisé pour analyser des courbes asymétriques, spécialement lorsqu'on soupçonne la présence d'électron de conduction (CESR). Quand ce rapport est plus grand que 2.5 comme c'est le cas pour le système lithium-ammoniac, le système peut être décrit en termes d'un formalisme dysonien applicable à des plaques épaisses. Pour des rapports  $A/B$  plus faibles, un autre formalisme peut être utilisé. Celui-ci a été initialement proposé par Webb (14) pour de petites particules sphériques où la profondeur de peau  $\delta$  est du même ordre de grandeur que la taille de la particule  $a$ . On peut simplifier ce formalisme lorsque  $a < 10\delta$  et lorsque  $T_D$  est beaucoup plus petit que  $T_2$ . La forme du signal RPE dérivé est alors :

$$Y'_{cal} = C_1 \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2} - C_2 \frac{2x}{(1+x^2)^2} \text{ avec } x = \gamma (H - H_0) \cdot T_2$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont les coefficients qui sont fonction du rapport  $\frac{a}{\delta}$ .

La forme de la raie est donc la somme des parties dispersion et absorption d'une fonction lorentzienne pondérée par les coefficients  $C_1$  et  $C_2$ .

Ce cas a été appliqué par Edwards (15) pour l'étude de petites particules métalliques.

Il a été montré dans la littérature que cette équation peut décrire le spectre RPE des petits agrégats métalliques contenus dans un milieu isolant pour des rapports  $A/B$  aussi faibles que 1.1.

Nos spectres à l'état liquide seront analysés d'après ce formalisme (Figure III-A 7). Les spectres RPE à l'état solide seront corrélés avec le diagramme des phases.

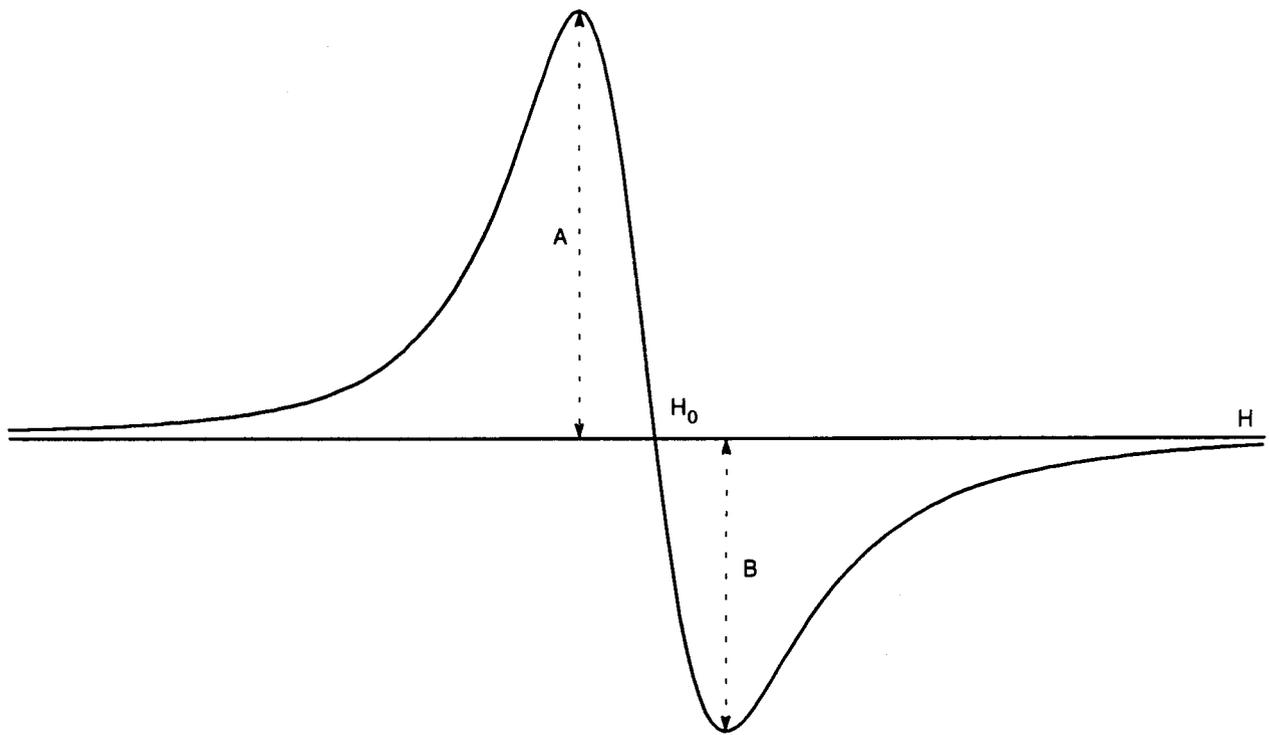


Figure II-A 7 : Signal RPE dérivé de Webb

### A - 2.5 Susceptibilité magnétique

- Variation de la susceptibilité magnétique avec la température:

L'intensité intégrée des spectres de RPE est proportionnelle à la susceptibilité électronique  $\chi_e$ .

La variation de  $\chi_e$  avec la température est donnée par la loi de CURIE:

$$\chi_e = \frac{C}{T}$$

Où C est une constante caractéristique de l'échantillon (constante de Curie).

Cette loi expérimentale, peut s'expliquer de manière théorique. Le champ magnétique dans lequel l'échantillon est placé a tendance à aligner les spins dans la direction du champ. L'agitation thermique a tendance à détruire cet arrangement.

Dans un nombre important de cas cependant, la courbe  $\chi_e$  en fonction de  $1/T$  ne passe pas par l'origine. La loi de Curie modifiée s'écrit:

$$\chi_e = \frac{C}{T - \theta}$$

où  $\theta$  est la constante de Weiss. La loi s'appelle loi de Curie-Weiss.

## B - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

### B - 1 Spectromètre RPE

Nous avons réalisé des expériences sur le spectromètre ESP 300 Bruker piloté par le logiciel de traitement ESP 1600. Cet appareil est équipé d'un électroaimant qui fournit un champ magnétique statique pouvant atteindre environ 10000 G. Il fonctionne dans la bande X des hyperfréquences

(8.5 à 9.6 GHz). Son klystron peut délivrer une puissance maximale de 200 mW. La fréquence et l'amplitude de la modulation du champ magnétique sont variables. Nous avons utilisé une cavité de résonance de section rectangulaire de type TE 102.

Les spectres ont été obtenus à différentes température entre 110 K et 230 K. Ces températures sont obtenues à l'aide d'un cryostat à circulation d'azote refroidi qui permet de réguler la température de l'échantillon à 1 degré près avec l'unité de régulation Bruker. Pour éviter les problèmes de condensation, on fait circuler de l'azote gazeux sec au niveau de la cavité.

## **B - 2 Préparation des cellules et des échantillons.**

Nous avons fabriqué des cellules composées de deux parties :

La première partie est réalisée en verre Pyrex, qui est connecté à la ligne à vide. Elle a une forme (Figure III-B 1) que nous avons choisie pour éviter tout problème de projection pendant la préparation de l'échantillon.

Par contre, la deuxième partie est conditionnée par la cavité résonante du spectromètre. Elle ne doit pas provoquer de signal RPE quand elle est vide. Nous avons donc utilisé un tube de quartz (qualité Suprasil) de diamètre  $\varnothing = 4$  mm ou 2 mm.

On nettoie la cellule avec de l'eau régale (mélange HCl et HNO<sub>3</sub> concentrés) pendant au moins quatre heures. On la rince soigneusement à l'eau distillée, puis on la sèche à l'étuve. On la connecte à la ligne à vide pour tester les fuites au niveau des soudures, à l'aide d'un balai à haute fréquence.

La préparation des échantillons se fait de la même façon que la préparation des échantillons pour les mesures d'ATD (voir chapitre II).

La seule différence vient du fait qu'en ATD on fait varier la quantité de métal et on tient le volume du solvant constant pour avoir une hauteur de solution toujours supérieure à la hauteur du puits. Par contre, en RPE, on tient la quantité de métal constante (masse de lithium 17.5 mg et masse de sodium 57.5 mg) et on fait varier le volume du solvant pour diluer ou concentrer la solution. Ces quantités sont choisies en fonction du volume de solution pouvant être maintenue à basse température dans le cryostat de l'appareil. L'échantillon est contenu dans la partie formée par le tube de quartz, après sa préparation. Seule une hauteur de ce tube, inférieure à la hauteur de la cavité, est étudiée après avoir accordé la cavité avec la cellule contenant l'échantillon.

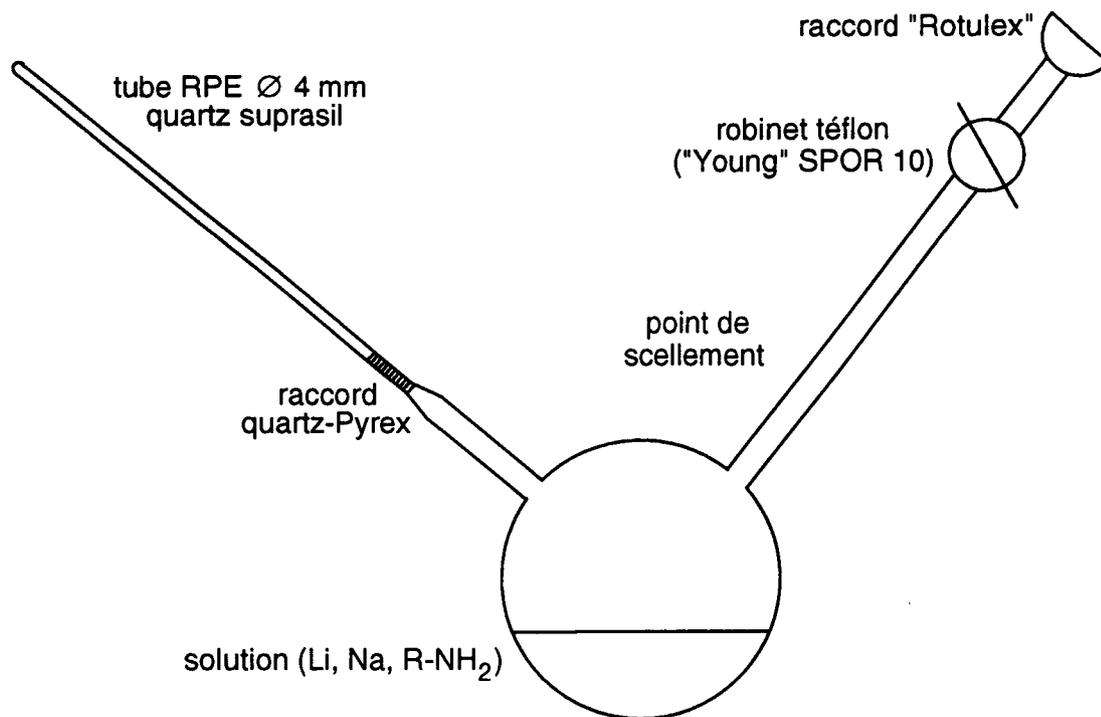


Figure III-B 1: Cellule pour la RPE

### B - 3 Procédure de mesure

On place l'échantillon dans la cavité de résonance après avoir calibré cette dernière. Cette calibration est nécessaire, elle assure la bonne transmission de l'amplitude et de la phase de modulation aux appareils de mesures.

On choisit une température initiale telle que le système soit liquide, suffisamment basse pour s'assurer qu'il n'y aura pas de décomposition. Après stabilisation de la température, on accorde le système cavité-échantillon de façon à obtenir le maximum du signal. Il est à noter que ces systèmes absorbent fortement les micro-ondes et qu'il faut ajuster la hauteur du tube dans la cavité pour obtenir l'accord.

On cherche ensuite le signal de l'échantillon étudié en balayant le champ magnétique. Le champ central du signal de résonance est toujours proche de 3370 G pour notre système pour une fréquence de l'ordre de 9.45 GHz ( $g \approx 2.000$ ).

Lorsque le signal est détecté, on optimise les paramètres du spectromètre RPE pour déterminer les meilleures conditions de mesures. La fréquence du klystron était comprise entre 9.42 et 9.46 GHz. Les fréquences sont mesurées avec un fréquencemètre hyperfréquence XL Micro-onde modèle 3120. Durant un balayage de spectre, la fréquence du klystron reste stable à mieux que  $10^{-5}$  GHz. Le klystron a été utilisé à une puissance de 2 mW ou 0,2 mW. Nous avons vérifié qu'à cette puissance, le signal n'était pas saturé, la fréquence de la modulation du champ était égale à 100 KHz. L'amplitude de la modulation était en général de 40 mG, tout en sachant qu'elle devait être inférieure au moins au quart de la largeur de raie, condition permettant d'être certain que la forme du signal n'est pas perturbée.

Le gain et la constante de temps sont ajustés en fonction de l'intensité du signal. Pour les signaux les plus faibles, le gain est de l'ordre de  $10^5$  et la constante de temps est égale à 80 ms. Pour les signaux les plus favorables, le gain est de l'ordre de  $10^3$  et la constante de temps est égale à 20 ms. Les spectres sont pris avec un nombre de points de mesure égal à 1024 et la durée de prise de mesure est égale à 4 fois la constante de temps pour chaque point de mesure. Le rapport signal sur bruit est très supérieur à 100. Le signal enregistré est la dérivée du signal d'absorption. Les mesures que nous avons effectuées sont faites en fonction de la température, à partir de 110 K jusqu'à 230 K par intervalle de 5 K environ.

Une étude par valeurs croissantes de la température était préférable à une étude par valeurs décroissantes pour éviter le phénomène de surfusion pendant la solidification. Ce phénomène est bien visible sur les courbes de refroidissement d'ATD (voir Chapitre II). Par contre, on peut être gêné par le phénomène de condensation d'humidité à basse température dès le début de la manipulation si le débit d'azote sec autour de la cavité est insuffisant.

Enfin si le résultat de mesure d'un spectre est satisfaisant, sans distorsion de signal, sans bruits résiduels ou autres, on mémorise le spectre et les paramètres correspondants sur le disque dur. On peut analyser et effectuer toutes sortes d'opérations sur le spectre, telles que la détermination de la largeur pic à pic ou de l'aire du signal en utilisant le logiciel de traitement de données ESP 1600. Les données sont ensuite transférées sur un autre ordinateur (IBM compatible) par le logiciel KERMIT pour la suite de leur traitement.

La forme des spectres obtenus est rarement une pure gaussienne ou lorentzienne. L'analyse de la forme des spectres peut se faire en associant plusieurs formes analytiques. Les diverses composantes peuvent être obtenues à l'aide de la méthode des moindres carrés non linéaires.

## **C - METHODE DES MOINDRES CARRÉS NON LINEAIRES**

### **C - 1 Principe**

Le principe de la méthode des moindres carrés non linéaires (16) est de minimiser la quantité :

$$S = \sum_{i=1}^n w_i r_i^2$$

où  $w_i$  est le poids de la  $i^{\text{ème}}$  observation,  $r_i$  est le résidu de la  $i^{\text{ème}}$  observation, c'est à dire la différence entre la  $i^{\text{ème}}$  valeur expérimentale et la valeur réelle:

$$r_i = Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{réelle}}$$

En fait, on ne connaît pas la valeur réelle, mais on peut en obtenir une estimation. On minimise alors la quantité :

$$S = \sum_{i=1}^n w_i v_i^2 \quad \text{où} \quad v_i = Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{cal}}$$

$Y_{i,\text{exp}}$  est la mesure expérimentale obtenue pour la variable  $x_i$  :

$Y_{i,cal}$  est définie par une fonction  $f$  dépendant de la variable  $x_i$  et des paramètres  $a, b, c, \dots$ , la fonction  $f$  et les paramètres doivent décrire les variations expérimentales de  $Y_i$  par rapport à  $x_i$ .

La minimisation de  $S$  conduit à résoudre les équations:

$$\frac{dS}{da} = 0; \quad \frac{dS}{db} = 0; \quad \frac{dS}{dc} = 0; \quad \dots$$

c'est à dire trouver la valeur de chaque paramètre qui minimise au mieux chaque  $v_i$ .

Pour un problème à  $j$  paramètres, on aura un système de  $j$  équations à  $j$  inconnues. Chaque paramètre doit être estimé initialement et peut s'écrire:

$$a = a_0 + \Delta a$$

avec  $a$  la valeur exacte du paramètre et  $a_0$  son estimation initiale.

La quantité  $S$  s'écrit alors :

$$S = \sum_i w_i \left[ f(x_i, a_0 + \Delta a, b_0 + \Delta b, c_0 + \Delta c, \dots) - Y_{i,exp} \right]^2$$

si l'estimation des paramètres est proche de leur valeur exacte, les quantités  $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \dots$  sont petites et un développement en série de Taylor peut être effectué. On obtient, par exemple, dans le cas d'une fonction de 2 paramètres:

$$f(x_i, a, b) \approx f(x_i, a_0, b_0) + \frac{\partial f}{\partial a}(x_i, a_0, b_0) \Delta a + \frac{\partial f}{\partial b}(x_i, a_0, b_0) \Delta b$$

Appelons  $a_j$  l'ensemble des paramètres; on obtient alors:

$$S = \sum_i w_i \left( \left[ f(x_i, a_{0j}) + \sum_j \frac{\partial f}{\partial a_j}(x_i, a_{0j}) \Delta a_j \right] - Y_{i,exp} \right)^2$$

et  $S$  sera minimum lorsque, pour chaque paramètre  $a_j$ , on aura:  $\frac{\partial f}{\partial a_j} = 0$

On a donc à résoudre un système de  $j$  équations à  $j$  inconnues ( $\Delta a_j$ ) qui permettent de calculer  $a_j$ . Ces  $a_j$  deviennent les valeurs initiales  $a_{0j}$  de l'itération suivante. Une nouvelle itération de système est alors effectuée. Les itérations cessent lorsque:

$$\frac{\Delta a_j}{a_j} < \varepsilon \text{ quelque soit } j$$

Cette condition représente le test de convergence. Lorsque ce test est vérifié, les valeurs  $\Delta a_j$  à ajouter aux  $a_j$  pour minimiser le résidu sont infiniment petites. Les valeurs  $a_j$  obtenues à la dernière itération sont les plus proches des valeurs exactes des paramètres. La résolution du système s'effectue en général par méthode matricielle. La matrice est symétrique et les coefficients correspondent aux produits des dérivées partielles par rapport à chaque paramètre. Cette matrice est proportionnelle au carré de la matrice de covariance. On calcule ainsi l'incertitude sur chaque paramètre par la racine carrée de chaque terme de la diagonale principale de cette matrice.

La méthode des moindres carrés non linéaires s'utilise de la manière suivante :

- on choisit une fonction, ayant un sens physique, qui représente le mieux les résultats expérimentaux.

- on procède à la meilleure estimation de la valeur initiale des paramètres pour éviter que les calculs ne divergent.
- on calcule numériquement les dérivées partielles par rapport à chaque paramètre.
- on résout un système d'équations dont le degré est égal au nombre de paramètres et dont les inconnues sont les incréments sur chaque paramètre.
- on doit satisfaire le test de convergence pour chaque paramètre. On obtient alors la valeur finale de chaque paramètre avec son incertitude et le résidu.

## C - 2 Application à la décomposition des spectres dérivés d'absorption RPE

La décomposition des spectres est réalisée à l'aide du programme de KINFIT (17). Ce programme écrit en langage FORTRAN incorpore les calculs relatifs à la méthode des moindres carrés non linéaires. Les dérivées partielles sont des dérivés numériques.

Le programme se décompose en deux parties : une partie où sont effectués des calculs relatifs aux matrices et aux dérivées et une autre partie où est définie la fonction f et le nombre de paramètres. La structure de ce programme permet d'étudier des problèmes très divers. En effet, dans la seconde partie qui se présente sous la forme d'un sous-programme, on peut incorporer une fonction quelconque.

Nous prenons tous les poids égaux à 1 car il n'y a aucune raison d'accorder plus d'importance à un point plutôt qu'à un autre.

$Y'_{cal}$  est définie par une fonction f qui dépend du champ magnétique et d'autres paramètres. Cette fonction correspond au profil du signal dérivé. Le profil peut être soit lorentzien, gaussien, ou correspondre à d'autres modèles théoriques.

Les fonctions à ajuster sont choisies parmi les suivantes:

$$Y'_{cal} = 16 Y'_M \frac{\frac{2(H-H_0)}{\Delta H_{pp}}}{\left(3 + \left[\frac{2(H-H_0)}{\Delta H_{pp}}\right]^2\right)^2} \quad \text{profil lorentzien}$$

$$Y'_{cal} = e^{1/2} \cdot Y'_M \left[ \frac{2(H-H_0)}{\Delta H_{pp}} \right] \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{2(H-H_0)}{\Delta H_{pp}} \right)^2 \right] \quad \text{profil gaussien}$$

$$Y'_{cal} = C_1 \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2} - C_2 \frac{2x}{(1+x^2)^2} \quad \text{avec } x = \gamma(H-H_0) \cdot T_2 \quad \text{profil de Webb}$$

D'autres profils auraient pu être utilisés, mais leur interprétation physique n'était pas évidente dans notre cas.

## **D - RESULTATS EXPERIMENTAUX**

Au cours de ce travail, nous avons étudié plusieurs types d'échantillons de trois systèmes différents  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ ,  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\text{Na}^-$  et  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n\text{Na}^-$ , en variant la concentration. Nous n'avons pas étudié les solutions de sodium car il est quasiment insoluble dans l'éthylamine et très peu soluble dans la méthylamine. Nous n'avons pas étudié non plus le système  $\text{Li-MeNH}_2$ , dont les spectres RPE ont été décrits par de nombreux auteurs (18). En ce qui concerne  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ , les données publiées dans la littérature ne couvraient pas le domaine de concentration qui nous intéressait. C'est pourquoi nous en avons entrepris l'étude.

Les spectres RPE ont été enregistrés en fonction de la température dans une gamme allant de 110 K à 240 K. Les températures plus élevées n'ont pas été étudiées en raison de la possibilité de décomposition des échantillons.

Dans tous les cas étudiés, les spectres sont centrés au voisinage de 3370 G pour une fréquence d'environ 9.43 GHz. Nous avons en effet observé que la position du signal est indépendante de la concentration des solutions pour chaque système. Nous avons vérifié que des signaux n'étaient pas observables en dehors de la gamme de champs magnétiques utilisée. Aucun des spectres étudiés ne présente de structure hyperfine. Cependant la forme des raies n'est pas purement lorentzienne ou gaussienne et des essais de déconvolution des spectres, à l'aide de moindres carrés non linéaires n'a pas donné de résultats concluants pour certains types d'échantillons, en raison de leur anisotropie. Dans ce qui suit, nous avons tracé les spectres RPE à la même sensibilité.

## D - 1 Evolution des spectres en fonction de la température

### D - 1.1 Système Li-EtNH<sub>2</sub>

#### Système Li(EtNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Les mesures RPE effectuées sur les échantillon Li(EtNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> en fonction de la température montrent que les spectres obtenus sont symétriques. A l'état liquide, la largeur pic à pic varie relativement peu dans la gamme de température étudiée. Sa valeur est proche de 3 Gauss selon la température. Le signal disparaît à basse température (état solide), juste après la solidification de l'eutectique (T<sub>e</sub>=175.8 K) et il est remplacé par un pic étroit (0.1 Gauss).

La raie de résonance est à peu près symétrique, le rapport d'asymétrie est proche de 1. Pour cet échantillon, la surface varie légèrement en fonction de la température.

Le tableau III-3 regroupe les valeurs correspondant à l'évolution des différents paramètres RPE (aire sous le pic, A/B : rapport d'asymétrie et  $\Delta H_{pp}$  : largeur pic à pic) en fonction de la température de l'état liquide à l'état solide.

T (K)	Aire	(A/B)	$\Delta H_{pp}$ (Gauss)
243.00	0.4	1.04	3.00
233.00	0.3	1.00	2.95
223.00	0.3	1.02	3.00
213.00	0.2	0.98	3.10
213.00	1	1.02	3.10
203.00	1.3	1.03	3.10
203.00	0.7	1.02	3.10
193.00	0.2	0.94	3.00
183.00	0.2	1.01	3.00
173.00	0.2	0.96	3.00
163.00	0.1	1.05	0.10
163.00	0.1	1.25	0.10
153.00	0.1	1.12	0.10

Tableau III-3

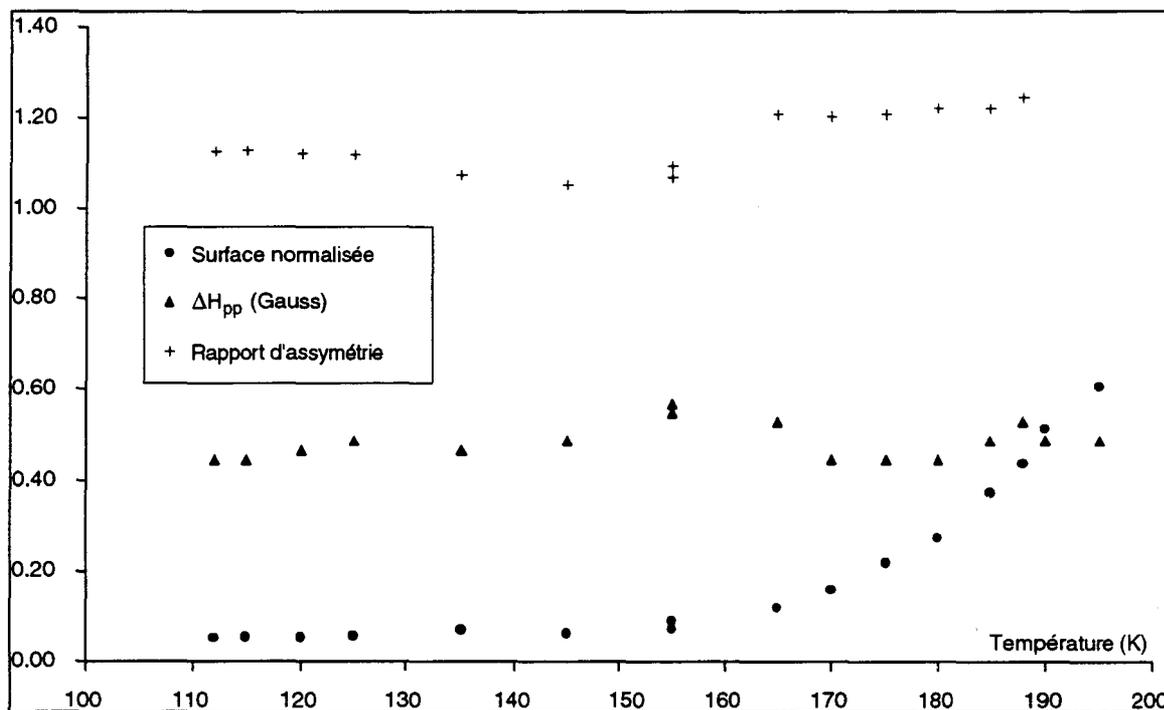
#### Système Li(EtNH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>

Le signal RPE enregistré présente une raie simple sans structure hyperfine. Sa position de résonance est indépendante de la température. La valeur moyenne de g est  $2.00060 \pm 0.00006$  et  $\Delta g = g - g_e = 2.0006 - 2.0023 = -0.0017$ .

La largeur pic à pic est indépendante de la température, sa valeur est de l'ordre de  $0.48 \pm 0.05$  Gauss. Par contre, la surface augmente quand la température croît (Figure III-D 1). Dans le tableau III-4, nous avons regroupé les valeurs des différents paramètres RPE (aire sous le pic, le rapport d'asymétrie A/B, la largeur pic à pic  $\Delta H_{pp}$ , la fréquence  $\nu$ , le champ central  $H_0$  et le facteur g) obtenus en réchauffant le système.

T (K)	Aire	$\Delta H_{pp}$ (G)	A/B	$\nu$ (GHz)	g
112.00	0.05	0.45	1.13	9.43675	2.00065
115.00	0.05	0.45	1.13	9.43684	2.00067
120.00	0.05	0.47	1.12	9.43699	2.00071
125.00	0.06	0.49	1.12	9.43698	2.00070
135.00	0.07	0.47	1.08	9.43674	2.00065
145.00	0.06	0.49	1.05	9.43661	2.00063
155.00	0.07	0.55	1.10	9.43661	2.00063
155.00	0.09	0.57	1.07	9.43658	2.00062
165.00	0.12	0.53	1.21	9.43639	2.00058
170.00	0.16	0.45	1.20	9.43637	2.00057
175.00	0.22	0.45	1.21	9.43627	2.00055
180.00	0.27	0.45	1.22	9.43620	2.00054
185.00	0.37	0.49	1.22	9.43620	2.00054
188.00	0.44	0.53	1.25	9.43611	2.00052
190.00	0.51	0.49		9.43610	2.00052
195.00	0.60	0.49		9.43606	2.00051
				moyenne	2.00060 $\pm 0.00006$

Tableau III-4



## D - 1.2 Système LiNa-EtNH<sub>2</sub>

Il a été montré dans le chapitre précédent que de nouveaux composés sont formés lorsqu'on mélange le lithium et le sodium métal avec l'éthylamine. Un composé ayant la formule  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  a pu être mis en évidence, et un autre correspondant à  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_3.\text{Na}^-$  a pu être postulé.

Plusieurs échantillons ayant des concentrations correspondant à celle du composé précédemment défini avec certitude par ATD ( $n = 4$ ) ont été étudiés. D'autres systèmes correspondant à  $n = 8$  et  $n = 16$ , situés de l'autre côté de la concentration de l'eutectique ont également été utilisés. Toutes ces solutions absorbent fortement les micro-ondes, ce qui fait qu'il n'est pas possible de mettre l'ensemble de l'échantillon à l'intérieur de la cavité, même lorsque des tubes RPE de faible diamètre sont utilisés. Dans ces conditions, un facteur de remplissage reproductible ne peut pas être atteint et il n'est pas possible de mesurer les concentrations d'électrons non appariés dans ces échantillons. Des indications sur les variations relatives d'intensité en fonction de la température peuvent être obtenues pour chaque échantillon, à condition de ne pas les déplacer au cours des mesures.

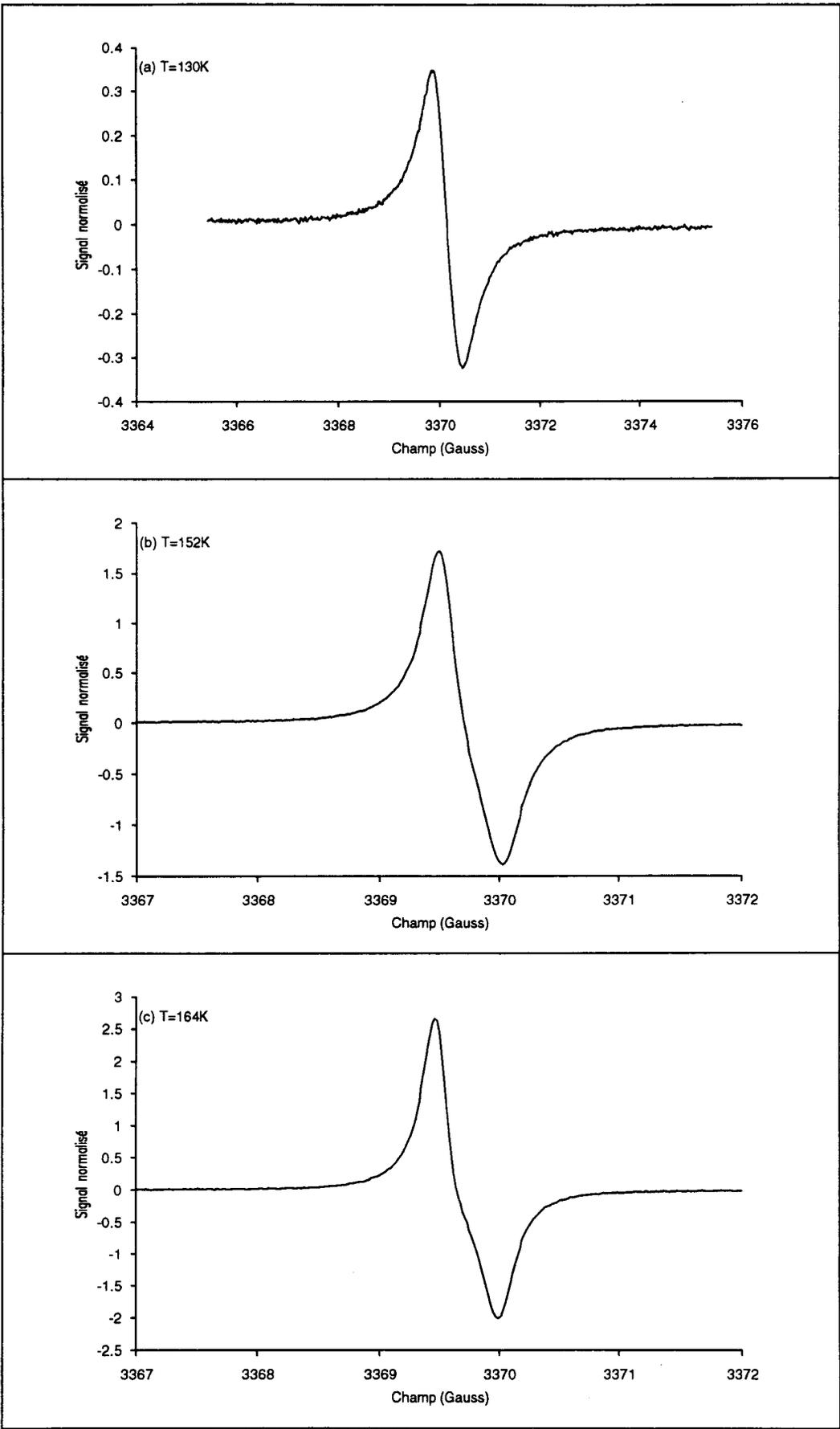
Les échantillons sont gelés dans le cryostat du spectromètre à partir de solutions liquides homogènes. La variation de température est ensuite faite vers les réchauffements.

### *Système $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$*

Pour des échantillons dont la concentration est proche de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$ , le spectre observé pour des températures inférieures à 150 K est constitué d'une seule raie symétrique étroite dont la largeur  $\Delta H_{\text{pp}}$  est de l'ordre de 0.7 gauss (Figure III-D 2a). Au dessous de 150 K, il n'y a pas de modification spectrale, même à la température de la transition exothermique. Des modifications importantes commencent à se manifester aux températures supérieures à 152 K (Figure III-D 2b), c'est à dire au voisinage de la première transition endothermique. La raie devient très asymétrique et se déforme d'une manière considérable (Figure III-D 2c et d). Il n'est pas possible de décomposer ce signal en une somme de composantes individuelles. Par contre, la forme peut être simulée correctement en faisant intervenir l'anisotropie du facteur  $g$ .

Quand la température devient supérieure à 185 K (voisine de celle de l'eutectique), une brusque augmentation de la largeur  $\Delta H_{\text{pp}}$  est observée et la raie devient quasi-symétrique (Figure III-D 2e).

A l'état solide, la surface du signal RPE augmente un peu avec la température. Au delà de la fusion, la variation est beaucoup plus nette. On doit cependant remarquer qu'au voisinage de la température de la fusion de l'eutectique la variation est mal définie, ce qui est dû au fait que le système n'est pas tout à fait à l'équilibre (Figure III-D 3).



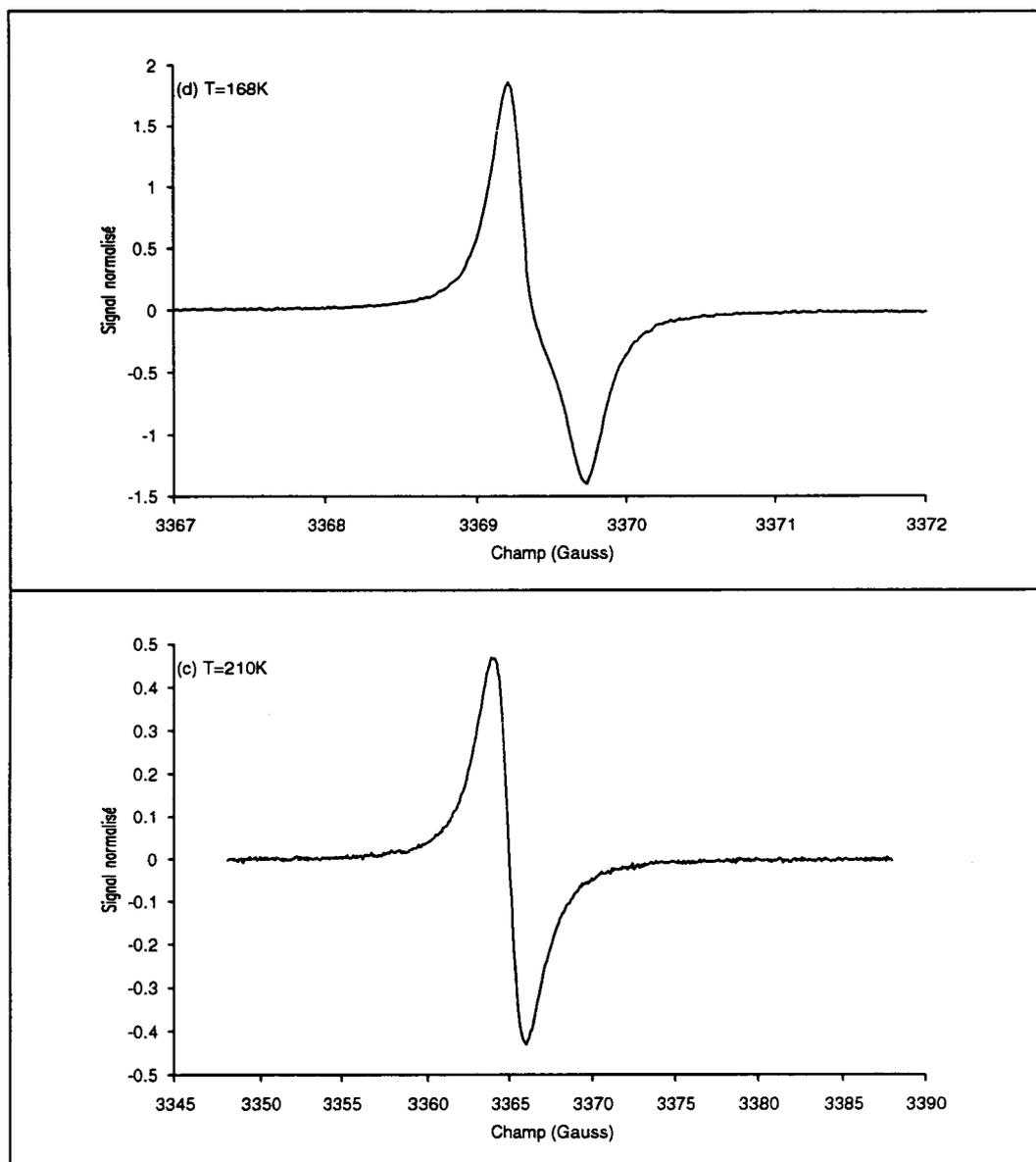


Figure III-D 2 : Spectres RPE de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  en fonction de la température

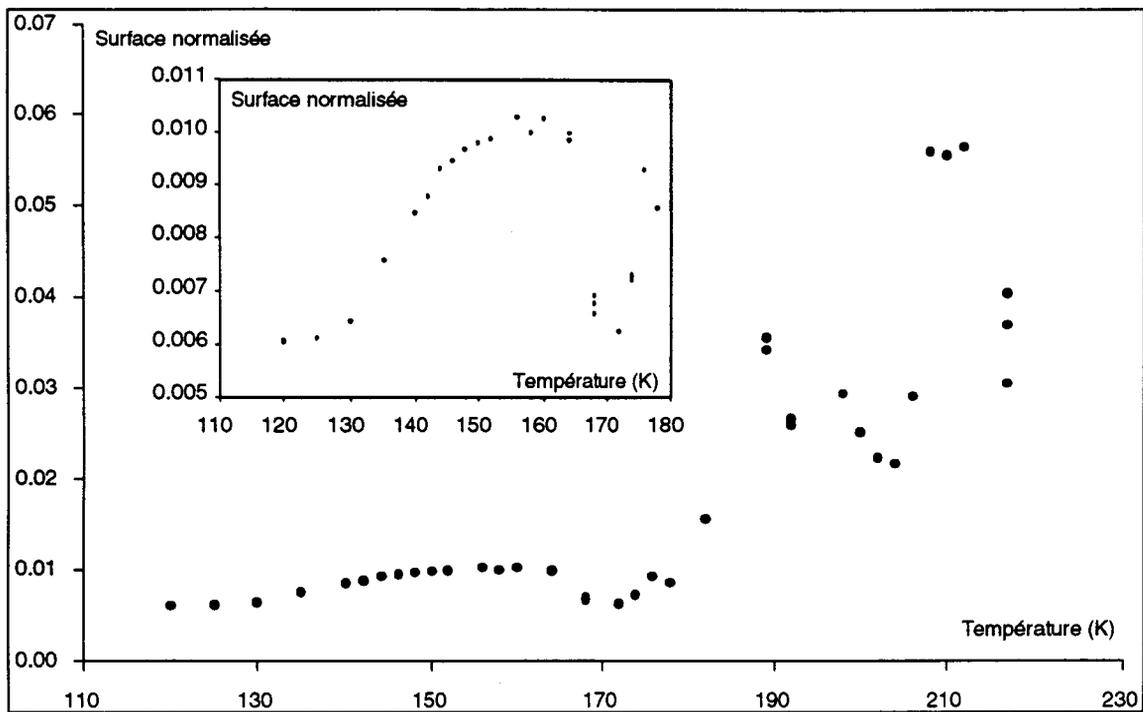


Figure III-D 3 : Surface du signal RPE de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  en fonction de la température

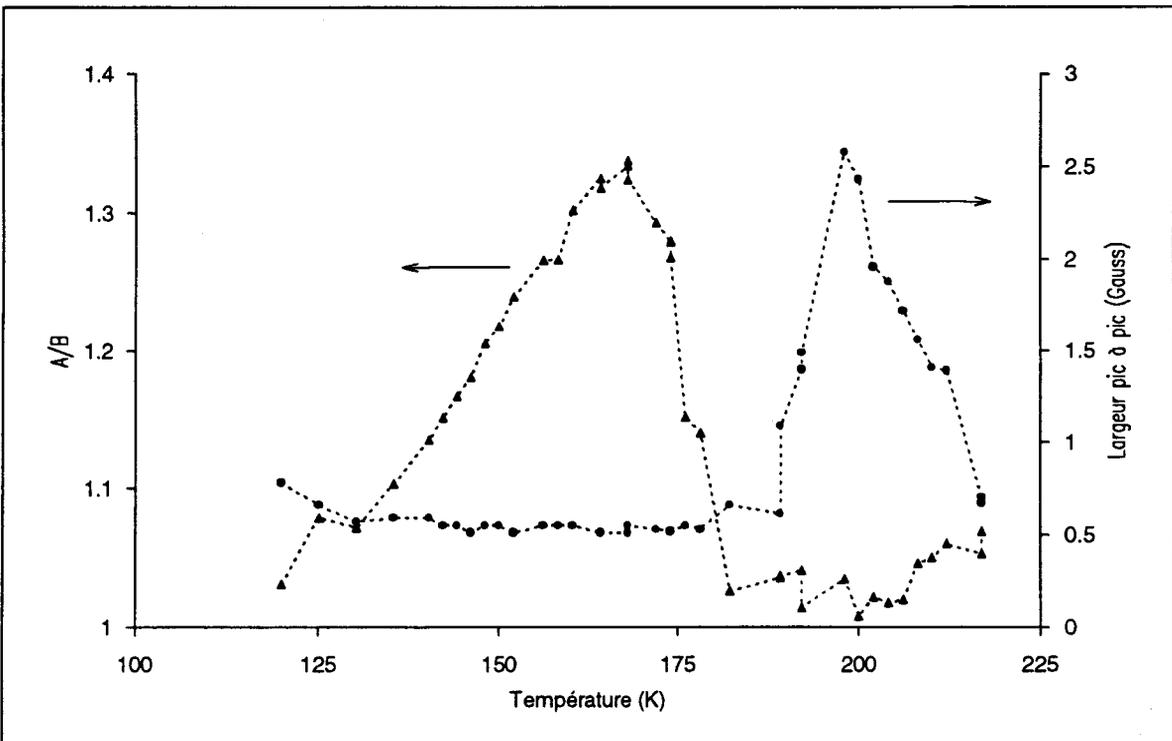


Figure III-D 4 : Rapport A/B et  $\Delta H_{pp}$  de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  en fonction de la température

La figure III-D 4 montre l'évolution du rapport d'asymétrie A/B et de  $\Delta H_{pp}$  du composé  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$ , en fonction de la température. Le rapport A/B augmente lorsque la température croît et atteint un maximum de l'ordre de 1.4 à la température 168K, puis on constate une brusque

chute à la température de fusion de l'eutectique ( $T_e=177.6 \pm 0.5K$ ). Au delà de cette dernière, le rapport A/B reste à peu près constant et proche de 1 (Figure III-D 4).

A l'état solide la largeur pic à pic est quasiment une constante, sa valeur est de l'ordre de 0.7 Gauss. A la température de fusion de l'eutectique, elle croît brusquement et passe par un maximum à la température du liquidus ( $T_L=200K$ ), ce maximum est de l'ordre de 2.6 Gauss. Puis, elle décroît jusqu'à la valeur minimale 0.7 Gauss (Figure III-D 4).

### *Système $Li^+(EtNH_2)_8Na^-$*

Les échantillons ayant la stoechiométrie  $Li^+(EtNH_2)_8Na^-$  présentent deux raies à l'état solide lorsque le refroidissement est fait d'une manière rapide. ces deux raies sont centrées à la même valeur de g et leurs largeurs pic à pic sont  $\Delta H_{pp} = 20$  gauss et 0.7 gauss respectivement (Figure III-D 5a). L'intensité relative de ces deux pics dépend de la concentration de l'échantillon et de la manière de le refroidir. Lorsque la température croît à l'état solide, le pic large décroît au profit du pic étroit (Figure III-D 5a, b et c) pour disparaître complètement aux environs de 170 K c'est à dire, lorsque toutes les transitions à l'état solide ont eu lieu (Figure III-D 6  $\Delta H_{pp}$ ). Nous signalons que cette température est proche de celle du fusion de l'eutectique.

A l'état solide, l'intensité relative de la raie étroite augmente avec la température, et son rapport d'asymétrie passe par un maximum au point de fusion de l'eutectique. Dans tous les cas, aux températures supérieures à 200 K le spectre est constitué d'une seule raie ayant un rapport d'asymétrie A/B de l'ordre de 1.1 (Figure III-D 6 A/B).

Au cours de cette transformation, la concentration d'espèces paramagnétiques mise en jeu ne varie pas d'une manière significative (Figure III-D 7). La disparition totale du pic large est assez difficile à mettre en évidence en raison des amplitudes des signaux mis en jeu. Pour cela, il faut enregistrer le spectre dans des conditions où la raie étroite soit complètement hors d'échelle afin d'observer la raie large. Ceci explique la grande incertitude sur la température à laquelle seul le pic étroit est observé.

Comme dans tous les cas étudiés, le phénomène de fusion se caractérise par un important accroissement de la largeur de raie et du nombre d'espèces paramagnétiques qui décroît rapidement lorsque la température croit. Vers 230 K, la largeur de raie n'est que 0.7 gauss.

Pour les échantillons ayant cette stoechiométrie ( $n = 8$ ), une étude similaire a été entreprise en effectuant un refroidissement très lent à partir de l'état liquide, en enregistrant tous les 5 degrés le spectre RPE après être assuré que la température est stable.

Les variations de la surface et de la largeur à mi-hauteur, entre 240 et 200 K, sont les mêmes que celles observées lors des études par réchauffement. Aux températures inférieures, on observe l'apparition d'un pic étroit en plus du pic large. L'importance du pic large par rapport au pic étroit diminue lorsque la température décroît, jusqu'à ce que seul un pic étroit, déformé par une anisotropie sur le facteur g, soit observé à 180 K, c'est à dire lorsque l'échantillon passe à l'état solide. Le refroidissement à plus basses température n'apporte aucune modification à la forme du spectre.

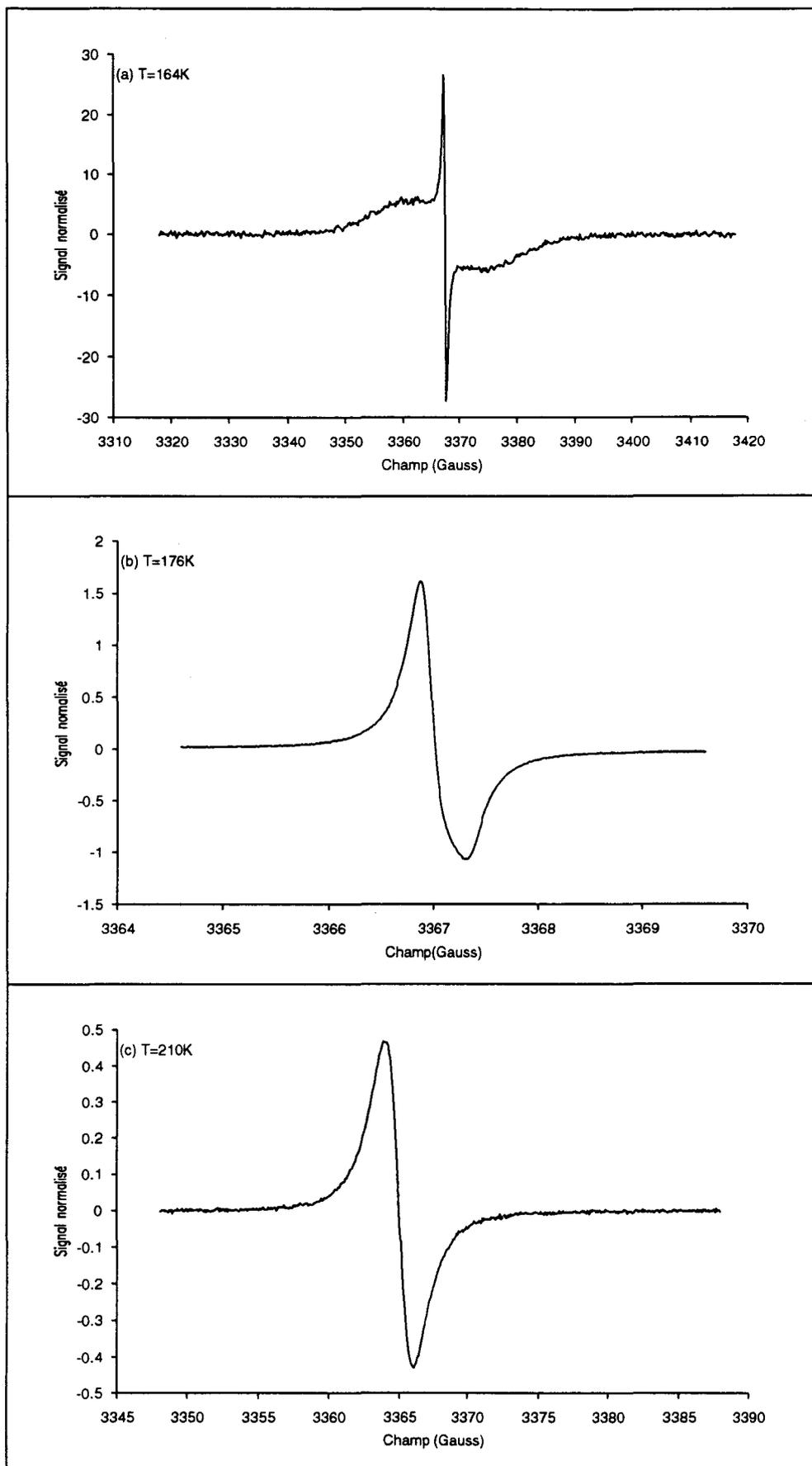


Figure III-D 5 : RPE de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_8.\text{Na}^-$  en fonction de la température

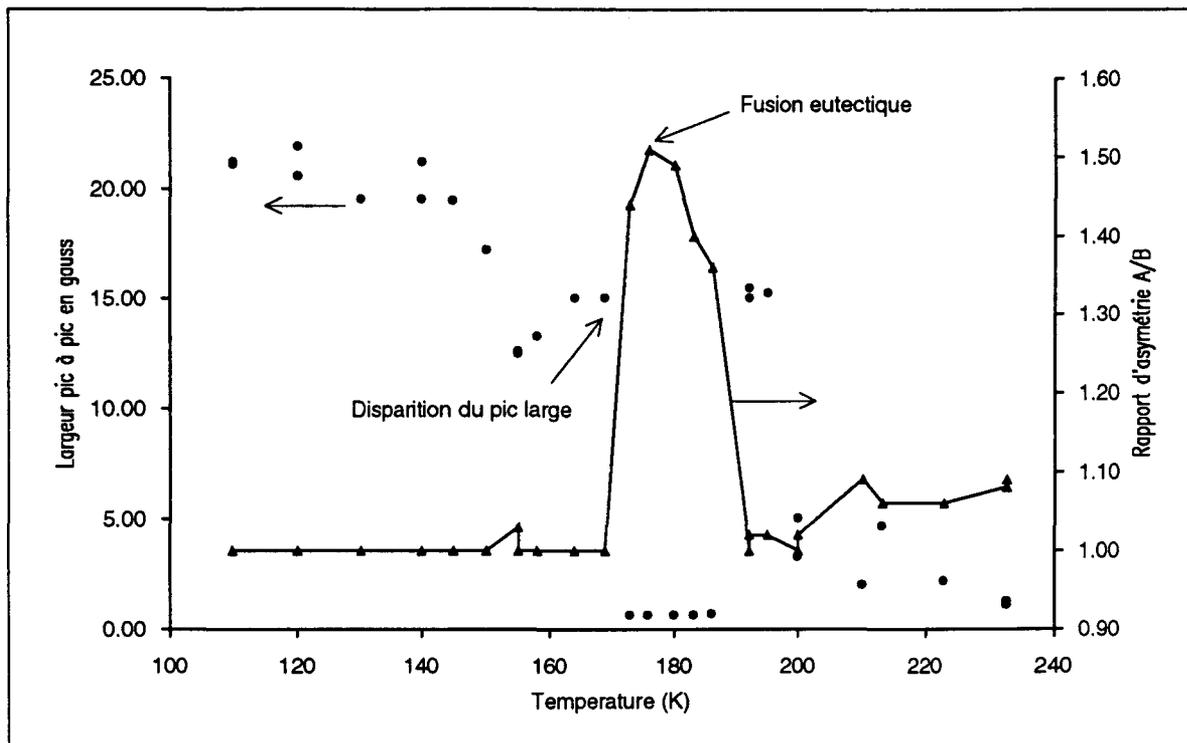


Figure III-D 6 :  $\Delta H_{pp}$  et A/B du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_8.\text{Na}^-$  en fonction de la température

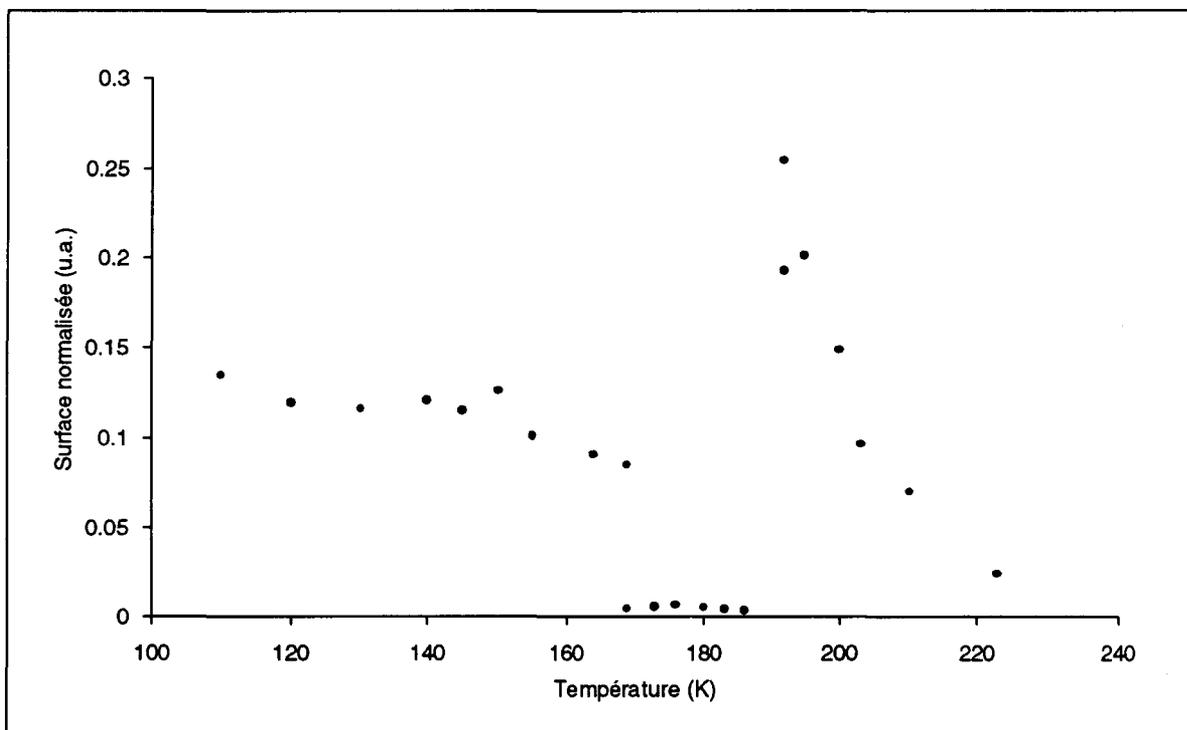


Figure III-D 7 : Surface RPE du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_8.\text{Na}^-$  en fonction de la température

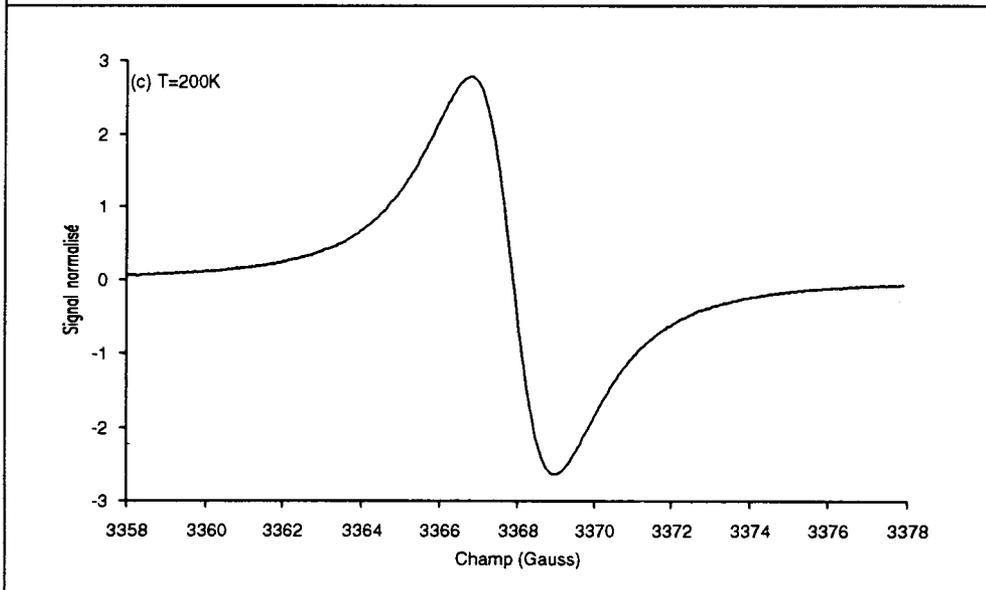
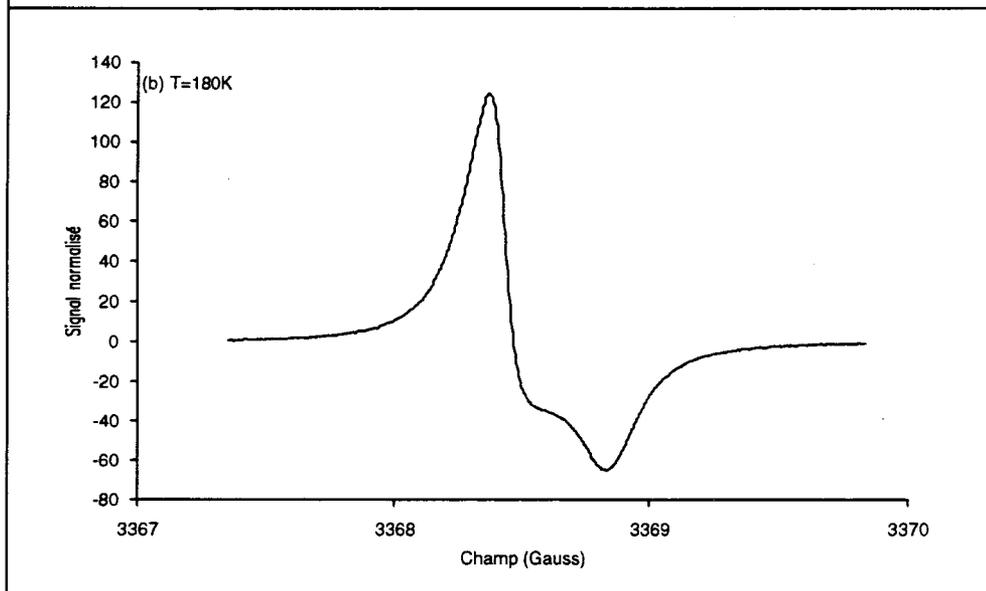
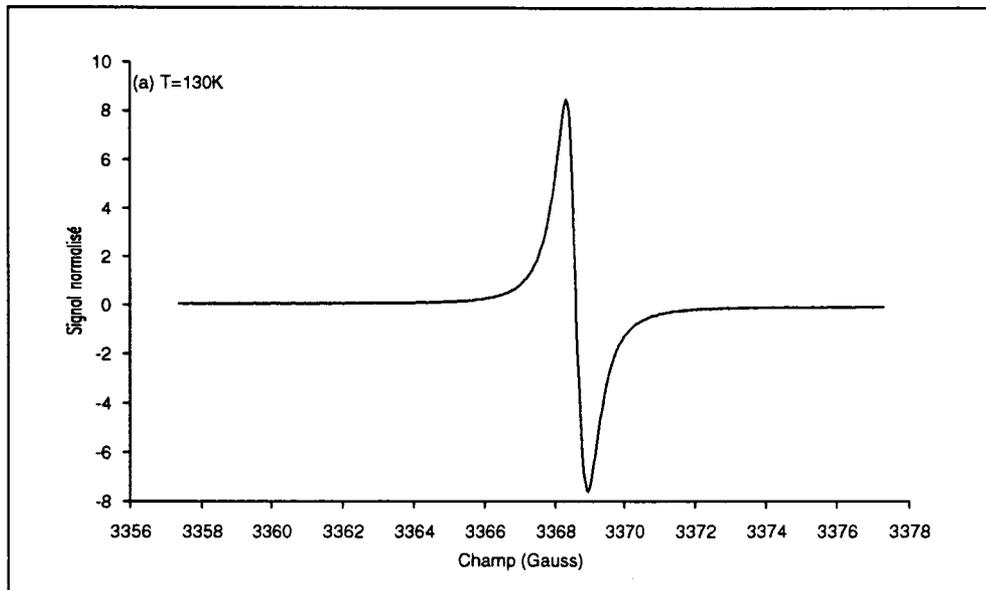
### *Système $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_{16}\text{Na}^+$*

Ce système est caractérisé par une seule raie étroite et symétrique dont la largeur pic à pic ( $\Delta H_{\text{pp}}$ ) est de l'ordre de 0.7 gauss à basse température (Figure III-D 8). Au fur et à mesure que la température augmente la raie devient irrégulière, elle se déforme de manière considérable. Ceci peut s'expliquer par un effet d'anisotropie sur le facteur  $g$ . En effet, nous avons effectué des calculs de simulation de ces spectres en utilisant le programme EPRR (19) qui permet de tenir compte des diverses asymétries de  $g$  et de  $A$ . Le résultat présenté sur la Figure III-D 9 a été obtenu en utilisant les valeurs  $g_{\text{ZZ}} = 2.00031$  et  $g_{\text{XX}} = g_{\text{YY}} = 2.00054$ . Ce type de calcul n'est pas un ajustement des paramètres, mais il est aisé de voir que l'accord entre les valeurs expérimentales et simulées est bon. Le programme que nous avons utilisé ne permet pas l'ajustement des paramètres, mais on voit que l'allure générale de la courbe est respectée.

Dès que la phase liquide est atteinte, la raie devient régulière et symétrique. D'une manière générale, le système ressemble assez à  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4\text{Na}^+$ . La largeur pic à pic varie peu à l'état solide. Lorsque la température atteint la valeur du liquidus, un brusque accroissement de  $\Delta H_{\text{pp}}$  se produit jusqu'à 2.1 gauss, puis elle décroît tout en augmentant la température (Figure III-D 10).

Dans tous les systèmes étudiés, nous avons observé qu'il était impossible d'enregistrer les spectres au dessus de 240 K. En effet, le passage à la résonance se traduit par une perte d'accord de la cavité quelque soit la vitesse de balayage et les réglages utilisés. Un spectre a été enregistré à 240 K, il présente une cassure (Figure III-D 8e). Nous n'avons pas pu résoudre ce problème en utilisant l'accessoire de "Field lock" que nous avons reçu dans les tous derniers mois de ce travail.





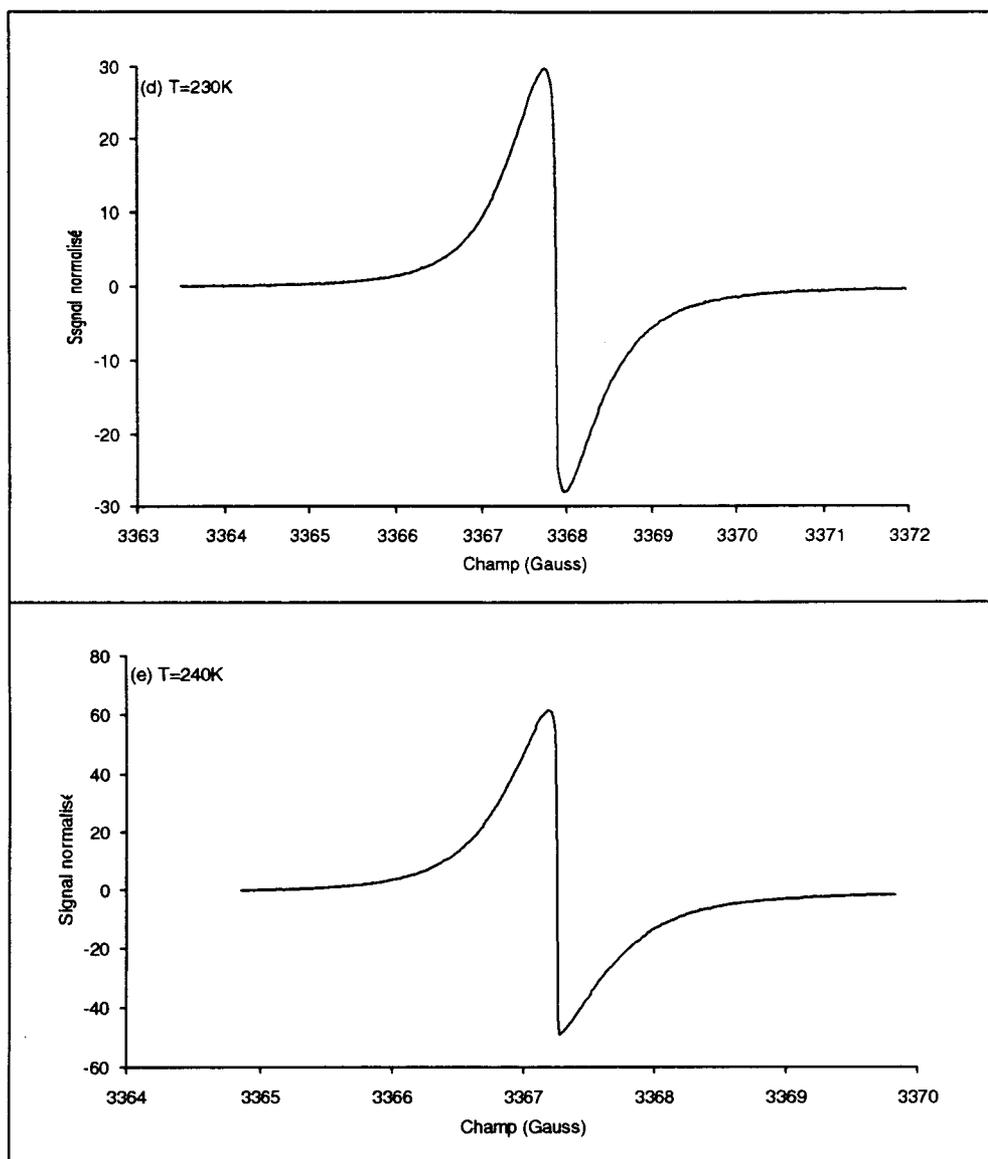


Figure III-D 8 : RPE de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_{16}.\text{Na}^-$  en fonction de la température

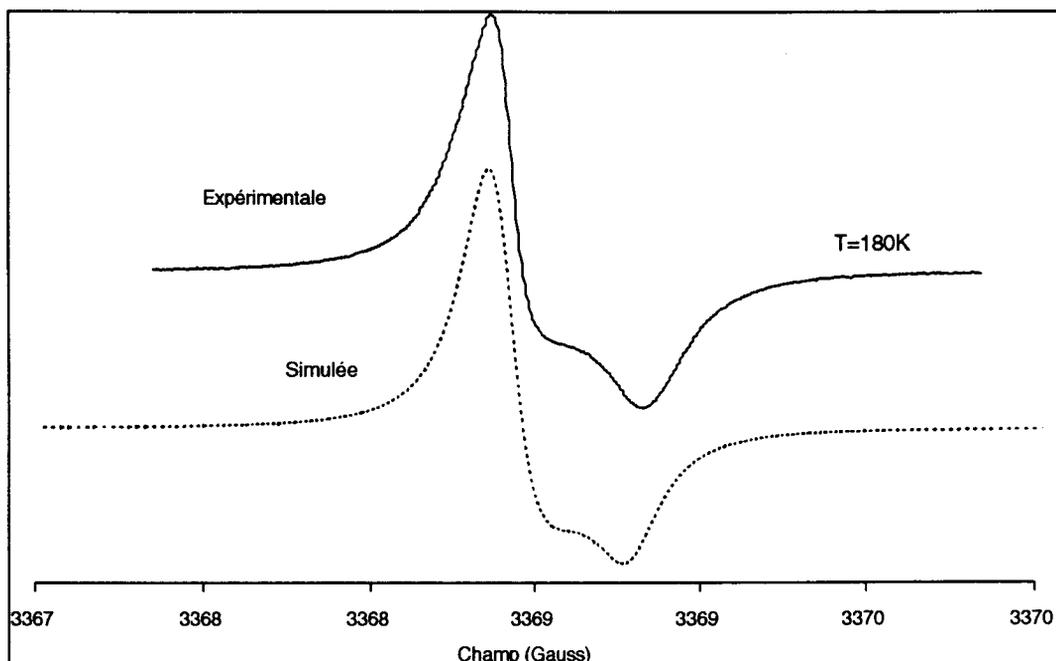


Figure III-D 9 : Simulation de déformation du signal RPE par anisotropie sur le facteur g

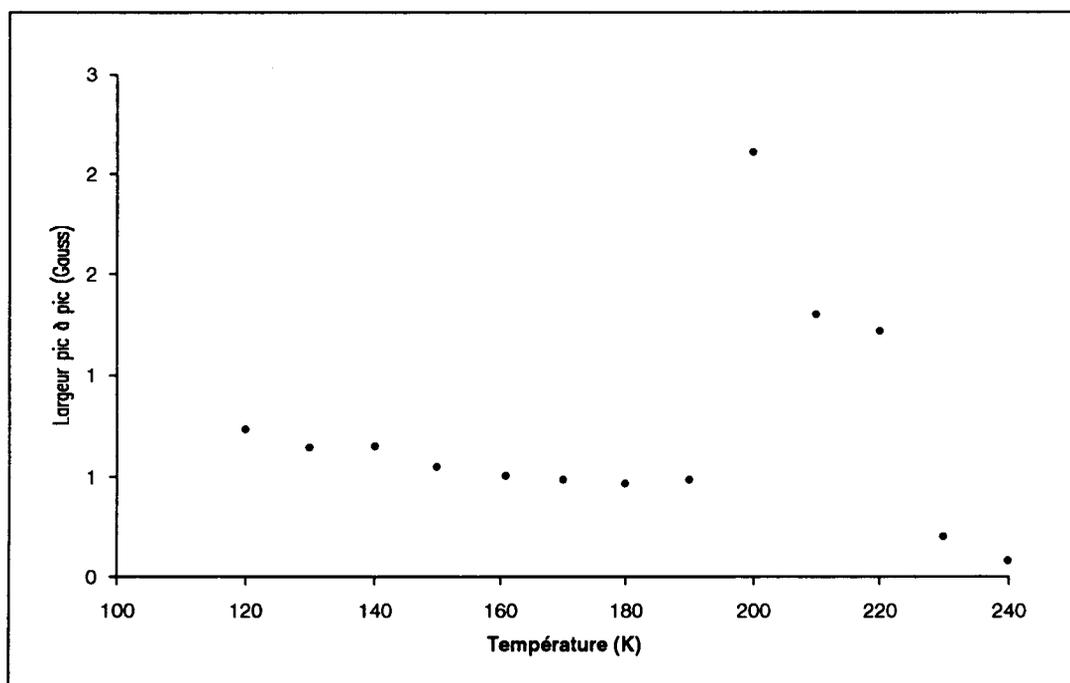


Figure III-D 10 :  $\Delta H_{pp}$  du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_{16}.\text{Na}^-$  en fonction de la température

### D - 1.3 Système LiNa-MeNH<sub>2</sub>

Les expériences effectuées par l'analyse thermique différentielle (Chapitre II) du système LiNa-(MeNH<sub>2</sub>) ont montré qu'il existe un composé défini à fusion congruente de formule  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6.\text{Na}^-$ . Nous avons aussi observé qu'il existe 3 zones de concentration dont les comportements diffèrent. Ces zones sont situées à gauche de la composition de l'eutectique 1, entre

les deux eutectiques et à droite de la composition de l'eutectique 2 (voir diagramme des phases du système LiNa-MeNH<sub>2</sub>, Figure II-G 15).

Nous avons étudié plusieurs échantillons de concentration différente ( $n = 4, 6, 8, 12$  et  $16$ ) par RPE. Ces solutions, comme dans le cas des systèmes précédents, absorbent fortement les micro-ondes, surtout à l'état liquide. Ceci nous a posé des problèmes pendant les mesures, on était obligé de retirer partiellement l'échantillon chaque fois que l'on arrivait à la température du liquidus. Dans ces conditions, il n'est pas possible de calculer la concentration d'espèces paramagnétiques ou de donner l'allure de la surface en fonction de la température, sauf si on sépare l'état liquide de l'état solide.

La mise en solution des échantillons se fait à la température de la carboglace ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) et à partir de cette température, les échantillons sont refroidis dans le cryostat du spectromètre RPE. Toutes les expériences ont été faites par réchauffement (comme en ATD) pour éviter le phénomène de surfusion. Il est à noter que comme dans le cas de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_{16}.\text{Na}^-$ , il n'est pas possible d'obtenir des spectres à des températures supérieures à  $240\text{ K}$ .

### *Système $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_4.\text{Na}^-$*

La composition de ce système est située dans la zone intermédiaire entre les deux eutectiques et à droite du composé défini.

A très basse température, nous avons observé un spectre étroit et un spectre large mal défini masqué par l'intensité du pic étroit (Figure III-D 11a).

A partir de la transition solide-solide ( $146\text{ K}$ ), on observe une seule raie étroite dont la largeur pic à pic croît et passe par un maximum ( $0.85\text{ Gauss}$ ) à la température  $170\text{ K}$ , puis elle décroît. A l'état liquide, les signaux sont très asymétriques (Figure III-D 11b et c).

L'asymétrie varie d'un échantillon à l'autre, tout dépend de l'histoire thermique de la solution (manière dont on refroidit l'échantillon). Etant donné le système de régulation de température, ce paramètre est difficile à contrôler. La Figure III-D 12 montre l'évolution en fonction de la température du rapport d'asymétrie A/B du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_4.\text{Na}^-$ , refroidi d'une manière rapide. A l'état liquide, ce rapport d'asymétrie atteint  $2.7$ .

La position du champ central varie légèrement et la valeur moyenne du facteur  $g$  est l'ordre de  $2.00059 \pm 0.00005$ . Le déplacement de  $g$  par rapport au facteur  $g_e = 2.0023$  de l'électron libre est de l'ordre de  $\Delta g = g - g_e = 2.00059 - 2.0023 = -0.00171$ .

A partir de la fusion de l'eutectique, la surface croît en augmentant la température.

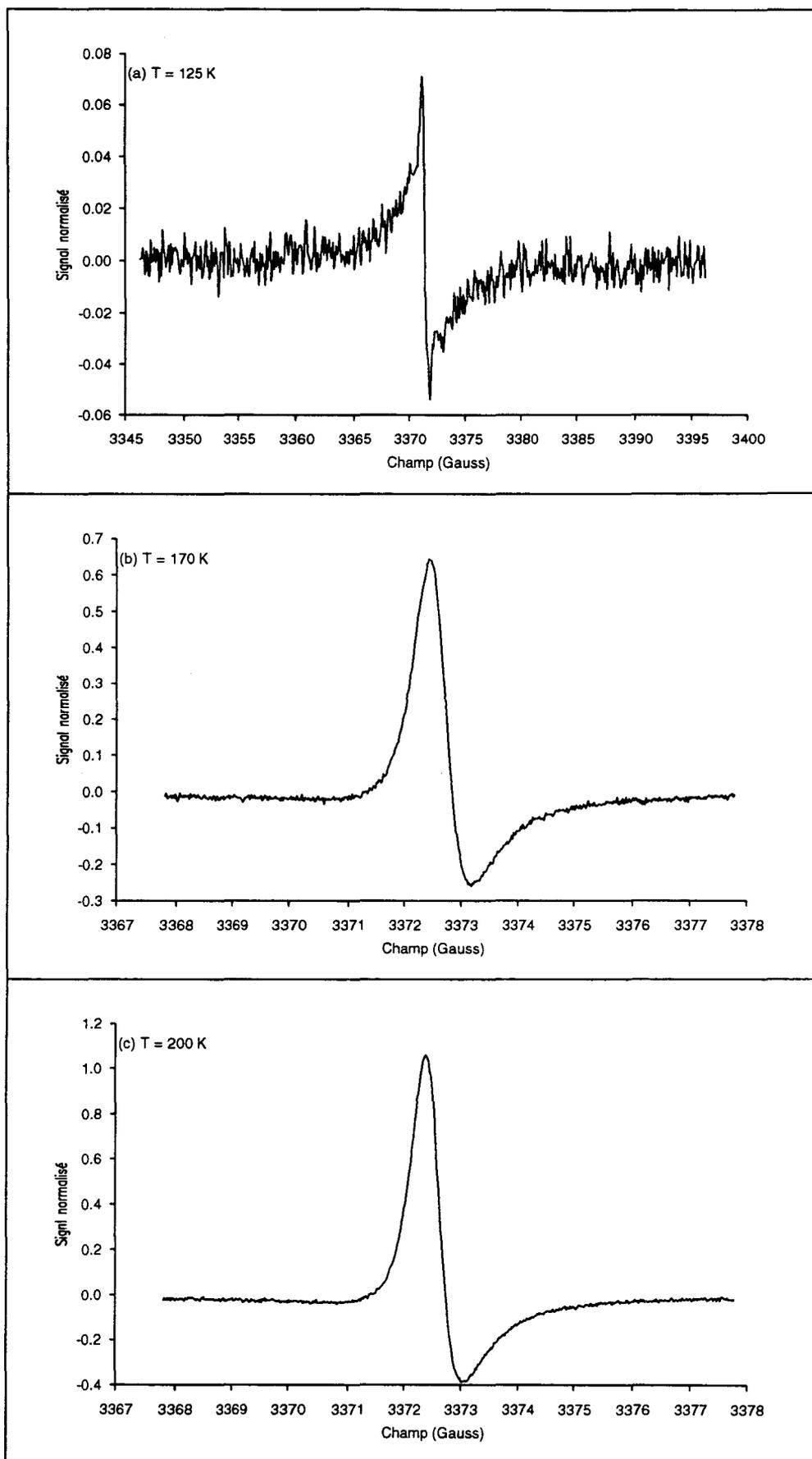


Figure III-D 11 : RPE de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_4.\text{Na}^-$  en fonction de la température

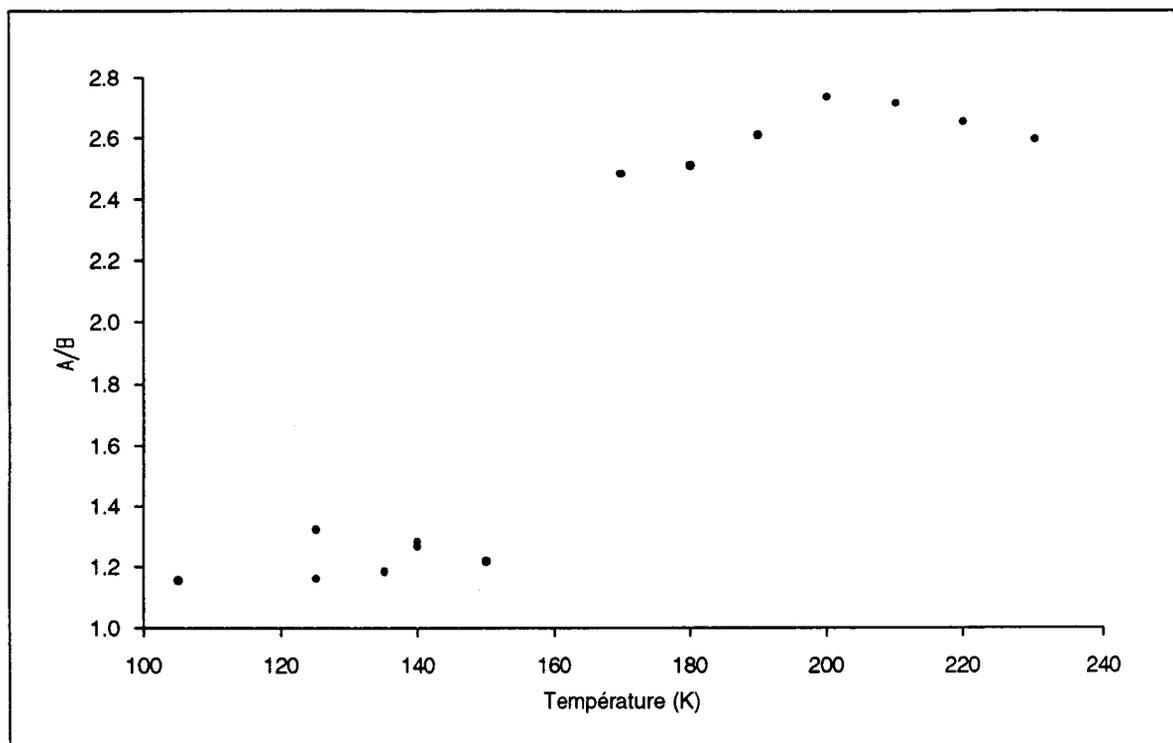


Figure III-D 12 : Rapport A/B du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_4.\text{Na}^-$  en fonction de la température

### Système $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6.\text{Na}^-$

Ce système correspond à la composition du composé défini mis en évidence par ATD. Les mesures de RPE, effectuées avec l'échantillon  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6.\text{Na}^-$  en fonction de la température, montrent que le signal RPE obtenu est constitué d'une seule raie simple et étroite dont l'intensité augmente avec la température (Figure III-D 13).

Nous avons tracé la largeur pic à pic ( $\Delta H_{pp}$ ) en fonction de la température (Figure III-D 14). La courbe montre que  $\Delta H_{pp}$  décroît légèrement en augmentant la température jusqu'à  $T=200$  K. Puis juste au-dessus de cette température, on observe une variation soudaine de  $\Delta H_{pp}$  qui augmente rapidement et passe par un maximum ( $\Delta H_{pp}=0.83$  Gauss à  $T=205$  K), ensuite elle décroît.

Le rapport d'asymétrie A/B varie peu lorsqu'on augmente la température, sa valeur est proche de 1, mais dès qu'on dépasse  $T = 200$  K, le rapport d'asymétrie croît linéairement et atteint la valeur 1.24 (Figure III-D 15).

Lorsqu'on augmente la température (à partir de 110 K), la surface est quasi constante (valeur très faible) jusqu'à la fusion de l'eutectique ( $E_1$ ), puis elle se met à croître et passe par un maximum, ensuite elle décroît (Figure III-D 16).

La position du champ central ne change pas, le facteur g est quasi constant, sa valeur moyenne est de l'ordre de  $2.00079 \pm 0.00003$ . Son déplacement par rapport à  $g_e$  est de l'ordre de  $\Delta g = -0.00151$ .

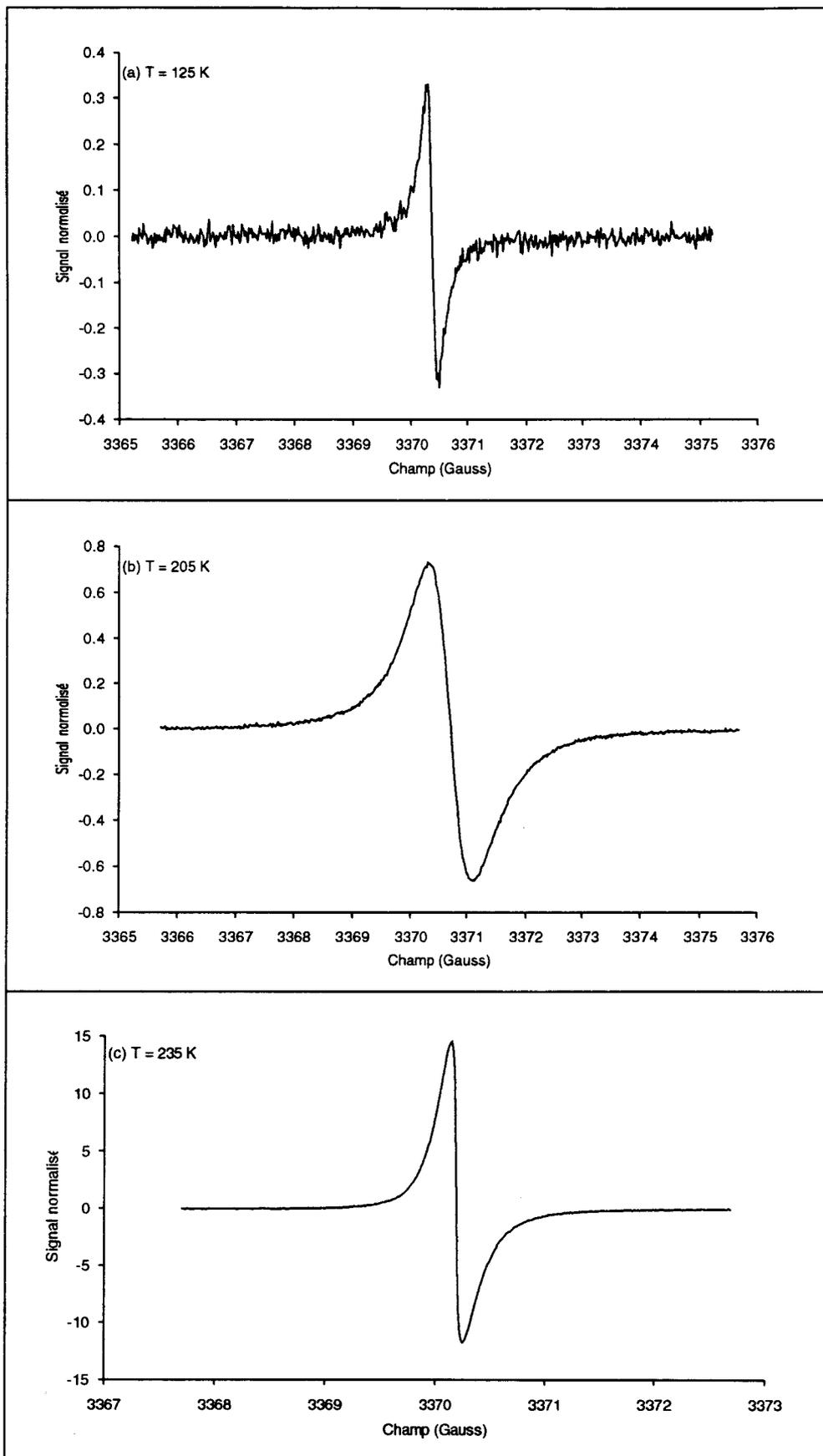


Figure III-D 13 : RPE de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6.\text{Na}^-$  en fonction de la température

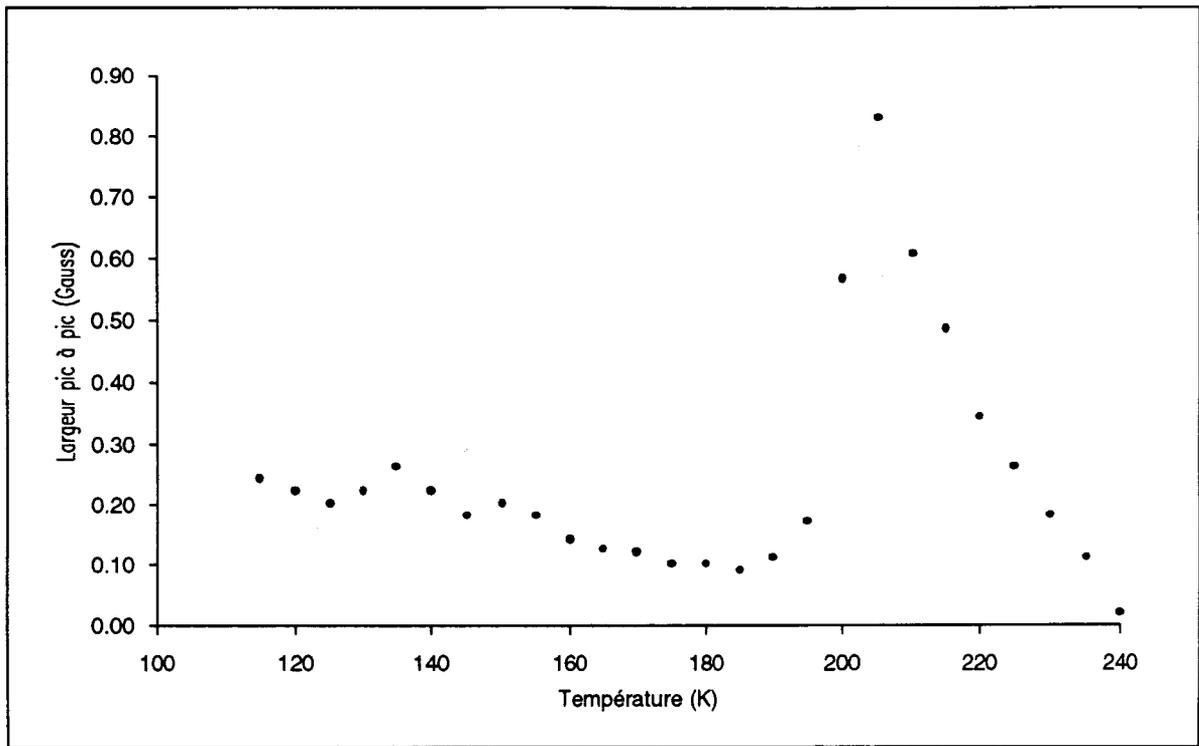


Figure III-D 14 :  $\Delta H_{pp}$  du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6\text{Na}^-$  en fonction de la température

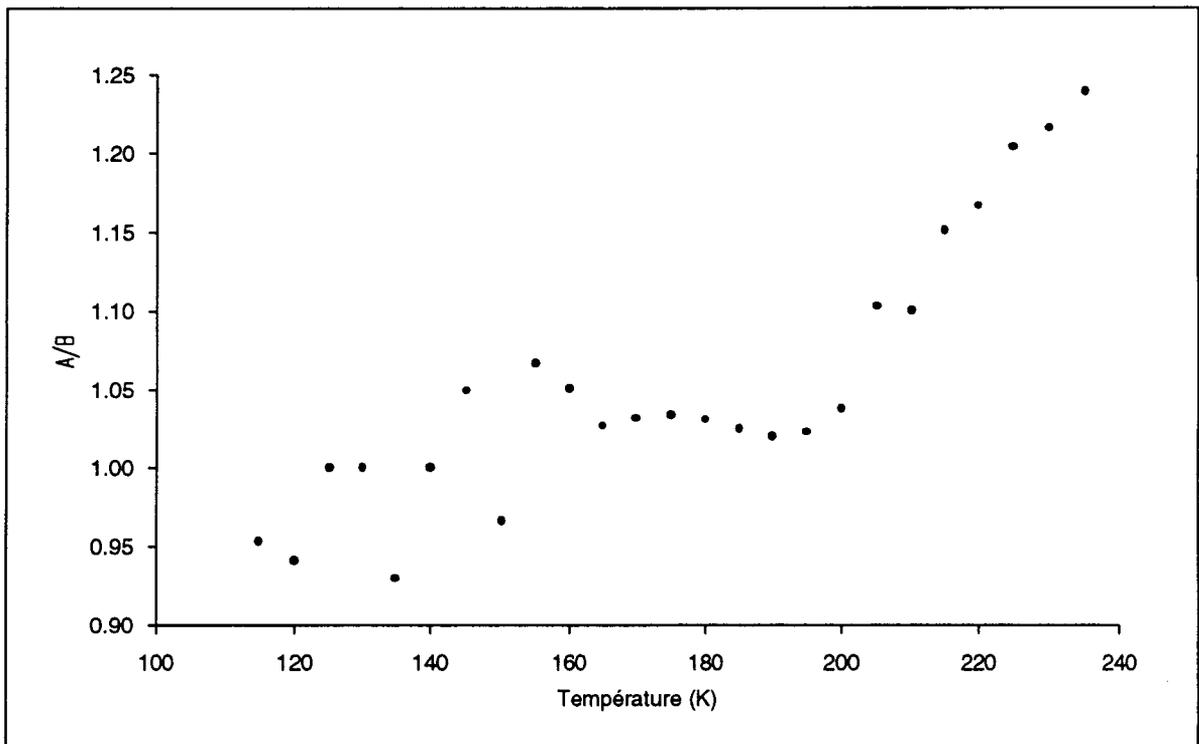


Figure III-D 15 : Rapport A/B du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6\text{Na}^-$  en fonction de la température

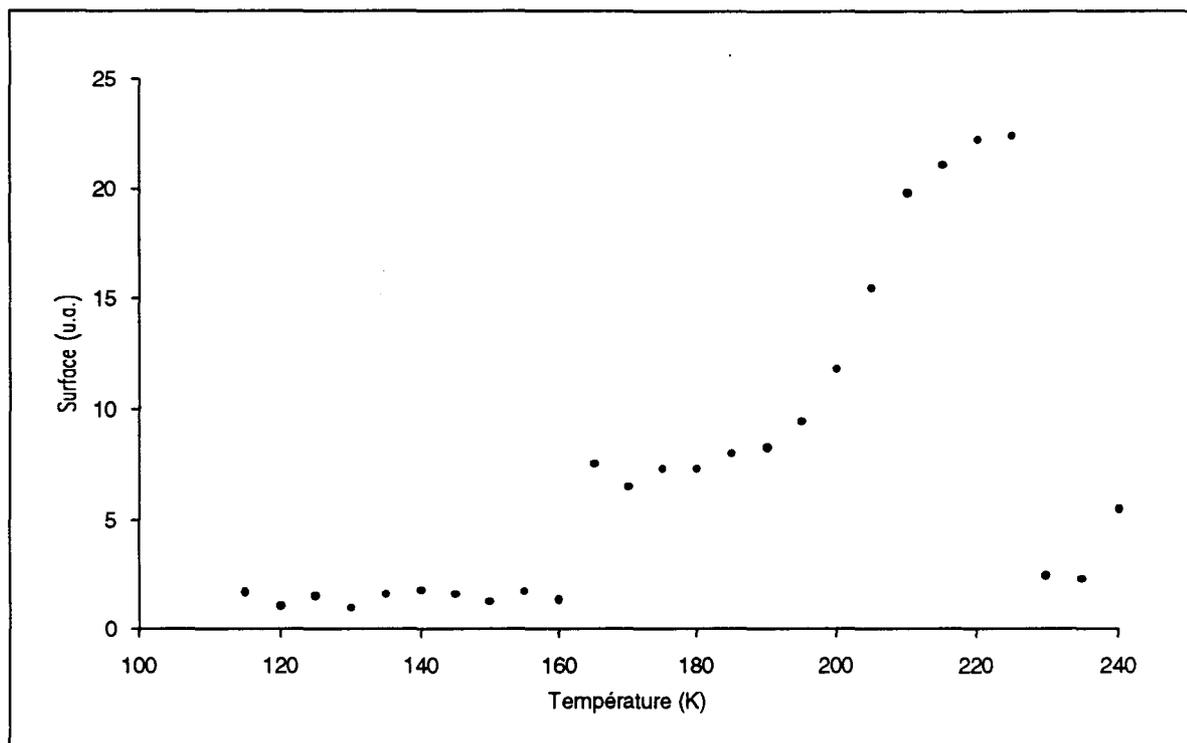


Figure III-D 16 : Surface RPE du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6.\text{Na}^-$  en fonction de la température

### *Système $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$*

#### **Cas n = 8**

La composition de ce système est proche de celle du premier eutectique. La largeur pic à pic du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_8.\text{Na}^-$  dépend de la température. En dessous de 145 K,  $\Delta H_{pp}$  est constante. Sa valeur est de l'ordre de 0.3 Gauss. Entre 145 K et 180 K, la largeur est de l'ordre de 0.12 Gauss, puis elle croît et passe par un maximum (0.85 Gauss) à 205 K et décroît ensuite.

Les spectres (Figure III-D 17) observés sont constitués d'une seule raie simple dont le rapport d'asymétrie A/B croît et atteint un maximum de 1.26 à 145 K, puis devient brusquement symétrique entre 150 K et 200 K et à partir de cette température (200 K) le rapport A/B croît linéairement et atteint 1.44 à 240 K (Figure III-D 18). La surface est aussi constante et commence à croître à partir de 145 K tout en augmentant la température (à partir de 110 K).

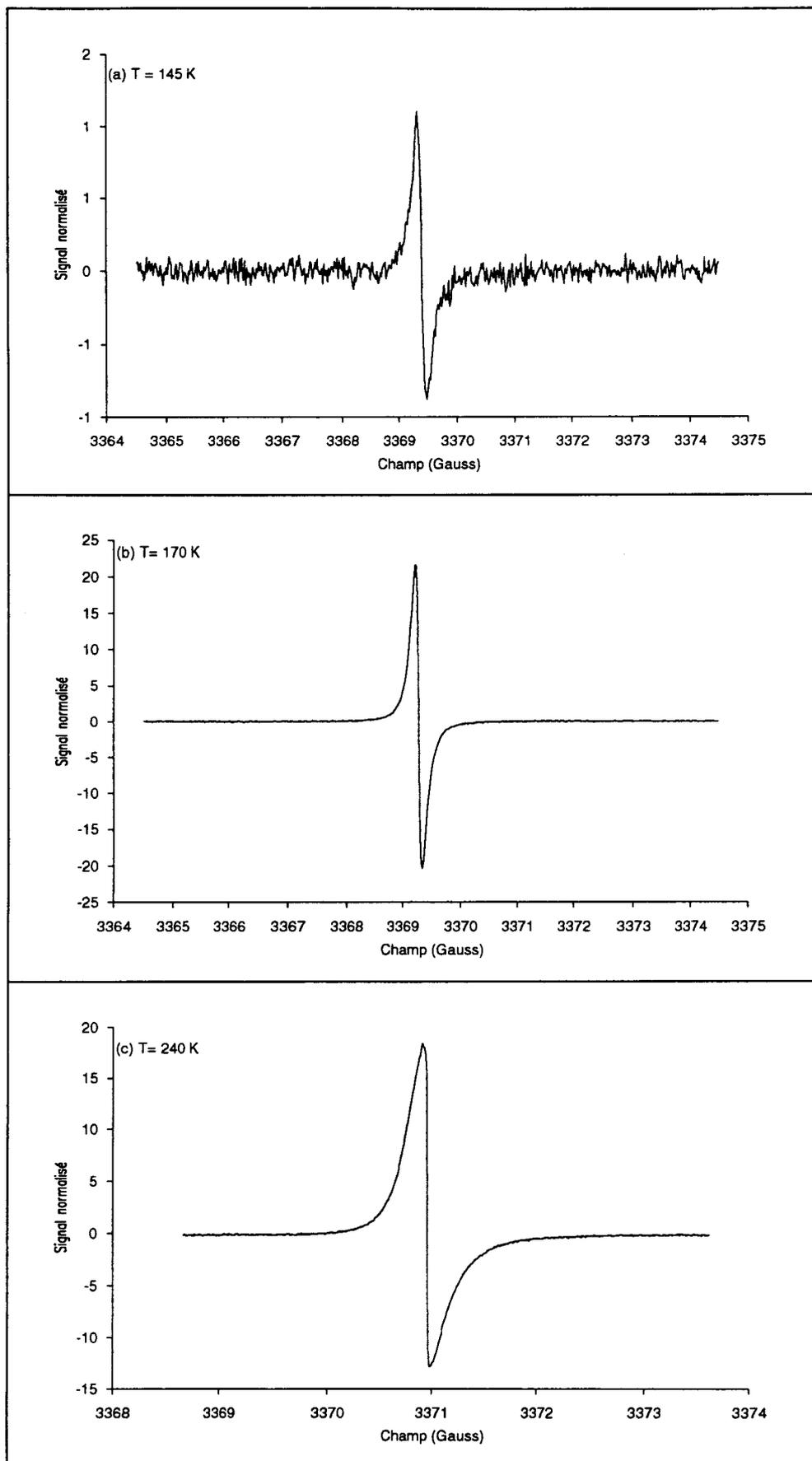


Figure III-D 17 : RPE de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_8 \cdot \text{Na}^-$  en fonction de la température

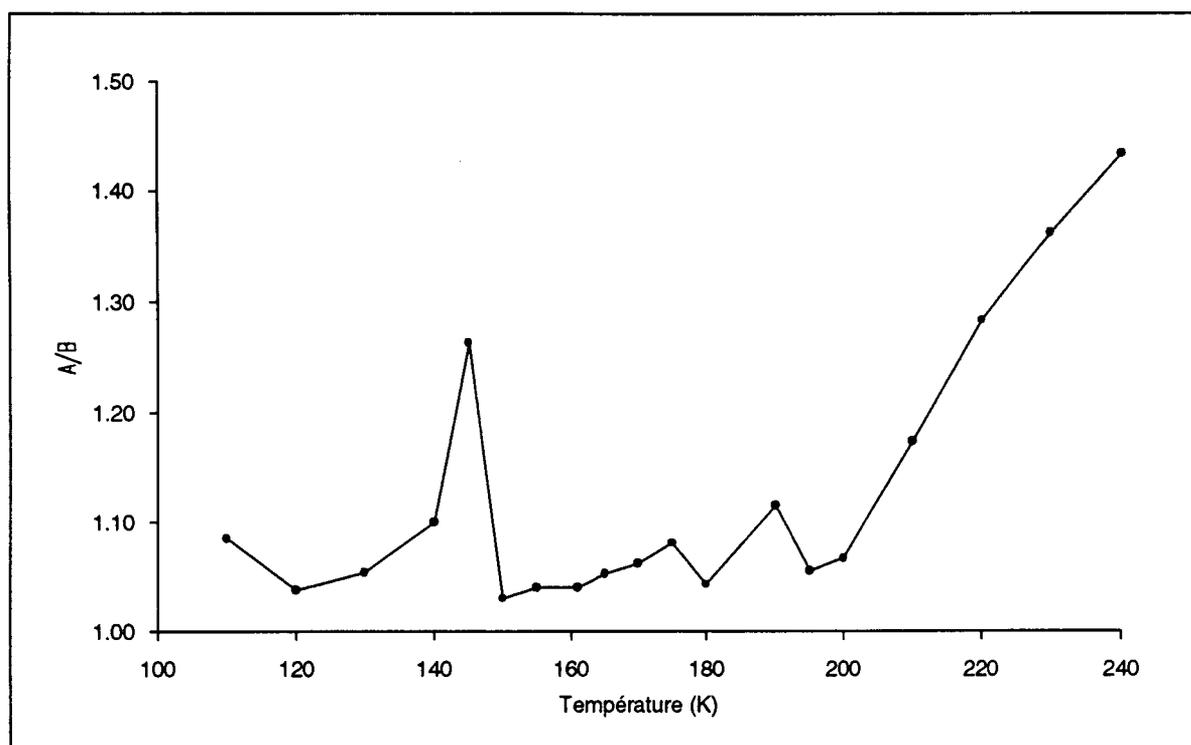


Figure III-D 18 : Rapport A/B du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_8.\text{Na}^-$  en fonction de la température

#### Cas n = 12

La variation des paramètres  $\Delta H_{pp}$  et A/B avec la température ressemble beaucoup à celle du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6.\text{Na}^-$ .

Dans tout ce qui précède, un seul pic est présent dans le spectre. Tous les efforts réalisés en changeant l'amplitude de la modulation ou la puissance hyperfréquence afin de révéler l'existence de structures larges n'ont rien donné.

#### Cas n= 16

Dans ce cas, le spectre du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_{16}.\text{Na}^-$  est constitué de deux raies, une large de l'ordre 25 Gauss qui décroît en augmentant la température et disparaît à 190 K et une étroite de l'ordre de 0.7 Gauss, cette raie existe dans tout le domaine de température étudiée (Figure III-D 19).

L'intensité de la raie large est faible par rapport à celle du pic étroit : le pic large est bien observé avec une modulation d'amplitude 4 Gauss qui n'est évidemment pas adapté à l'étude de la raie fine. Avec une modulation d'amplitude 20 mG, on voit difficilement la raie large.

Cependant nous avons vérifié que même avec une amplitude de modulation de 4 gauss, il n'existait pas de pic large au dessus de 190 K.

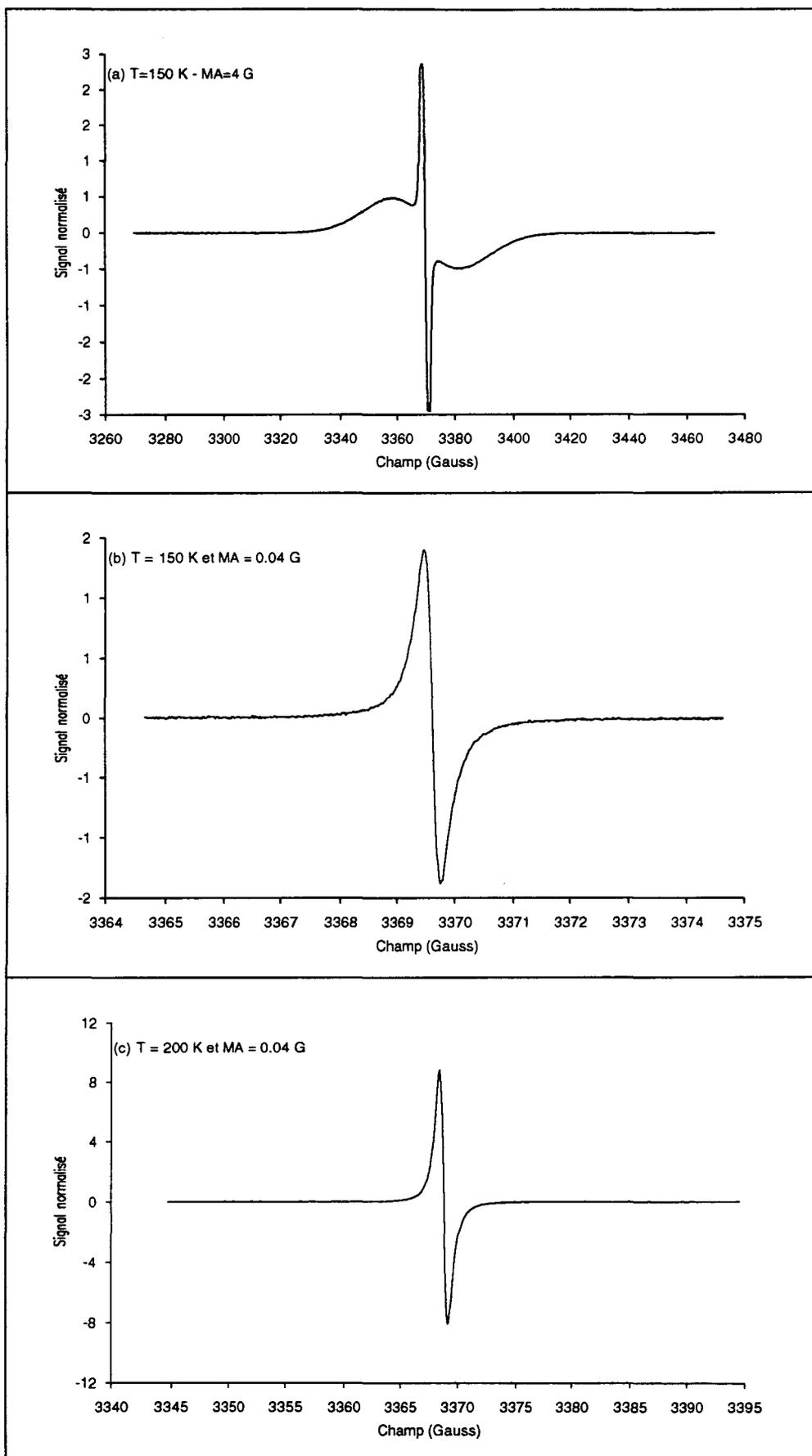


Figure III-D 19 : RPE de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_{16}.\text{Na}^-$  en fonction de la température

## **E - DISCUSSION**

Nous avons observé que le signal RPE des composés  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n.\text{Na}^-$  est étroitement lié aux diagrammes des phases des systèmes considérés. Pour cette raison, nous orienterons la discussion des résultats de RPE en nous basant sur les observations faites en ATD.

Les spectres RPE se caractérisent par la forme des raies, leur largeur, leur intensité et éventuellement leur asymétrie. L'ensemble de ces paramètres nous renseignent sur l'origine et les propriétés des espèces paramagnétiques observées. Nous étudierons donc également ces points.

Par ailleurs, il nous a semblé important de vérifier la simultanéité des transformations observées en ATD avec la modification des paramètres RPE.

### **E - 1 Système LiNa-EtNH<sub>2</sub>**

Il a été montré précédemment par susceptibilité magnétique que  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  est diamagnétique sur toute la gamme de température étudiée. Il a aussi été montré par RMN du sodium que l'environnement de  $\text{Na}^-$  reste le même pour toutes les concentrations et toutes les températures. Cependant, il y a assez d'électrons non appariés présents comme défauts dans ce système pour obtenir un signal RPE. La forme du spectre est utilisée pour étudier la structure des différents sites de piégeage d'électrons dans ces échantillons.

Une interprétation correcte des phénomènes se produisant à l'état solide demande que l'on s'appuie sur le diagramme des phases et de toutes les transitions qui se produisent en dessous de la température de solidification.

#### ***Forme de la raie RPE***

A basse température, il existe toujours une raie étroite symétrique quelque soit la concentration. Aux températures supérieures à 150 K, il y a apparition d'une déformation de la raie. Nous attribuons cette déformation à l'anisotropie du tenseur  $g$ . Les valeurs de  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$  sont légèrement différentes (2.00054 et 2.00031, respectivement).

Ce résultat nous permet de suggérer une interprétation des pics endothermiques observés à l'état solide, basée sur les phénomènes liés à la solidification des échantillons dans l'éthylamine. Nous postulons que, lors du passage de l'état liquide à l'état solide, quelque soit la vitesse de refroidissement, l'état obtenu est quasi amorphe : la raie RPE est symétrique.

En réchauffant le système, on rencontre tout d'abord une transition exothermique qui ne correspond pas à une transition structurale détectable par RPE. Les transitions solide-solide endothermiques correspondent à des recristallisations du système avec apparition d'un ordre géométrique qui introduit une anisotropie sur  $g$ .

Les spectres RPE en solution diluée sont caractérisés par une raie large en coexistence avec la raie étroite décrite précédemment. Cette raie se transforme progressivement en une raie étroite sans que la surface de l'ensemble ne varie, ce qui indique clairement qu'elle n'est pas due à une modification chimique de l'ensemble.

Les mesures réalisées par refroidissement dans le cas où  $n = 8$  nous permettent de suggérer que le pic large correspond à une situation hors d'équilibre du solide. Nous avons vu que lors de la solidification extrêmement lente des systèmes  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_8.\text{Na}^-$ , le pic étroit coexistait avec le pic large aux températures proche de la solidification. Lorsque la solidification se complète, le pic large a quasiment disparu.

Ceci nous permet d'expliquer ce qui se passe lors des expériences faites par réchauffement. Dans ce cas, le système est amené très rapidement à basse température et la conformation du solide obtenue lors de la solidification est "gelée" jusqu'à très basses températures. Le retour à une situation d'équilibre se fait par apport d'énergie thermique.

Ces résultats, nous permettent d'affirmer qu'à l'état solide à l'équilibre, il n'existe qu'une raie ayant une largeur de l'ordre du gauss.

### *Evolution du système $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n.\text{Na}^-$ en fonction de la température*

Quand on refroidit un système plus concentré que l'eutectique et moins concentré que le composé défini (point représentatif à droite de la concentration de l'eutectique) voir Figure II-G 11b, on obtient la formation du composé défini  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  dès que l'on passe sous la température du liquidus et la concentration de la solution diminue jusqu'à atteindre la valeur de la composition de l'eutectique. En ce point, il existe le composé défini  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  et une solution eutectique liquide. Dès que l'on passe sous la température de l'eutectique, le système se solidifie et se sépare en solvant solide (quantité très faible, car la solution de départ est très concentrée) et en composé défini.

Cet ensemble n'est pas homogène et a toutes chances d'être micro-cristallin, voire amorphe. Cependant, la raie RPE est très déformée par effet d'anisotropie sur le facteur  $g$ . Il est donc possible qu'une raie large soit également présente, mais qu'elle soit masquée par ce phénomène prépondérant.

### *Evolution des autres paramètres*

En général, la largeur pic à pic de la raie étroite est quasi constante à l'état solide. Sa valeur est de l'ordre de 0.7 Gauss. On observe une brusque variation à la température de fusion de l'eutectique, puis elle croît et passe par un maximum à la température du liquidus ( $T_L = 200 \text{ K}$ ), ensuite, elle décroît (Figure III-D 4). La largeur pic à pic de la raie large est de l'ordre de 25 Gauss à très basse température. Elle décroît lorsque la température augmente, puis disparaît à la température de fusion de l'eutectique.

A l'état liquide la raie étroite est symétrique, son rapport d'asymétrie  $A/B$  est proche de 1. Dans les environs de la température de fusion de l'eutectique, on observe une variation du rapport  $A/B$  et il atteint une valeur maximale de l'ordre de 1.4.

La variation de la surface comprise sous la raie de résonance ne suit pas une loi simple. S'il s'agissait d'électrons isolés, on s'attendrait à une variation selon une loi de Curie-Weiss et donc un accroissement de cette surface lorsque la température décroît. Les variations de la surface observées

à diverses températures doivent se relier à des modifications de la structure cristalline qui modifieraient la nature des sites de piégeage ou à la dissociation de paires d'électrons faiblement liés.

A l'état solide, la surface sous la raie de résonance augmente avec la température (voir Figure III-D 3). Au delà de la fusion, la variation est beaucoup plus nette. Le nombre d'espèces paramagnétiques est cinq fois plus grand à l'état liquide qu'à l'état solide.

L'interprétation donnée ci-dessus s'appuie sur un diagramme des phases où seul le composé  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  et le solvant libre existent à l'état solide puisque nous n'avons pas étudié par RPE des solutions plus concentrées que  $n=4$ .

## E - 2 Système LiNa-MeNH<sub>2</sub>

Rappelons tout d'abord que, dans le cas de ce système et contrairement au précédent, la RMN de  $^{23}\text{Na}$  indique que  $\text{Na}^-$  ne se trouve pas toujours dans le même environnement. En d'autres termes, le déplacement chimique de cet anion varie avec la concentration et la température (voir introduction de ce chapitre). Nous avons déjà corroboré ce phénomène lors de l'étude en ATD. Nous montrerons qu'il en est de même en RPE. Par ailleurs, notons que la valence fluctuante de  $\text{Na}^-$  rendra l'interprétation de la RPE beaucoup plus délicate. La nature et la profondeur des sites de piégeage des électrons libres sera en effet beaucoup plus complexe que dans le cas précédent.

En général, les spectres RPE du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$  sont constitués d'une seule raie simple et étroite dont la largeur pic à pic varie entre 0.1 et 1.4 Gauss. Cependant, à l'état solide, on observe parfois la présence supplémentaire d'un pic large de l'ordre de 25 Gauss. La forme de la raie est régulière. On n'a pas observé de déformation de la raie due à l'effet d'anisotropie sur le facteur  $g$ , comme dans le cas du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n.\text{Na}^-$ .

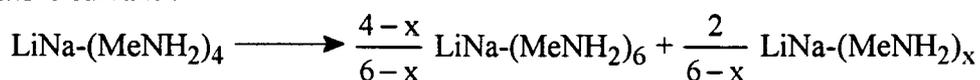
Ce système présente un composé défini à fusion congruente de composition  $n = 6$ . Le composé  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6.\text{Na}^-$  présente des spectres simples et étroits. Sa largeur pic à pic est comparable à celle du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  (Figures III-D 4 et 14). C'est le seul système que nous ayons étudié sans devoir changer la position de l'échantillon entre l'état solide et l'état liquide.

Le seul cas où nous avons observé un changement de comportement (en RPE et en ATD) correspond à  $n=4$ . Cette composition se trouve dans la zone intermédiaire entre les deux eutectiques 1 et 2 et à droite du composé défini. En ATD, nous avons observé dans cette zone de concentration, que la transition solide-solide dépend de la vitesse de refroidissement. Pendant un refroidissement rapide, le pic se déplace de 3 degrés environ et nous avons attribué ce pic au système  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_n$ .

De même, nous avons remarqué en RPE que l'asymétrie des spectres dépend fortement de la vitesse de refroidissement.

Plusieurs hypothèses peuvent alors être avancées en tenant compte du diagramme des phases. Lors du refroidissement (lent) d'une solution de composition  $\text{LiNa}-(\text{MeNH}_2)_4$ , la solution précipite d'abord le composé  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6.\text{Na}^-$  jusqu'à la température de l'eutectique  $E_2$  (voir Figure II-G 15b). Lorsque la température devient inférieure à celle de l'eutectique  $E_2$ , on se trouvera en présence

du composé défini  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_6.\text{Na}^-$  et de, Hypothétique, dénoté  $\text{LiNa}(\text{MeNH}_2)_x$ . On peut alors envisager l'équilibre suivant :



bien entendu, si ce composé n'existait pas on aurait  $x = 0$ , il faudrait donc écrire l'équation : suivante :



ce qui ne produirait pas le spectre RPE attendu.

L'autre possibilité, pendant un refroidissement rapide, serait bien entendu de se trouver en présence de  $\text{Li}-(\text{MeNH}_2)_4$  qui aurait un spectre RPE similaire à celui observé. On peut alors envisager l'équilibre suivant :



Dans ce dernier cas, on observe des signaux correspondant à l'état métallique (Figure III-D 12), il semble que le système ressemble à  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_4$ . Remarquons que la quantité de  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_4$  ne doit pas être très importante pour que le signal, que cette espèce génère, soit important. Cette interprétation de l'apparition d'un signal asymétrique d'allure dysonienne peut ne pas être correcte et correspondre à la formation d'autres composés ou solutions ayant une stoechiométrie différente de  $\text{LiNa}(\text{MeNH}_2)_6$  ou  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_4$ . Remarquons en particulier que la variation de  $\Delta H_{pp}$  ainsi que la variation du rapport d'asymétrie ne correspond pas aux valeurs publiées pour le système  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)$  pur (18).

Il est cependant logique de penser qu'un composé ayant une composition  $\text{LiNa}-(\text{MeNH}_2)_x$  avec  $x \approx 2$  pourrait avoir un spectre RPE caractéristique d'un état métallique. Dans ce cas, on a la formation des deux composés qui correspondent à  $n=6$  et  $n=x$  avec  $x \approx 2$  ce qui est en bon accord avec le diagramme des phases.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- 1) McMILLS, L.E.H.;  
Ph. D. Thesis, Michigan State University, East Lansing (1989)
- 2) EGLIN, J.L.E.;  
Ph. D. Thesis, Michigan State University, East Lansing (1990)
- 3) HERZFELD, K.F.;  
Phys. Rev., 29, 701 (1927)  
J. Chem. Phys., 44, 429 (1966)
- 4) WHIFFEN, D.H.;  
Spectroscopie, Flammarion. Ed: Paris (1973)
- 5) CARRINGTON, A.; MC LACHLAN, A.D.;  
Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row : New-York, (1967)
- 6) POOLE C.P. Jr. ;  
Electron Spin Resonance (2nd Ed.) Willey : New-York (1983)
- 7) DYSON, J.L.,  
Phys. Rev., 98, 349 (1955)  
FEHER, G.; KIP, A.F.;  
Phys. Rev., 98, 337 (1955)
- 8) PECK, R.J.; GLAUSINGER, W.S.;  
J. Magn. Reson., 45, 48 (1981)
- 9) DAMAY, P.; SIENKO, M.J.;  
J. Phys. Chem., 79, 300 (1975)
- 10) CHIAN, S.I.; AUSTIN, J.A.; PAEZ, O.A.;  
référence Colloque Weyl II, page 425.
- 11) CATTERAL, R.;  
J. Chem. Phys., 43, 2262 (1965)
- 12) DAMAY, P.; LECLERCQ, F.;  
Phil. Mag. B, 57, 61, (1988)
- 13) DAMAY, P.; LECLERCQ, F; LELIEUR, J.P;  
Phil. Mag. B, 57, 75, (1988)
- 14) WEBB, R.H.;  
Phys. Rev., 158, 225 (1967)  
BERIM, G.O.; CHERKASOV, F.G.; KHARAKHASHYAN, E.G.; TALANOV, Y.I.;  
Phys. Stat. Sol. A, 40, k53 (1977)
- 15) EDWARDS, P.; EDMONDS, R. N.; GUY, S. C.;  
J. Phys. Chem., 88, 3764-3771 (1984)
- 16) WENTWORTH, W.E.;  
J. Chem. Ed., 42, 97 (1965)
- 17) DYE, J.L.; NICELY, V.A.;  
J. Chem. Ed., 48, 443 (1971)

- 18) BUNTAINE, J.R.; SIENKO, M.J.; EDWARDS, P.P.;  
J. Phys. Chem., 84, 1230 (1980)  
BUNTAINE, J.R.;  
Ph.D. Thesis, Cornell University , Ithaca, N.Y (1980)  
NAKAMURA, Y.;  
J. Phys. I, 1, C5-61 (1991)  
MATSUI, H; YAMADA, E.; SHIMOKAWA, S., NAKAMURA, Y.;  
J. Phys. Chem., 97, 4284 (1993)
- 19) BUDILL, D.E.;  
Programme EPRR, Cornell University, (1990)

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE de l'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE**  
**des SOLUTIONS  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$**   
**au POTENTIEL d'EQUILIBRE**

INTRODUCTION .....	119
A - RAPPELS SUR LA METHODE DES IMPEDANCES .....	119
A - 1 Principe.....	119
A - 2 Diagrammes d'impédance.....	120
B - REALISATION DE LA CELLULE.....	121
C - APPAREILLAGE ET MONTAGE UTILISE.....	122
D - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	123
D - 1 Système $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$ .....	123
D - 2 Système $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n\cdot\text{Na}^-$ .....	124
E - DISCUSSION .....	126
BIBLIOGRAPHIE.....	128

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE de L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE**  
**des SOLUTIONS  $\text{Li}^+(\text{R-NH}_2)_n.\text{Na}^-$**   
**au POTENTIEL d'EQUILIBRE**

**INTRODUCTION**

Les systèmes liquides  $\text{Li}^+(\text{R-NH}_2)_n.\text{Na}^-$  avec  $\text{R}=\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$  possèdent au niveau stoechiométrique une quantité de métal alcalin par unité de volume qui s'approche des concentrations trouvées dans les alliages de métaux alcalins. Ces systèmes ont l'originalité d'être liquide jusqu'à de très basses températures et présentent un éclat métallique. Il était donc logique de vérifier si ces liquides avaient un comportement métallique.

Le meilleur moyen de détecter un état métallique est de mesurer sa conductivité en fonction de la température. Nous avons entrepris de telles mesures à l'état liquide pour diverses concentrations.

Nous avons pour cela utilisé la méthode des impédances électrochimiques qui nous fournit, en plus des valeurs de résistance à diverses fréquences, des courbes caractéristiques des transferts électroniques à l'électrode.

Des mesures préliminaires avaient déjà été réalisées dans ce laboratoire sur le système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n.\text{Na}^-$ . Il avait été trouvé que les solutions diluées avaient un diagramme d'impédance caractéristique de solutions électrolytiques, alors que dans certains cas lorsque  $n$  devenait inférieur ou égal à 6, un seul point caractéristique d'un transfert très rapide à l'électrode a été obtenu sur le diagramme d'impédance.

Ce travail avait pour but de vérifier si la variation de la résistance avec la température impliquait une conduction métallique, et aussi de s'assurer que de dépôts de métaux ne produisent pas de court-circuit entre les électrodes.

**A - RAPPELS SUR LA METHODE DES IMPEDANCES (1)**

**A - 1 Principe**

La technique de la mesure des impédances électrochimiques consiste à appliquer une tension sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable aux bornes d'une cellule électrochimique pour perturber l'interface électrode-solution. Lorsque la perturbation s'effectue au potentiel d'équilibre de la solution, on peut alors travailler sur une cellule à deux électrodes.

La cellule électrochimique est généralement associée à un schéma électrique équivalent donné ci-dessous. Il est composé de résistances pures et de capacité dont l'arrangement produit une impédance complexe :

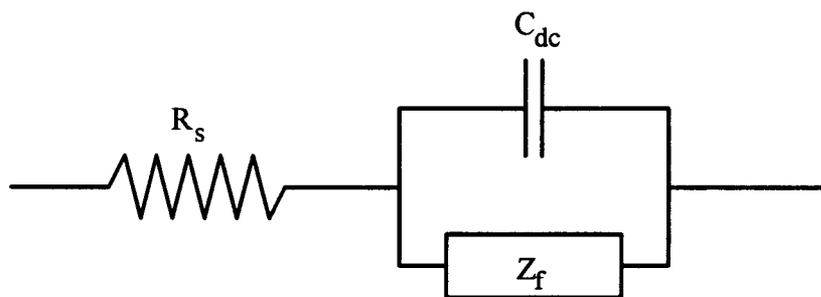


Figure IV-A 1 : Schéma électrique équivalent.

où le terme  $R_s$  désigne la résistance de solution, le terme  $C_{dc}$  la capacité de double couche et  $Z_f$  l'impédance faradique. C'est cette impédance qui caractérise la réaction électrochimique à l'électrode, elle est généralement décomposée en une résistance pure  $R_{dc}$  (résistance de transfert de charge) et une impédance complexe  $Z_w$  qui caractérise les phénomènes liés à la diffusion (impédance de Warburg).

$$Z_f = Z_{tc} + Z_w$$

### A - 2 Diagrammes d'impédance

En général, les diagrammes d'impédance électrochimiques sont représentés soit dans le mode de :

1) Nyquist :  $-\text{Im} [Z(\omega)] = f(\text{Re} [Z(\omega)])$

2) Bode :  $Z(\omega) = f(\omega)$  et  $\varphi = f(\omega)$  où  $\varphi$  représente la phase (courant-tension) et  $\omega$  la fréquence.

En traçant le diagramme dans le mode de Nyquist, on peut recueillir des informations d'ordre chimique. Dans le cas de circuit donné ci-dessus, la représentation de  $-\text{Im} (Z)$  en fonction de  $\text{Re} (Z)$  est :

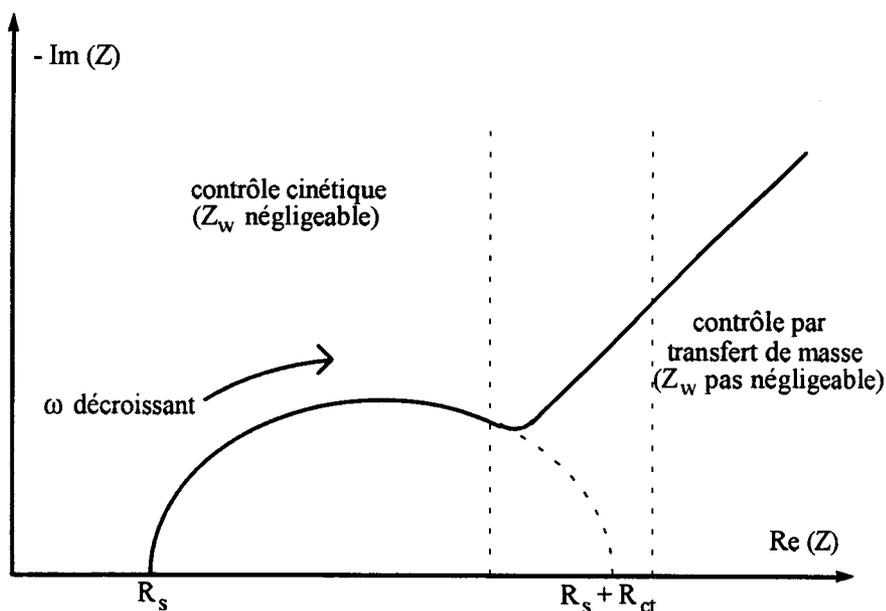
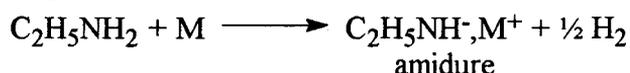


Figure IV-A 2 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist

Ce diagramme d'impédance comporte deux parties : un demi-cercle à haute fréquence appelé cercle de transfert de charge et une droite à 45° à basse fréquence appelée droite de Warburg.

## **B - REALISATION DE LA CELLULE**

Pour étudier la résistance des solutions  $\text{LiNa-RNH}_2$  et pour suivre la cinétique de décomposition de ces solutions en l'absence de tout catalyseur métallique. Nous avons mis au point une cellule en verre Pyrex à deux électrodes (Figure IV-B 3) qui permettait de préparer les échantillons en s'assurant de l'absence de particules métalliques qui pourraient fausser les mesures. Le choix des électrodes de mesure a été très délicat, car la plupart des métaux catalysent la décomposition du solvant en présence de métaux alcalins selon :

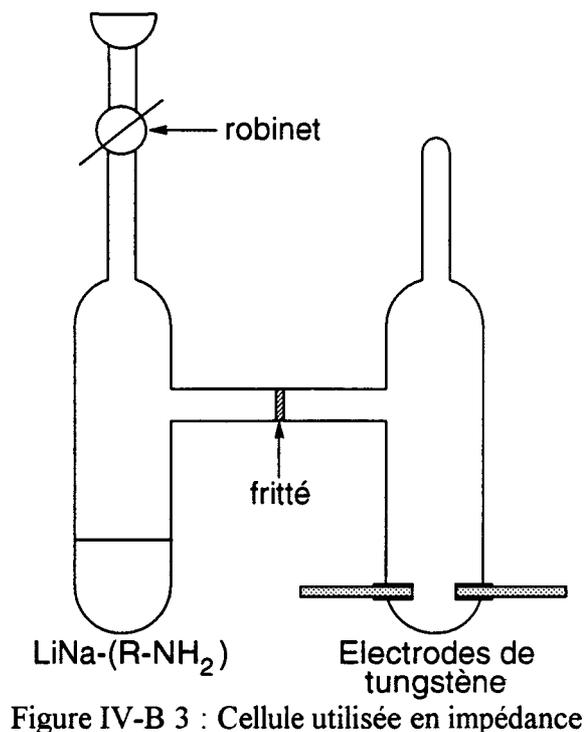


Le platine catalyse efficacement cette réaction, l'or réagit en formant l'anion aurure  $\text{Au}^-$ . Notre choix s'est finalement porté sur le tungstène. Ce dernier ne catalyse pas la décomposition des solutions et il se soude bien au Pyrex.

Les électrodes sont constituées de deux cylindres distants de 5 mm et de diamètre 4 mm. Afin d'éviter les effets de bords, nous avons couvert les surfaces latérales des électrodes avec du verre Pyrex. Seules les surfaces planes opposées sont en contact avec la solution.

La cellule est constituée de deux compartiments en Pyrex, séparés par un fritté (Figure IV-B 3). Un compartiment contient les électrodes et l'autre sert à préparer les solutions. La cellule est nettoyée à l'acide nitrique pendant 1 heure, puis soigneusement rincée à l'eau distillée. L'acide nitrique peut provoquer une oxydation à la surface des électrodes de tungstène, remarquée par la perte de l'éclat métallique. Dans ce cas, il faut les décaper par dissolution anodique en appliquant entre elles pendant quelques minutes un balayage triangulaire répétitif de potentiel dans une solution aqueuse de potasse (KOH, 2M).

La cellule étant propre, on prépare la solution par la méthode décrite dans le chapitre II. La solution est préparée dans le compartiment ne contenant pas les électrodes. Une fois terminée, on bascule la solution dans le compartiment qui contient les électrodes pour effectuer les mesures. La présence du fritté empêche l'entraînement de particules de métal. Toute la préparation se passe à basse température ( $T < -40^\circ\text{C}$ ).



La préparation des échantillons étant longue et fastidieuse, nous avons fait varier la concentration des solutions par évaporation fractionnée du solvant : à chaque fois, nous avons tout d'abord préparé une solution diluée afin de dissoudre complètement les alcalins dans le solvant. Puis nous avons évaporé la quantité du solvant en excès pour obtenir une solution plus concentrée. Cette méthode a été appliquée seulement pour les mesures d'impédances. En effet, l'évaporation du solvant se fait de manière brutale, elle est accompagnée de projections à l'intérieur de la cellule... et parfois dans la ligne à vide. La géométrie de la cellule utilisée pour les mesures d'impédance nous a permis de réduire fortement ces projections. Par contre il aurait été impossible de procéder de cette manière avec les cellules d'ATD et de RPE.

### **C - APPAREILLAGE ET MONTAGE UTILISE**

Nous avons effectué les mesures d'impédances, au potentiel d'équilibre de la solution avec un analyseur de réponse en fréquence Schlumberger Solartron 1170, qui génère la tension sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable ( $10^4$  Hz à  $10^{-2}$  Hz) et une interface électrochimique Solartron 1170, qui contrôle ou impose la surtension continue. D'un point de vue pratique, l'impédance est mesurée en utilisant le montage représenté sur le schéma ci-dessous.

La tension perturbatrice  $U_0 \cdot \sin(\omega t)$ , délivrée par l'analyseur de réponse en fréquence, est appliquée sur un circuit série comportant l'impédance inconnue de la cellule  $Z$  et une résistance pure  $R$  (appelée résistance extérieure) de valeur connue (Figure IV-B 4).

L'analyseur de réponse de fréquence mesure les tensions  $U_1$  et  $U_2$ , calcule le rapport  $U_2/U_1$  et donne le rapport  $Z/R$ . Il est important que la résistance extérieure soit une résistance pure afin de ne pas ajouter de composant imaginaire autre que celle de  $Z$ . La valeur de la tension perturbatrice est

adaptée en fonction de R et de Z mesurée afin de ne jamais dépasser 10 mV aux bornes de la cellule. Sur cet intervalle de potentiel, on peut considérer que la courbe courant en fonction de la tension est linéaire.

Afin de minimiser la contribution des câbles dans l'impédance globale, nous avons utilisé un montage de type 4 fils pour la mesure des tensions  $U_1$  et  $U_2$ .

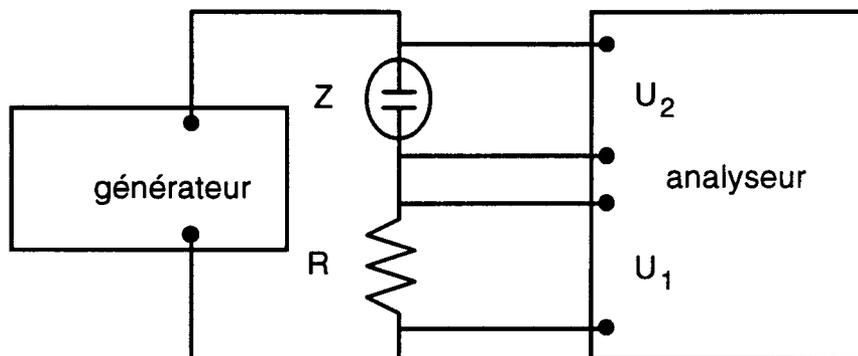


Figure IV-B 4 : Montage expérimental

## D - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### D - 1 Système $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\text{Na}^-$

En général, les solutions sont assez conductrices :  $\rho = 20 \Omega \cdot \text{cm}$ . Cependant il est à noter que les valeurs dépendent de l'état de surface des électrodes que nous ne pouvons pas vérifier en raison de la structure de la cellule. Les solutions dont les résistances étaient trop élevées ont été rejetées. Nous attribuons ces résultats à la formation de couches résistantes à la surface de l'électrode (amidure).

Les diagrammes d'impédance des systèmes "dilués" de composition  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_{16}\text{Na}^-$  sont caractérisés par une première partie ressemblant à un demi-cercle prolongé par une portion plus ou moins linéaire aux plus basses fréquences (Figure IV-A 5).

Nous avons observé qu'une diminution de la température entraîne une augmentation de la résistance de la solution. Nous avons aussi observé que la résistance baisse en fonction de la concentration en métal.

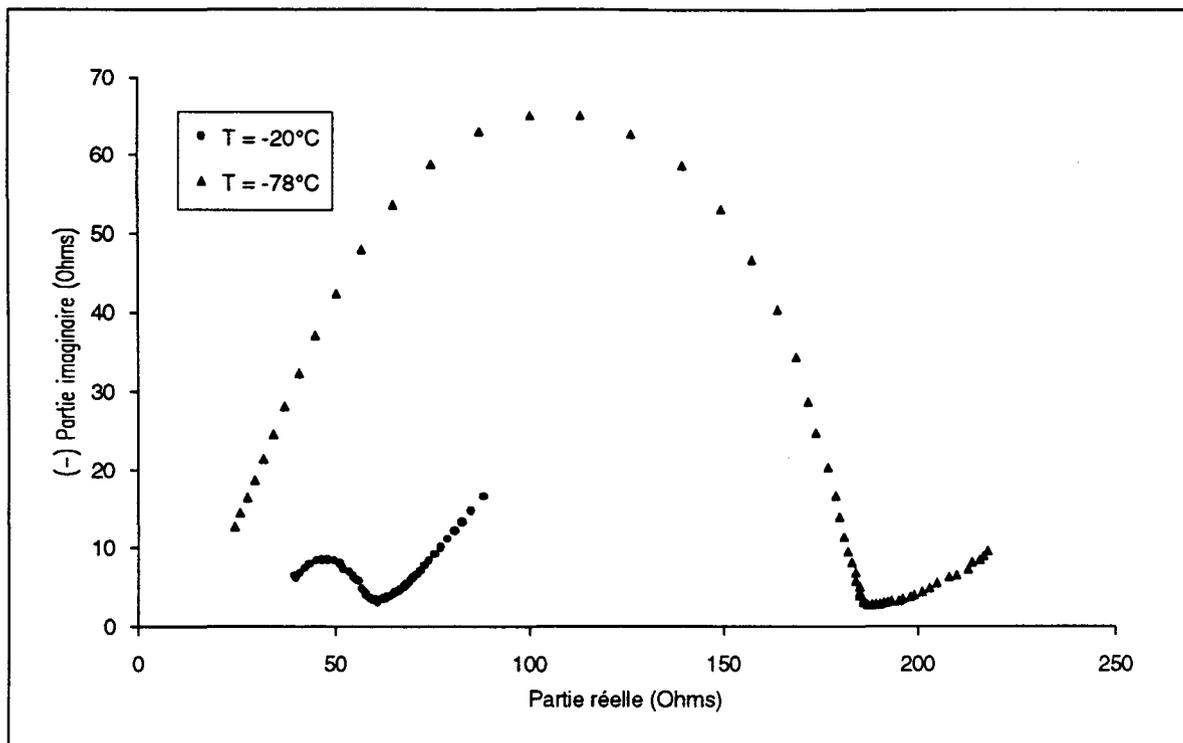


Figure IV-A 5 : Diagrammes d'impédance du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_{16}.\text{Na}^-$  à deux températures

Lorsque ces systèmes sont concentrés par retrait de solvant par évaporation, il se produit une modification très importante du diagramme qui se résume en général en quelques points situés à des très faibles valeurs de R et de la partie imaginaire quasi indépendantes de  $\omega$ .

Cependant, le type d'appareil utilisé est mal adapté aux mesures des très faibles résistances. Il n'est pas possible de suivre la variation des résistances avec T dans ce cas.

### D - 2 Système $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$

Nous avons aussi effectué des mesures d'impédance sur le système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_{16}.\text{Na}^-$ . Nous avons observé que l'allure des diagrammes d'impédance obtenus pour ce système est assez semblable à celle des diagrammes enregistrés dans le système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_{16}.\text{Na}^-$ . L'ordre de grandeur de la résistance de la solution est également le même. La concentration de la solution en métal influe sur le diagramme d'impédance. Lorsque le système devient très concentré, on observe la réduction de diagramme en un point comme dans le cas du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n.\text{Na}^-$ .

Afin de nous assurer que tout le métal était bien dissous dans la solution initiale, nous avons aussi étudié une solution très diluée du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$  avec  $n = 100$ . Nous avons encore obtenu un diagramme d'impédance de Nyquist formé d'un demi cercle de transfert de charge à haute fréquence et une impédance de Warburg à basse fréquence. A très basse fréquence, on obtient une branche qui n'est pas linéaire. La résistance augmente lorsqu'on diminue la température (Figure IV-A 6).

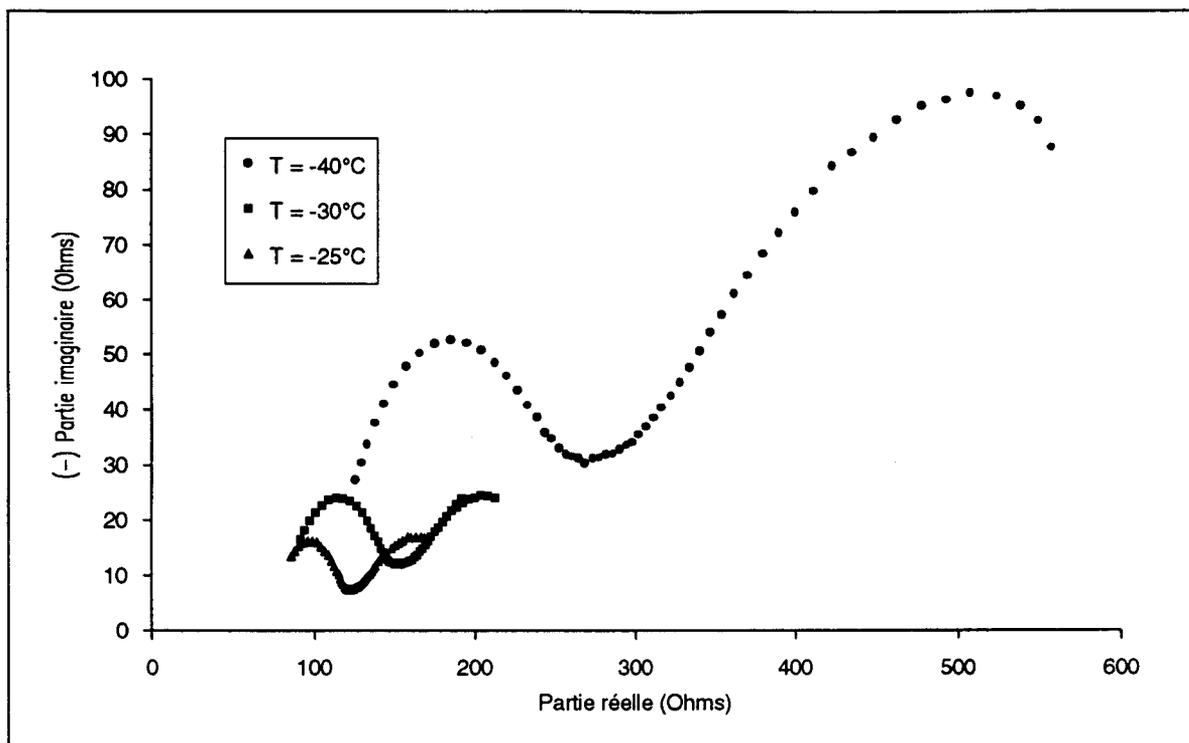


Figure IV-A 6 : Diagrammes d'impédance du système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_{100}.\text{Na}^-$

Les mesures effectuées sur les deux systèmes  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$  et  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n.\text{Na}^-$  ont donné un diagramme d'impédance réduit à un point, ce à quoi on s'attend en présence d'électrons solvatés ou d'échange rapide aux électrodes.

Nous avons fréquemment constaté que, lors des opérations de concentration des solutions par retrait du solvant, du métal précipitait. Afin d'essayer de remédier à ce problème, nous avons utilisé une diamine, la 1,2 propane diamine (PDA), dont les propriétés complexantes du lithium sont supérieures à celles de la méthylamine. Nous nous sommes inspirés pour cela du mode opératoire suivi pour la préparation du composé  $\text{Li}^+(\text{EDA})_2.\text{Na}^-$  (2). Nous avons préparé une solution de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$  puis nous avons ajouté à cette solution une petite quantité de propanediamine PDA. L'aspect de la solution n'a pas changé : couleur toujours mordorée. Nous avons obtenu par les mesures d'impédances un diagramme formé d'un demi-cercle et une dernière portion qui n'est pas tout à fait une droite de Warburg (Figure IV-A 7.). La résistance de la solution est du même ordre de grandeur que celle des systèmes précédents. Elle dépend fortement de la température : elle augmente lorsque la température diminue.

Au cours de cette expérience, nous avons observé la formation de deux fils sur les surfaces opposées des deux électrodes. Ces fils ont poussé perpendiculairement à la surface des électrodes. Ce phénomène a été observé après avoir laissé la solution plus de 24 heures à  $-40^\circ\text{C}$ , en contact avec les électrodes, mais celles-ci n'étant pas reliées aux appareils de mesure. Nous avons continué l'expérience, la formation des deux fils a été progressive. Elle a commencé comme dans les autres systèmes par un petit dépôt sur les deux surfaces des électrodes. Au début de l'expérience, nous avons obtenu des diagrammes normaux, puis au fur et à mesure, nous avons observé des

modifications sur les diagrammes, où la partie imaginaire de la résistance est devenue quasi nulle. Cette expérience a été terminée par l'obtention d'un seul point sur le diagramme d'impédance ( $R-0$ ). Après avoir basculé la solution de l'autre côté de la cellule, nous avons observé que les deux fils s'étaient rejoints et que les deux électrodes étaient donc en court-circuit. Il aurait fallu détruire la cellule pour pouvoir récupérer le métal et l'analyser.

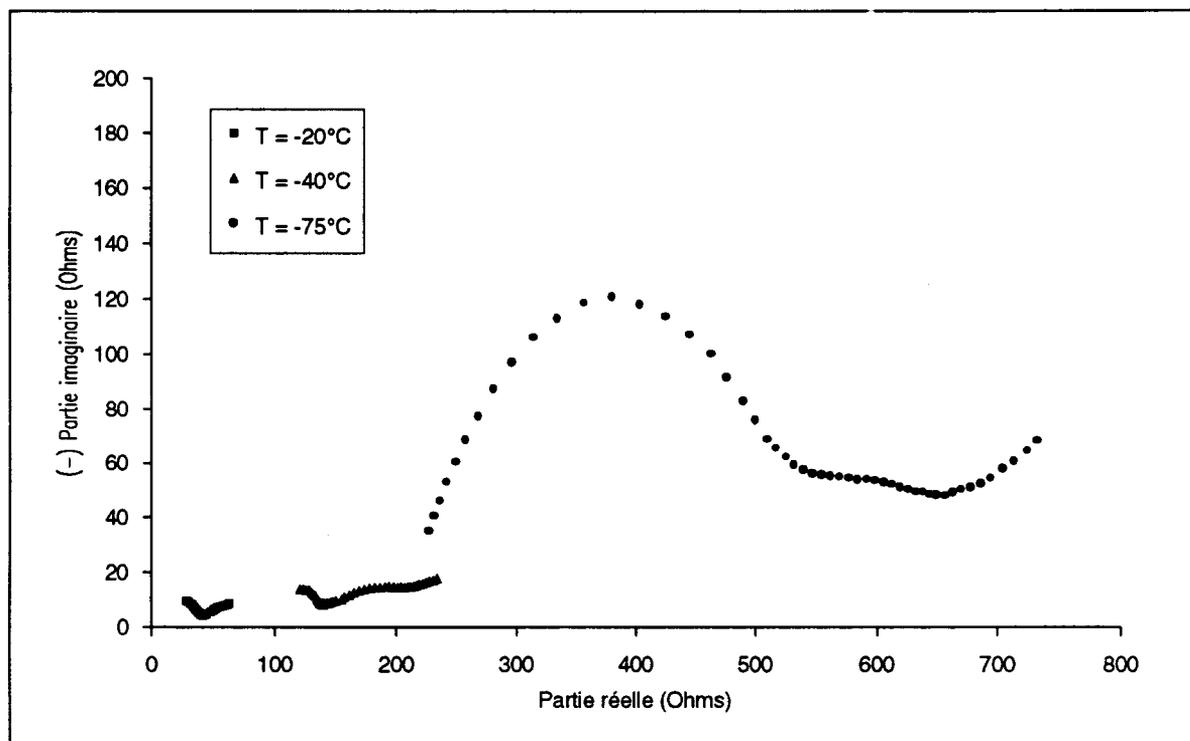


Figure IV-A 7 : Diagrammes d'impédance de LiNa/(MeNH<sub>2</sub>)/(PDA) avant la formation de fils

## **E - DISCUSSION**

Ces travaux ont été réalisés bien avant que l'on connaisse le diagramme des phases ou les résultats de RPE. Il était logique de commencer par ce type de mesures. Les mesures de conductivité en fonction de la température sont la meilleure méthode pour vérifier si un état métallique existe.

Bien que ces solutions ne semblent pas se décomposer d'une manière auto-catalytique, en présence des électrodes en tungstène, il est impossible de savoir si des couches d'alkylamidure de sodium, insoluble, ne se fixaient pas de manière irréversible sur les électrodes dès le début des expériences. L'opacité de ces solutions, jointe à leur tendance à former des films sur le verre, rend donc très difficile une inspection visuelle de l'état des électrodes au cours des expériences. Lors de l'étude des solutions concentrées, il est impossible de s'assurer s'il n'y a pas de formation de pont métallique entre les électrodes, sauf en fin d'expérience, comme expliqué plus haut.

Il est clair que les solutions "diluées" de Li<sup>+</sup>(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.Na<sup>-</sup> ou Li<sup>+</sup>(MeNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.Na<sup>-</sup>, avec n proche de 16, se comportent comme des solutions de sel. Il faut noter ici que les concentrations en

anion et en cation complexés sont très élevées (plus de 1M) par rapport aux valeurs utilisées de manière habituelle en électrochimie.

Le phénomène observé aux plus fortes concentrations, caractérisées par une très faible valeur des impédances mesurées ne semblent pas devoir être attribué à la présence d'électrons solvatés, qui donneraient aussi un seul point sur le diagramme d'impédance, mais pour une valeur de R nettement plus grande. Il se pourrait que nous nous trouvions en présence d'une phase ayant une très forte conduction. Cependant, ces valeurs se situaient à la limite de détection de l'appareillage disponible.

La formation des fils qui semblent pousser perpendiculairement aux surfaces des électrodes au sein de la solution reste un phénomène intrigant. Il ne peut pas s'agir d'un phénomène d'électrolyse, car la surtension appliquée ne dépassait pas 10 mV et ce uniquement pendant la durée de l'expérience. Peut-être est-ce dû à un phénomène de vieillissement de la solution se matérialisant par une ségrégation (= précipitation) du métal dissous. Comme nous l'avons expliqué plus haut, il n'a pas été possible d'analyser le métal déposé : la possibilité de formation de court circuit des électrodes par du métal nous a contraint à interrompre cette partie de l'étude. Nous discuterons dans le chapitre suivant comment, au vu des résultats obtenus par plusieurs techniques, cette méthode pourraient être améliorée.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- 1 BARD, A.J.; FAULKNER, L.R.;  
Electrochimie, Masson, Paris (1983)
- 2 CONCEPTION, R.; DYE, J.L.;  
J. Am. Chem. Soc., 109, 7203 (1987)



## CHAPITRE V

### DISCUSSION GENERALE

Dans ce chapitre, nous résumerons les résultats essentiels des systèmes  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n\text{Na}^-$  et  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ , obtenus par les trois techniques utilisées, afin de pouvoir les analyser et donner des indications sur la structure probable de ces systèmes.

Le lithium est très soluble dans l'ammoniac, ainsi que dans les amines aliphatiques telles que la méthylamine et l'éthylamine. La solubilité du lithium dans  $\text{EtNH}_2$  est très élevée. Des solutions contenant une fraction molaire en métal supérieure à 0.3 peuvent être obtenues. Par contre, le sodium est virtuellement insoluble dans l'éthylamine.

La dissolution du sodium par le système lithium-amine a été rapportée pour plusieurs amines. Dans les solutions  $\text{Li}-(\text{RNH}_2)$ , le sodium devient très soluble, ce qui permet d'obtenir des alcalures liquides. Ces solutions possèdent des propriétés qui varient considérablement avec la concentration du métal en solution et en fonction de la température.

Les diagrammes des phases des trois systèmes que nous avons étudiés, obtenus par ATD, montrent clairement l'existence de composés définis. Les stoechiométries de ces composés pour chaque système sont les suivantes :

$\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\text{Na}^-$	n=4	composé à fusion non congruente
$\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$	n=?	composé défini
$\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n\text{Na}^-$	n=6	composé à fusion congruente

Il semble aussi que la présence de nouveaux composés soit nécessaire pour expliquer le diagramme des phases dans la région des fortes concentrations en métal. Nous avons ainsi postulé l'existence de

$\text{LiNa}-(\text{EtNH}_2)_n$	n=3 ?	composé à fusion non congruente
$\text{LiNa}-(\text{MeNH}_2)_n$	n=2 ?	composé à fusion non congruente
$\text{LiNa}-(\text{MeNH}_2)_n$	n=9	composé défini

La valeur exacte de la composition reste inconnue, mais l'existence de ces composés est indispensable si l'on veut avoir une interprétation raisonnable du diagramme des phases.

En addition, dans le cas des solutions  $\text{LiNa}$  dans la méthylamine, l'existence d'un composé  $\text{LiNa}-(\text{MeNH}_2)_9$  à basse température est fortement suggérée par les discontinuités des transitions à l'état solide. Ce composé existe seulement à l'état solide, il se décompose à  $T = 162.6 \pm 0.5 \text{ K}$ .

Dans le cas du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n$ , la valeur exacte de la composition n reste inconnue. La complexité du diagramme des phases ne nous a pas permis de la déterminer. Le diagramme présente

une branche quasi verticale à partir de la composition de l'eutectique, comme dans le cas des systèmes Li-(NH<sub>3</sub>) et Li-(MeNH<sub>2</sub>) pour lesquels il existe un composé défini pour n=4. Par analogie avec ces systèmes, on peut cependant raisonnablement penser que la stoechiométrie du composé défini avec EtNH<sub>2</sub> est n≤4.

Les systèmes que nous avons étudiés sont caractérisés par une température de fusion particulièrement basse. Les alcalures liquides ont un aspect brillant et une couleur mordorée, alors que le lithium seul dans MeNH<sub>2</sub> ou EtNH<sub>2</sub> donne des solutions bleues. Ceci montre indubitablement que les systèmes avec et sans sodium sont radicalement différents.

### *Structure et modélisation*

Les cations alcalins, et en particulier le lithium, sont fortement solvatés par l'ammoniac et les amines. L'ammoniac forme très facilement des composés solides avec les sels de métaux alcalins. Cependant, comme le montrent les diagrammes des phases, les ammoniacates correspondant aux sels de métaux alcalins ne cristallisent qu'à basse température, indiquant leur plus faible stabilité par rapport aux composés de sels de métaux de transition.

Le diagramme des phases du système nitrate de lithium-ammoniac a été étudié par Portnow et Dwilewich (1). Ils ont montré l'existence des composés définis d'ammoniacates du nitrate de lithium, les stoechiométries de ces composés sont les suivantes : (Li<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 2NH<sub>3</sub>), (Li<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 4NH<sub>3</sub>) et (Li<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 8NH<sub>3</sub>). La structure de ces composés a été établie par spectrométrie de vibration (2). Par ailleurs, on sait que le composé Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> existe et qu'il a des propriétés métalliques (3). De même, Li(MeNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> a également des propriétés nettement métalliques, bien que sa conductivité soit environ 200 fois inférieure au composé formé avec l'ammoniac. Une étude portant sur divers solvants a permis de conclure que Li<sup>+</sup> se solvatait préférentiellement avec 4 molécules (4).

Il semble donc courant de considérer que la formation des complexes avec le cation lithium mette en jeu 4 molécules de complexant, tels que le lithium dans l'ammoniac ou dans la méthylamine. Nos résultats ne sont pas en opposition avec l'hypothèse d'un composé pour lequel n = 4, cependant une telle attribution ne se ferait que par similitude avec Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ou Li(MeNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

Les mesures d'ATD réalisées sur le système Li(EtNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> montrent vers les régions diluées l'apparition d'un pic attribuable à une transition solide-solide de l'éthylamine libre (Figure II-G 5).

Ce pic apparaît sur toutes les courbes d'ATD dans le cas où n > 8, cette composition correspond à une concentration en métal inférieure à 11 MPM. Ceci laisserait supposer que 8 molécules du solvant éthylamine pourraient être plus ou moins coordonnées au cation lithium. Ceci est différent de la règle courante où le cation lithium se complexe avec quatre molécules d'amine.

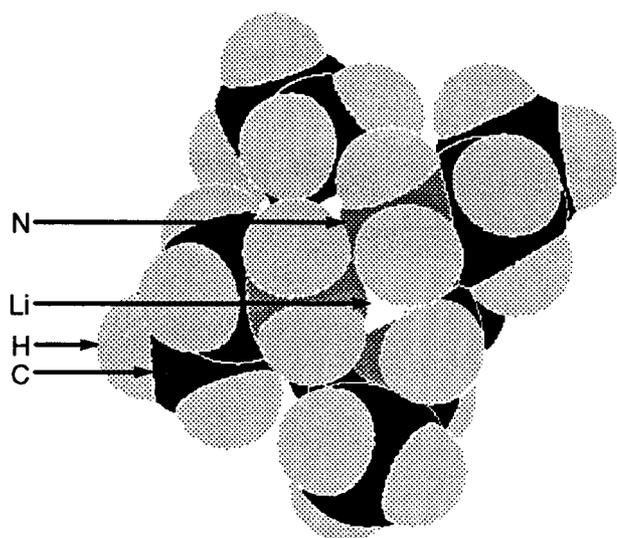


Figure V-1 : Lithium solvaté par 4 molécules d'éthylamine

Dans ce cas nous supposons que le cation lithium est doublement complexé. Une première couche formée de 4 molécules d'éthylamine puis une deuxième couche de 4 autres molécules. Tout ce qui est au-dessus de 8 molécules est alors libre.

La formation du composé défini  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4\text{Na}^-$  semble donc en bon accord avec cette règle d'un nombre de solvation égal à quatre. En effet, l'étude par ATD du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\text{Na}^-$  nous a permis de réaliser son diagramme des phases et de montrer l'existence du composé défini ( $n = 4$ ).

De même dans ce système, nous avons observé l'apparition de la transition solide-solide de l'éthylamine sur toutes les courbes d'ATD dans la région des concentrations diluées pour  $n \geq 12$ , ce qui correspond à une concentration en métal de 14 MPM. Cette concentration est quasi identique à celle du système  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ , pour lequel nous avons observé le pic d'éthylamine ( $c < 11$  MPM), alors que les rapports molaires ( $n$ ) sont différents. Dans le cas du système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\text{Na}^-$   $n \geq 12$  et dans le cas du système  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$   $n > 8$ .

Il est peu vraisemblable que 12 molécules d'éthylamine puissent solvater le cation de lithium. On pourrait alors considérer que nous avons une évidence pour l'apparition de molécules de solvant plus ou moins liées à l'anion  $\text{Na}^-$  avec la possibilité de présence de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4$  et  $\text{Na}^-(\text{EtNH}_2)_8$  ou bien  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_8$  et  $\text{Na}^-(\text{EtNH}_2)_4$ .

Le diagramme des phases de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\text{Na}^-$  (Figure II-G 11) présente un seul eutectique dont la composition est  $n \approx 7$ . C'est la composition où la température de fusion est la plus basse. L'originalité de ce système réside dans le fait que son diagramme des phases présente plusieurs transitions endothermiques à l'état solide. Associée à ces transitions, on trouve également une transition exothermique. C'est un cas unique qui n'a pas été observé dans les systèmes  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$  et  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n\text{Na}^-$ . Cette transition exothermique est observée dans tout le système  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n\text{Na}^-$  quelque soit la concentration. Elle est caractéristique de la présence de groupements  $\text{C}_2\text{H}_5$  ainsi que de  $\text{Na}^-$ . Nous l'attribuons à l'espèce  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4\text{Na}^-$  qui est la seule

espèce présente dans le solide avec plus ou moins de solvant cristallisé. Cette transition disparaît lors de recyclage thermique, de même les autres transitions endothermiques disparaissent.

L'énergie thermique mise en jeu pour la transition exothermique est faible et ne peut correspondre qu'à une relaxation de la structure correspondant à des rotations de groupements  $C_2H_5$ . La nouvelle structure ainsi obtenue est plus stable que la précédente. Il est à noter que quelque soit la vitesse de refroidissement utilisé, le système se solidifie sous une forme amorphe. Les transitions endothermiques observées correspondent à des recristallisations du système. Notons que nous n'avons pas observé de transitions vitreuses sauf dans le cas des systèmes très concentrés.

Nous avons également réalisé le diagramme des phases du système  $Li^+(MeNH_2)_n.Na^-$  (Figure II-G 15) qui nous a permis de mettre en évidence l'existence du composé défini  $Li^+(MeNH_2)_6.Na^-$ . Ce composé est à fusion congruente parce que le diagramme présente deux eutectiques dont les compositions et les températures sont ( $n_1 = 7.3$ ,  $T_1 = 166 \pm 1$  K et  $n_2 = 3$ ,  $T_2 = 151 \pm 0.5$  K). La surface de l'eutectique  $E_1(n_1, T_1)$  est 15 fois supérieure de celle de l'eutectique  $E_2(n_2, T_2)$ . La Figure V-2 montre la solvation du lithium par 6 molécules de méthylamine.

Nous avons pu obtenir des solutions très concentrées en métal. Mais ces solutions dépendent fortement de la température et de la vitesse de balayage. Nous avons constaté que  $Li^+(MeNH_2)_n.Na^-$  est moins stable que  $Li^+(EtNH_2)_n.Na^-$ . Nous avons pu réaliser des solutions très concentrées en métal et stables dont les stoechiométries sont une mole de lithium, une mole de sodium et une mole d'éthylamine. Nous avons étudié ces solutions très concentrées seulement par ATD.

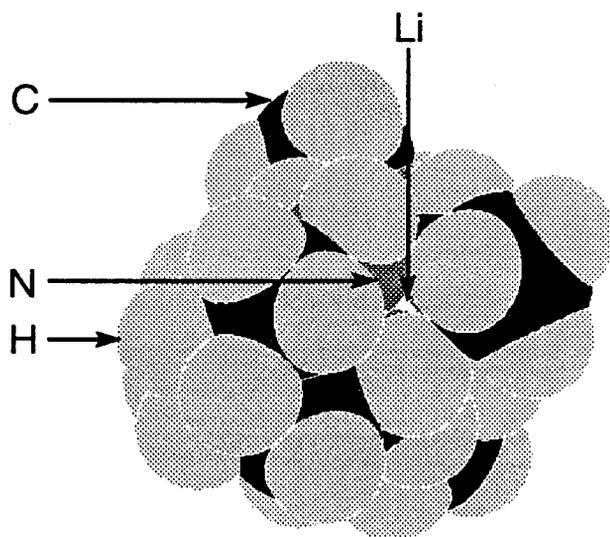
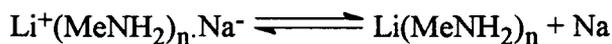


Figure V-2 : Lithium solvatoé par 6 molécules de méthylamine

### **Forme des raies de RPE**

L'étude RPE à l'état solide de  $Li^+(EtNH_2)_n.Na^-$  montre une bonne corrélation avec les interprétations structurales obtenues à partir des mesures d'ATD. En particulier elle permet de renforcer l'attribution des pics à basse température à la cristallisation à l'état solide d'un amorphe. Ceci se manifestant clairement par l'apparition d'une anisotropie sur le facteur g. Par contre un tel

effet n'est pas observé avec  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$ . Dans ce dernier cas, on aurait pu s'attendre à de fortes modifications du spectre RPE au vu des modifications importantes de la position du pic RMN de  $\text{Na}^-$ . Une interprétation de ce phénomène semblerait devoir impliquer l'existence d'un équilibre du type :



Ceci devrait être important dès que  $n < 8$ , et on pourrait alors s'attendre à l'apparition d'un spectre RPE indiquant la présence d'électrons de conduction. Or il n'en a rien été, tout du moins jusqu'à la concentration du composé défini  $n = 6$ .

L'apparition de formes de raies caractéristiques de l'état métallique n'a été obtenu que pour  $n = 4$ , ce que nous avons interprété en faisant intervenir la présence de  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_4$ . Cette même interprétation avait été suggérée par la présence, dans le diagramme des phases de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$  de points dont la température était semblable à celle de transitions de  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_4$ .

A l'état liquide, la forme des spectres ne doit plus faire intervenir de phénomènes d'anisotropie sur g. Les espèces paramagnétiques en solution sont les mêmes que celles à l'état solide ce qui se manifeste par l'absence de variation de g lors de la fusion.

Il a été noté que les pics à l'état liquide présentaient une asymétrie relativement faible dont le rapport A/B était toujours inférieur à 1.5. La Figure V-3 montre l'évolution en fonction de la température du rapport d'asymétrie A/B de plusieurs échantillons de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$  ayant différentes concentrations. On constate que A/B de ce système croît avec la température. La seule exception que nous avons constatée était le cas où on a refroidi rapidement le système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_4.\text{Na}^-$  et pour lequel on a obtenu un rapport d'asymétrie élevé ( $A/B \sim 2.7$ , cf. Figure III-E 12).

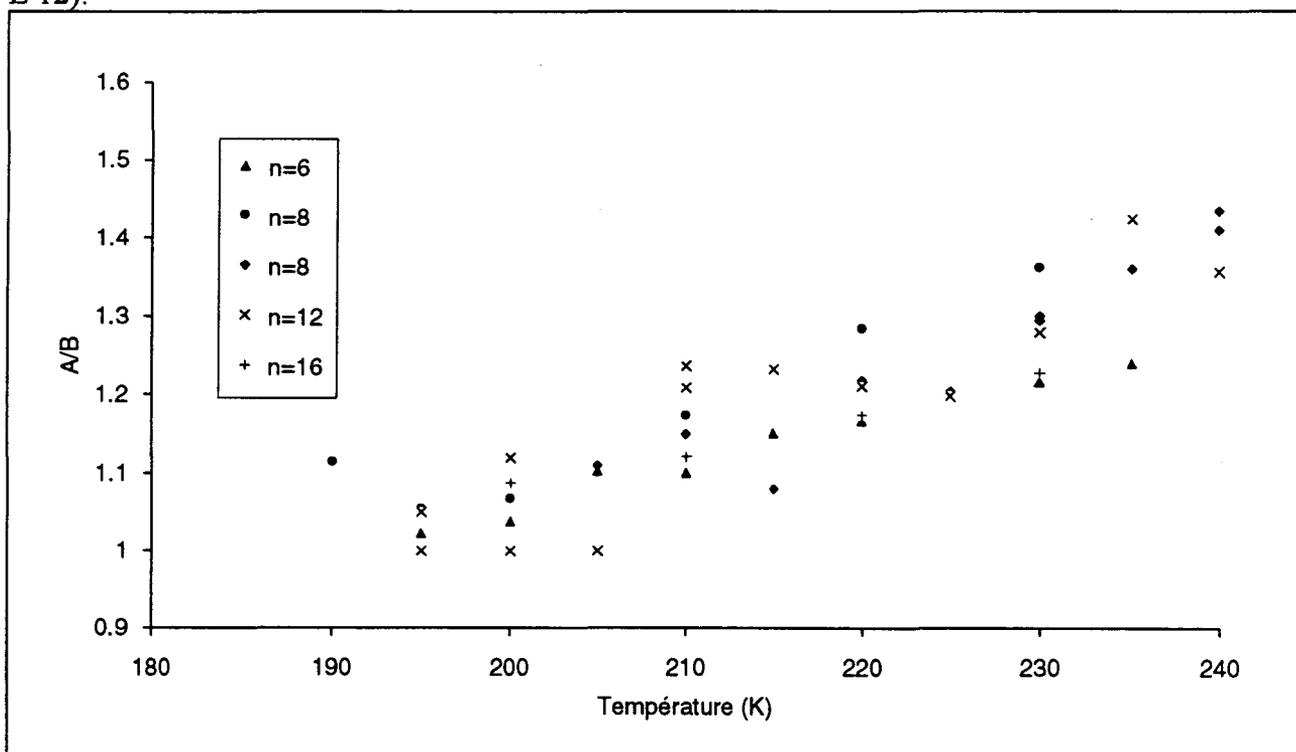


Figure V-3 : rapport d'asymétrie pour le système  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$  en fonction de la température

Clairement, le traitement de la forme par le formalisme de Dyson n'est pas applicable dans ce cas. La forme modifiée du formalisme de Webb telle qu'elle a été utilisée pour étudier les raies RPE de petits agrégats métalliques permet de décrire correctement la forme du spectre de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$  et de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_n.\text{Na}^-$  à l'état liquide (Figures V-4a et b).

Cependant cette équation ne donne de bons résultats que dans une gamme restreinte de température. Lorsque la température croît, une déviation systématique apparaît, l'accord ne peut alors être obtenu qu'en ajoutant un autre pic gaussien ou lorentzien situé au même champ central pour obtenir un accord convenable.

Lorsque la température atteint 240 à 250 K pour  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_n.\text{Na}^-$ , il n'est plus possible d'enregistrer des spectres. En effet au passage à la résonance, il y a une brusque perte d'accord de la cavité qu'il n'est pas possible de supprimer en modifiant les réglages du spectromètre.

Cette apparition d'un nouveau pic doit s'expliquer par une dissociation de l'entité  $\text{Li}^+\text{Na}^-$  formation de nouvelles espèces paramagnétiques.

L'ensemble des travaux que nous avons mené montre bien que nous n'avons pas affaire à de nouveaux systèmes métalliques. Il se peut qu'à l'état liquide une formation de petits agrégats se manifeste, mais la situation est compliquée par la présence de plusieurs pics de RPE ayant la même valeur de g.

Les composés  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  et  $\text{Li}(\text{MeNH}_2)_4$  ont des propriétés métalliques. Cette conductivité s'explique par la formation d'une bande de conduction plutôt que par un mécanisme de conduction par sauts qui impliquerait des entités  $[\text{Li}^+(\text{NH}_3)_4]^-$  par exemple. La présence de  $\text{Na}^-$  dans le système  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$  provoque une disparition de la conductivité métallique, cette situation indique clairement la grande tendance du sodium à former  $\text{Na}^-$ . La présence de  $\text{Na}^-$  gros ion dont la taille est proche de celle de l'entité  $\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4$  est suffisante pour empêcher la conduction métallique. Les solutions concentrées de  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$  et de  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n.\text{Na}^-$  n'ont pas non plus de propriétés métalliques.

Bien que les systèmes  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n.\text{Na}^-$  contiennent un anion fortement polarisable  $\text{Na}^-$  ( $r = 2.8$  Å), il n'apparaît pas que le critère de métallisation de Herzfeld puisse s'appliquer à ces solubles. Il est possible que dans des travaux futurs, d'autres systèmes mettant en jeu d'autres anions alcalins permettront d'obtenir des systèmes conducteurs.

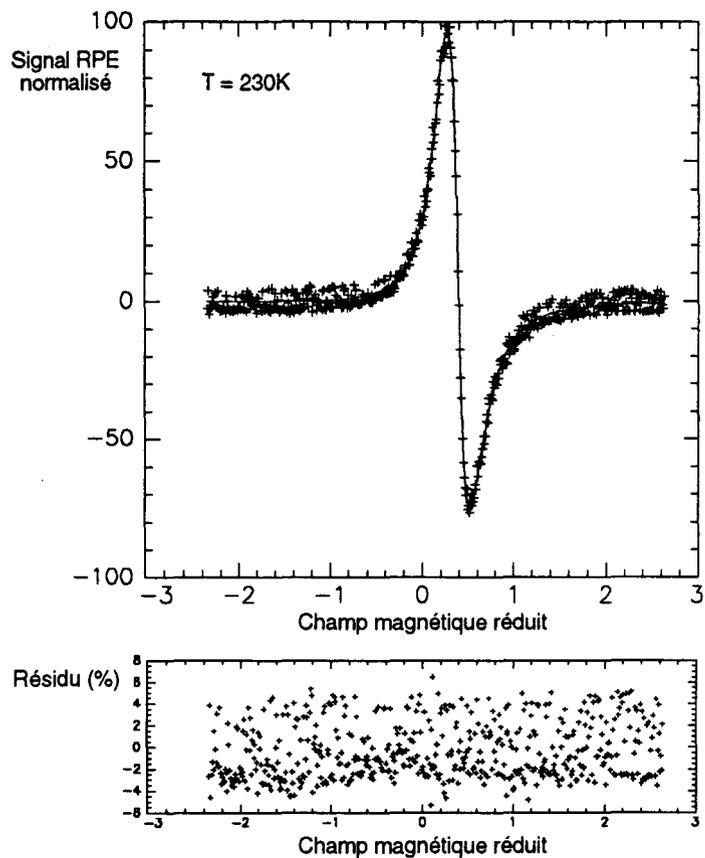


Figure V-4a : Ajustement du signal RPE de  $\text{Li}^+(\text{MeNH}_2)_4.\text{Na}^-$  par une fonction de Webb

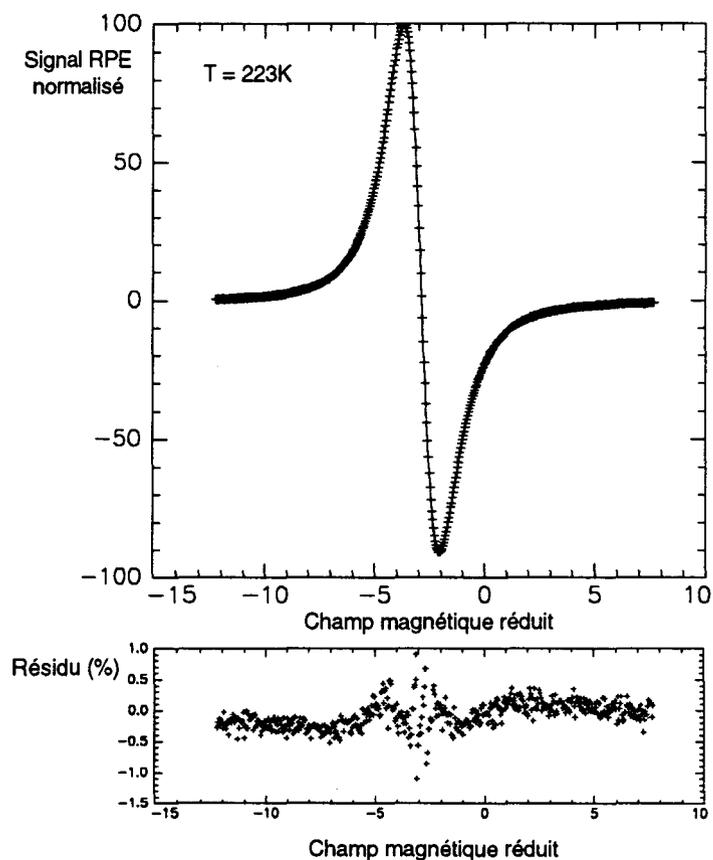


Figure V-4b : Ajustement du signal RPE de  $\text{Li}^+(\text{EtNH}_2)_4.\text{Na}^-$  par une fonction de Webb

## *Conclusion*

Notre travail présente donc les premiers résultats permettant de mieux comprendre les propriétés des systèmes  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n\text{Na}^-$  et  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$ . Les systèmes  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n\text{Na}^-$  forment bien les alcalures liquides. La synthèse de ces composés se fait à partir de réactifs courants et bon marché. Par contre leur préparation et leur manipulation sont délicates. En effet, il faut travailler à basse température et à l'abri de l'air et l'humidité, pour éviter les décompositions et l'instabilité.

A l'aide des techniques utilisées, nous avons pu montrer l'évolution des systèmes  $\text{Li}^+(\text{RNH}_2)_n\text{Na}^-$  et  $\text{Li}(\text{EtNH}_2)_n$  en fonction de la température et de la concentration en métal. L'étude du diagramme des phases de ces systèmes a eu une très grande importance pour établir l'existence des composés définis, ainsi que toutes les transitions. Cette technique nous a permis de parvenir à un bon protocole de mesure en RPE. Cette dernière méthode a été utile pour caractériser ces composés et constater qu'ils ne présentent pas de transition non métal-métal. Les mesures d'impédances nous ont permis d'avoir un ordre de grandeur de la résistance de ces composés en solution et son comportement en fonction de la température et de la concentration en métal.

Il est clair que les problèmes qui restent posés se situent davantage au niveau de la structure de ces composés. Il serait donc sans doute souhaitable d'envisager, entre autres, des études structurales par RX à basse température.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- 1) PORTNOW; DWILEWICH;  
Zh. Obshch. Khim., 7, 2149 (1937) [Cité par REGIS, A; CORSET, J.; référence 2]
- 2) REGIS, A; CORSET, J.;  
J. Chim. Phys., 4, 707 (1972)
- 3) Voir Chapitre I §A
- 4) REGIS, A; CORSET, J.;  
Can. J. Chim., 51, 3577 (1973)

