



# Détermination précise des masses spécifiques de poudres par la méthode hydrostatique : application à l'étude de non-stoichiométrie

Louis Rabardel

## ► To cite this version:

Louis Rabardel. Détermination précise des masses spécifiques de poudres par la méthode hydrostatique : application à l'étude de non-stoichiométrie. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1967. Français. NNT : 1967BORUS052 . tel-00143546

**HAL Id: tel-00143546**

**<https://theses.hal.science/tel-00143546>**

Submitted on 25 Apr 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

No d'ordre : 52

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

PAR

**Louis RABARDEL**

---

- 1<sup>re</sup> Thèse** - Détermination précise des masses spécifiques de poudres  
par la méthode hydrostatique.  
Application à l'étude de la non-stœchiométrie.
- 2<sup>e</sup> Thèse** - Propositions données par la Faculté.
- 

*soutenues le 24 novembre 1967, devant la Commission d'Examen :*

|                          |                     |
|--------------------------|---------------------|
| MM. P. HAGENMULLER ..... | <i>Président</i>    |
| B. LEMANCEAU .....       | } <i>Examineurs</i> |
| M. POUCHARD .....        |                     |



— 1967 —

UNIVERSITE  
de  
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne  
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne  
Mlle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne  
M. MILLOUX .....  
M. DANGEARD  
M. CAU

Professeurs :

M. BRUS ..... Chimie  
M. AVEL ..... Zoologie et physiologie animale  
M. ROUSSET ..... Physique générale  
M. ROGER ..... Mécanique rationnelle  
M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie  
M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales  
M. LAFON ..... Physiologie générale  
M. BOUNHIOL ..... Biologie animale  
M. SERVANT ..... Physique  
M. CALAS ..... Chimie organique  
M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie  
M. PACAULT ..... Chimie physique  
M. SCHOELLER ..... Géologie  
M. DAVID ..... Physiologie végétale  
M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique  
M. CAMBAR ..... Biologie animale  
M. VIGNEAUX ..... Géologie

|                         |                                        |
|-------------------------|----------------------------------------|
| M. PANOUSE .....        | Zoologie (détaché à la F. S. du Maroc) |
| M. ARZELIES .....       | Physique (détaché à la F. S. du Maroc) |
| M. RIBEREAU-GAYON ..... | Oenologie et Chimie agricole           |
| M. RISS .....           | Mathématiques                          |
| M. GUIZONNIER .....     | Physique                               |
| M. HAGET .....          | Zoologie expérimentale                 |
| M. SEMIROT .....        | Astronomie                             |
| M. CHASTEL .....        | Physique nucléaire                     |
| M. HAGENMULLER .....    | Chimie minérale                        |
| M. CREAC'H .....        | Biologie animale                       |
| M. LOUDETTE .....       | Mécanique physique                     |
| M. PATY .....           | Chimie                                 |
| M. BORDES .....         | Préhistoire                            |
| M. SECHET .....         | Botanique                              |
| M. LAFARGUE .....       | Physique (C. S. U. de Pau)             |
| M. BAGANAS .....        | Mathématiques                          |
| M. VALENTIN .....       | Radioélectricité                       |
| M. ENNOUCHI .....       | Géologie (détaché à la F. S. du Maroc) |
| M. EYME .....           | Botanique                              |
| M. FRAINNET .....       | Chimie organique                       |
| M. RUAMPS .....         | Physique électronique                  |
| M. DESCHAMPS .....      | Chimie (C. S. U. de Pau)               |
| M. HOARAU .....         | Chimie physique                        |
| M. LALANDE .....        | Chimie appliquée                       |
| M. MARCHAND .....       | Chimie                                 |
| M. GOTTIS .....         | Géologie dynamique                     |
| M. LEMANCEAU .....      | Chimie                                 |
| M. CARDO .....          | Psychophysiologie                      |
| Mme AMICE .....         | Calcul infinitésimal                   |
| M. ROCH .....           | Physique                               |
| M. CLASTRE .....        | Cristallographie physique              |

|                         |                                           |
|-------------------------|-------------------------------------------|
| M. BLONDEL.....         | Mathématiques                             |
| M. SOURISSEAU .....     | Chimie                                    |
| M. JOUSSOT-DUBIEN ..... | Chimie                                    |
| M. MAYER.....           | Physique (C.S.U. de Pau)                  |
| Mlle FAURE-MURET.....   | Géologie (détachée à la F.S. du Maroc)    |
| Mlle LAFFITTE .....     | Physique                                  |
| M. LOCHET .....         | Physique                                  |
| M. VALADE .....         | Chimie organique                          |
| M. VINDT .....          | Biologie végétale                         |
| M. REGNIER .....        | Mathématiques                             |
| M. DESTRIAU .....       | Chimie                                    |
| M. PETIT .....          | Physique corpusculaire                    |
| M. CLIN .....           | Géologie                                  |
| M. BARAUD .....         | Chimie biologique                         |
| M. EMBERGER .....       | Géologie                                  |
| M. SIMONOFF.....        | Chimie physique                           |
| M. BOTHOREL .....       | Chimie                                    |
| M. CHARRU .....         | Physique                                  |
| M. LASCOMBE .....       | Chimie                                    |
| M. RIMPAULT .....       | Physique théorique                        |
| M. BONASTRE .....       | Chimie (C.S.U. de Pau)                    |
| M. BARETS.....          | Biologie animale                          |
| M. GROMB.....           | Chimie (C.S.U. de Pau)                    |
| M. BELLON.....          | Chimie (détaché à la F.S. du Maroc)       |
| M. PINEAU .....         | Chimie                                    |
| M. LEVEQUE .....        | Géologie approfondie                      |
| M. N .....              | Chimie biologique et Physiologie végétale |
| M. N .....              | Automatique                               |
| M. N .....              | Informatique                              |

Maître de conférences honoraire

M. de PUYMALY

Maîtres de conférences

|                              |                                     |
|------------------------------|-------------------------------------|
| M. BOUSSEAU .....            | Physique                            |
| M. RIBEREAU-GAYON Pascal ... | Chimie œnologique                   |
| M. DUPUY .....               | Physique (C.S.U. de Pau)            |
| M. MENNRATH .....            | Physique                            |
| M. ANDRE .....               | Biologie générale                   |
| Mlle DUTRIEU .....           | Physiologie animale                 |
| M. RAULT .....               | Chimie minérale                     |
| Mme PETIT .....              | Physique                            |
| M. BOUAS-LAURENT .....       | Chimie organique                    |
| M. BERNET .....              | Génétique                           |
| M. BABIN .....               | Physique (C.S.U. de Pau)            |
| M. GOMEL .....               | Chimie (détaché à la F.S. du Maroc) |
| M. FRESNEL .....             | Mathématiques                       |
| M. MATTENET .....            | Méthématiques (C.S.U. de Pau)       |
| M. MOYES .....               | Géologie                            |
| M. LUTZ .....                | Botanique                           |
| M. MOULINES .....            | Chimie                              |
| M. MENDES-FRANCE .....       | Mathématiques                       |
| M. METRAS .....              | Chimie (C.S.U. de Pau)              |
| M. POUCHARD .....            | Chimie minérale                     |
| M. LESCA .....               | Mathématiques                       |
| M. ARTOLA .....              | Mathématiques                       |
| M. DUMERY .....              | Mécanique                           |
| M. N .....                   | Physique                            |
| M. N .....                   | Physique (C.S.U. de Pau)            |
| M. N .....                   | Physique théorique                  |
| M. N .....                   | Physique théorique                  |
| M. N .....                   | Mathématiques (C.S.U. de Pau)       |

Conseiller Administratif : M. LLORENS

A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER

Hommage de mon profond respect.

A ma femme,

A mes parents,

Témoignage de ma profonde affection.

DETERMINATION PRECISE DES MASSES SPECIFIQUES DE POUDRES

PAR LA METHODE HYDROSTATIQUE

APPLICATION A L'ETUDE DE LA NON-STOECHIOMETRIE

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX, associé au C. N. R. S. , sous la direction de M. le Professeur P. HAGENMULLER.

Nous lui devons d'avoir pu réaliser ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage sincère de notre profonde gratitude.

M. le Professeur LEMANCEAU nous a fait l'honneur de participer à notre jury de thèse, nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons particulièrement à remercier M. le Professeur POUCHARD qui nous a guidé dans ce travail et nous a toujours fait bénéficier de son aide amicale et précieuse.

Nous ne saurions oublier également nos camarades qui nous ont toujours encouragé. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre cordiale sympathie.

## S O M M A I R E

Introduction

### GENERALITES

|                                                                                                           |   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 1 - Méthodes classiques de détermination de la masse<br>spécifique des solides dans les laboratoires..... | 2 |
| 11 - La méthode pycnométrique                                                                             |   |
| 12 - La méthode par flottation                                                                            |   |
| 13 - La méthode hydrostatique                                                                             |   |
| 2 - Voie de la méthode hydrostatique.....                                                                 | 4 |
| 3 - Principe de la méthode hydrostatique.....                                                             | 4 |
| 4 - Mode opératoire envisagé.....                                                                         | 5 |

### PREMIERE PARTIE

#### I - APPAREILLAGES

|                                                                                            |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 1 - La balance - Ses caractéristiques.....                                                 | 7 |
| 11 - L'électrobalance                                                                      |   |
| 2 - Etude et mise au point de quelques cellules de<br>mesures et de leurs accessoires..... | 9 |
| 21 - Cellule de mesure type 1                                                              |   |
| 22 - Cellule de mesure type 2                                                              |   |
| 23 - Divers accessoires                                                                    |   |
| 231 - Mesure des températures                                                              |   |
| 232 - Constance du niveau du liquide de<br>mesure L                                        |   |
| 233 - Solide étalon S                                                                      |   |
| 234 - Système thermostatique                                                               |   |
| 235 - Remplissage du creuset contenant<br>l'échantillon par le liquide de mesure L         |   |
| 24 - Nature du dégazage                                                                    |   |
| 25 - Cellule de mesure type 3                                                              |   |

- 251 - Adaptation d'un four
- 252 - Mobilité du thermomètre
- 253 - Travail à niveau constant
- 254 - Création d'un double compartiment  
dans le réservoir de la cellule
- 255 - Diverses manipulations

## II - ETUDE EXPERIMENTALE

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 - Contrôle des appareils de mesure .....                                                                              | 18 |
| 11 - Electrobalance                                                                                                     |    |
| 12 - Thermomètre                                                                                                        |    |
| 2 - Limites expérimentales de la précision .....                                                                        | 19 |
| 21 - Etude de la dérive provoquée par l'eau pure<br>sur un fil de suspension                                            |    |
| 22 - Etude de l'homogénéité de la température<br>du bain de mesure                                                      |    |
| 23 - Imprécision sur les poids étalons de la<br>classe M                                                                |    |
| 3 - Corrections diverses .....                                                                                          | 22 |
| 31 - Influence des forces de tension<br>superficielle sur le fil de suspension                                          |    |
| 32 - Correction de poussée aérostatique<br>sur le poids $p_e$ de l'échantillon                                          |    |
| 33 - Correction de poussée aérostatique<br>dans la détermination de la poussée<br>hydrostatique réelle de l'échantillon |    |
| 34 - Détermination du volume réel de l'échantillon                                                                      |    |
| 4 - Les étalonnages .....                                                                                               | 27 |
| 41 - Temps nécessaire à l'établissement<br>d'une courbe d'étalonnage $\Delta P = f(t)$                                  |    |
| 42 - Détermination du volume $V_s$ d'un solide S<br>dans l'eau pure                                                     |    |
| 43 - Détermination de la masse spécifique $\rho_L$<br>d'un liquide de mesure L                                          |    |
| 44 - Détermination du volume $V_e$ du creuset c<br>dans un liquide de mesure L                                          |    |

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| 5 - Précision des mesures sur les différents.....           | 32 |
| étalonnages                                                 |    |
| 51 - Détermination des incertitudes sur le                  |    |
| volume $V_S$ d'un solide étalon S de 4 000 mm <sup>3</sup>  |    |
| 52 - Calcul de l'incertitude sur la masse spécifique        |    |
| de l'eau pure                                               |    |
| 53 - Calcul des incertitudes sur la masse                   |    |
| spécifique d'un liquide de mesure L                         |    |
| 54 - Calcul des incertitudes sur le volume                  |    |
| d'un creuset c                                              |    |
| 6 - Précision sur la mesure de la masse spécifique $\rho_e$ | 35 |
| d'un échantillon.....                                       |    |
| 61 - Détermination de l'incertitude absolue sur             |    |
| le volume de l'échantillon $V_e$                            |    |
| 62 - Calcul dans les conditions expérimentales              |    |
| données du volume minimum d'échantillon                     |    |
| $V_e$ utilisable pour l'obtention d'une incer-              |    |
| titude relative de mesure voisine de 10 <sup>-3</sup>       |    |
| 63 - Calcul des incertitudes sur le poids $p_e$             |    |
| d'un échantillon de volume voisin de 100 mm <sup>3</sup>    |    |
| 64 - Calcul des incertitudes sur la masse spécifique        |    |
| $\rho_e$ de l'échantillon                                   |    |
| 7 - Résultats expérimentaux.....                            | 40 |
| 71 - Mesures effectuées dans les cellules                   |    |
| de type 1 et 2 sur le chlorure de sodium                    |    |
| 72 - Mesure effectuées dans la cellule de type 3            |    |
| 73 - Choix de l'échantillon                                 |    |
| 731 - Etude de l'influence de la pression                   |    |
| de dégazage sur la précision des                            |    |
| mesures                                                     |    |
| 732 - Etude de l'influence de la durée du                   |    |
| dégazage sur la précision des me-                           |    |
| sures                                                       |    |
| 733 - Conclusion sur les deux études                        |    |
| précédentes                                                 |    |

## DEUXIEME PARTIE

### CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA NON-STOECHIOMETRIE PAR DETERMINATION PRECISE DES MASSES SPECIFIQUES

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 - Etude des masses spécifiques d'une série de<br>bronzes oxygénés de vanadium $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .....                          | 48 |
| 11 - Masse spécifique d'un mélange de deux<br>phases                                                                                             |    |
| 12 - Détermination de la limite supérieure<br>de la phase $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$                                                      |    |
| 2 - Etude de la nature des solutions solides dans<br>le système BaS - SnS.....                                                                   | 51 |
| 21 - $0 \leq x \leq 0,245$                                                                                                                       |    |
| 22 - $0,295 \leq x \leq 0,333$                                                                                                                   |    |
| 3 - Etude d'une phase $\varphi$ non-stoechiométrique dans<br>le système ternaire $\text{K}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{VO}_2$ ..... | 53 |
| CONCLUSIONS GENERALES.....                                                                                                                       | 60 |
| BIBLIOGRAPHIE.....                                                                                                                               | 61 |

L'état solide a longtemps été considéré comme un état parfaitement régi par la loi des combinaisons définies de Dalton.

Les récents perfectionnements des techniques, en particulier celle des rayons X, ont rapidement amené les chimistes à mettre en échec cette loi dans le cas de nombreux solides, qui prirent alors le nom de "berthollides", par opposition aux "daltonides" régis par la loi précédente.

Ces berthollides étaient caractérisés par une non-stoechiométrie de leur réseau cristallin, soit par suite de la formation de lacunes en nombre variable, soit par l'insertion d'atomes en positions interstitielles.

Une méthode de mesure pour l'étude de ces phases non-stoechiométriques s'est alors imposée. La détermination précise de leurs masses spécifiques, menée conjointement à une étude radiocristallographique permet en effet d'étudier directement ces défauts de réseau et d'en déduire leur nature (lacune, insertion, substitution).

Les phases de type non-stoechiométrique sont caractérisées par des domaines d'existence. L'étude de ces domaines est encore ici grandement favorisée par la connaissance des masses spécifiques et de leur variation avec la composition, qui permet alors d'en préciser les limites, complétant ainsi l'analyse radiocristallographique parfois impuissante à de telles déterminations.

## GENERALITES

### 1 - Méthodes classiques de détermination de la masse spécifique des solides dans les laboratoires

Dans les laboratoires où des études fines de masses spécifiques s'imposent, deux méthodes sont couramment pratiquées.

#### 11 - La méthode pycnométrique

La méthode pycnométrique, très répandue, s'applique essentiellement aux échantillons se présentant sous forme de poudres. Cette méthode qui a fait l'objet de multiples études, possède des variantes non moins nombreuses [ 1 - 2 - 3 ] dont la plus récente [4] s'efforce de diminuer le nombre des manipulations à effectuer sur le pycnomètre et par voie de conséquence les erreurs incontrôlables influant sur la reproductibilité des mesures.

Si les différentes mesures effectuées par cette méthode ont conduit dans chaque cas à des résultats satisfaisants, il n'en reste pas moins que cette méthode est toujours délicate et peu reproductible.

Dans certains cas où les quantités de substance mises en oeuvre sont déjà faibles et ne dépassent pas  $0,2$  à  $0,3 \text{ cm}^3$ , un volume de pycnomètre de l'ordre de  $0,5 \text{ cm}^3$  est utilisé. Cependant un remplissage parfait du pycnomètre exige de grandes précautions opératoires. Cette méthode nécessite une détermination très précise de la température. En fait, elle ne dépasse généralement pas dans les meilleures conditions (local thermostaté) le  $1/10$  de degré.

Dans d'autres cas, l'emploi d'un pycnomètre de grand volume ( $15 \text{ à } 25 \text{ cm}^3$ ) exige aussi d'importantes quantités de substances (plusieurs  $\text{cm}^3$ ). Dans ces conditions la précision des mesures est certainement meilleure, mais les quantités de substances à mettre en œuvre sont souvent difficiles à obtenir au laboratoire.

De toutes manières, la précision de mesure obtenue par cette méthode ne dépasse guère le  $1/100$ .

Pour ces diverses raisons, cette méthode ne nous a pas paru pleinement satisfaisante, notamment dans son application à de nombreuses études de non-stoechiométrie où une méthode rapide, efficace et souvent plus précise est exigée.

#### 12 - La méthode par flottation

La mesure de la masse spécifique d'un solide par détermination de sa température de flottation est précise. Cependant, cette méthode est limitée par la masse spécifique des liquides qui ne dépasse généralement pas  $3 \text{ mg/mm}^3$ . De plus, cette méthode s'applique uniquement aux cristaux. La précision obtenue sur la masse spécifique peut alors atteindre le  $1/500$ .

#### 13 - La méthode hydrostatique

Jusqu'à ce jour, la détermination des masses spécifiques par la méthode hydrostatique n'a été couramment utilisée que sur des échantillons volumineux et compacts. Elle n'a pas fait l'objet d'étude rigoureuse qui puisse confirmer la validité des rares résultats obtenus sur des poudres [ 5 ]. Certains auteurs ont même systématiquement rejeté cette méthode pour des déterminations de masses spécifiques sur des solides pulvérulents [ 6 ].

## 2 - La voie de la méthode hydrostatique

Toutes les méthodes "fines" de détermination de la masse spécifique de solides pulvérulents, ou même de cristaux, par immersion dans un liquide étalonné, ont montré que l'obtention de mesures reproductibles nécessitait toujours un dégazage préalable de ces solides avant leur immersion sous ce même vide.

La méthode hydrostatique nous a semblé présenter de très nombreux avantages sur les méthodes précédentes : simplicité de manipulation, possibilité d'une très grande précision sur la connaissance de la température de l'ensemble liquide de mesure - échantillon, jointe à une grande facilité de thermostatier cet ensemble, etc...

Nous avons donc entrepris une étude approfondie de cette méthode en vue de l'appliquer à la détermination précise de masses spécifiques de produits pulvérulents.

## 3 - Principe de la méthode hydrostatique

La détermination d'une masse spécifique à température donnée se ramène à deux mesures : celle de la masse de l'échantillon et celle de son volume. Celui-ci est déterminé par la force ascensionnelle qu'il subit lorsqu'il est immergé dans un fluide de masse spécifique connue.

Si nous considérons le solide P de poids  $M_P$ , plongé dans un gaz G de masse spécifique  $\rho_G$  à la température t, la force résultante appliquée à ce solide s'écrit :

$$F_P^G(t) = M_P - V_P(t) \cdot \rho_G(t)$$

Le même solide, plongé à la même température dans un liquide L de masse spécifique  $\rho_L$ , est soumis à une force résultante :

$$F_P^L(t) = M_P - V_P(t) \cdot \rho_L(t)$$

La connaissance de  $F_P^G(t)$  et  $F_P^L(t)$  permet de préciser son volume à la température  $t$  :

$$V_P(t) = \frac{F_P^G(t) - F_P^L(t)}{\rho_L(t) - \rho_G(t)}$$

Il est aisé de déterminer  $\rho_G(t)$ , une mesure très précise de  $\rho_L(t)$  s'impose par contre.

Nomenclature utilisée :

$M_P$  : poids du solide P

$F_P^G(t)$  : Force résultante appliquée au solide P plongé dans le gaz G à la température  $t$

$F_P^L(t)$  : Force résultante appliquée au solide P plongé dans le liquide L à la température  $t$

$\rho_G(t)$  : Masse spécifique du gaz G à la température  $t$

$\rho_L(t)$  : Masse spécifique du liquide L à la température  $t$

$V_P(t)$  : Volume du solide P à la température  $t$

#### 4 - Mode opératoire envisagé

Afin de conférer à la méthode un caractère absolu grâce au choix d'un liquide de référence unique, nous avons pris comme point de départ de toutes nos mesures l'eau pure bidistillée et désaérée.

L'immersion d'un solide S dans l'eau pure permet d'en préciser son volume  $V_S$  dans une gamme de température choisie.

Le solide S étalonné une fois pour toutes sert à la détermination de la masse spécifique d'un liquide de mesure L quelconque dans la même gamme de température.

Enfin, si nous considérons un échantillon e dans un creuset C, son immersion dans le liquide L étalonné nous permet de préciser le volume total.

La connaissance du volume du creuset à la température t est nécessaire, nous avons :

$$V_{\text{échantillon}}(t) = V_{\text{total}}(t) - V_{\text{creuset}}(t)$$

Ce schéma de travail, simple, ne trouvera cependant sa juste valeur que s'il assure : une précision, une reproductibilité et une plus grande souplesse d'emploi sur toutes les méthodes précédentes ; enfin, si les quantités de substances mises en œuvre sont plus faibles.

Nous avons considéré que si l'incertitude relative de mesure sur la masse spécifique de l'échantillon se situait très près de  $10^{-3}$ , la méthode envisagée serait acceptable.

Si nous ne tenons compte que des erreurs connues dues aux appareils de mesure (balance et thermomètre), il est évident que les erreurs sur la masse spécifique d'un échantillon seraient facilement calculables.

En fait, des erreurs expérimentales existent, il s'agit de les situer et de savoir si, après les divers étalonnages, la méthode que nous avons choisie se révèle toujours valable.

PREMIERE PARTIE

## CHAPITRE I

### APPAREILLAGES

#### I - LA BALANCE - Ses caractéristiques

Le choix de la balance est essentiel : elle doit assurer tout d'abord des manipulations sous vide, et posséder une précision suffisamment grande pour permettre d'effectuer les mesures sur d'assez faibles quantités de produits.

Les diverses manipulations qui peuvent durer plusieurs heures, nécessitent également que l'appareil de mesure présente une stabilité égale à la précision demandée.

#### 11 - L'électrobalance

L'apparition sur le marché d'électrobalances enregistreuses qui assurent un travail sous vide et des précisions s'étalant du 1/20 au 1/1000 de milligramme, nous ont permis d'effectuer rapidement nos premières mesures expérimentales.

Le principe de fonctionnement de ces électrobalances est simple et basé sur la méthode du zéro. Cette méthode de mesure est actuellement la plus précise et la plus fidèle.

Si de nombreuses variantes de construction existent, nous décrirons cependant succinctement l'une d'entre elles afin de rendre plus compréhensible l'avantage que possèdent dans nos mesures ces électrobalances sur les balances classiques.

### Principe de fonctionnement d'une électrobalance

La figure 1 schématise le principe de fonctionnement d'une électrobalance de type UGINE EYRAUD. Le fléau (1) porte à l'une de ses extrémités une suspension (2) à laquelle est fixé l'ensemble creuset - échantillon et, à l'autre extrémité du fléau, une suspension dite de rééquilibrage (3) comprenant : un volet optique (4) et un aimant permanent (5) qui se déplacent en fonction des variations de poids que peut subir l'échantillon.

### Equilibrage automatique

Le système d'équilibrage automatique de la balance se compose d'une cellule photorésistante (7) éclairée par un faisceau lumineux fixe (6) qui se trouve plus ou moins obturé par le volet optique (4) qui suit les variations de poids de l'échantillon.

La tension continue aux bornes de la cellule photorésistante est ensuite amplifiée (9). Elle alimente alors une bobine cylindrique (8) au centre de laquelle se déplace un des pôles de l'aimant permanent.

La force électromotrice développée commande la position de l'aimant permanent - et par voie de conséquence, la position du volet qui lui est solidaire - de même que celle du fléau qui trouve ainsi une position d'équilibre. La tension qui en résulte est proportionnelle à la variation de poids. Elle est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre enregistreur.

A l'équilibrage automatique qui admet une gamme d'enregistrement restreinte mais précise est adjoint un équilibrage mécanique (10) comportant une gamme choisie de poids étalons permettant, si besoin est, de ramener la balance dans sa gamme d'enregistrement automatique.



Fig. 1. — Principe de fonctionnement d'une électrobalance type UGINE EYRAUD

Remarques :

Ce type de balance est intéressant pour nos mesures, car les déflexions du fléau sont très faibles dans la gamme d'enregistrement ; elles assurent pour un niveau donné du liquide de mesure, l'immersion d'un volume pratiquement constant du fil de suspension.

2 - ETUDE ET MISE AU POINT DE QUELQUES CELLULES DE MESURES ET DE LEURS ACCESSOIRES

Deux types de cellules explicitées par les figures 2 et 3 ont été réalisés au cours de divers essais. Elles se différencient essentiellement par une variante dans le dispositif de remplissage du réservoir (4) de la cellule de mesure.

Les deux cellules en verre pyrex se raccordent à l'électrobalance par l'intermédiaire d'un rodage sphérique ( $R_S$ ).

L'électrobalance et la cellule sont soumises au même vide.

21 - Cellule de mesure type 1 [7]

Une ampoule (1) contient le liquide de mesure. Elle est reliée au tube (2) de la cellule par l'intermédiaire d'un rodage conique (3). L'étanchéité au vide est assurée par ce rodage. La rotation de l'ampoule rendue possible par le rodage conique (3) permet l'écoulement du liquide de mesure dans le réservoir (4).

Ce système fort simple implique cependant l'utilisation d'un liquide de faible tension de vapeur. Néanmoins, le dégazage de l'échantillon peut s'en trouver limité.

22 - Cellule de mesure type 2 [7]

La deuxième cellule réalisée, représentée par la figure 3,

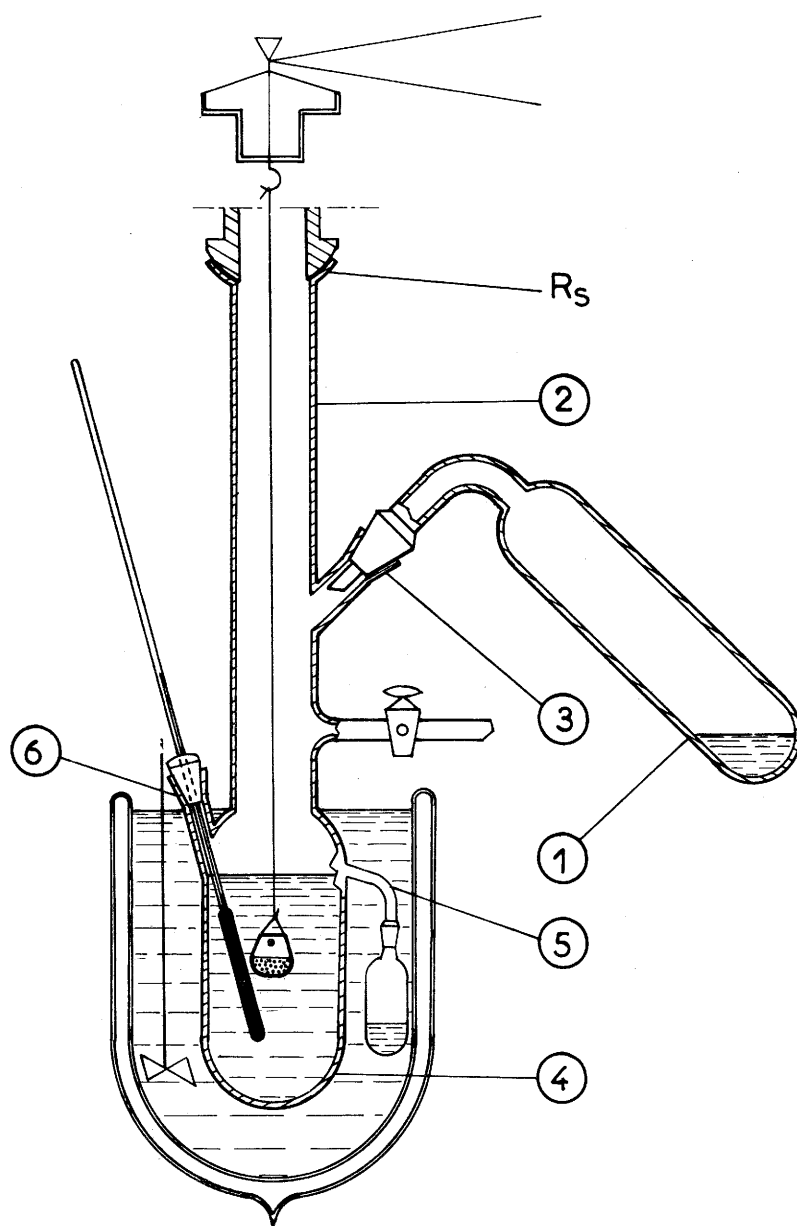


Fig. 2. — Cellule de mesure type 1

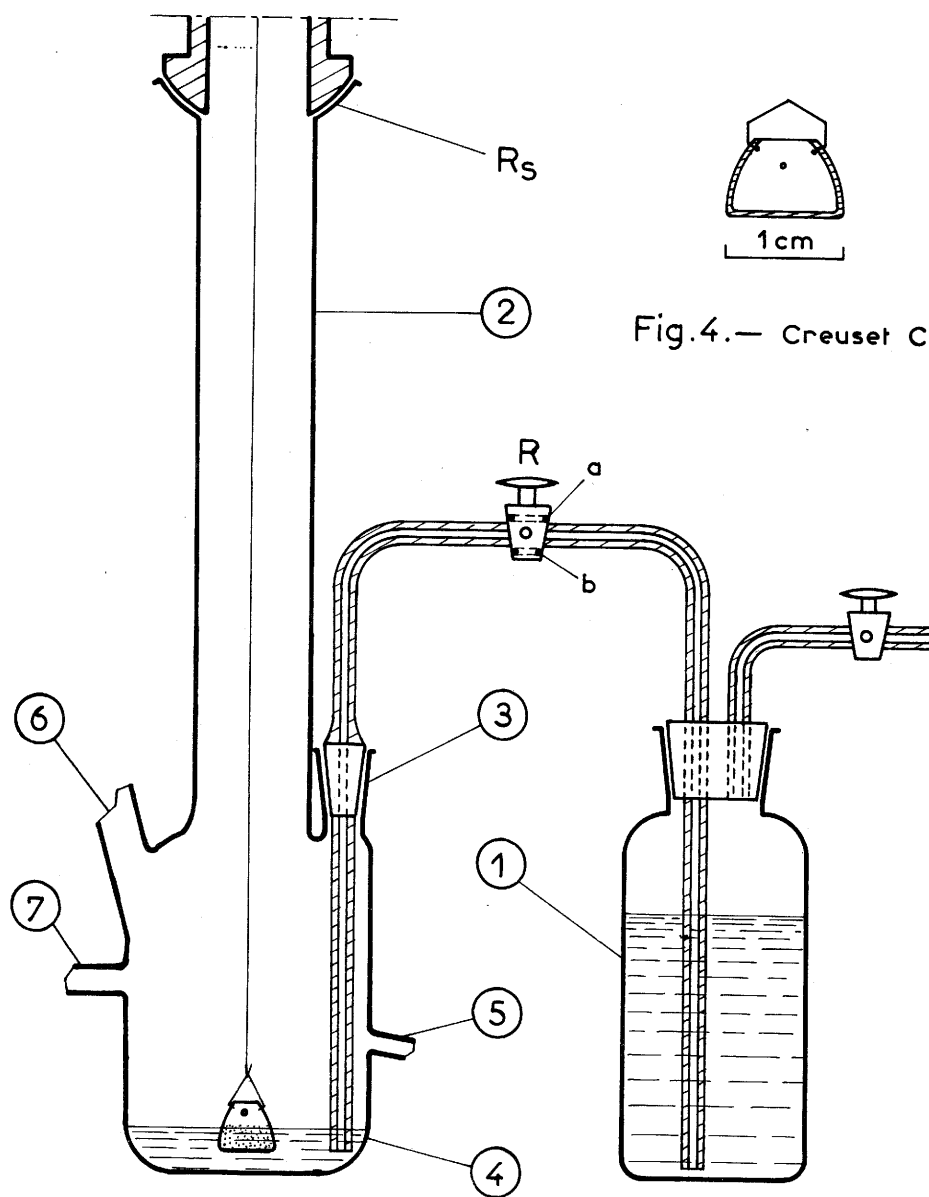


Fig. 3. — Cellule de mesure type 2

fait appel à un deuxième système de remplissage du réservoir (4). Un tube en forme de U plonge d'un côté dans le réservoir (4) jusqu'en son fond et de l'autre côté dans l'ampoule (1) contenant le liquide de mesure. Un robinet R isole la cellule de l'ampoule (1).

L'existence dans la cellule de mesure d'une pression inférieure à celle qui règne dans l'ampoule (1) (pression atmosphérique ou partielle) permet le transfert du liquide dans le réservoir par aspiration après la rotation du robinet R.

Ce système a l'avantage de ne pas limiter la pression de dégazage. En conséquence, l'utilisation de liquides à tension de vapeur relativement élevée est dès lors rendue possible.

## 23 - Divers accessoires

### 231 - Mesure des températures

Après avoir envisagé un moment l'utilisation de couples thermoélectriques, nous avons dû rejeter leur emploi car, bien que sensibles dans la détection d'écarts de température, ils ne peuvent assurer cependant pour notre cas, une précision suffisante sur la température absolue.

Nous leur avons préféré des thermomètres à mercure de type calorimétrique, qui assurent à 1/50 ou 1/100 de degré des températures comprises entre 18 et 26 °C.

Les figures 2 et 3 montrent la position du thermomètre (6) sur la cellule de mesure et sa fixation au moyen d'un rodage conique. Le réservoir du thermomètre se trouve entièrement immergé dans le liquide de mesure. Une correction de température due à la colonne émergente s'impose.

### 232 - Constance du niveau du liquide de mesure L

Un trop-plein (5) situé sur la paroi latérale du réservoir (4) de la cellule, permet d'obtenir sans difficulté un niveau constant du liquide de mesure.

#### Remarque :

Dans le montage représenté par la figure 3 qui est entièrement exécuté en verre pyrex, nous avons utilisé un robinet en verre R à rodage conique et boisseau en téflon. Deux joints toriques ( a et b ) assurent l'étanchéité au vide. Ce type de robinet est efficace et ne nécessite pas le graissage de la partie rodée, qui polluerait le liquide de mesure L.

### 233 - Solide étalon S

Le solide étalon S utilisé pour nos différents étalonnages a été réalisé en verre. Ce solide en forme de boule est creux intérieurement afin d'en diminuer sa masse spécifique apparente. Il comporte une anse également en verre qui permet sa fixation au fil de suspension de l'électrobalance.

### 234 - Système thermostatique

Un système thermostatique simple est constitué par un vase de Dewar d'une capacité de deux litres, rempli d'un liquide (par exemple de l'eau).

L'homogénéisation de ce bain est assurée par un agitateur mécanique tournant. Les variations de température sont très lentes. Ce système s'est révélé très supérieur à l'utilisation d'un thermostat de type courant à résistance chauffante.

235 - Remplissage du creuset contenant l'échantillon par le liquide de mesure L

Nous avons particulièrement porté notre attention sur le problème délicat du remplissage du creuset contenant l'échantillon pulvérulent par le liquide L. En effet, une introduction trop rapide du liquide dans le creuset entraîne une forte agitation mécanique de la poudre, sa suspension dans le liquide et son éjection partielle du creuset.

De nombreux creusets ont été réalisés en métal et en verre, de dimensions et de formes diverses.

En définitive, nous avons opté pour des creusets en verre pyrex à anse de platine, de volume intérieur approximativement double du volume maximum d'échantillon envisageable. La figure 4 représente la forme des creusets utilisés. Un rétrécissement de l'orifice supérieur est pratiqué dans le but d'éviter au maximum l'éjection de la poudre. Enfin, nous avons percé la paroi latérale du creuset (aux deux-tiers de sa hauteur) de deux petits orifices diamétralement opposés d'environ 0,5 à 1 millimètre de diamètre. L'introduction du liquide de mesure dans le réservoir de la cellule puis son ajustement à hauteur des orifices du creuset permet une introduction lente du liquide dans le creuset, évitant ainsi l'agitation importante du solide pulvérulent. L'immersion totale du creuset n'est alors pratiquée qu'après décantation de la masse de poudre immergée.

Les premières déterminations expérimentales ont été réalisées après la mise au point de ces deux appareils succints et de leurs accessoires. Nous avons consigné ces premiers résultats au paragraphe 7 du chapitre II.

La qualité des résultats obtenus jointe à l'expérience acquise, nous ont incité à mettre au point une troisième cellule de mesure, de construction plus complexe, apportant essentiellement des aménagements

techniques pour une plus grande souplesse d'emploi. Elle visait de plus l'obtention d'une précision accrue et la mise en œuvre d'échantillons de masses beaucoup plus restreintes.

#### 24 - Nature du dégazage

Le dégazage de l'échantillon pulvérulent précède l'immersion dans le liquide de mesure L. Il est difficile d'en évaluer a priori sa qualité et sa durée nécessaires à l'obtention de bonnes mesures. L'expérience a cependant montré que des produits très finement divisés et manipulés à l'air, adsorbent souvent divers gaz et en particulier la vapeur d'eau. Dans ces conditions un vide élevé et prolongé se révèle nécessaire.

#### 25 - Cellule de mesure type 3 [7]

La figure 5 schématise la cellule en état de fonctionnement. Celle-ci se raccorde à l'électrobalance par l'intermédiaire d'un rodage sphérique ( $R_S$ ). La balance et la cellule sont soumises au même vide.

La figure 6 représente un dispositif de raccordement de l'ensemble cellule - électrobalance au groupe de pompage par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide. Ce montage s'est révélé particulièrement efficace lors de l'utilisation de liquides de mesure à fortes tensions de vapeur.

La flasque (7) du tube (1) et la flasque (9) du réservoir (3) de la cellule permettent le raccordement des deux parties. Leur fixation est assurée par deux vis (11).

L'étanchéité de tout l'assemblage est assurée par joints toriques (8) (18) (19).

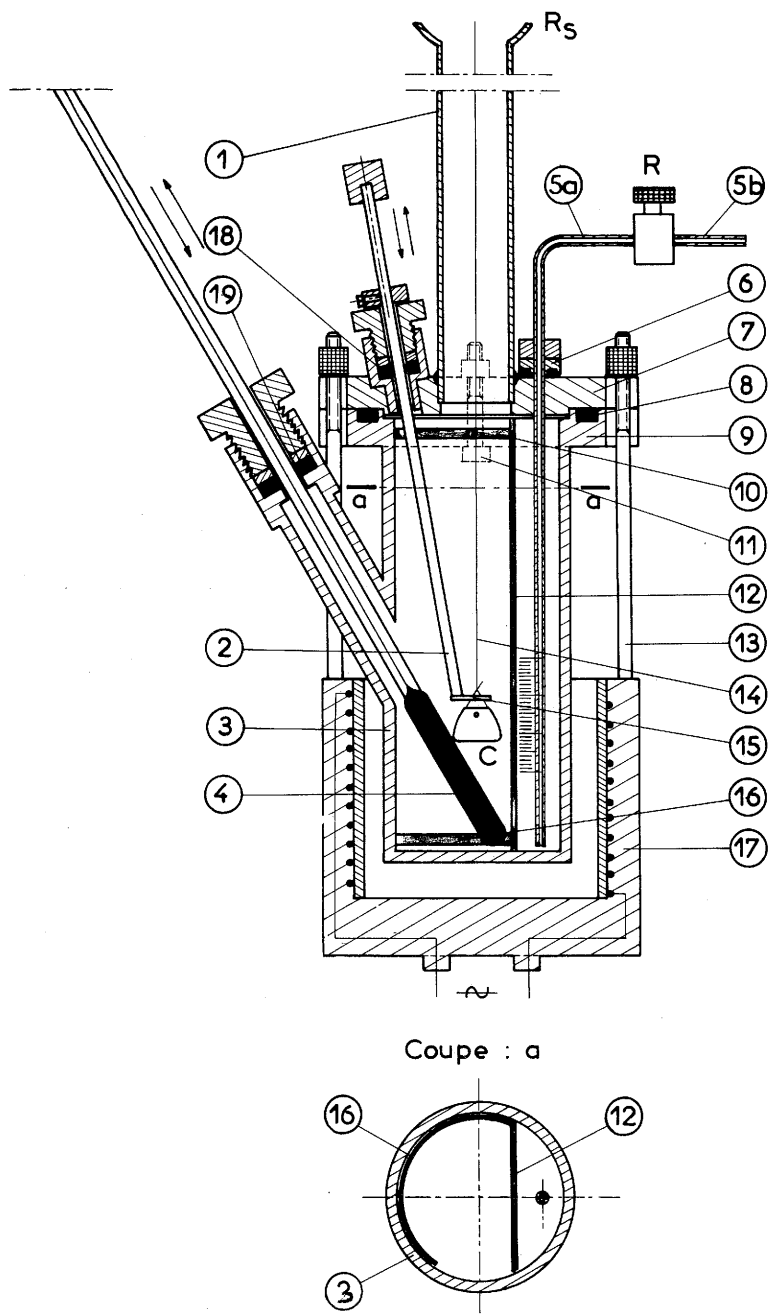
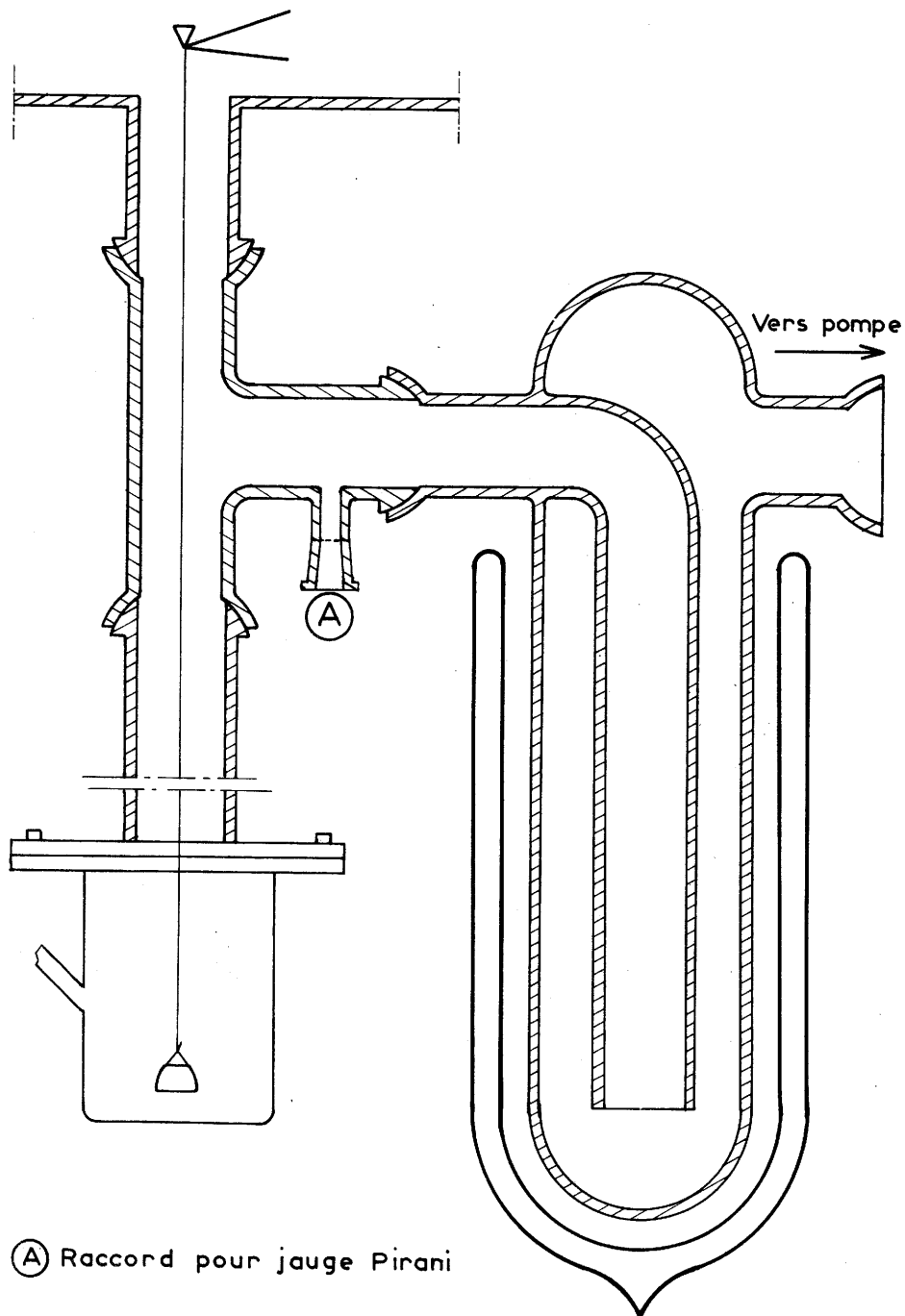


Fig. 5. — Cellule de mesure type 3



Ⓐ Raccord pour jauge Pirani

Fig. 6. — Raccordement de l'ensemble électrobalance  
— cellule au groupe de pompage

Un doigt mobile (2) dont le support est fixé sur la flasque (7), pénètre dans le réservoir de la cellule. Son extrémité se termine par une fourchette (15) qui permet la prise et le blocage du creuset C. Nous avons adopté ici le système d'aspiration du liquide de mesure. L'isolement du liquide de l'ensemble électrobalance - cellule est assuré par un robinet à pointeau R, en acier inoxydable.

Le tube (5 a), en acier inoxydable, est raccordé en (6) sur la flasque (7). Il plonge jusqu'au fond du réservoir (3). Le tube (5 b), en verre pyrex plonge de l'autre côté dans l'ampoule contenant le liquide de mesure L.

Cette cellule a été dotée d'un certain nombre d'aménagements.

#### 251 - Adaptation d'un four

Afin d'obtenir un dégazage plus efficace et d'en diminuer sa durée, nous avons adapté au réservoir (3) un four qui se trouve représenté en position sur la figure 5. La fixation du four sur la cellule s'effectue ici par emboîtement des deux tiges (13) dans les flasques (9 et 7).

#### 252 - Mobilité du thermomètre

Pour rendre possible l'opération de dégazage à des températures supérieures à l'ambiante, nous avons prévu le retrait du thermomètre calorimétrique dans une position dite " haute " du réservoir. Un joint torique (19) permet son déplacement axial sous vide.

#### 253 - Constance du niveau de liquide

Pour cette cellule, nous avons préféré au système de trop-

plein, une graduation du réservoir (3) sur une hauteur suffisante. L'ajustement du liquide à un niveau donné se fait à l'aide du robinet à pointe R.

Cette nouvelle disposition diminue la fragilité de l'appareil et permet une adaptation aisée du four.

#### 254 - Création d'un double compartiment (12) dans le réservoir (3)

L'introduction sous vide de certains liquides dans le réservoir (3) est parfois rendue délicate par l'agitation importante du liquide, provoquée par la formation de bulles à la sortie du tube (5 a). Cette agitation peut entraîner la projection de fines gouttelettes et la souillure du fil de suspension, faussant ainsi les mesures.

L'agitation est généralement d'autant plus importante que le liquide possède une tension de vapeur élevée. Un refroidissement du réservoir est souvent nécessaire, il diminue cette tension de vapeur et favorise sa condensation dans le réservoir. Cette pratique peut se révéler toutefois insuffisante, notamment lorsqu'il s'agit de faibles quantités de gaz dissous dans le liquide L.

Pour éviter dans tous les cas la souillure du fil de suspension, nous avons cloisonné le réservoir (3). Une plaque démontable en acier inoxydable (12) positionnée sur la figure 5 s'applique sur toute la hauteur de la paroi du réservoir et s'en trouve maintenue grâce à deux ressorts 10 et 16.

La plaque possède à sa base un orifice permettant l'écoulement du liquide de mesure L dans l'autre compartiment du réservoir contenant le creuset C et le thermomètre (4).

255 - Les diverses manipulations

Le creuset contenant l'échantillon est fixé au crochet du fil de suspension de la balance. Le réservoir (3) est alors mis en place. Le thermomètre calorimétrique ainsi que le doigt mobile sont en position dite "haute".

Le poids exact de l'échantillon est déterminé sur l'électrobalance, à pression atmosphérique de l'air ou d'un gaz connu.

L'ensemble électrobalance - cellule est ensuite soumis à un dégazage sous vide, avec chauffage éventuel. Le dégazage terminé et la perte de poids du produit enregistrée sous vide, il est alors procédé à l'introduction du liquide de mesure dans le réservoir de la cellule.

Cette manipulation peut se faire de la manière suivante :

- Le doigt mobile (2) est abaissé, sa fourchette (15) est logée sous l'anse du creuset. Le retrait du doigt et du creuset dans une position suffisamment haute permet alors l'introduction du liquide à un niveau quelconque (inférieur au niveau final).
- Le creuset est ensuite amené dans le liquide par l'intermédiaire du doigt mobile.
- L'introduction lente du liquide dans le creuset par les orifices prévus est de cette manière très facilement contrôlable.
- Le thermomètre calorimétrique est mis en position "basse" de mesure.
- Après décantation de la poudre, le remplissage du réservoir de la cellule est enfin terminé par l'ajustement du liquide à une graduation donnée de l'échelle du réservoir.

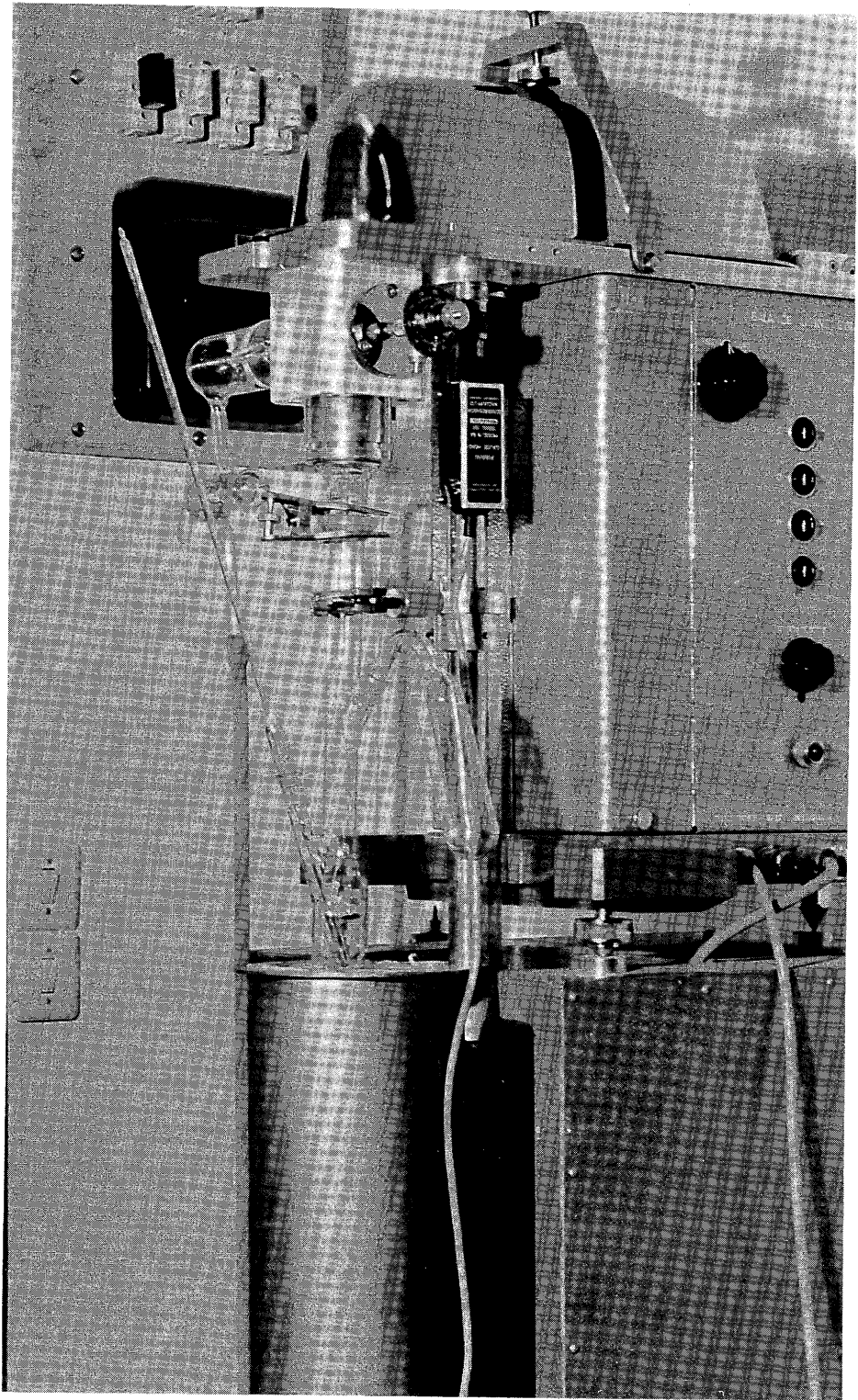
Remarques :

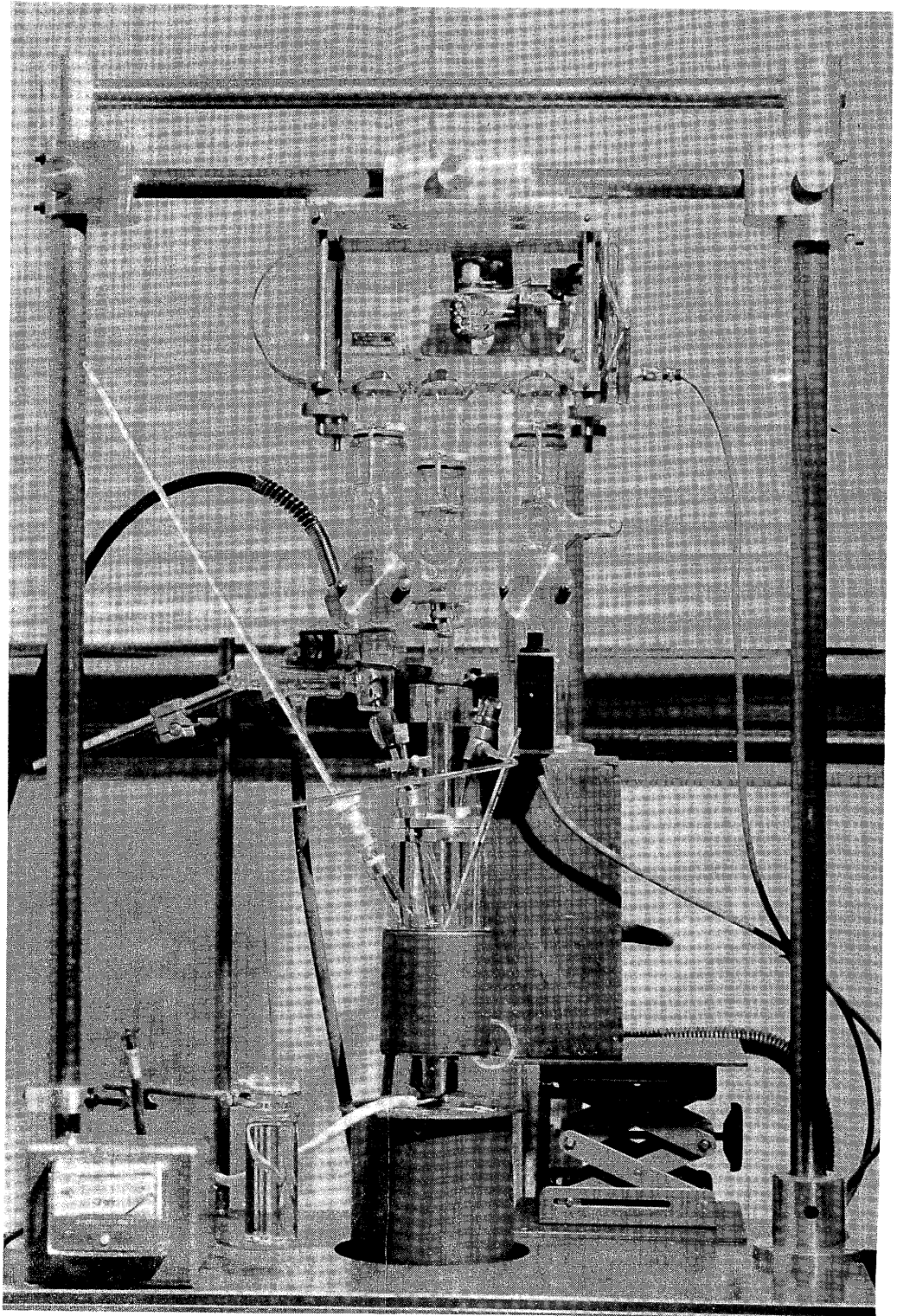
1) Les divers étalonnages et par la suite les mesures de masses spécifiques d'un échantillon se feront toujours à la même cote d'immersion.

2) Après détermination expérimentale de la résultante des forces aérostatiques qui s'exercent sur l'équipage mobile de l'électrobalance (différence de poussée entre l'équilibre sous vide et sous pression dans un gaz connu), il est assez aisé de déduire pour divers volumes creuset - échantillon, l'influence de cette poussée aérostatique.

Dans nos expériences effectuées sous vide, tout écart enregistré supérieur à l'écart ainsi déterminé sera donc considéré comme dû au dégazage.

3) Lors de la mise sous vide de l'ensemble électrobalance - cellule de mesure, il faut prendre la précaution de remplir le tube (5 b) en verre pyrex de liquide de mesure afin de ne pas introduire de gaz au moment du remplissage du réservoir de la cellule.





## CHAPITRE II

### ETUDE EXPERIMENTALE

#### 1 - CONTROLE DES APPAREILS DE MESURE

##### 11 - L'électrobalance

Nous avons utilisé deux types d'électrobalances. L'une assure le 1/50 mg, l'autre le 1/100 mg.

Il est important de s'assurer de leur fidélité en fonction du temps, car chacune de nos mesures dure généralement plusieurs heures.

En ne tenant pas compte des dérives provoquées par l'enregistreur qui sont contrôlables en tout temps, nous avons obtenu des dérives légèrement inférieures à la précision de mesure, pour des durées d'utilisation variant entre 4 et 6 heures.

Quelques précautions d'installation de ces électrobalances ont été toutefois nécessaires (rigidité du support, local exempt de trépidations et de fluctuations thermiques importantes).

##### 12 - Le thermomètre

La vérification du zéro degré centigrade repéré sur le thermomètre calorimétrique s'impose.

D'autre part nous devons considérer une correction dite de

colonne émergente. En effet, la température du réservoir de mercure plongé dans le bain de mesure L et la température de la colonne de mercure située au-dessus du bain de mesure peuvent être à des températures légèrement différentes.

La correction donnée par le constructeur est de la forme :

$$\Delta T = T' - T = 0,00016 (T - t_1) (T - t)$$

où :

T est la température lue

T' est la température corrigée

$t_1$  est la division de la tige située à la limite d'émergence

t est la température moyenne de la colonne de mercure émergente

$T - t_1$  est la longueur en degré de la colonne émergente

0,00016 est le coefficient de dilatation cubique du mercure dans le verre

Nous avons vérifié expérimentalement la validité de telles corrections en comparant les températures lues sur deux thermomètres identiques plongés différemment dans un même bain thermostaté ; pour l'un une immersion totale, pour l'autre une immersion du réservoir seul du thermomètre.

## 2 - LIMITES EXPERIMENTALES DE LA PRECISION

### 21 - Etude de la dérive provoquée par l'eau pure sur un fil de suspension en platine de diamètre 0,1 mm

L'utilisation de l'eau comme liquide de référence nous amène

à prendre quelques précautions expérimentales.

Dans une enceinte close, la forte tension de vapeur de ce liquide à la pression atmosphérique et à température ambiante peut provoquer des erreurs sur les mesures par condensation de vapeur d'eau sur le fil de suspension, voire sur le fléau de la balance.

Cette étude a été effectuée sur l'électrobalance au 1/100 de milligramme dans la cellule de type 2. Le fil de suspension a été placé au niveau de la surface de l'eau à une température moyenne comprise entre 22 et 24 degrés centigrades.

Deux procédés de travail ont été successivement envisagés : l'un sous atmosphère close d'azote, l'autre sous balayage d'un courant régulier et descendant d'azote, protégeant ainsi la balance et le fil de suspension ; le courant gazeux est évacué par l'orifice (7) du réservoir (4).

Le tableau 1 résume nos diverses observations.

Tableau 1

| Température<br>moyenne<br>de<br>l'eau | Précision<br>de la<br>balance | Temps<br>en<br>heures | Dérive en mg<br>en atmosphère<br>close 1 | Dérive en mg<br>en atmosphère<br>d'azote 2 |
|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 22° C                                 | 0,01 mg                       | 1                     | + 0,01                                   | + 0,00                                     |
| à                                     |                               | 3                     | + 0,03                                   | + 0,01                                     |
| 24° C                                 |                               | 5                     | + 0,05                                   | + 0,02 - max.                              |
|                                       |                               | 7                     | + 0,10                                   | + 0,03, + 0,04                             |

Remarque :

Nous avons observé que la vapeur d'eau se dépose très vite

sur les parois du réservoir en atmosphère close, sans pour cela que la dérive devienne très importante.

Par contre, le balayage descendant d'un courant d'azote élimine toute fixation d'eau sur les parois du réservoir de la cellule. La dérive s'en trouve très sensiblement diminuée.

## 22 - Etude de l'homogénéité de la température du liquide de mesure L

Afin de vérifier l'homogénéité et la stabilité de la température du liquide de mesure, nous avons utilisé un thermocouple fer -constantan monté en différentiel. Un millivoltmètre à grande sensibilité permet de détecter des écarts de températures inférieurs au 1/100 de degré centigrade.

Nous pouvons prévoir que les écarts maxima de température, s'ils existent, se créeront aux niveaux extrêmes du liquide de mesure, c'est-à-dire entre le fond et la surface.

Cette étude a été effectuée dans le cas de l'eau ; sa forte tension de vapeur favorise de tels écarts de température.

Nous avons repris les deux processus expérimentaux précédents (atmosphère close ou balayage d'azote) : dans les deux cas, nous nous sommes aperçu que la température de l'eau se stabilise très vite (au bout de 15 minutes environ). Si les écarts de température ne sont pas décelables dans une atmosphère d'azote close, par contre, les écarts de température existent et augmentent avec l'accroissement du balayage d'azote et peuvent atteindre plusieurs dixièmes de degré centigrades. Nous avons bien vérifié que pour un débit de gaz donné, l'écart de température devient maximum lorsque l'une des têtes du couple se situe à proximité de la surface du liquide et l'autre en son fond. Cet écart dé -

coule de la vaporisation endothermique de l'eau.

L'étude de la dérive provoquée par la vapeur d'eau sur le fil de suspension et l'étude de l'homogénéité de la température du liquide L dans le cas de mesures entreprises en atmosphère close ou sous balayage permanent d'azote conduisent à des résultats opposés ; un compromis nous a donc imposé le processus de travail suivant :

Toute pesée et toute mesure de la température du liquide sont effectuées en atmosphère stabilisée pendant une vingtaine de minutes. Cependant lorsque le liquide de mesure L est l'eau pure, ces moments sont entrecoupés de balayages d'azote descendants pour évacuer la vapeur d'eau éventuellement fixée.

### 23 - Imprécision sur les poids étalons de classe M du "Bureau National of Standards"

Pour nos poids étalons utilisés le constructeur annonce une tolérance absolue  $\pm 0,0054$  mg pour des poids inférieurs à 1 gramme et  $\pm 0,034$  mg pour des poids égaux ou supérieurs à 1 gramme.

## 3 - CORRECTIONS DIVERSES

### 31 - Influence des forces de tension superficielle sur un fil de platine

Pour un liquide donné, le fait de négliger les forces de tension superficielle qui s'exercent sur le fil de suspension, entraîne sur les mesures une erreur systématique. L'utilisation de différents liquides L nous amène donc à évaluer aux fins de correction, soit par le calcul, soit expé-

rimentalement, les forces de tension superficielle T.

Il faut toutefois remarquer que la détermination des masses spécifiques des solides par la méthode de poussée hydrostatique telle que nous l'avons envisagée, nécessite la connaissance de deux équilibres successifs (creuset vide et creuset plein), qui permet ainsi de s'affranchir d'une telle correction. Elle est cependant nécessaire pour la connaissance exacte du volume du solide étalon S ainsi que pour celle de la masse spécifique du liquide de mesure L utilisé.

Une étude expérimentale de forces de tension superficielle sur un fil de platine poli de diamètre 0,1 millimètre environ a été effectuée pour trois liquides différents (l'eau pure, le bromobenzène et l'orthophtalate de diéthyle).

Le tableau 2 résume nos résultats et précise pour les forces de tension superficielle obtenues, les erreurs expérimentales maximales observées.

Tableau 2

| Liquides                        | Tensions<br>superficielles<br>$\gamma$ C.G.S.<br>à 20°C | Forces de tension<br>superficielle<br>déterminées<br>expérimentalement<br>en mg | Erreurs maximales<br>expérimentales<br>sur les forces de tension<br>superficielle<br>en mg |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Eau                             | 76                                                      | 1,30                                                                            | $\pm 0,04$                                                                                 |
| Bromobenzène                    | 36,5                                                    | 1,13                                                                            | $\pm 0,015$                                                                                |
| Orthophtalate<br>de<br>diéthyle | 37,5                                                    | 1,16                                                                            | $\pm 0,015$                                                                                |

La figure 7 représente la variation des forces ascensionnelles observée en fonction de la hauteur  $h$  d'immersion du fil de platine utilisé. Les forces de tension superficielle  $T$  sont déterminées par extrapolation des courbes pour  $h = 0$ . Les points expérimentaux obtenus sont en bon accord avec la pente théorique calculée pour chaque liquide.

Des deux expériences précédentes, il ressort que les erreurs de mesure observées dans l'eau sont au moins deux fois plus importantes que celles observées dans les deux autres liquides. Il semble évident que l'on puisse attribuer cette différence de précision des mesures à l'écart important des tensions superficielles  $\gamma$  des liquides utilisés. En effet, si l'on considère que la force de tension superficielle est donnée par la formule :

$$T = \frac{2 \pi R \gamma}{g} \cos \theta$$

où  $R$  est le rayon du fil,  $\gamma$  la tension superficielle du liquide,  $g$  la constante de gravitation et  $\theta$  l'angle de raccordement entre le liquide et le fil ; on s'aperçoit que pour une variation identique du  $\cos \theta$  des trois liquides utilisés, plus  $\gamma$  sera grand et plus grande sera l'erreur absolue de mesure. On constate dans notre cas que  $\gamma$  est environ deux fois plus important pour l'eau que pour les deux autres liquides.

### 32 - Correction de poussée aérostatique sur le poids $P_e$ de l'échantillon

D'après le constructeur, l'ajustement des poids étalons  $M$  de masse spécifique apparente  $8,4 \text{ mg/mm}^3$  a été effectué sous une pression atmosphérique normale dans un gaz de masse spécifique de  $0,0012 \text{ mg/mm}^3$ . Il s'en suit que pour toute autre masse spécifique de gaz, il est nécessaire d'effectuer une correction sur les poids  $M$ , donnée par la différence de poussée aérostatique entre le gaz utilisé et le gaz d'étalonnage.

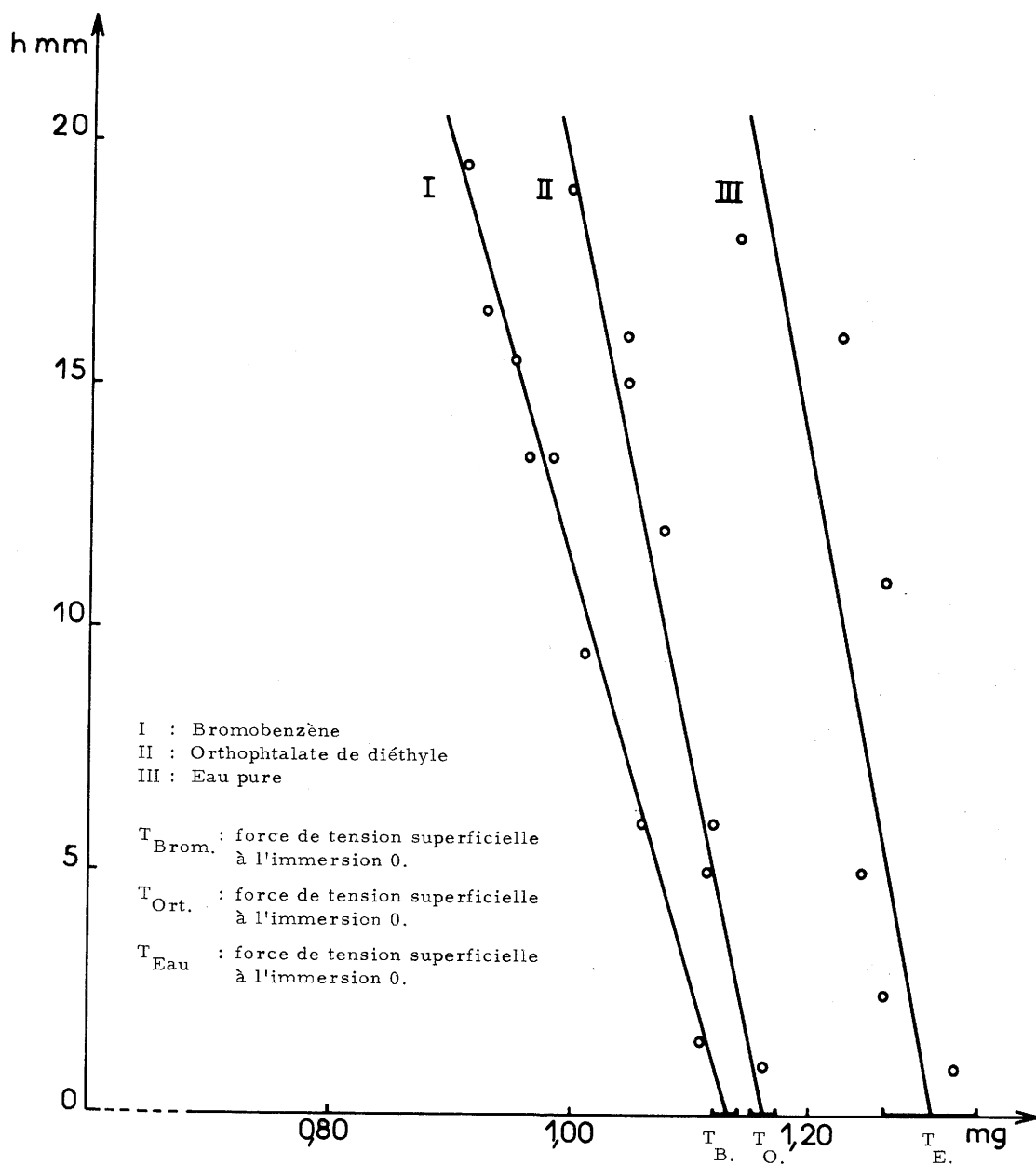


Fig. 7. — Variation des forces ascensionnelles en fonction de la hauteur  $h$  d'immersion d'un fil de platine de diamètre 0,1 mm dans divers liquides.

Pour éviter cette correction nous avons travaillé dans les mêmes conditions que celles correspondant à l'étalonnage des poids M.

Toutefois, cet étalonnage des poids étalons M nous amène à considérer une correction de poussée aérostatique résultant de la différence de volume possible entre les poids étalons M de volume  $V_M$  et l'échantillon de volume  $V_e$ .

La différence de volume peut s'écrire :

$$1) \text{ Si } \rho_e > 8,4 \text{ mg/mm}^3$$

$$\Delta v \text{ mm}^3 = \left( \frac{1}{8,4} - \frac{1}{\rho_e} \right) M$$

$$2) \text{ Si } \rho_e < 8,4 \text{ mg/mm}^3$$

$$\Delta v \text{ mm}^3 = \left( \frac{1}{\rho_e} - \frac{1}{8,4} \right) M$$

il s'en suit une correction de :

$$\Delta P_1 = 0,0012 \times \Delta v \text{ mm}^3$$

Le poids  $P_e$  de l'échantillon corrigé prendra pour valeur :

$$P_e = M \pm \Delta P_1$$

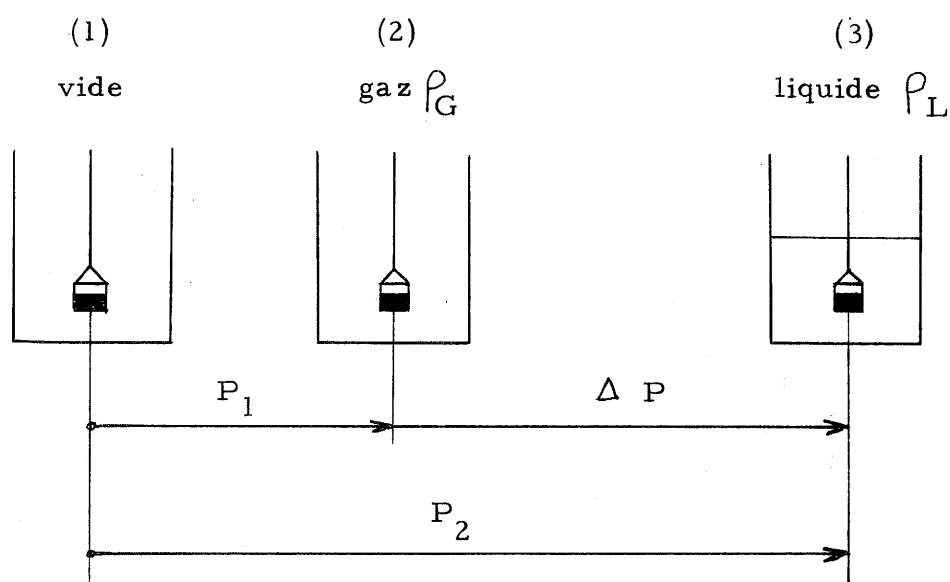
### 33 - Correction de poussée aérostatique dans la détermination de la poussée hydrostatique réelle de l'échantillon

Nous venons de voir que le poids  $P_e$  de l'échantillon est déterminé dans un gaz de masse spécifique  $\rho_G(t)$  donné. Une poussée aérostatique  $P_1$  due au volume  $V_e$  de gaz déplacé s'exerce sur le poids  $P_e$ , nous avons :

$$P_1(t) = V_e(t) \cdot \rho_G(t)$$

L'immersion de l'échantillon dans le liquide de mesure L entraîne une modification  $\Delta P$  de la poussée, grandeur que nous déterminons expérimentalement.

Le croquis ci-dessous explicite les divers équilibres obtenus :



La poussée réelle  $P_2$  est égale à la grandeur  $\Delta P$  des forces correspondant aux équilibres 2 et 3, additionnée de la poussée aérostique  $P_1 = V_e \cdot \rho_G(t)$

### 34 - Détermination du volume réel de l'échantillon

La valeur de  $\Delta P$ , obtenue expérimentalement peut être reliée au volume de l'échantillon  $V_e$  par la relation :

$$\Delta P(t) = P_2(t) - P_1(t) = V_e(t) \cdot [\rho_L(t) - \rho_G(t)]$$

d'où le volume réel de l'échantillon :

$$V_e(t) = \frac{\Delta P(t)}{\rho_L(t) - \rho_G(t)}$$

#### 4 - LES ETALONNAGES

Nous avons à déterminer successivement :

- 1) Le volume  $V_s$  d'un solide S
- 2) La masse spécifique  $\rho_L$  d'un liquide L de mesure
- 3) Le volume  $V_c$  d'un creuset C

Ces divers étalonnages sont une fois pour toutes établis dans une même gamme de température.

#### 41 - Temps nécessaire à l'établissement d'une courbe d'étalonnage $\Delta P_{mg} = f(t)$

Le temps nécessaire à l'établissement d'une courbe d'étalonnage est fonction de la grandeur de la gamme de température choisie ; les pointés doivent s'espacer à des intervalles de l'ordre de 5/10 de degré. L'homogénéité de température dans la cellule est atteinte en 20 minutes environ.

Pour notre part, nous avons situé nos diverses courbes d'étalonnage entre 19 et 24 degrés centigrades, ce qui correspond à une dizaine de pointés expérimentaux. Nous avons ainsi déterminé la courbe  $\Delta P = f(t)$  en quatre heures environ. La reproductibilité des mesures a toujours été vérifiée par la détermination de deux courbes successives.

#### 42 - Détermination du volume $V_s$ d'un solide S dans l'eau pure bidistillée et désaérée

Compte tenu des possibilités de la balance et de sa précision ( $\pm 0,01$  mg) et d'une erreur totale sur les forces de poussée voisine de 0,1 mg, nous pouvons considérer qu'un solide de volume 4 cc. environ

sera amplement suffisant. Dès lors, nous pouvons prévoir une précision finale  $\frac{\Delta V_s}{V_s}$  sur le volume voisine de  $2,5 \cdot 10^{-5}$ .

#### Tracé de la courbe de poussée $\Delta P_s = f(t)$

L'immersion du solide S dans l'eau et la détermination des forces de poussée à différentes températures nous ont permis de tracer la courbe  $\Delta P_s = f(t)$ , figure 8.

La courbe obtenue montre que les points expérimentaux s'écartent de part et d'autre avec un maximum de  $\pm 0,05$  mg ; ces écarts sont sensiblement identiques à ceux que nous avons observés au cours de notre étude sur les forces de tension superficielle de l'eau pure.

La connaissance, à diverses températures, de la courbe de poussée  $\Delta P_s = f(t)$ , ainsi que celle de la masse spécifique de l'eau (valeurs tabulées [8]) permet de calculer le volume du solide S. Nous avons tracé la courbe représentant ses variations en fonction de sa température, figure 9.

#### 43 - Détermination de la masse spécifique d'un liquide de mesure L

L'immersion dans le liquide L du solide S que nous venons d'étalonner permet, après détermination des forces de poussée en fonction de la température (figures 10 et 11), de calculer la masse spécifique du liquide de mesure. Les points expérimentaux présentent une dispersion inférieure à 0,02 mg. Les masses spécifiques  $\rho_L(t)$  des deux liquides étudiés ont été rassemblées sur le tableau 3.

#### 44 - Détermination du volume $V_c$ du creuset c dans un liquide de mesure L

Nous avons opté pour un creuset de volume propre assez

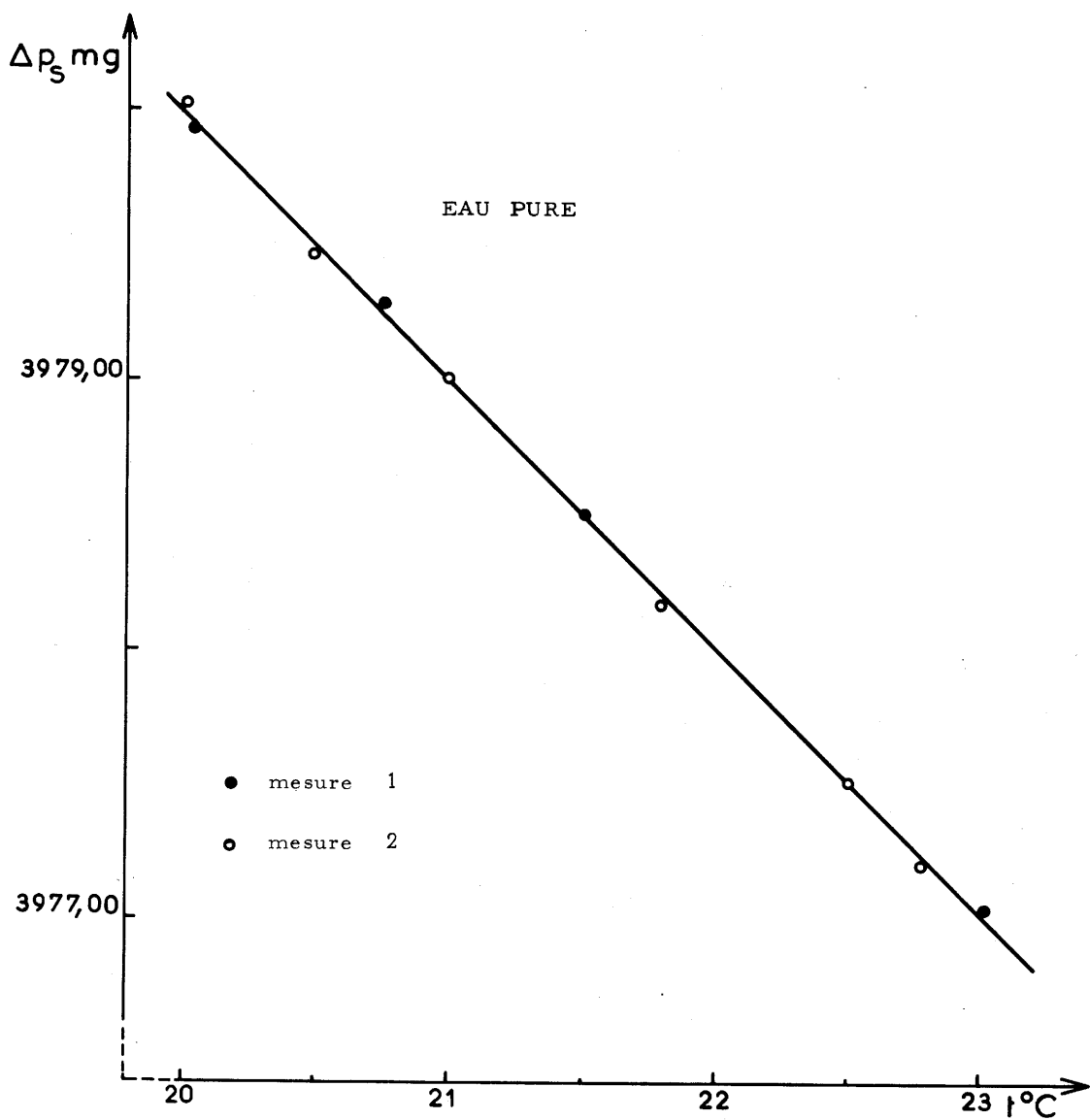


Fig. 8. — Variation avec la température de la poussée hydrostatique sur un solide étalon S.

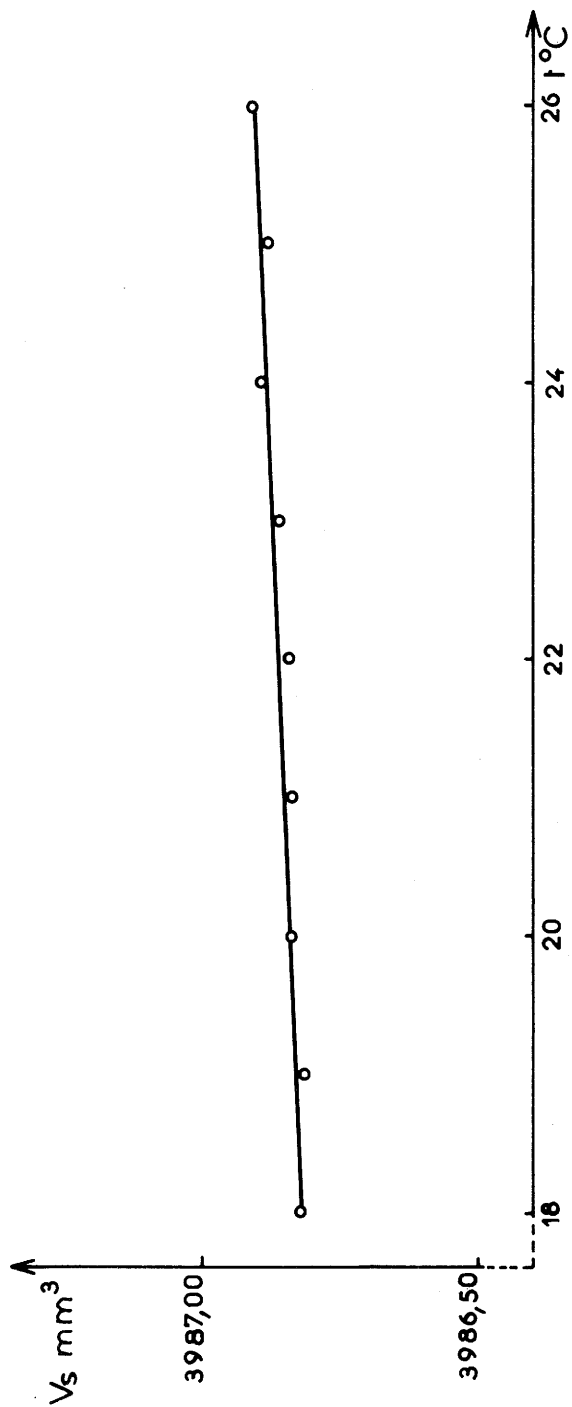


Fig. 9. — Variation avec la température du volume d'un solide étalon S.

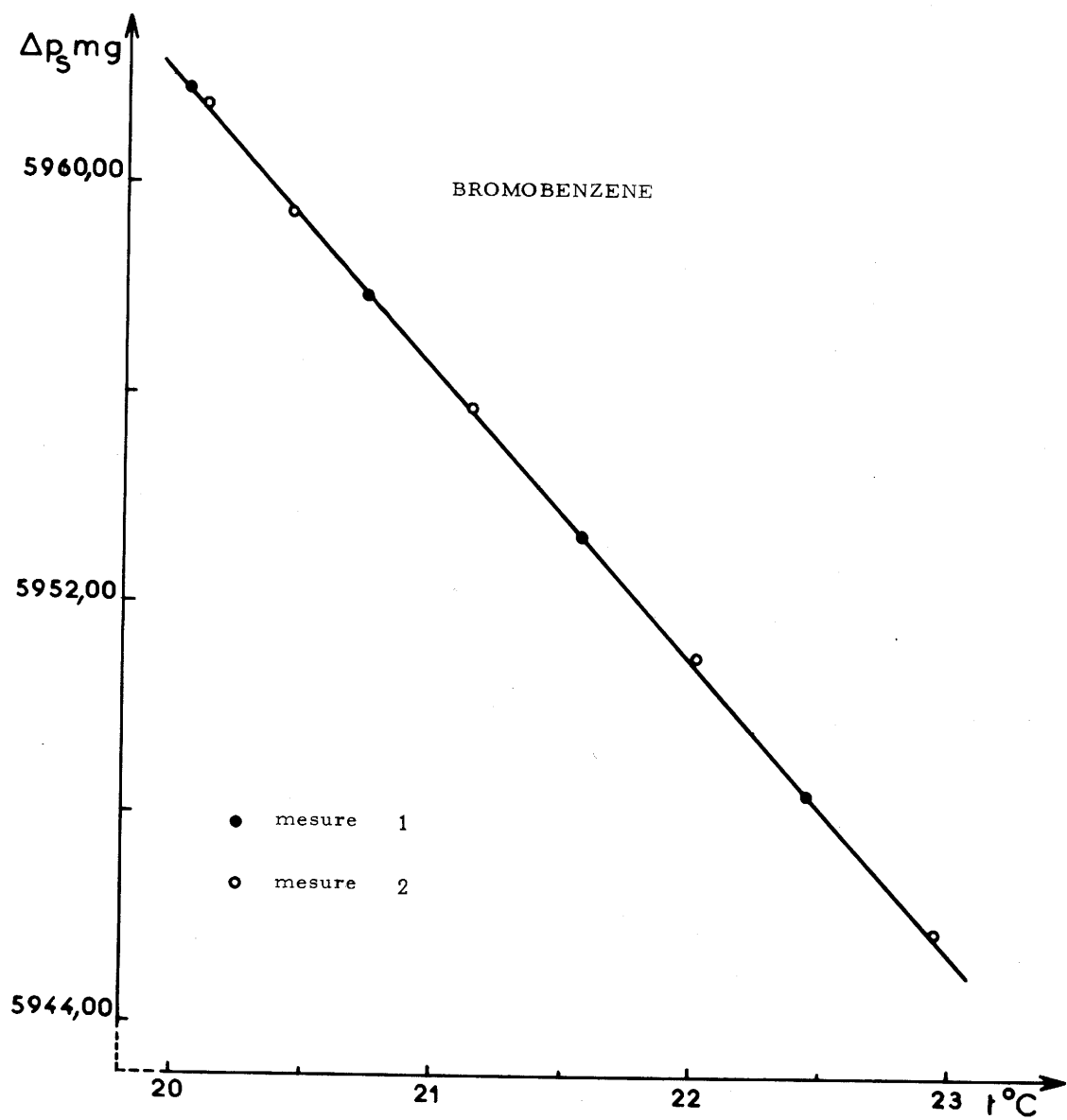


Fig. 10. — Variation avec la température de la poussée ascensionnelle sur un solide étalon S immergé dans le bromobenzène.

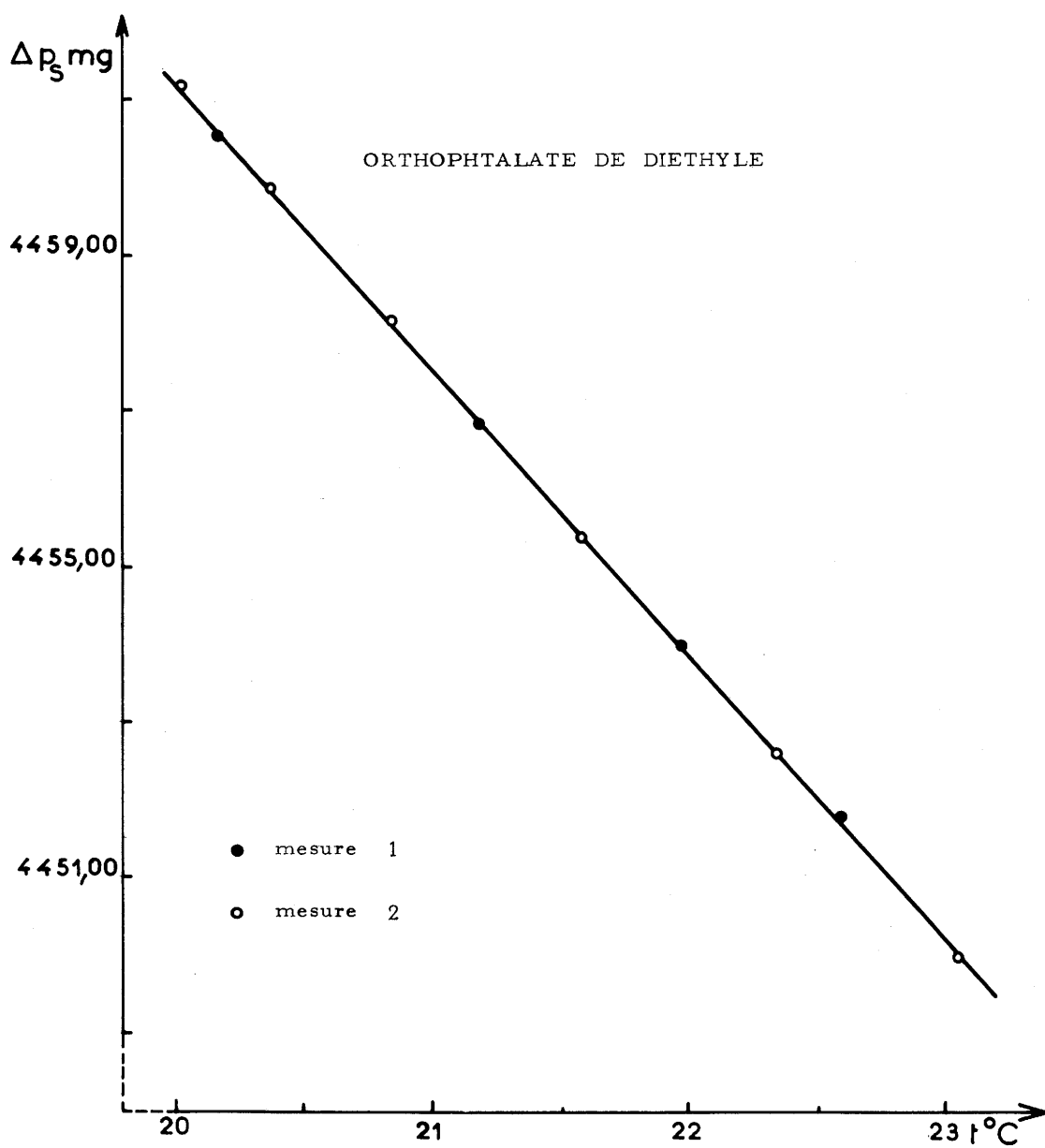


Fig.11. — Variation avec la température de la poussée ascensionnelle sur un solide étalon S immergé dans l'orthophtalate de diéthyle.

Tableau 3

| t ° C | Masse spécifique<br>du<br>bromobenzène<br>en mg/mm <sup>3</sup> | Masse spécifique<br>de<br>l'orthophtalate<br>de<br>diéthyle<br>en mg/mm <sup>3</sup> |
|-------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 18    | 1,49885                                                         | 1,12093                                                                              |
| 18°5  | 1,49815                                                         | 1,12046                                                                              |
| 19    | 1,49746                                                         | 1,11998                                                                              |
| 19°5  | 1,49676                                                         | 1,11949                                                                              |
| 20    | 1,49606                                                         | 1,11901                                                                              |
| 20°5  | 1,49537                                                         | 1,11852                                                                              |
| 21    | 1,49467                                                         | 1,11805                                                                              |
| 21°5  | 1,49396                                                         | 1,11758                                                                              |
| 22    | 1,49324                                                         | 1,11712                                                                              |
| 22°5  | 1,49252                                                         | 1,11665                                                                              |
| 23    | 1,49181                                                         | 1,11619                                                                              |
| 23°5  | 1,49108                                                         | 1,11573                                                                              |
| 24    | 1,49036                                                         | 1,11527                                                                              |
| 24°5  | 1,48964                                                         | 1,11482                                                                              |
| 25    | 1,48891                                                         | 1,11437                                                                              |
| 25°5  | 1,48819                                                         | 1,11392                                                                              |
| 26    | 1,48746                                                         | 1,11350                                                                              |

faible dans le but d'utiliser un minimum de poids M de tarage nécessaires au rééquilibrage, après son immersion dans le liquide de mesure. Sa contenance  $V_c$  est voisine de  $200 \text{ mm}^3$ .

Les courbes de poussées ascensionnelles en fonction de la température ont été portées sur les figures 12 et 13 ; elles ont été déterminées respectivement dans le bromobenzène et l'orthophtalate de diéthyle. Elles présentent des écarts à la courbe tracée inférieurs à  $\pm 0,02 \text{ mg}$ .

Remarque :

Afin de vérifier la validité de nos différents étalonnages, nous avons comparé le volume du creuset c mesuré dans le bromobenzène et dans l'orthophtalate de diéthyle.

Nous avons observé entre ces deux mesures une différence de  $0,10$  à  $0,12 \text{ mm}^3$  sur le volume  $V_c$ . Cet écart est sensiblement maintenu dans toute la gamme d'étalonnage.

Les valeurs obtenues dans l'orthophtalate sont les plus faibles (figure 14). Cette figure souligne la grande reproductibilité obtenue dans nos diverses mesures ; de toute façon, l'écart de  $0,10 \text{ mm}^3$  observé entre ces deux séries de mesures ne dépasse guère  $0,5 \text{ ‰}$  du volume total du creuset.

Il semble donc que l'écart constaté expérimentalement soit une erreur systématique qui pourrait être provoquée par exemple par des forces interfaciales différentes entre les solides S et c et les deux liquides de mesure utilisés.

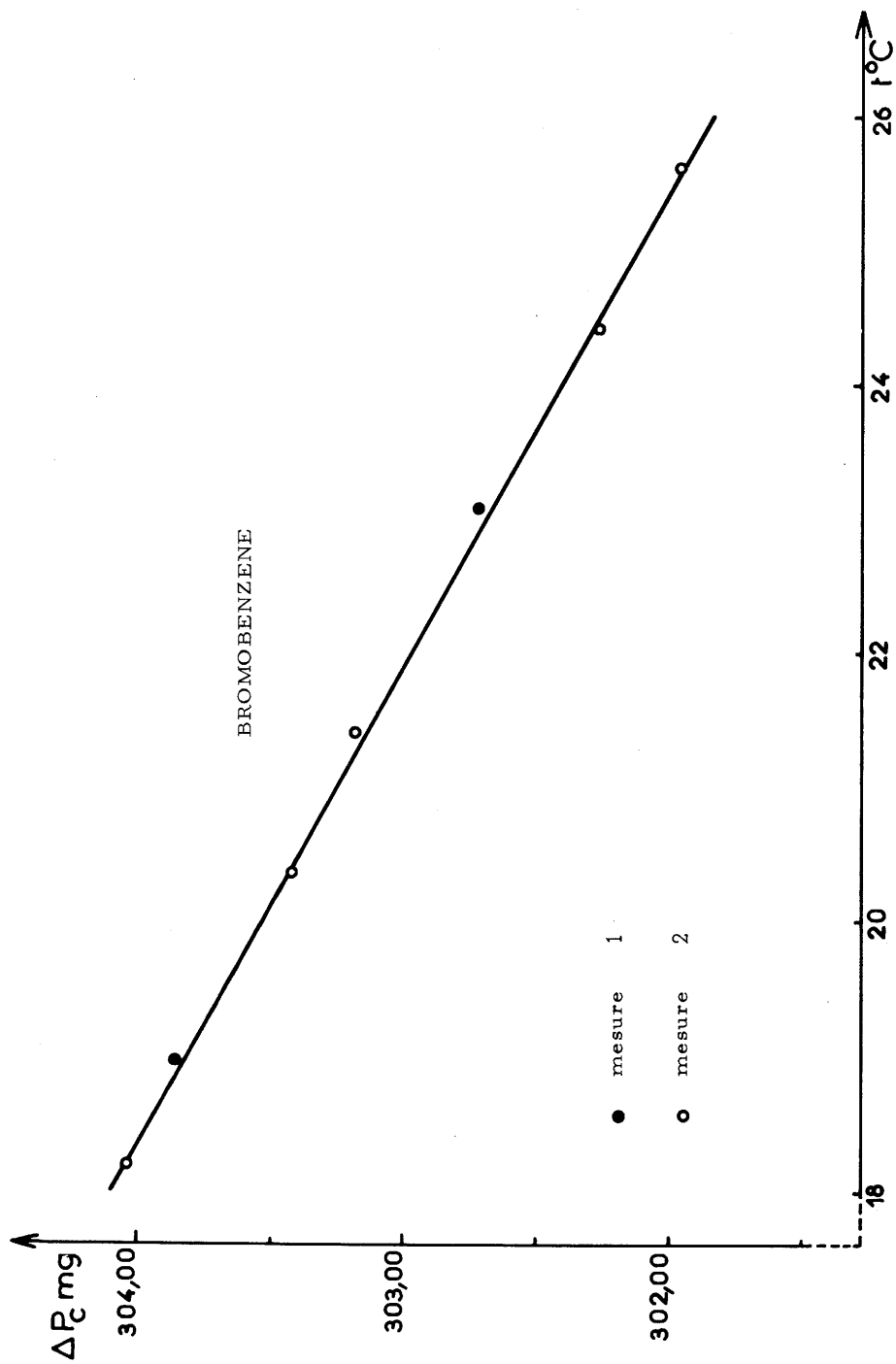


Fig.12. — Variation avec la température de la poussée ascensionnelle sur un creuset C immergé dans le bromobenzène.

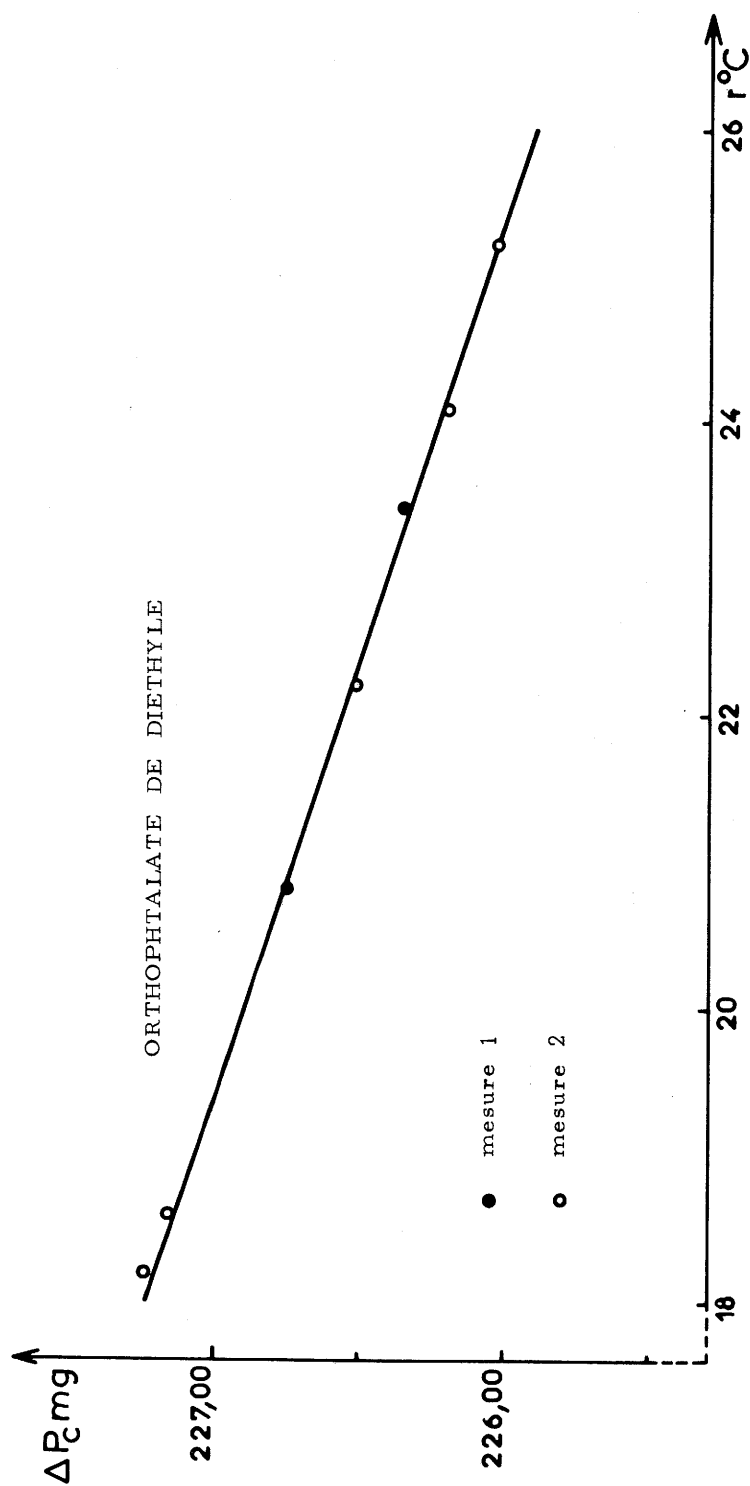


Fig. 13. — Variation avec la température de la poussée ascensionnelle sur un creuset C immergé dans l'orthophthalate de diéthyle.

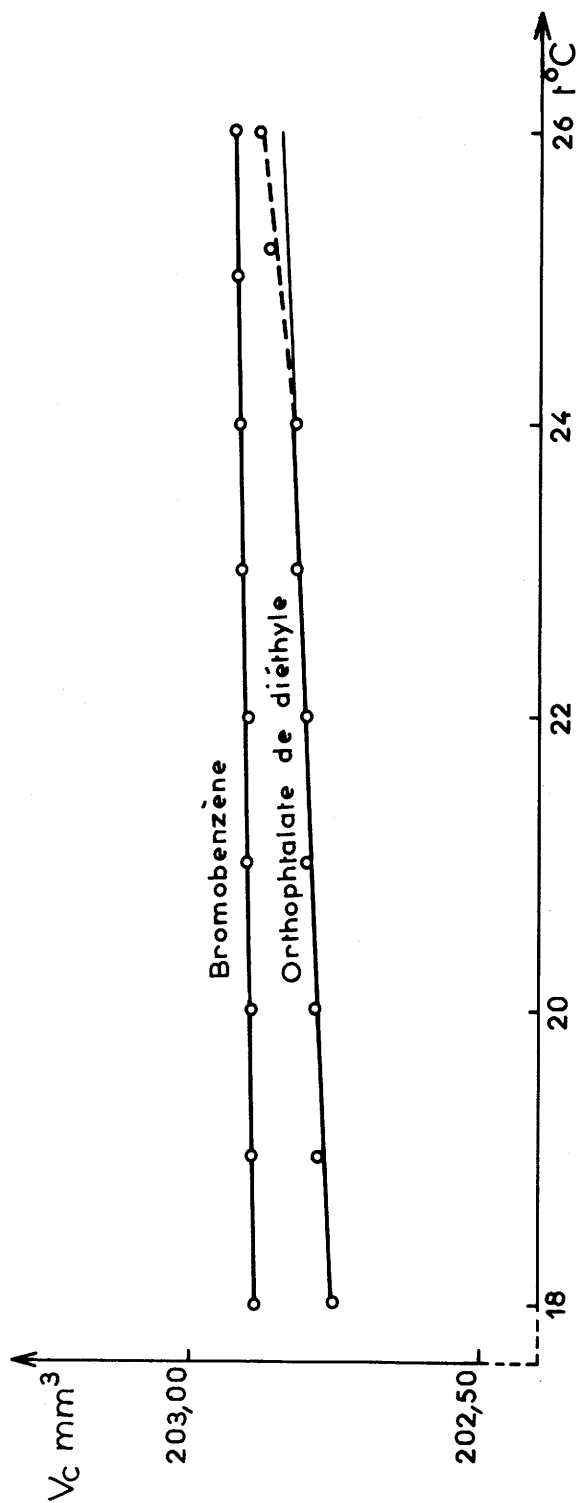


Fig. 14. — Variation avec la température du volume d'un creuset C. étalonné dans le bromobenzène et dans l'orthophthalate de diéthyle.

Tableau 4

Récapitulatif des erreurs sur les divers appareillages  
et sur les erreurs expérimentales

|                                           | <u>Nature de la précision</u>                                                                       | <u><math>\Delta</math> (erreurs)</u>                                 |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Erreurs<br>sur les<br>divers<br>appareils | Précision des pesées                                                                                | $\pm 10^{-2}$ mg                                                     |
|                                           | Précision de la température                                                                         | $\pm 10^{-2}$ °C                                                     |
|                                           | Précision sur les poids étalons<br>de la classe M                                                   | $1 \text{ mg} \leq M \leq 500 \text{ mg}$<br>$\pm 0,0054 \text{ mg}$ |
|                                           |                                                                                                     | $1 \text{ g} \leq M \leq 5 \text{ g}$<br>$\pm 0,034 \text{ mg}$      |
| Erreurs<br>expérimentales                 | Précision sur la masse<br>spécifique de l'eau pure                                                  | $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ mg/mm}^3$                                |
|                                           | Précision obtenue sur la courbe<br>d'étalonnage $\Delta P = f(t^\circ)$ du solide<br>étalon S       | $\pm 0,05 \text{ mg}$                                                |
|                                           | Précision obtenue sur la courbe<br>d'étalonnage $\Delta P = f(t^\circ)$ du liqui-<br>de L de mesure | $\pm 0,02 \text{ mg}$                                                |
|                                           | Précision obtenue sur la courbe<br>d'étalonnage $\Delta P = f(t^\circ)$ du creu-<br>set C           | $\pm 0,02 \text{ mg}$                                                |
|                                           | Dérive provoquée par l'eau                                                                          | 1 heure : $+ 0,00 \text{ mg}$<br>5 heures $\leq + 0,03 \text{ mg}$   |

## 5 - PRECISION DES MESURES SUR LES DIVERS ETALONNAGES

### 51 - Détermination des incertitudes sur le volume d'un solide étalon S de 4 000 mm<sup>3</sup> environ

- Calcul de l'incertitude absolue sur une poussée voisine de 4 000 mg :

L'incertitude absolue sur la poussée de 4 000 mg est donnée par la somme des erreurs suivantes :

|                                                               |   |               |
|---------------------------------------------------------------|---|---------------|
| 1 - sur la balance                                            | : | $\pm 0,01$ mg |
| 2 - sur les poids étalons utilisés                            | } | $\pm 0,04$ mg |
| un poids de tolérance                                         |   |               |
| $\pm 0,034$ mg                                                |   |               |
| un poids de tolérance                                         |   |               |
| $\pm 0,0054$ mg                                               |   |               |
| 3 - sur la courbe expérimentale                               | : | $\pm 0,05$ mg |
| 4 - sur la dérive provoquée par la tension de vapeur de l'eau | : | $\pm 0,02$ mg |

L'incertitude absolue sur la poussée  $\Delta P$  sera :

$$\Delta P \ll 0,12 \text{ mg}$$

### 52 - Calcul de l'incertitude absolue sur la masse spécifique de l'eau pure

La masse spécifique de l'eau pure,  $\rho_E$ , nous est donnée par les tables [8] avec une précision de  $10^{-6}$  mg/mm<sup>3</sup>. Pour une précision de la température du 1/100 de degré, nous obtiendrons l'incertitude absolue suivante :

$$\Delta \rho_E \ll 2.10^{-6} \text{ mg/mm}^3$$

Connaissant les incertitudes absolues sur la poussée  $\Delta P$  et sur la masse spécifique de l'eau  $\Delta \rho_E$  nous pouvons en déduire l'incertitude relative sur le volume du solide S

$$\frac{\Delta V_S}{V_S} \ll \frac{0,12}{4\,000} + 2.10^{-6}$$

$$\frac{\Delta V_S}{V_S} \ll 3,2.10^{-5}$$

L'incertitude absolue sera :

$$\Delta V_S \ll 0,13 \text{ mm}^3$$

53 - Calcul des incertitudes sur la masse spécifique d'un liquide de mesure L

Les masses spécifiques des liquides utilisés (l'orthophtalate de diéthyle et le bromobenzène) étant voisines, nous ferons un calcul commun de ces incertitudes pour une masse spécifique moyenne des deux liquides de  $\rho_L \simeq 1,3 \text{ mg/mm}^3$ .

Dans ce cas, la poussée totale exercée sur le solide S sera voisine de 5 200 mg.

L'incertitude absolue sur cette poussée est la somme des erreurs suivantes :

1 - sur la balance :  $\pm 0,01 \text{ mg}$

|                                           |   |                       |
|-------------------------------------------|---|-----------------------|
| 2 - sur les poids étalons utilisés        | } |                       |
| un poids de tolérance                     |   |                       |
| $\pm 0,034 \text{ mg}$                    |   |                       |
| un poids de tolérance                     |   |                       |
| $\pm 0,0054 \text{ mg}$                   | } | $\pm 0,04 \text{ mg}$ |
| 3 - Précision sur la courbe expérimentale | : | $\pm 0,02 \text{ mg}$ |

$$\Delta P_L \leq 0,07 \text{ mg}$$

l'incertitude relative de mesure sur la masse spécifique du liquide utilisé prendra pour valeur :

$$\frac{\Delta P_L}{\rho_L} \ll \frac{\Delta P_L}{P_L} + \frac{\Delta V_S}{V_S}$$

$$\frac{\Delta \rho_L}{1,3} \ll \frac{0,07}{5\,200} + 3,1 \cdot 10^{-5} \simeq 4,5 \cdot 10^{-5}$$

d'où l'incertitude absolue sur  $\Delta \rho_L$  :

$$\Delta \rho_L \leq 6 \cdot 10^{-5} \text{ mg/mm}^3$$

#### 54 - Calcul des incertitudes sur le volume d'un creuset c de 200 mm<sup>3</sup> environ

L'immersion du creuset c dans le liquide de masse spécifique  $1,3 \text{ mg/mm}^3$  correspond à une poussée de l'ordre de 260 mg.

Calcul de l'incertitude absolue sur la poussée.

Elle est obtenue par la somme des erreurs :

|                                                    |   |                        |
|----------------------------------------------------|---|------------------------|
| 1 - sur la balance                                 | : | $\pm 0,01 \text{ mg}$  |
| 2 - sur les poids étalons utilisés                 | } | $\pm 0,011 \text{ mg}$ |
| deux poids de tolérance<br>$\pm 0,0054 \text{ mg}$ |   |                        |
| 3 - sur la courbe expérimentale                    | : | $\pm 0,02 \text{ mg}$  |

L'incertitude absolue  $\Delta P_c$  sur cette mesure sera :

$$\Delta P_c \ll 0,04 \text{ mg}$$

Nous pouvons déduire l'incertitude relative sur le volume du creuset :

$$\frac{\Delta V_c}{V_c} \ll \frac{\Delta P_c}{P_c} + \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L}$$

$$\frac{\Delta V_c}{V_c} \ll 2 \cdot 10^{-4}$$

correspondant à une incertitude absolue :

$$\Delta V_c \ll 0,04 \text{ mm}^3$$

## 6 - PRECISION SUR LA MESURE DE LA MASSE SPECIFIQUE $\rho_e$ D'UN ECHANTILLON

Il est évident que dans des conditions expérimentales données, la précision sur la mesure de la masse spécifique d'un échantillon sera d'autant plus grande, que les quantités de substance mises en oeuvre seront plus importantes.

Cependant, le but de cette méthode étant l'obtention d'une précision suffisante sur la masse spécifique, conjointement à l'utilisation d'un volume restreint d'échantillon, nous avons été amené à calculer le volume limite minimum d'échantillon compatible avec l'obtention d'une incertitude relative  $\frac{\Delta \rho_e}{\rho_e}$  voisine de  $10^{-3}$ .

# 61 - Détermination de l'incertitude absolue sur le volume de l'échantillon $V_e$

Considérons le volume total creuset - échantillon. L'incertitude relative sur le volume total  $V_T$  s'écrit :

$$\frac{\Delta V_T}{V_T} \ll \frac{\Delta P_T}{P_T} + \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L} \quad (P_T : \text{poussée hydrostatique totale exercée sur le volume total } V_T \text{ creuset-échantillon})$$

Connaissant les incertitudes sur le volume du creuset et sur celui de l'ensemble creuset - échantillon, nous pouvons en déduire l'incertitude absolue sur le volume  $V_e$  de l'échantillon :

$$\Delta V_e \ll \Delta V_T + \Delta V_c$$

$$\text{où} \quad \Delta V_e \ll V_T \left( \frac{\Delta P_T}{P_T} + \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L} \right) + \Delta V_c$$

soit en simplifiant :

$$\Delta V_e \ll \frac{\Delta P_T}{\rho_L} + V_T \cdot \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L} + \Delta V_c$$

d'où la relation :

$$\Delta V_e \ll \frac{\Delta P_T}{\rho_L} + V_c \cdot \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L} + V_e \cdot \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L} + \Delta V_c$$

Les grandeurs  $V_c$ ,  $\rho_L$ ,  $\Delta V_c$  et  $\frac{\Delta \rho_L}{\rho_L}$  sont des constantes que nous avons déterminées au préalable ; l'incertitude absolue  $\Delta V_e$  sur le volume de l'échantillon est donc fonction de ce volume  $V_e$ .

Remarque :

Notons également que l'incertitude sur la poussée totale  $\Delta P_T$  peut varier avec le nombre de poids étalons utilisés.

Cependant, elle peut être considérée comme une constante résultant des incertitudes :

|                                                |   |                        |
|------------------------------------------------|---|------------------------|
| 1 - sur la balance                             | : | $\pm 0,01 \text{ mg}$  |
| 2 - sur les poids étalons utilisés             | } | $\pm 0,016 \text{ mg}$ |
| soit au maximum trois poids                    |   |                        |
| de tolérance : $\pm 0,0054$                    |   |                        |
| 3 - sur la dispersion des points expérimentaux | : | $\pm 0,02 \text{ mg}$  |

d'où :

$$\Delta P_T \ll 0,05 \text{ mg}$$

62 - Calcul dans les conditions expérimentales données, du volume minimum d'échantillon  $V_e$  utilisable pour l'obtention d'une incertitude relative de mesure voisine de  $10^{-3}$

La relation précédemment utilisée peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\Delta V_e}{V_e} \ll \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L} + \frac{1}{V_e} \left( \frac{\Delta P_T}{\rho_L} + V_c \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L} + \Delta V_c \right)$$

qui nous permet de calculer :

$$\frac{\Delta p_e}{p_e} \ll \frac{\Delta p_e}{p_e} + \frac{\Delta V_e}{V_e}, \quad \frac{\Delta p_e}{p_e} \text{ étant généralement minime devant } \frac{\Delta V_e}{V_e}.$$

Le tracé de la courbe  $\log \left( \frac{\Delta V_e}{V_e} \right) = f(V_e)$  représenté par la figure 15 montre que pour un volume  $V_e$  d'échantillon  $V_e$  voisin de  $100 \text{ mm}^3$ , l'incertitude relative  $\frac{\Delta V_e}{V_e}$  est voisine de  $10^{-3}$ . Il en sera de même sur la masse spécifique  $\rho_e$  si les incertitudes sur le poids de l'échantillon  $\frac{\Delta p_e}{p_e}$  sont négligeables.

### 63 - Calcul des incertitudes sur le poids $p_e$ d'un échantillon de volume voisin de $100 \text{ mm}^3$

Les divers échantillons couramment étudiés au laboratoire présentent des masses spécifiques très diverses variant de 1,5 à 10  $\text{mg/mm}^3$  environ, correspondant ainsi à des poids d'échantillons de 150 à 1 000 mg.

L'incertitude absolue sur le poids des échantillons est donnée par la somme d'incertitudes :

|                                        |   |                        |
|----------------------------------------|---|------------------------|
| 1 - sur la balance                     | : | $\pm 0,01 \text{ mg}$  |
| 2 - sur les poids étalons utilisés     | } | $\pm 0,011 \text{ mg}$ |
| soit au maximum deux poids             |   |                        |
| de tolérance : $\pm 0,0054 \text{ mg}$ |   |                        |

$$\Delta p_e \ll 0,021 \text{ mg}$$

d'où l'incertitude relative sur le poids d'échantillon dans la gamme envisagée.

$$5.10^{-5} \ll \frac{\Delta p_e}{p_e} \ll 1,5.10^{-4}$$

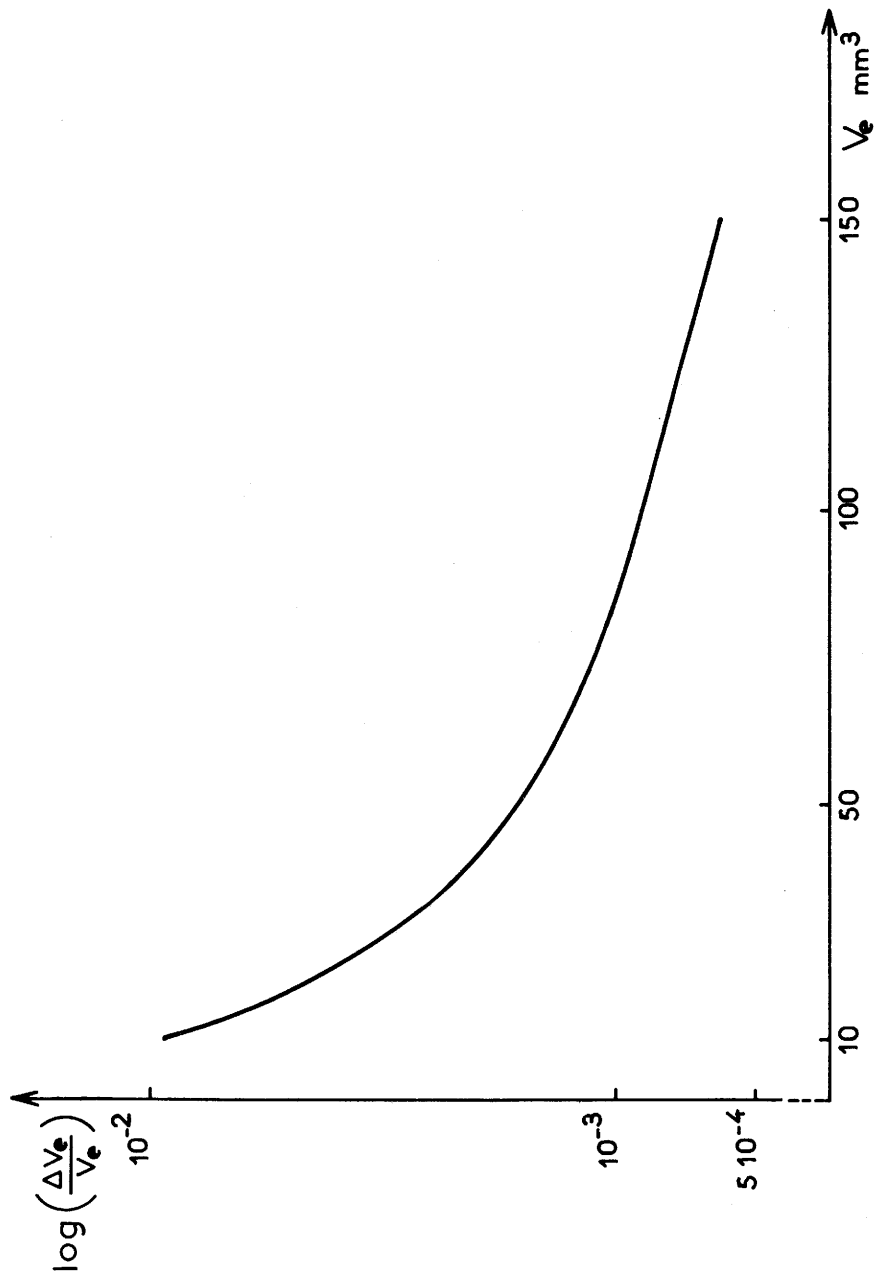


Fig.15. — Variation de l'incertitude relative  $\frac{\Delta V_e}{V_e}$  en fonction du volume de l'échantillon.

#### 64 - Calcul des incertitudes sur la masse spécifique $\rho_e$ de l'échantillon

Il en résulte que pour un volume de l'ordre de  $100 \text{ mm}^3$ , les incertitudes sur la masse spécifique  $\rho_e$  de l'échantillon considéré prendront dans nos conditions expérimentales les valeurs limites suivantes :

- Pour  $\rho_e$  voisin de  $1,5 \text{ mg/mm}^3$ , nous aurons une incertitude relative de :

$$\frac{\Delta \rho_e}{1,5} \ll 1,4 \cdot 10^{-4} + 8,6 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta \rho_e}{1,5} \ll 10^{-3}$$

et une incertitude absolue :

$$\Delta \rho_e \ll 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mm}^3$$

- Pour  $\rho_e$  voisin de  $10 \text{ mg/mm}^3$  nous aurons une incertitude relative de :

$$\frac{\Delta \rho_e}{10} \ll 2 \cdot 10^{-5} + 8,6 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta \rho_e}{10} \ll 8,8 \cdot 10^{-4}$$

et une incertitude absolue :

$$\Delta \rho_e \ll 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mm}^3$$

La figure 16 représente pour un volume d'échantillon de  $100 \text{ mm}^3$  les incertitudes relative  $\frac{\Delta \rho_e}{\rho_e}$  et absolue  $\Delta \rho_e$  calculées

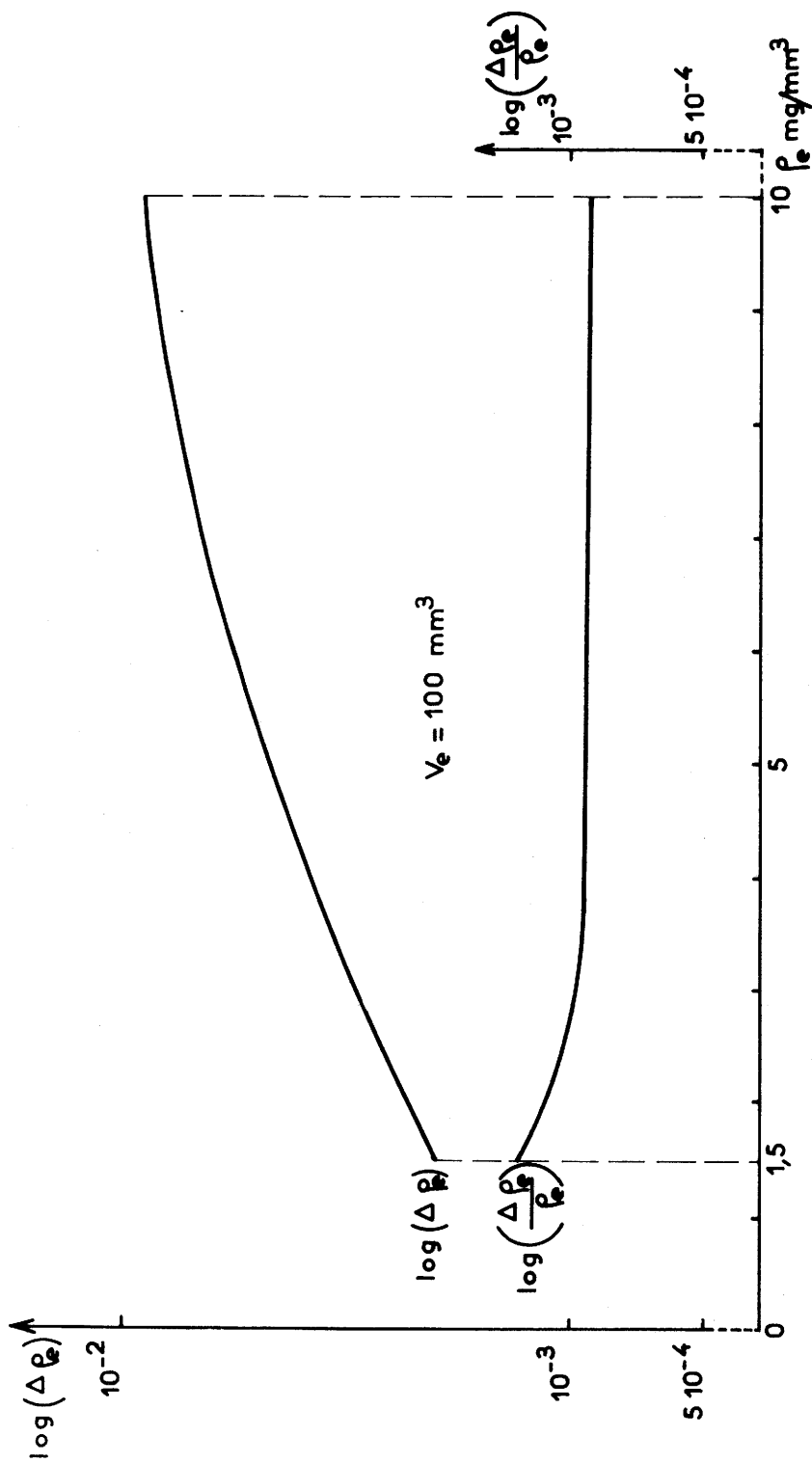


Fig. 16. — Variations des incertitudes relative  $\frac{\Delta \rho_e}{\rho_e}$  et absolue  $\Delta \rho_e$  en fonction de la masse spécifique de l'échantillon pour un volume de  $100 \text{ mm}^3$ .

pour nos conditions expérimentales en fonction de la variation de la masse spécifique de l'échantillon.

D'une manière plus générale, la figure 17 représente le tracé des courbes  $\log \left( \frac{\Delta \rho_e}{\rho_e} \right) = f(V_e)$  pour différentes valeurs de  $\rho_e$ , elle permet de situer immédiatement le volume d'échantillon minimum pour l'obtention d'une erreur relative  $\frac{\Delta \rho_e}{\rho_e}$  donnée pour nos conditions expérimentales.

## 7 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 71 - Mesures effectuées dans les cellules de type 1 et 2

Afin de vérifier la validité de notre méthode, nous avons effectué une première série de mesures dans les cellules en verre de type 1 et 2 sur des échantillons de masse spécifique bien connue.

Nous avons choisi comme solide le chlorure de sodium finement broyé. L'électrobalance utilisée assure une précision de 1/50 mg.

#### Traitement du chlorure de sodium :

Un chlorure de sodium commercial, titrant à 99,9% a été utilisé. Précipité par l'alcool éthylique de sa solution aqueuse saturée, il est ensuite lavé à l'alcool puis séché à 200°C sous vide primaire.

La littérature donne pour paramètre de la maille cubique  $a = 5,639 \text{ \AA}$ , qui correspond à une densité cristallographique de 2,165. D'autre part, des données expérimentales relatives à NaCl indiquent entre 0 et 50°C une variation de masse spécifique formulée par :

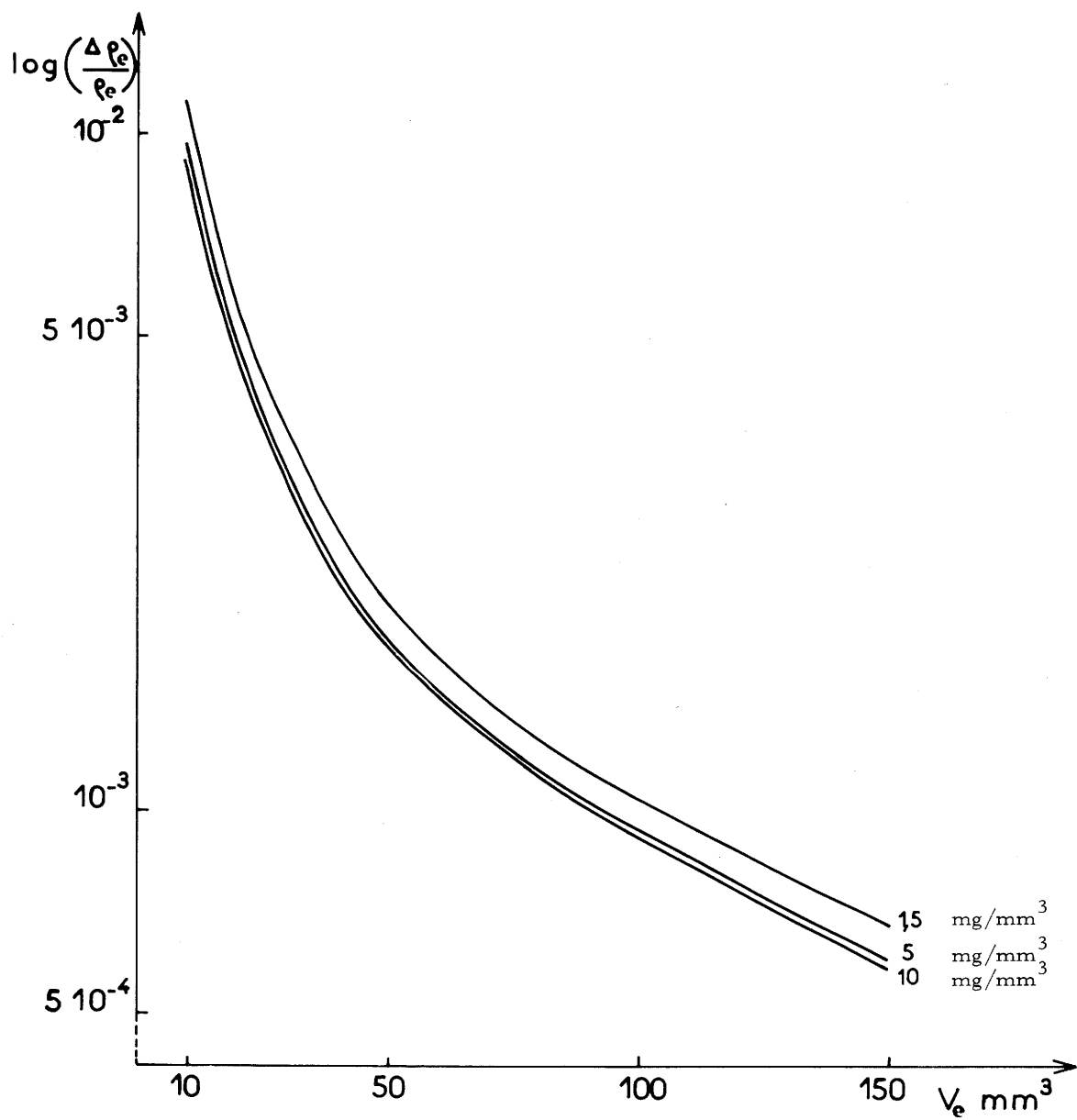


Fig.17.— Variation de l'incertitude relative  $\frac{\Delta\rho_e}{\rho_e}$  en fonction du volume et de la masse spécifique de l'échantillon.

$$\rho_{0^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} = 2,1644 [1 - 0,000121 (t - 18)]$$

Nous avons procédé à quatre déterminations de la masse spécifique du chlorure de sodium dans l'orthophtalate de diéthyle.

Les résultats consignés dans le tableau 5 ont été obtenus sur environ 200 mm<sup>3</sup> de poudre après un dégazage d'une dizaine d'heures sous 10<sup>-2</sup> mm Hg.

TABLEAU 5

| N° | t° C | mesuré | calculé            | $\Delta \rho$ |
|----|------|--------|--------------------|---------------|
| 1  | 19   | 2,162  | 2,164 <sub>2</sub> | - 0,002       |
| 2  | 21   | 2,160  | 2,163 <sub>7</sub> | - 0,004       |
| 3  | 23   | 2,163  | 2,163 <sub>2</sub> | - 0,000       |
| 4  | 25   | 2,164  | 2,162 <sub>7</sub> | + 0,001       |

72 - Mesures effectuées dans la cellule de type 3

La cellule de type 3 a été adaptée sur une balance au  $\frac{1}{100}$  mg. Nous avons envisagé d'effectuer une étude systématique sur un échantillon donné afin de nous permettre de préciser si possible l'influence de quelques paramètres sur la précision de nos résultats.

Au cours de cette étude, nous nous sommes plus particulièrement attaché à étudier l'influence du dégazage en qualité et durée sur des échantillons pulvérulents. Nous nous sommes également demandé si des mesures pratiquées sur un même échantillon mais dans des liquides différents entraîneraient des écarts notables sur les valeurs observées, comme nous l'avons vu dans le cas de la détermination du volume du creuset c.

Nous avons porté notre choix sur le bromobenzène et l'orthophtalate de diéthyle qui possèdent des masses spécifiques peu différentes, respectivement égales à 1,49 et 1,11 mg/mm<sup>3</sup>. Le bromobenzène présente une tension de vapeur assez élevée (1 mm à 2,9°C et 10 mm à 40°C), et une faible viscosité, (inférieure à 0,2 centipoise à 20°C). Par contre, l'orthophtalate de diéthyle présente une faible tension de vapeur (1 mm à 100°C) et une viscosité relativement plus forte.

En fonction de la précision que nous nous sommes imposée pour nos mesures  $\frac{\Delta P_e}{P_e} \ll 10^{-3}$ , nous avons fixé à 100 mm<sup>3</sup> le volume des échantillons à étudier.

### 73 - Choix de l'échantillon

La grandeur des incertitudes relatives recherchée impose le choix d'un solide à haut degré de pureté ; nous avons alors renoncé au chlorure de sodium précédemment utilisé et opté pour un silicium très pur titrant 99,9999 % (produit Schuchardt). Il se présente sous forme de poudre microcristalline très finement divisée.

La masse spécifique du silicium, calculée à 25°C à partir du paramètre de la maille cubique  $a = 5,430 \pm 0,001 \text{ \AA}$  est de  $2,330 \pm 0,001 \text{ mg/mm}^3$ .

### 731 - Etude de l'influence de la pression de dégazage sur la précision des mesures

Nous avons comparé dans cette étude, les masses spécifiques du silicium obtenues après un même temps de dégazage, mais sous des vides différents.

Pour chaque manipulation nous avons opéré sur des volumes de poudres identiques, les divers échantillons étant portés lors du dégazage à une même température de 110°C.

Ce traitement permet d'éliminer rapidement l'eau éventuellement fixée qui ne se trouve pas obligatoirement en quantité identique sur des échantillons de même poids prélevés à des intervalles de temps différents sur une même préparation.

Nous avons rassemblé au tableau 6 les résultats obtenus sur le silicium pour les deux liquides de mesure utilisés (bromobenzène et orthophtalate de diéthyle).

732 - Etude de l'influence de la durée du dégazage sur la précision des mesures

Dans cette étude, nous avons effectué pour nos diverses mesures des dégazages de durée variable sous une même pression de  $10^{-4}$  mm Hg.

La figure 18 résume pour les deux liquides utilisés, les divers résultats obtenus sur des échantillons de silicium.

733 - Conclusions sur les deux études précédentes

L'observation des résultats rassemblés au tableau 6 et sur la figure 18 suggère un certain nombre de remarques que nous pouvons classer et discuter ci-après.

1 - Nous avons confirmé d'une manière formelle que des mesures effectuées sur des poudres à pression atmosphérique et sans dégazage préalable sont aberrantes

On peut expliquer l'aberration des mesures effectuées directement à pression atmosphérique par l'adsorption des molécules gazeuses à la surface de la poudre.

Nous avons alors :

$$V_{\text{mesuré}} = V_{\text{réel}} + V_{\text{gaz}}$$

| Pression<br>de<br>dégazage<br>mm Hg | Durée<br>du<br>dégazage | Bromobenzène         |                        |                                         |                                                                     | Orthophthalate de diéthyle |             |                                         |                                                                     |
|-------------------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
|                                     |                         | $\rho$ calc.<br>20°C | $\rho$ exp.<br>20-21°C | $\rho_{\text{cal}} - \rho_{\text{exp}}$ | $\frac{\rho_{\text{cal}} - \rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{calc.}}}$ | $\rho$ calc.<br>20°C       | $\rho$ exp. | $\rho_{\text{cal}} - \rho_{\text{exp}}$ | $\frac{\rho_{\text{cal}} - \rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{calc.}}}$ |
| 760                                 |                         |                      | 2,260                  | - 0,070                                 | - 0,030                                                             |                            | 2,230       | - 0,100                                 | - 0,043                                                             |
|                                     |                         |                      | 2,270                  | - 0,060                                 | - 0,026                                                             |                            | 2,210       | - 0,120                                 | - 0,051                                                             |
| $10^{-1}$                           | 1                       |                      | 2,331                  | + 0,001                                 | + 0,0004                                                            |                            | 2,322       | - 0,008                                 | - 0,034                                                             |
|                                     |                         |                      | 2,332 <sub>5</sub>     | + 0,0025                                | + 0,0011                                                            |                            | 2,326       | - 0,004                                 | - 0,0017                                                            |
| $10^{-3}$                           | heure                   | 2,330                | 2,332                  | + 0,002                                 | + 0,0008                                                            | 2,330                      | 2,324       | - 0,006                                 | - 0,0026                                                            |
|                                     |                         |                      | 2,333                  | + 0,003                                 | + 0,0013                                                            |                            | 2,329       | - 0,001                                 | - 0,0004                                                            |
|                                     |                         |                      | 2,333                  | + 0,003                                 | + 0,0013                                                            |                            |             |                                         |                                                                     |
| $10^{-4}$                           |                         |                      | 2,332 <sub>5</sub>     | + 0,0025                                | + 0,0011                                                            |                            | 2,328       | - 0,002                                 | - 0,0009                                                            |
|                                     |                         |                      | 2,332 <sub>7</sub>     | + 0,0027                                | + 0,0014                                                            |                            | 2,330       | 0,000                                   | 0,000                                                               |
|                                     |                         |                      | 2,333                  | + 0,003                                 | + 0,0013                                                            |                            |             |                                         |                                                                     |

Tableau 6

Influence de la pression de dégazage  
sur la mesure de la masse spécifique d'un échantillon de silicium à 99,9999 %

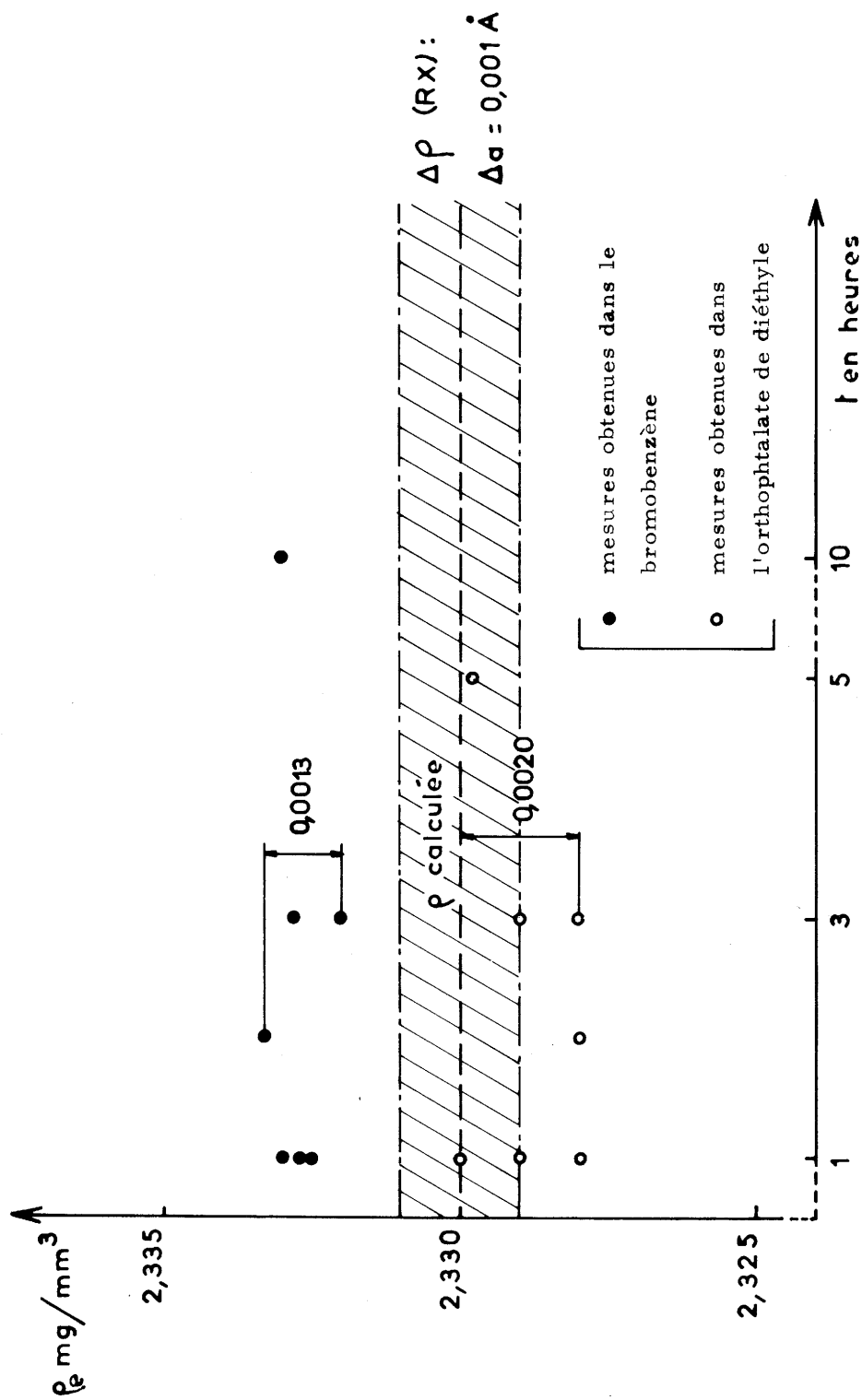


Fig. 18. — Influence du temps de dégazage sur la masse spécifique mesurée d'un échantillon de silicium ( $p = 10^{-4}$  mmHg).

Il en résulte également pour le liquide, des difficultés à s'insérer dans les interstices de la poudre, entraînant une non-reproductibilité des mesures.

2 - Il est indéniable qu'un dégazage valide nos mesures.

Pour l'ensemble des mesures obtenues, nous pouvons remarquer que quel que soit le liquide utilisé sous un vide de  $10^{-1}$  mm Hg établi pendant 1 heure, la précision des mesures est déjà bien meilleure (10 fois plus grande environ). Par suite, l'évolution des mesures en fonction de la qualité du vide, s'effectue très faiblement. L'expérience montre également que pour notre échantillon de silicium soumis à un vide de  $10^{-4}$  mm Hg, la durée du dégazage n'entraîne pas d'amélioration notable de la mesure.

3 - Dans de bonnes conditions de dégazage, la reproductibilité des mesures s'est avérée nettement supérieure à la précision attendue .

Comme le montre la figure 18, les nombreuses mesures effectuées dans le bromobenzène présentent une reproductibilité remarquable puisqu'elles ne divergent pas de plus de  $\pm 0,0007$ . Cette remarque s'applique également au cas de l'orthophtalate, avec un degré moindre toutefois, l'écart ne dépassant pas  $\pm 0,0010$ .

Cependant, les mesures de paramètres effectuées sur notre échantillon permettent de situer sa masse spécifique, dans une bande de largeur  $\pm 0,001$ , centrée sur  $2,330 \text{ mg/mm}^3$ . Cette valeur calculée se situe entre nos deux gammes de mesures ; elle est toutefois plus proche des valeurs obtenues dans l'orthophtalate de diéthyle. Il semblerait donc que la très faible divergence des mesures effectuées dans le bromobenzène avec celles que nous avons calculées sur la base du paramètre cristallin a du silicium, soit due à une erreur de mesure systématique, difficilement explicable, mais qui pourrait cependant trou-

ver son origine dans l'existence de forces interfaciales entre liquide et solide. Bien que l'orthophtalate de diéthyle, de viscosité plus importante, pose de plus grandes difficultés de dégazage (\*) il semble cependant conduire à des résultats en parfait accord avec les masses spécifiques calculées.

\* Remarque :

Dans le cas de l'utilisation de l'orthophtalate de diéthyle comme liquide de mesure, la possibilité de formation d'inclusions gazeuses au contact de la poudre nécessite une opération mécanique de vibration.

## RESUME ET CONCLUSION

L'utilisation de la méthode hydrostatique pour la détermination des masses spécifiques de solides pulvérulents, nous a amené à mettre au point un appareillage adaptable à une électrobalance précise qui permette des manipulations sous vide.

Le choix d'un liquide de référence unique et parfaitement connu, l'eau pure, nous a permis de déterminer rapidement, avec une très grande précision et une parfaite reproductibilité, les masses spécifiques de liquides servant de base aux mesures ultérieures sur poudres.

Nous avons entrepris une étude approfondie des erreurs expérimentales inhérentes aux diverses mesures d'étalonnage, et déterminé l'erreur finale sur la masse spécifique de l'échantillon. Cette étude nous a permis de préciser dans nos conditions expérimentales, le volume d'échantillon minimum nécessaire à l'obtention d'une incertitude relative voisine de  $10^{-3}$ .

Nous avons également étudié l'influence des pressions et temps de dégazage ainsi que celle du liquide utilisé, sur la précision et la reproductibilité des résultats.

Enfin, nous avons vérifié sur deux échantillons pulvérulents, la validité de notre méthode et de notre appareillage, en comparant nos valeurs expérimentales aux diverses valeurs théoriques déduites des données cristallographiques connues avec une grande précision.

## DEUXIEME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA NON-STOECHIOMETRIE  
PAR DETERMINATION PRECISE DES MASSES SPECIFIQUES

La connaissance précise des masses spécifiques constitue un renseignement précieux pour le chimiste de l'état solide qui doit entreprendre l'étude sur des phases à caractère non-stoechiométrique. Cette étude doit d'ailleurs être menée parallèlement à une étude cristallographique car elle exige au préalable la connaissance des divers paramètres cristallins.

La détermination systématique des masses spécifiques dans un système polyphasé permet en outre de suppléer l'analyse radiocristallographique lorsqu'elle s'avère impuissante. Tel est le cas particulier des mélanges de deux phases qui présentent des diffractogrammes dont les raies les plus intenses sont communes, ou dont les pouvoirs diffractants sont très différents (atomes lourds et atomes légers).

Nous avons étudié au laboratoire divers systèmes binaires ou ternaires, soit pour préciser les limites des phases, soit pour déterminer la nature de leur non-stoechiométrie.

1 - ETUDE DES MASSES SPECIFIQUES D'UNE SERIE DE BRONZES OXY-  
GENES DE VANADIUM  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$

(En collaboration avec A. CASALOT [ 9 ] )

Les bronzes oxygénés de vanadium sont des phases non-stoechiométriques caractérisées par l'insertion partielle d'un élément métal-

lique M dans un réseau  $(V_2O_5)_m$ . La variation progressive du taux d'insertion  $x$  entraîne une succession de phases de structures différentes. La non-stoechiométrie de ces phases est essentiellement due au caractère lacunaire du site attribué au métal inséré M. Généralement l'analyse radiocristallographique permet de déterminer avec une précision suffisante les limites de ces diverses phases dans les systèmes binaires  $M-V_2O_5$ .

Cependant, la superposition de la raie la plus intense du diffractogramme relatif à la phase  $Ag_x V_2O_5 \alpha$  avec une raie relativement forte de la phase  $Ag_x V_2O_5 \beta$  nous a amené à entreprendre l'étude des masses spécifiques des diverses phases de ce système pour des taux d'insertion  $x$  compris entre 0,30 et 0,60.

#### 11 - Masse spécifique d'un mélange de deux phases

Si nous considérons une composition  $Ag_x V_2O_5$  correspondant au domaine biphasé des compositions limites  $Ag_{x_A} V_2O_5$  et  $Ag_{x_B} V_2O_5$  avec  $x_A < x < x_B$ , l'équation suivante :

$$Ag_x V_2O_5 = k Ag_{x_A} V_2O_5 + (1 - k) Ag_{x_B} V_2O_5 ,$$

permet de connaître les fractions molaires  $k$  et  $(1 - k)$  des deux phases en présence. Soit  $V_A$  le volume de la maille de la première phase correspondant à  $Z_A$  motifs  $Ag_{x_A} V_2O_5$ , et  $V_B$  le volume de la seconde maille correspondant à  $Z_B$  motifs par maille de la seconde phase, la masse spécifique  $\rho_x$  du mélange de composition globale  $Ag_x V_2O_5$  s'écrit :

$$\rho_x = \frac{M(V_2O_5) + x M'(Ag)}{N \left[ k \frac{V_A}{Z_A} + (1 - k) \frac{V_B}{Z_B} \right]}$$

avec  $M(V_2O_5)$  représentant la masse moléculaire de l'anhydride vanadique et  $M'(Ag)$  la masse atomique de l'argent, or :

$$k = \frac{x_B - x}{x_B - x_A} \quad \text{et} \quad (1 - k) = \frac{x - x_A}{x_B - x_A}$$

la fonction  $\rho_x$  sera de la forme :

$$\rho_x = \frac{M + M'_x}{N} \cdot \frac{1}{\frac{x_B - x}{x_B - x_A} \cdot \frac{V_A}{Z_A} + \frac{x - x_A}{x_B - x_A} \cdot \frac{V_B}{Z_B}}$$

ou :

$$\rho_x = \frac{M + M'_x}{N} \cdot \frac{x_B - x_A}{(x_B - x) \frac{V_A}{Z_A} + (x - x_A) \frac{V_B}{Z_B}}$$

et finalement :

$$\rho_x = \frac{1}{N} \cdot \frac{(x_B - x_A) (M + M'_x)}{x \left( \frac{V_B}{Z_B} - \frac{V_A}{Z_A} \right) + x_B \frac{V_A}{Z_A} - x_A \frac{V_B}{Z_B}}$$

où  $M$ ,  $M'$ ,  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $Z_A$ ,  $Z_B$ ,  $x_A$ ,  $x_B$  et  $N$  sont des constantes.

La loi de variation avec  $x$  de la masse spécifique d'un tel échantillon sera d'allure hyperbolique.

Remarque :

Cependant, si les volumes des groupements  $\text{Ag}_x \text{V}_2 \text{O}_5$  ( $\frac{V_A}{Z_A}$  et  $\frac{V_B}{Z_B}$ ) sont voisins pour les deux phases limites envisagées, la variation des masses spécifiques dans le domaine biphasé sera pratiquement linéaire.

## 12 - Détermination de la limite supérieure de la phase $\text{Ag}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \beta$

La figure 19 résume nos résultats. L'accroissement avec  $x$  du taux en argent de la phase  $\text{Ag}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \beta$  entraîne normalement une augmentation linéaire de la masse spécifique pour  $0,30 \ll x \ll 0,40$  en l'absence de déformation sensible de la maille.

La proximité de la limite supérieure de la phase  $\beta$  qui correspond dans nos conditions expérimentales à une saturation de la maille en atomes d'argent, entraîne alors une déformation de celle-ci et l'apparition d'une cassure très nette dans la courbe des masses spécifiques

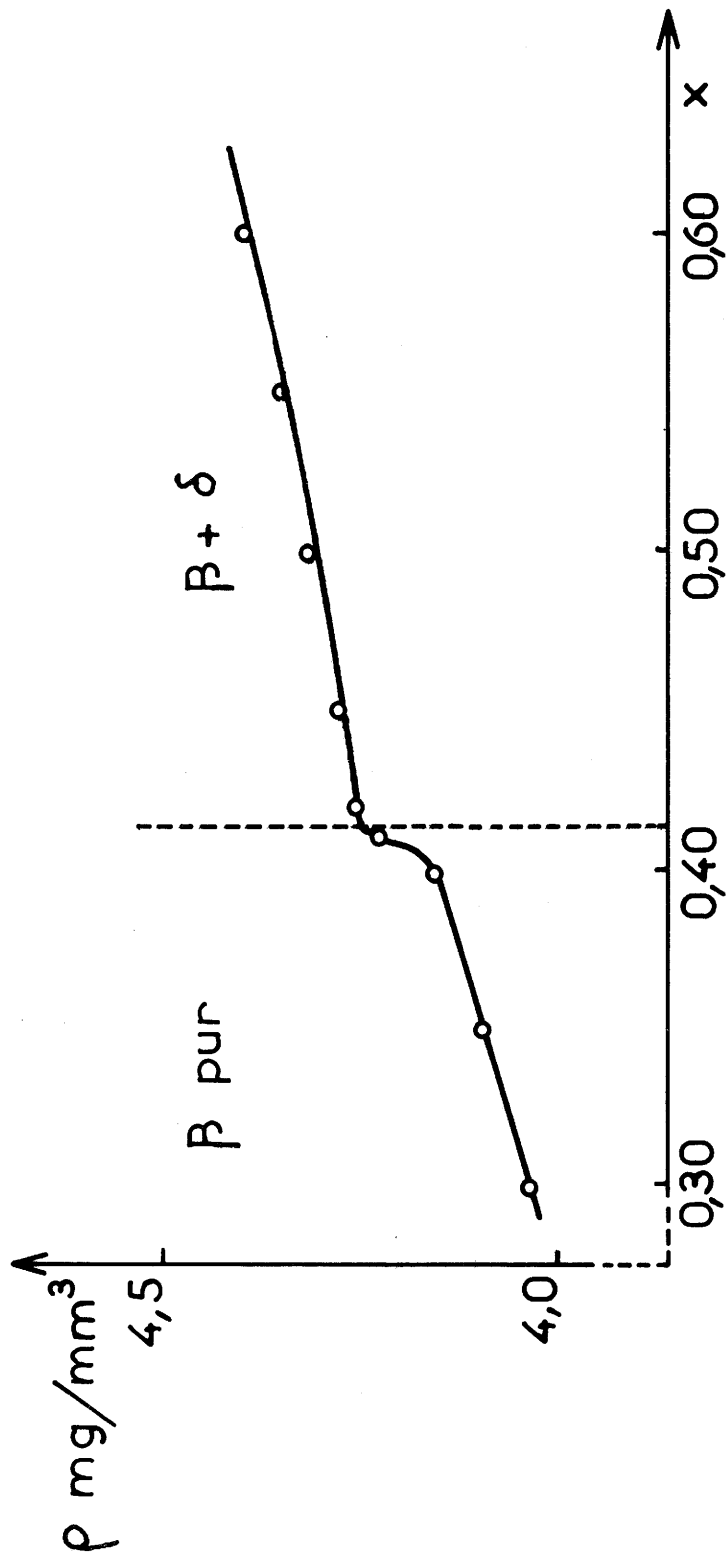


Fig. 19. — Variation avec le taux d'insertion  $x$  de la masse spécifique de bronzes oxygénés de vanadium  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .

permettant ainsi de déterminer avec précision la limite recherchée soit  $x = 0,41$ . Au-delà de cette limite, l'évolution des masses spécifiques est régulière avec  $x$ , la courbe obtenue, voisine d'une droite, suggère un volume  $\frac{V(\delta)}{Z(\delta)}$  voisin de  $\frac{V(\beta)}{Z(\beta)}$ .

## 2 - ETUDE DE LA NATURE DES SOLUTIONS SOLIDES DANS LE SYSTEME Ba S - Sn S

(en collaboration avec M. HERVIEU et G. PEREZ [10])

Une étude détaillée du système sulfure de baryum-sulfure stanneux a permis aux auteurs de mettre en évidence à 800°C deux séries de solutions solides pour des titres molaires  $x = \frac{\text{Ba S}}{\text{Ba S} + \text{Sn S}}$  compris entre 0 et 0,245 d'une part, et 0,295 et 0,333 d'autre part. Afin de préciser la nature de ces solutions solides, nous avons étudié la variation de leurs masses spécifiques en fonction du titre molaire  $x$ . Une étude cristallographique a permis en outre de calculer pour chaque composition envisagée le volume de la maille élémentaire.

$$21 - \underline{\underline{0 \leq x \leq 0,245}}$$

Les phases obtenues sont des solutions solides isotypes de SnS ; elles présentent une symétrie orthorhombique ( $a = 11,118 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,948 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,327 \text{ \AA}$ ). Pour des taux croissants en BaS, les diffractogrammes mettent en évidence une augmentation progressive des paramètres cristallins et par conséquent du volume de la maille (tableau 7)

L'évolution de la masse spécifique est caractérisée par une nette décroissance lorsque le titre molaire  $x$  augmente.

Tableau 7

|                                                        |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p_x$                                                  | 0     | 0,035 | 0,077 | 0,102 | 0,146 | 0,195 | 0,220 | 0,245 |
| $V \text{ \AA}^3$                                      | 189,9 | 192   | 194   | 195   | 198   | 202   | 203   | 204   |
| $\rho_{\text{exp.}}$<br>$\text{g/cm}^3$<br>$\pm 0,005$ | 5,183 | 5,129 | 5,080 | 5,036 | 4,988 | 4,937 | 4,911 | 4,867 |

Nous avons comparé sur la figure 20 les valeurs des masses spécifiques à celles calculées :

- dans l'hypothèse de la substitution d'atomes de baryum aux atomes d'étain ,
- dans l'hypothèse de l'insertion simultanée d'atomes de baryum et de soufre dans la maille de  $\text{SnS}$ .

La figure 20 montre que les solutions solides obtenues correspondent à une substitution progressive des atomes d'étain par les atomes de baryum. Les légères divergences de valeurs entre résultats expérimentaux et théoriques peuvent s'expliquer par l'existence d'un nombre égal, mais très faible, de lacunes anioniques et cationiques, phénomènes rencontrés fréquemment dans les sulfures.

Ce résultat est compatible avec la taille importante des atomes de baryum et surtout de soufre, dont l'insertion en quantités macroscopiques entraînerait une déformation du réseau. Nous utiliserons donc pour décrire les phases obtenues, la formule  $\text{Ba}_x \text{Sn}_{1-x} \text{S}$ .

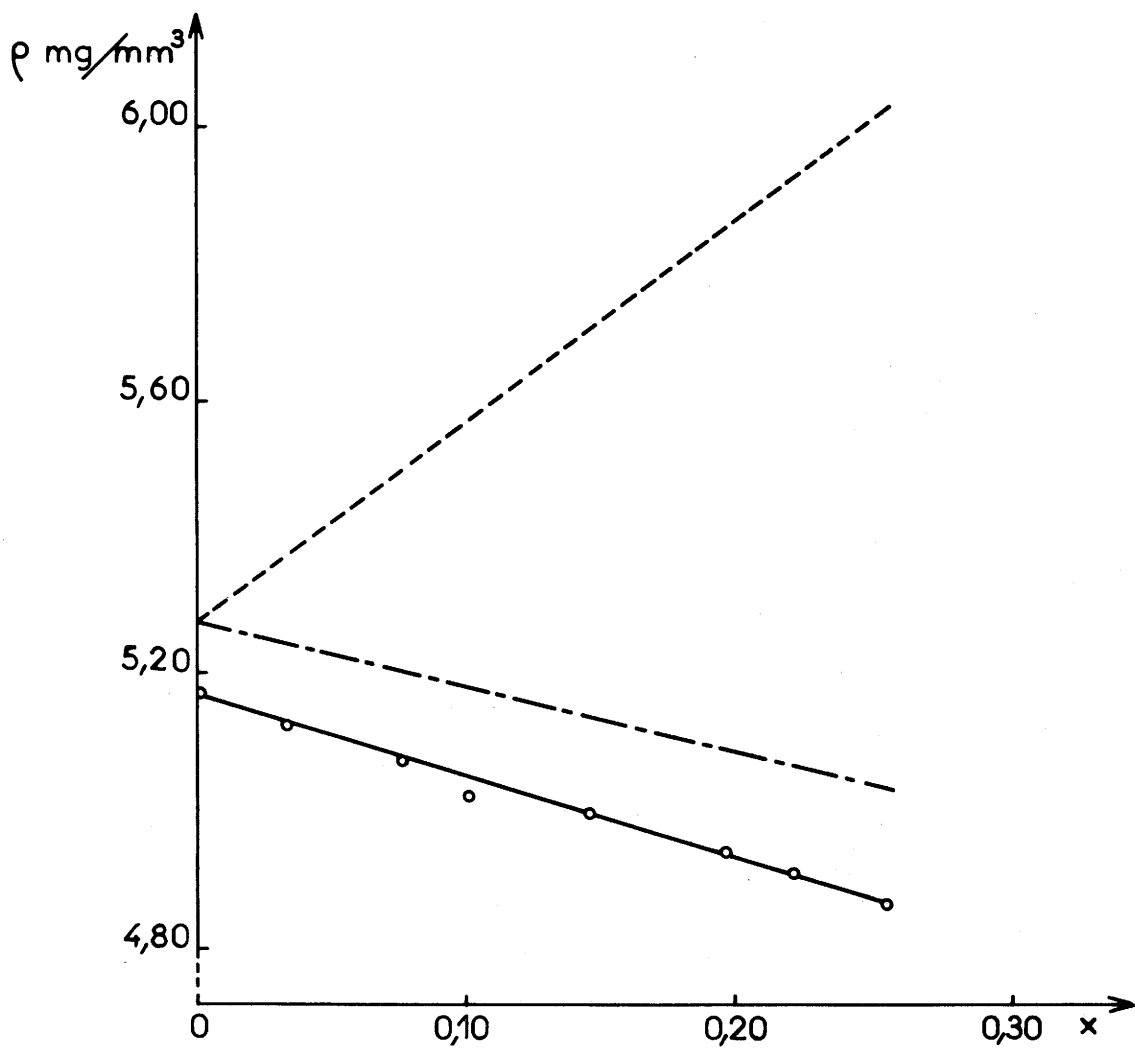


Fig. 20. — Variation de la masse spécifique de la solution solide  $\text{Ba}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}$  en fonction de la composition.

- Courbe expérimentale.
- - - Courbe théorique dans l'hypothèse d'une substitution.
- Courbe théorique dans l'hypothèse d'une insertion.

$$22 - \underline{\underline{0,295 \leq x \leq 0,333}}$$

Ce domaine est également caractérisé par l'existence d'une seconde série de solutions solides dont la limite supérieure pour  $x = 0,333$  correspond à la formule stœchiométrique  $\text{BaSn}_2\text{S}_3$ . Pour cette composition, le spectre Debye-Scherrer peut s'indexer dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 11,583 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ b &= 7,038 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ c &= 7,589 \pm 0,007 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les valeurs des masses spécifiques expérimentales reportées sur la figure 21 sont comparées aux masses spécifiques théoriques relatives soit à une insertion simultanée d'étain et de soufre dans le réseau de  $\text{BaSn}_2\text{S}_3$ , soit à une soustraction progressive de  $\text{BaS}$ , soit enfin à une substitution. Les masses spécifiques mesurées concordent avec la dernière de ces hypothèses. Les atomes de baryum sont progressivement remplacés par les atomes d'étain de sorte qu'il peut paraître raisonnable d'attribuer aux solutions solides la formule  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sn}_{2+y}\text{S}_3$  avec  $y = 1-3x$  d'où la formule :  $\text{Ba}_{3x}\text{Sn}_{3(1-x)}\text{S}_3$ .

Comme dans le cas de la solution solide de substitution précédente, l'écart relativement important entre les valeurs théoriques et expérimentales pourrait s'expliquer par la présence simultanée de lacunes anioniques et cationiques en nombre égal.

### 3 - ETUDE D'UNE PHASE $\varphi$ NON-STOECHIOMETRIQUE DANS LE SYSTEME TERNAIRE $\text{K}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{VO}_2$

(En collaboration avec M. POUCHARD [11] 12 )

L'étude du système ternaire  $\text{K}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{VO}_2$  a permis de

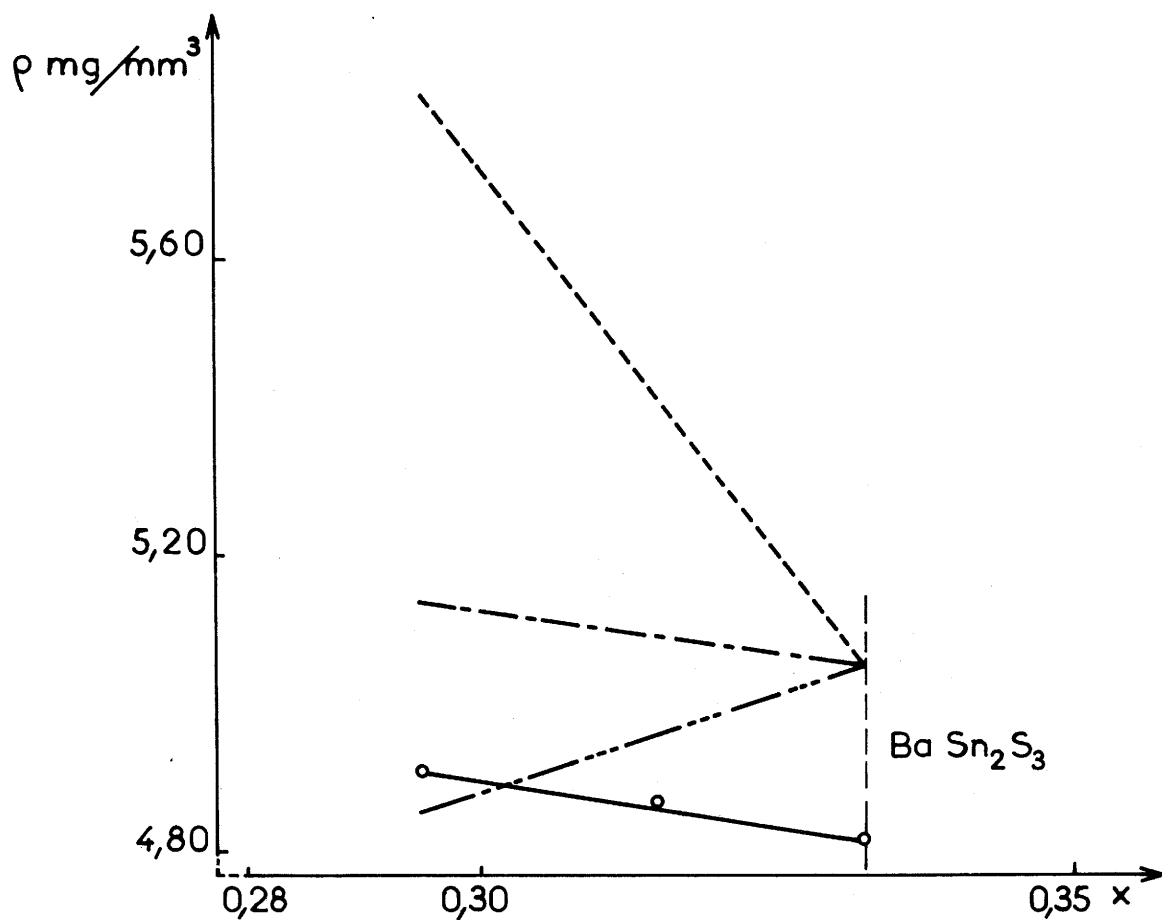


Fig. 21. — Variation de la masse spécifique de la solution solide  $\text{Ba}_{3x}\text{Sn}_{3(1-x)}\text{S}_3\beta$  en fonction de la composition.

- Courbe expérimentale.
- Courbe théorique dans l'hypothèse d'une substitution.
- Courbe théorique dans l'hypothèse d'une insertion.
- · - · - Courbe théorique dans l'hypothèse d'une soustraction.

mettre en évidence une phase  $\varphi$  présentant un large domaine d'homogénéité bidimensionnel, qui s'étend sans discontinuité de la composition  $K_2V_3O_8$  à celles d'hypovanadates de composition  $K_2V_6O_{13}$  et  $K_2V_8O_{17}$ , (figure 22).

Une étude effectuée sur un monocristal de composition  $K_2V_3O_8$  a montré que  $\varphi$  présentait une symétrie quadratique avec les paramètres :  $a = 8,897 \pm 0,001 \text{ \AA}$  et  $c = 5,246 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

La masse spécifique mesurée dans le bromobenzène ( $d_{\text{exp.}} = 2,873 \pm 0,005$ ) implique deux motifs  $K_2V_3O_8$  par maille, elle est en bon accord avec la masse spécifique calculée ( $d_{\text{calc.}} = 2,871 \pm 0,002$ ). Dans tout le domaine d'existence de  $\varphi$  les paramètres  $a$  et  $c$  ne varient jamais plus de  $0,01 \text{ \AA}$ .

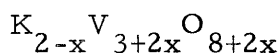
L'existence d'un domaine d'homogénéité bidimensionnel impliquait un double type de non-stoechiométrie. Pour en définir les caractères, nous avons déterminé avec précision les masses spécifiques d'un grand nombre de phases appartenant au domaine de  $\varphi$ .

La lente croissance de la masse spécifique observée lors du passage de  $K_2V_3O_8$  aux hypovanadates non-stoechiométriques de formules chimiques très différentes, qui délimitent sur le segment  $K_2O - (VO_2)_2$  le domaine d'existence de  $\varphi$ , excluait a priori l'hypothèse selon laquelle  $\varphi$  pouvait dériver de  $K_2V_3O_8$  par lacunes d'atomes de potassium et d'oxygène ou insertion d'atomes de vanadium et d'oxygène. Le premier de ces deux mécanismes eut correspondu en effet à une décroissance, le second à une croissance très rapide de la masse spécifique. Nous avons envisagé un mécanisme intermédiaire faisant appel aux deux phénomènes simultanés.

La formule structurale d'une phase  $\varphi$  de composition  $K_2V_6O_{13}$ ,  $2[K_{1,40}V_{4,20}O_{9,10}]$ , proche de  $2[K_{1,40}V_{4,20}O_{9,20}]$ , nous incitait à penser qu'elle dérivait de la formule structurale  $2[K_2V_3O_8]$  par substitution progressive, dans la maille quadratique, d'un atome de



potassium par deux atomes de vanadium et deux atomes d'oxygène selon la formulation :



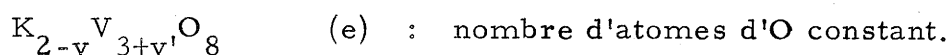
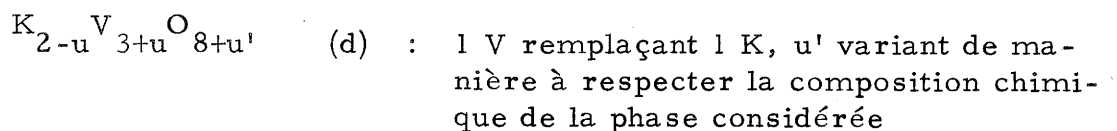
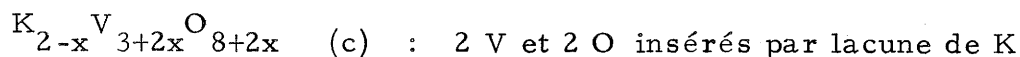
Dans le diagramme ternaire  $K_2O - V_2O_5 - VO_2$ , la formule proposée définit une droite qui relie le point O représentatif de  $K_2V_3O_8$  pour  $x = 0$  aux points de composition  $K_{1,40}V_{4,20}O_{9,20}$  pour  $x = 0,60$  et  $K_{1,33}V_{4,33}O_{9,33}$  pour  $x = 0,67$  (point P) pour lequel la totalité du vanadium est au degré d'oxydation 4, figure 22.

Nous avons comparé les masses spécifiques mesurées pour un certain nombre de phases de cette droite avec les masses spécifiques théoriques obtenues pour chacune d'entre elles pour divers types possibles de non-stoechiométrie dans le réseau de  $K_2V_3O_8$ . La figure 23 représente les diverses courbes obtenues.

La courbe a caractérise la formation simultanée de lacunes de potassium et d'oxygène.

La courbe b correspond à l'insertion d'atomes de vanadium et d'oxygène.

Les courbes c, d et e caractérisent des non-stoechiométries par formation de lacunes et insertion simultanées ; elles correspondent respectivement aux formules :



La figure 23 montre que l'ensemble des points expérimentaux obtenus sur le segment de droite OP correspond à la formule

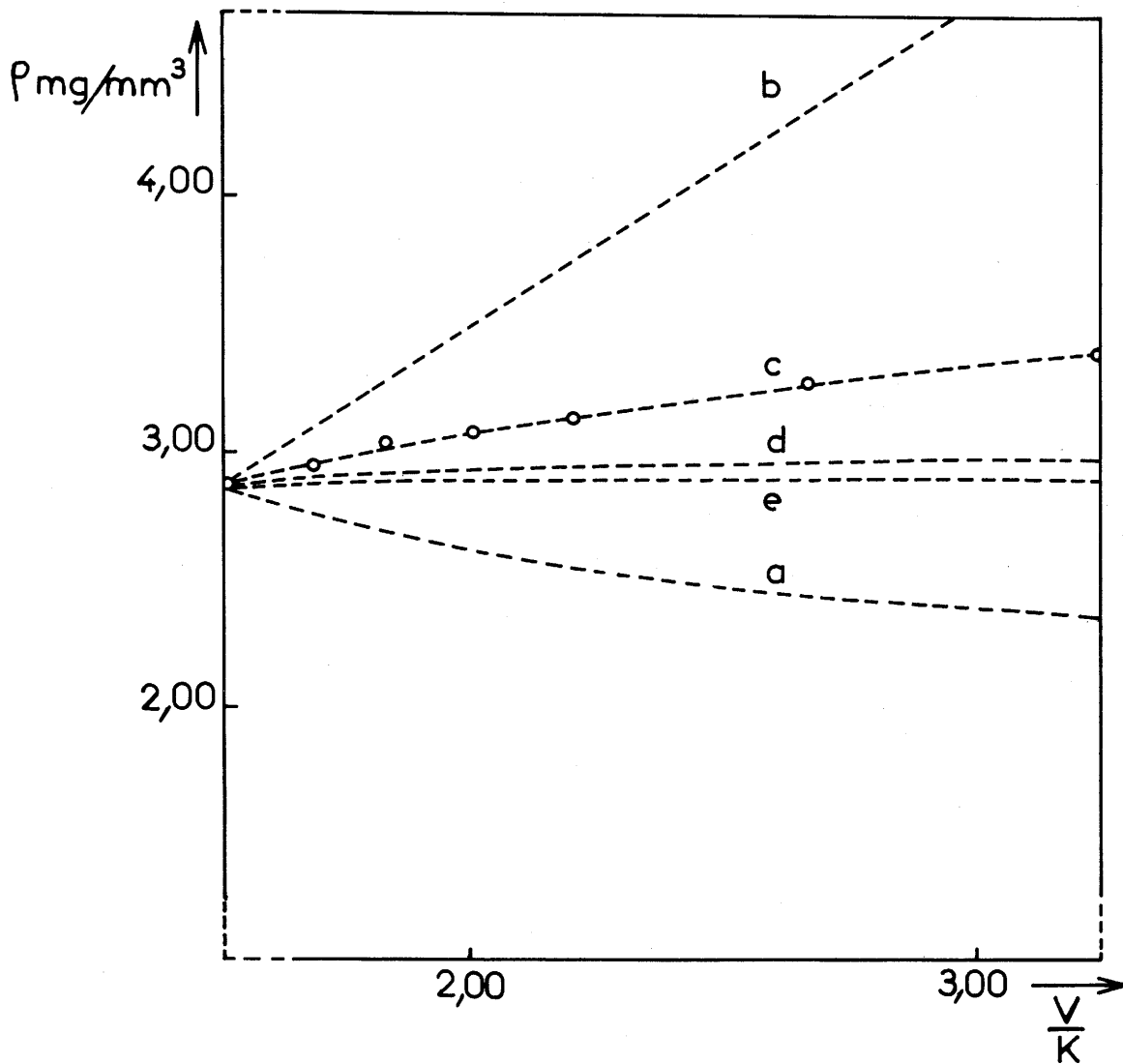


Fig. 23. — Variation de la masse spécifique de la phase le long du segment OP.

----- Variation des masses spécifiques théoriques.  
 o Points expérimentaux.

structurale  $K_{2-x}V_{3+2x}O_{8+2x}$  de la courbe  $c$ .

Nous avons rassemblé au tableau 8 les valeurs expérimentales et théoriques obtenues.

Les masses spécifiques mesurées sur le segment de droite considéré ont été portées dans la figure 24 en fonction du taux de lacunes de potassium dans la formule structurale proposée ; la droite théorique également tracée représente l'évolution des masses spécifiques calculées pour le mécanisme de substitution adopté.

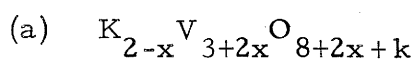
Une variation même faible des paramètres  $a$  ou  $c$  de la maille quadratique risquant d'entraîner une légère distorsion de cette droite théorique, nous avons également étudié les variations de ces paramètres en fonction du taux de lacunes en potassium, figure 25.

Les variations observées sur les paramètres sont très faibles, cependant elles conduisent à une courbe théorique  $c'$  représentée sur la figure 24 plus proche encore des valeurs expérimentales.

De par l'existence d'un domaine d'homogénéité bidimensionnel, la phase  $\varphi$  est nécessairement caractérisée par un second type de non-stoechiométrie, qui complète le premier pour les compositions situées en dehors de la droite que nous venons d'étudier.

La forme du domaine d'existence de  $\varphi$ , proche de celle d'une bande située de part et d'autre de cette droite, nous incitait à supposer que les écarts de composition par rapport à la droite précédente portaient essentiellement sur les atomes d'oxygène. Une non-stoechiométrie d'un type plus complexe, mettant en jeu soit les atomes de potassium, soit les atomes de vanadium, étant également concevable, il était nécessaire de vérifier l'hypothèse avancée.

Les trois mécanismes précédemment envisagés correspondaient aux formules structurales suivantes :



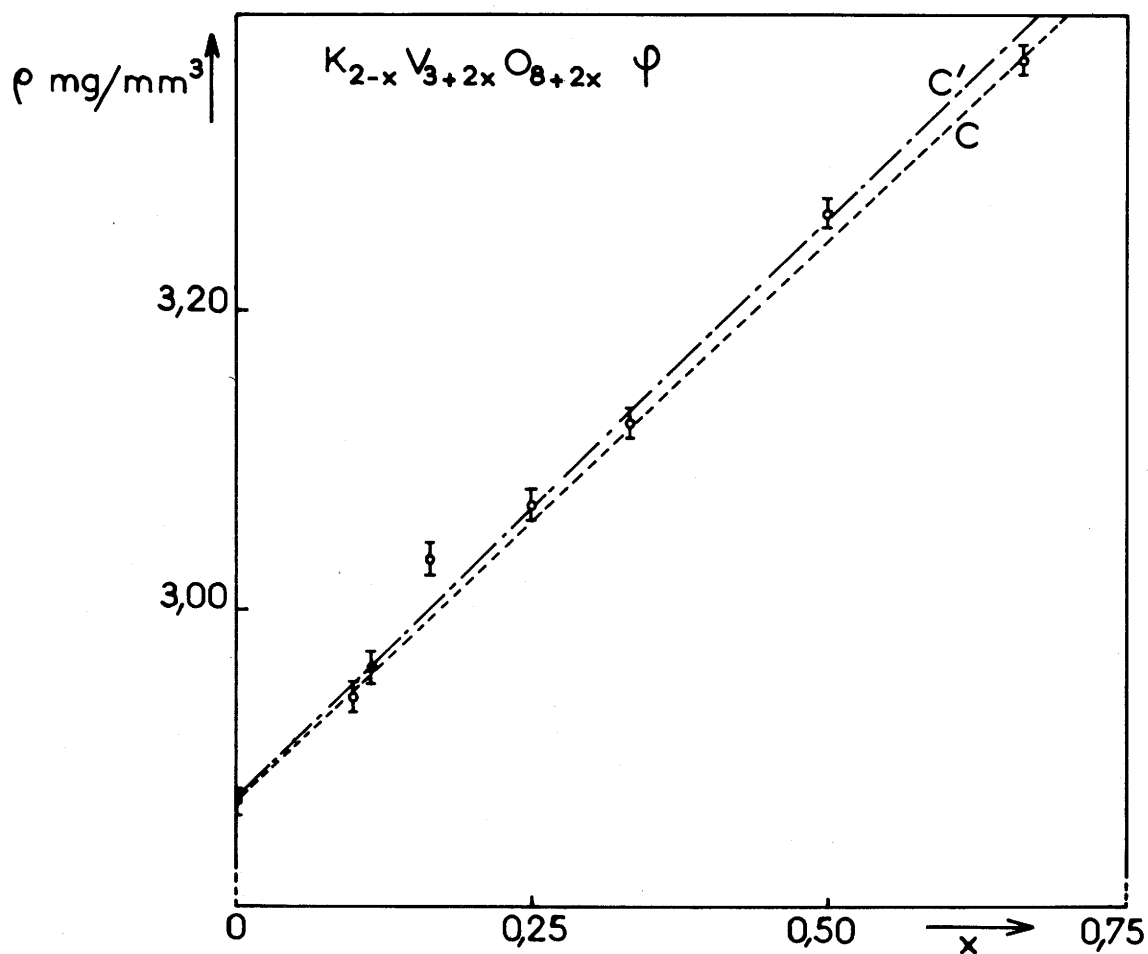


Fig. 24 . — Variation de la masse spécifique en fonction du taux de lacunes  $x$ .

Points expérimentaux :

- $\text{I}$  Bromobenzène.
- $\text{O}$  Orthophthalate de diéthyle

$\Delta \rho \pm 0,005 \text{ mg/mm}^3$   
 $\Delta x \pm 0,005$ .

C : Courbe théorique sans déformation de la maille.

C' : Courbe calculée après correction due aux variations de paramètres.

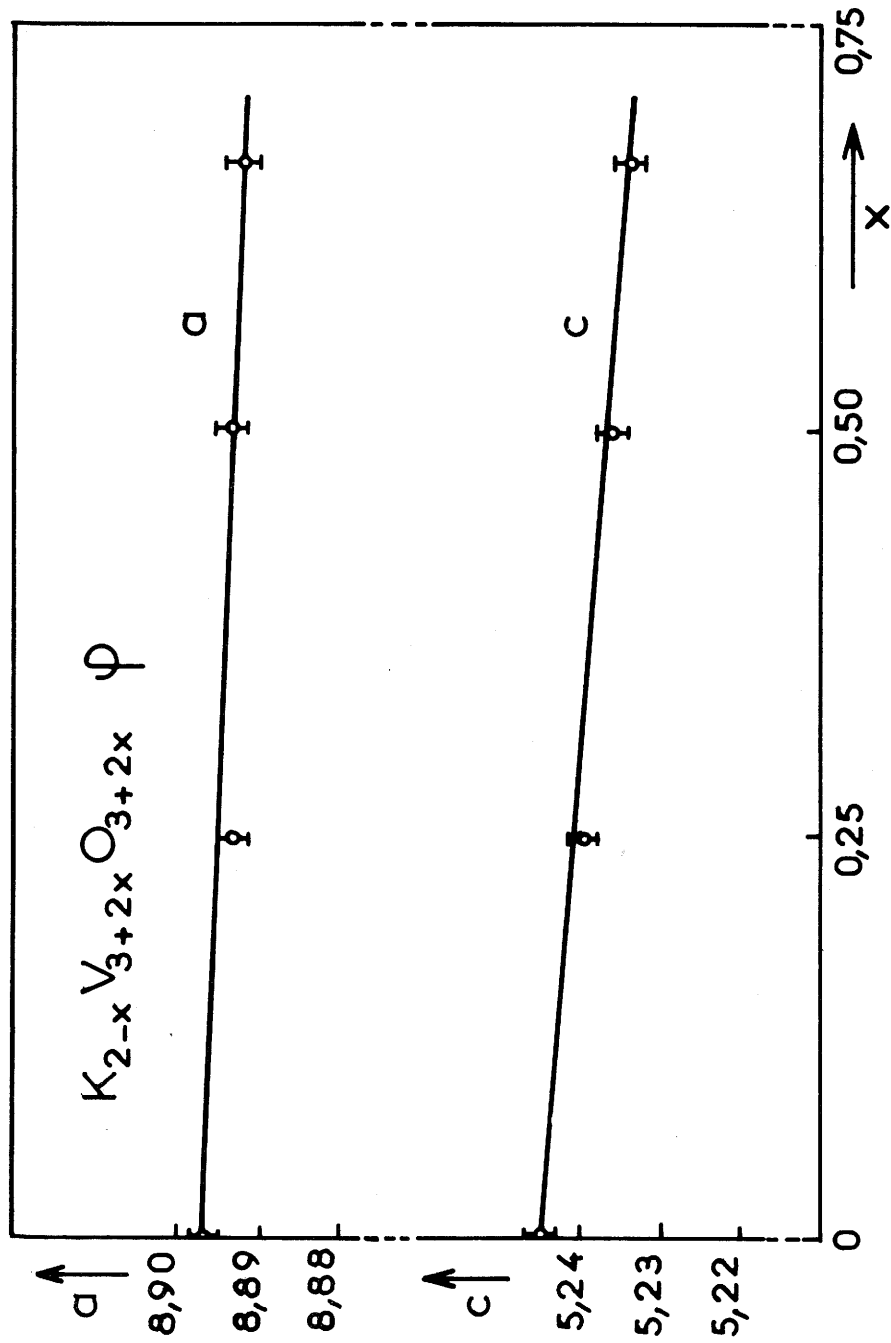
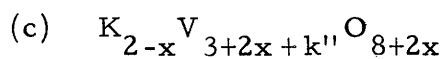
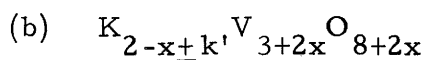


Fig. 25. — Variation des paramètres de  $\varphi$  en fonction du taux de lacunes le long du segment OP.



Nous avons rassemblé au tableau 9 les masses spécifiques expérimentales relatives à quelques échantillons de la phase  $\varphi$  ainsi que les masses spécifiques calculées selon les trois hypothèses avancées.

Il apparaît incontestablement que c'est avec le mécanisme (a) que l'accord est le plus satisfaisant.

La phase  $\varphi$  pourra donc être définie comme dérivant de la composition  $K_2 V_3 O_8$  par départ de potassium, chaque atome de potassium étant remplacé par deux atomes de vanadium et un nombre d'atomes d'oxygène qui peut être égal, mais aussi légèrement supérieur ou inférieur à 2.

| (a) $K_{2-n} V_3 O_{8-n'}$     |          | (b) $K_2 V_3 O_{8+m'}$       |                                      | (c) $K_{2-x} V_{3+2x} O_{8+2x}$ |                       |                       |                       |                       |
|--------------------------------|----------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| (d) $K_{2-u} V_{3+u} O_{8+u'}$ |          | (e) $K_{2-v} V_{3+v'} O_8$   |                                      | $(v' = \frac{5v}{6})$           |                       |                       |                       |                       |
| V/K                            | x<br>(c) | Formule<br>(c)               | $\rho$<br>mg/mm <sup>3</sup><br>exp. | $\rho_{calc.}$<br>(a)           | $\rho_{calc.}$<br>(b) | $\rho_{calc.}$<br>(c) | $\rho_{calc.}$<br>(d) | $\rho_{calc.}$<br>(e) |
| 1,500                          | 0,000    | $K_2 V_3 O_8$                | 2,872                                | 2,871                           | -                     | -                     | -                     | -                     |
| 1,818                          | 0,167    | $K_{1,83} V_{3,33} O_{8,33}$ | 3,036                                | 2,698                           | 3,271                 | 2,998                 | 2,902                 | 2,878                 |
| 2,000                          | 0,250    | $K_{1,75} V_{3,50} O_{8,50}$ | 3,070                                | 2,624                           | 3,499                 | 3,062                 | 2,916                 | 2,880                 |
| 2,200                          | 0,333    | $K_{1,67} V_{3,67} O_{8,67}$ | 3,125                                | 2,557                           | 3,750                 | 3,125                 | 2,929                 | 2,884                 |
| 2,667                          | 0,500    | $K_{1,50} V_{4,00} O_{9,00}$ | 3,267                                | 2,438                           | 4,335                 | 3,251                 | 2,955                 | 2,889                 |
| 3,250                          | 0,667    | $K_{1,33} V_{4,33} O_{9,33}$ | 3,374                                | 2,338                           | 5,066                 | 3,378                 | 2,980                 | 2,894                 |

Tableau 8

| Composition           | $\rho$ mg/m <sup>3</sup><br>exp. | Formule a                     | $\rho$ calc.<br>(a) | Formule b                     | $\rho$ calc.<br>(b) | Formule c                     | $\rho$ calc.<br>(c) |
|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| $K_2V_6O_{13}$        | 3,315                            | $K_{1,40}V_{4,20}O_{9,10}$    | 3,315               | $K_{1,429}V_{4,286}O_{9,286}$ | 3,382               | $K_{1,412}V_{4,235}O_{9,176}$ | 3,343               |
| $K_2V_8O_{17}$        | 3,538                            | $K_{1,167}V_{4,667}O_{9,917}$ | 3,535               | $K_{1,111}V_{4,444}O_{9,444}$ | 3,366               | $K_{1,143}V_{4,571}O_{9,714}$ | 3,462               |
| $K_{1,80}V_3O_{7,80}$ | 2,954                            | $K_{1,909}V_{3,182}O_{8,273}$ | 2,952               | $K_{1,875}V_{3,125}O_{8,125}$ | 2,899               | $K_{1,895}V_{3,156}O_{8,210}$ | 2,928               |
| $K_5V_{11}O_{26,452}$ | 3,131                            | $K_{1,667}V_{3,667}O_{8,817}$ | 3,144               | $K_{1,618}V_{3,560}O_{8,560}$ | 3,053               | $K_{1,646}V_{3,621}O_{8,708}$ | 3,105               |

Tableau 9

## CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons montré que la détermination précise des masses spécifiques peut être considérée comme une véritable méthode d'analyse, puisqu'elle permet de préciser les compositions des phases limites en présence au sein d'un mélange polyphasé. Son emploi n'est d'ailleurs pas limité au seul cas de phases non-stoechiométriques.

Cependant, c'est particulièrement au cours de l'étude de telles phases, que cette méthode révèle ses principaux avantages. Elle est d'ailleurs la seule à toucher directement le phénomène de la non-stoechiométrie, permettant de préciser ainsi sa nature : formation de lacunes anioniques ou cationiques, insertion ou substitution d'atomes, voire des mécanismes couplés.

La mise en évidence de phases de type "berthollides" de plus en plus nombreuses montre bien la généralité du phénomène de la non-stoechiométrie en plaçant les phases de type "daltonides" comme de véritables cas particuliers. Dans cette optique, la méthode d'étude des variations de la masse spécifique de solides constitue un outil de travail indispensable pour le chimiste de l'état solide.

La méthode de poussée hydrostatique que nous avons proposée s'est révélée particulièrement efficace par sa rapidité et sa sûreté d'emploi.

La précision et la reproductibilité remarquables obtenues, même sur de faibles quantités d'échantillons pulvérulents, en font une méthode de choix au laboratoire.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. GRUNDER et H. SIMON  
Metal, u, erg. , 2 - 139 - 1949
- [2] R. COLLONGUES, Thèse de Doctorat ès Sciences  
Université de Paris, 1954
- [3] M. LAFFITTE, Thèse de Doctorat ès Sciences  
Université de Paris, 1959
- [4] N. GERARD, Thèse de Doctorat ès Sciences  
Université de Dijon, 1967
- [5] Y. JEANNIN et J. BENARD  
C. R. Acad. Sc. , 248 - 2870 - 1959
- [6] "International Tables for X Rays Cristallography"  
Vol. 3 - 1962
- [7] L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER  
Brevet d'invention C. N. R. S. n° 72 118 - 1966
- [8] P. PASCAL  
"Nouveau Traité de Chimie Minérale" - Tome I
- [9] A. CASALOT, Thèse de 3e Cycle  
Université de Bordeaux, 1965
- [10] M. HERVIEU, G. PEREZ et P. HAGENMULLER  
Bull. Soc. Chim. Fr. , 6 - 2189 -
- [11] M. POUCHARD, Thèse de Doctorat ès Sciences  
Université de Bordeaux, 1967
- [12] M. POUCHARD, J. GALY, L. RABARDEL et P. HAGENMULLER  
C. R. Acad. Sc. , 264 - 1943 - 1967

Vu et approuvé,

BORDEAUX, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer :

BORDEAUX, le

Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX

J. BABIN