

Etude Thermodynamique du Dioxyde de Niobium à Haute Temperature

J. F. MARUCCO, R. TETOT, P. GERDANIAN ET C. PICARD

Laboratoire des Composés non-stoechiométriques, Université de Paris Sud-Centre d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

Received December 15, 1975

$\Delta G(O_2)[O/Nb]_T$ has been measured accurately within the whole homogeneity range of NbO_2 by a high-temperature thermogravimetric study of physicochemical equilibria between gaseous oxidoreducing phase and oxide sample. Moreover, this method allowed us to know the phase boundaries of niobium dioxide. The partial pressure of oxygen in equilibrium with diphasic systems $NbO-NbO_2$ and $NbO_2-NbO_{2.42}$ has been determined from electrochemical cell measurements and from thermogravimetric measurements by equilibrating these systems with H_2-H_2O gaseous mixtures. $\Delta H(O_2)[O/Nb]$ has been calculated. From the experimental results, a statistical thermodynamics model has been built up. This model satisfactorily accounts for the high-temperature physicochemical properties of niobium dioxide.

Introduction

Depuis les travaux de Brauer (1), le dioxyde de Niobium est considéré comme non-stoechiométrique. Selon cet auteur, l'examen par les rayons X d'échantillons portés à haute température puis trempés montre l'existence d'un domaine homogène de $NbO_{1.94}$ à $NbO_{2.05}$. Janninck et Whitmore (2) ont étudié les propriétés électriques d'échantillons de NbO_2 préparés par transfert d'oxygène et trouvent un domaine d'homogénéité beaucoup plus restreint de $NbO_{1.9975}$ à $NbO_{2.0030}$ à $1100^\circ C$. Schaffer, Bergner et Gruehn (3) par réaction entre NbO_2 et des mélanges gazeux H_2O-H_2 mettent en évidence à $1300^\circ C$ un domaine monophasé sur-stoechiométrique de $NbO_{2.000}$ à $NbO_{2.024}$. Par contre Zador (4) a mesuré $\Delta G(O_2)[O/Nb]$ pour les oxydes de la phase NbO_2 par la méthode des piles à électrolytes solides et trouve un domaine sous-stoechiométrique de $NbO_{1.985}$ à $NbO_{2.000}$ à $1000^\circ C$.

De plus Zador (4) et Worrell (5) ont

déterminé les valeurs de $\Delta G(O_2)$ pour les systèmes biphasés $NbO-NbO_2$ et $NbO_2-NbO_{2.42}$ par la méthode électrochimique.

Dans le domaine homogène, on ne dispose que d'une seule détermination de $\Delta H(O_2)[O/Nb]$ par dérivation de $\Delta G(O_2)$, effectuée par Zador (4) qui propose une valeur constante et égale à -130 kcal/mole.

La grande dispersion des résultats concernant les limites de phases, Fig. 1, ainsi que la nécessité de vérifier les résultats de Zador pour le domaine monophasé nous a incité à reprendre ces études. Pour déterminer $\Delta G(O_2)[O/Nb]$, nous avons choisi la méthode des équilibres physico-chimiques entre phase gazeuse oxydo-réductrice et oxydes qui est en principe la plus sûre et nous avons comparé les résultats avec ceux que nous avons obtenus par la méthode électrochimique. Nous avons, de plus, tenté de déterminer $\Delta H(O_2)$ par mesure directe à l'aide d'un microcalorimètre. Par ailleurs, nous avons élaboré un modèle de Thermodynamique statistique rendant compte de nos propres mesures expérimentales

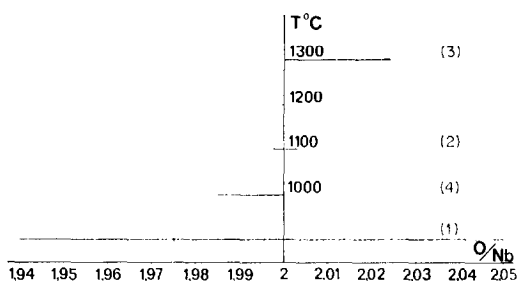


FIG. 1. Limites de phase de NbO_2 . Les numéros indiquent les références.

A. Détermination de $\Delta G(\text{O}_2)(\text{O}/\text{Nb})$ à 1000, 1050 et 1100°C

Nous avons mesuré les pressions partielles d'oxygène P_{O_2} en équilibre avec les oxydes NbO_{2+x} en utilisant la méthode des équilibres physico-chimiques entre phase gazeuse oxydoréductrice, obtenue à partir de mélanges $\text{H}_2\text{-O}_2$ et oxyde. La composition de la phase solide a été déterminée par thermogravimétrie.

I. Méthode Expérimentale

(1) Le dispositif expérimental a déjà été décrit (6). Rappelons qu'il comporte :

(a) une thermobalance Ugine-Euraud B 60 qui utilisée dans des conditions strictes a une sensibilité utile de $15 \mu\text{g}$ ce qui correspond à une variation de composition de $\delta(\text{O}/\text{Nb}) = 0.0001$ pour un échantillon de 1 gramme. La température de l'échantillon est connue à 2°C près et maintenue constante à $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

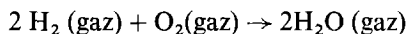
(b) Des pompes doseuses Wösthoff qui assurent à la fois le mélange des gaz dans des proportions bien connues et leur circulation dans le tube laboratoires à raison de 25 l/heure, ce qui est amplement suffisant pour éliminer la diffusion thermique.

(2) Les gaz utilisés sont : de l'oxygène à 99.998 %; de l'hydrogène U purifié par passage sur un catalyseur deoxo, la teneur en oxygène résiduel étant de l'ordre de 10^{-7} (7), et de l'argon purifié par passage sur du cuivre chauffé à 450°C . Les mélanges gazeux sont desséchés et débarrassés des vapeurs d'huile provenant des pompes par passage dans un piège réfrigéré à la neige carbonique. Les tables d'Elliott et Gleiser (8) permettent

de calculer P_{O_2} à différentes températures pour les mélanges $\text{H}_2\text{-O}_2$:

$$\log P_{\text{O}_2} = \frac{\Delta G^\circ(T)}{4.575T} + 2 \log \frac{2P_i}{1 - 2P_i}$$

où P_i est la pression d'oxygène dans le mélange initial et ΔG°_T l'enthalpie libre standard pour la réaction :



(3) Le produit de départ est du Nb_2O_5 en poudre Johnson-Matthey. Son analyse spectroscopique révèle $2 \cdot 10^{-6}$ de Fe, 10^{-6} d'Al, 10^{-6} de Si, moins de 10^{-6} de Ca et Mg et moins de $50 \cdot 10^{-6}$ de Ta.

Nous avons choisi un creuset d' Al_2O_3 recristallisée Morgan dont nous avons vérifié l'inertie chimique par rapport à nos échantillons.

(4) La thermobalance ne mesurant que des variations de poids, il est nécessaire de se référer à un repère gravimétrique de composition bien connue et aisément reproductible dans nos conditions expérimentales. Nous avons tout d'abord choisi l'oxyde supérieur Nb_2O_5 considéré par tous les auteurs comme étant stoechiométrique dans l'air à 1050°C . Ayant placé un échantillon de Nb_2O_5 dans un mélange oxygène-argon à 20 % d'oxygène à 1050°C jusqu'à poids constant, nous le réduisons en NbO_2 par un mélange $\text{H}_2\text{-O}_2$ convenable. Puis nous le réoxydons en Nb_2O_5 . La variation de poids au cours de la réduction est supérieure à celle observée au cours de l'oxydation. Cela est certainement dû au rejet par l'échantillon de gaz absorbés et notamment de vapeur d'eau. Nous n'avons plus observé de tels phénomènes au cours des cycles réduction-oxydation ultérieurs.

Pour passer de Nb_2O_5 à NbO_2 , nous devons traverser un important domaine de composition. Il est alors commode de choisir un repère secondaire bien défini par rapport au repère principal et situé dans le domaine homogène NbO_2 . Nous avons choisi l'oxyde en équilibre avec le mélange gazeux à 99.95 % d'hydrogène et 0.05 % d'oxygène. Il est stoechiométrique à la dispersion de nos résultats près qui est de $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ sur O/Nb. Or ainsi qu'on le verra par la suite, la dispersion des mesures de com-

position effectuées par rapport à ce repère secondaire est plus faible. Cette dispersion nous semble donc trop grande et nous estimons qu'elle est essentiellement due à un léger défaut de reproductibilité du repère principal. Nous avons alors décidé de choisir comme nouveau repère principal l'oxyde précédent et de lui attribuer la composition stoechiométrique exacte NbO_{2.0000}.

Nous modifions la composition du mélange gazeux de manière à obtenir l'ensemble des isothermes $\Delta G(O_2)_T = f(O/Nb)$ aux températures de 1000, 1050 et 1100°C pour tout le domaine d'homogénéité. Nous vérifions que l'équilibre thermodynamique est bien atteint par la méthode habituelle d'encadrement.

II. Résultats

Nos résultats relatifs aux isothermes sont représentés sur la Fig. 2.

Pour obtenir les compositions limites du domaine d'homogénéité de NbO₂ et les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec les systèmes biphasés NbO-NbO₂ et NbO₂-NbO_{2.42}, nous avons appliqué la méthode déjà utilisée (9). En faisant varier progressivement la teneur en oxygène des mélanges gazeux H₂-O₂ envoyés sur l'échantillon, il est possible de mettre en évidence à

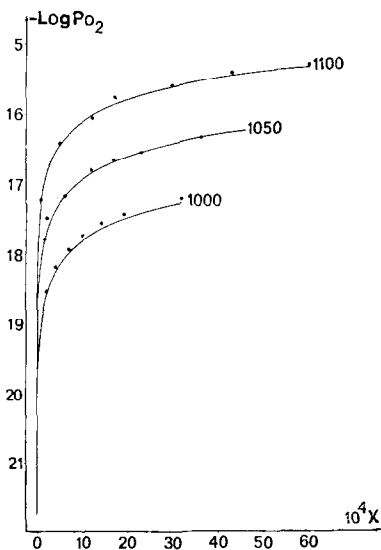


FIG. 2. Isothermes. Pression d'oxygène en fonction de la composition. $-\log P_{O_2}(x)$, x dans NbO_{2+x}.

TABLEAU I

	$(\log P_{O_2})_{inf}$	$(\log P_{O_2})_{sup}$
1000°C	-21.793 ± 0.05	-17.175
1050°C	-20.772 ± 0.07	-16.230 ± 0.025
1100°C	-19.755	-15.246 ± 0.022

l'aide de la thermobalance, les discontinuités de la fonction $P_{O_2}[O/Nb]$ correspondant à chacune des limites du domaine monophasé. Il est ainsi possible d'encadrer la valeur de $(P_{O_2})_{inf}$ en équilibre avec le système NbO/NbO₂ et celle de $(P_{O_2})_{sup}$ en équilibre avec le système NbO₂-NbO_{2.42}. Nous avons les valeurs du Tableau I. Puis en extrapolant la courbe $P_{O_2}[O/Nb]$ on peut en déduire les compositions limites du domaine NbO₂. Nous obtenons pour la limite supérieure:

NbO _{2.0032}	à 1000°C
NbO _{2.0046±2.10⁻⁴}	à 1050°C
NbO _{2.0060±3.10⁻⁴}	à 1100°C

La limite inférieure trouvée est constante pour les 3 températures et égale à NbO_{2.0000}.

Les valeurs de P_{O_2} en équilibre avec les systèmes biphasés sont en parfait accord avec les résultats de Zador (4) et Worrell (5) comme on peut en juger d'après Tableau II.

Par contre en ce qui concerne les isothermes il y a désaccord complet entre nos résultats et l'unique isotherme proposée par Zador, Fig. 3. En effet, si pour nous les oxydes de la phase NbO₂ sont sur-stoechiométriques, ils sont, par contre sous-stoechiométriques pour

TABLEAU II

T(°C)	Nos résultats	Worrell (5)	Zador (4)
<i>Système NbO₂-NbO_{2.42}</i>			
1000	-17.175	-17.157	-17.200
1050	-16.230 ± 0.025	-16.195	-16.191
1100	-15.246 ± 0.022	-15.305	
<i>Système NbO-NbO₂</i>			
1000	-21.793 ± 0.05	-21.804	-21.60
1050	-20.772 ± 0.07	-20.691	-20.58
1100	-19.755	-19.662	

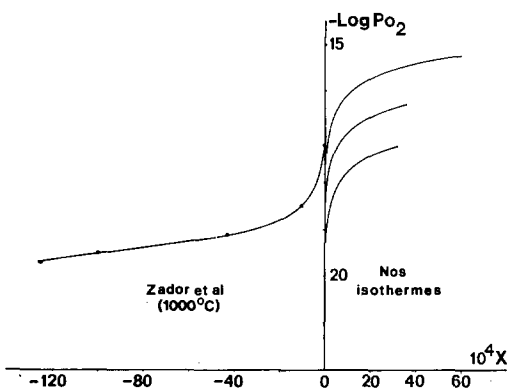


FIG. 3. Isothermes $\log P_{O_2}$ [O/Nb]. Nos résultats et celui de Zador.

Zador. D'autre part les allures même de la courbe sont totalement différentes, ce qui élimine l'hypothèse d'un décalage systématique dû à un mauvais contrôle des compositions. De plus nous observons un domaine d'homogénéité de: $\Delta[O/Nb] = 32 \cdot 10^{-4}$ à 1000°C , alors que pour Zador le domaine est beaucoup plus large et supérieur à $\Delta[O/Nb] = 300 \cdot 10^{-4}$ à la même température.

Quant aux limites de phase de NbO_2 , on peut constater, en se reportant à la figure 1, que nos résultats sont en désaccord complet

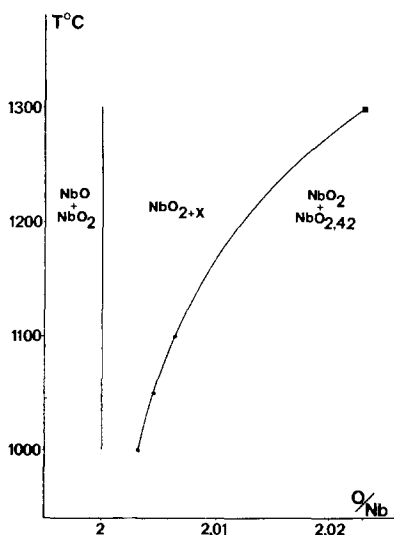


FIG. 4. Limites de phase proposées pour NbO_2 . ●, nos résultats; ■, résultats de Schaffer *et al.*

avec ceux de Brauer (1), Janninck et Whitmore (2) ainsi qu'avec ceux de Zador (4), mais en accord avec le résultats de Schaffer (3) qui est le seul à avoir travaillé avec des mélanges gazeux oxydo-réducteurs.

Nous avons reporté sur la Fig. 4 la portion du diagramme des phases du système Nb-O entre 1000 et 1300°C comprenant nos résultats et celui de Schaffer à 1300°C .

B. Mesure de $\Delta G(O_2)$ par la Méthode des Piles

Nous avons construit une pile à électrolyte solide afin de mesurer $\Delta G(O_2)$ et pouvoir comparer ces résultats avec ceux obtenus par la méthode précédente.

I. Méthode Experimentale

L'électrolyte est de la thorine ytriée à 10% en mole d'oxyde d'Yttrium fourni par le C.E.N. de Grenoble, sous forme de pastilles de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. L'électrode de référence est suivant la cas, un mélange Fe-FeO fritté à 1100°C sous vide pendant 15 heures, ou un mélange Cr-Cr₂O₃ fritté sous vide à 1000°C pendant 15 heures. La cellule est placée dans un tube de silice balayé par un courant d'Argon, purifié par passage sur des copeaux de Ti-Zr maintenus à 800°C .

Nous avons vérifié que la f.e.m. de la pile est pratiquement indépendante du débit gazeux.

Cette f.e.m. est mesurée avec un voltmètre électronique Solartron dont l'impédance d'entrée est 10^{14} ohms. Les contacts et les fils de jonction sont en platine. Dans tous les cas la f.e.m. est mesurée à fois en augmentant et en diminuant la température.

II. Mesure de $\Delta G(O_2)$ pour le Domaine Monophasé NbO_{2+x}

Les échantillons ont une densité égale à 95% de la densité théorique. La composition est ajustée à la valeur voulue à l'aide d'un mélange H₂-O₂ de composition convenable et contrôlée à la thermobalance. L'électrode de référence est une pastille de Fe-FeO.

Nous effectuons une première série d'expériences à 1050°C avec des pastilles de composition $NbO_{2,0000}$. La valeur initiale de la f.e.m.

$E_i = 142$ mV est beaucoup plus petite que celle prévue. Ensuite E décroît linéairement avec le temps de 2 à 3 mV par jour. Quelle que soit la masse des échantillons utilisés, de 0.1 g à 1.5 g, nous obtenons des valeurs de E_i comparables, puis sensiblement la même dérive de E avec le temps. Il n'est donc pas possible d'expliquer la faible valeur de E_i et la dérive de E par une oxydation globale des échantillons. De plus la qualité de l'électrolyte est hors de cause car d'autres essais effectués au laboratoire ont montré qu'ils donnaient des résultats très satisfaisants jusqu'à une valeur de P_{O_2} de 10^{-25} atm. à 1050°C . Il semble donc que les phénomènes observés soient dus à une polarisation de l'électrode NbO₂. Cette interprétation sera confirmée ultérieurement par nos expériences de microcalorimétrie.

Nous avons par ailleurs tenté de réajuster la composition de la pastille de NbO_{2+x} à la composition initiale par coulométrie en faisant passer une quantité de courant convenable. Nous avons opéré avec des densités de courant très faibles de l'ordre de $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Après réduction nous obtenons tout d'abord la valeur $E = 625$ mV, qui correspond à la composition d'un oxyde du domaine monophasé NbO. E décroît ensuite rapidement jusqu'à atteindre la valeur $E = 420$ mV constante durant quelques heures qui est celle obtenue pour le domaine biphasé NbO–NbO₂. E décroît enfin à nouveau rapidement, interdisant toute mesure de E dans le domaine de NbO_{2+x}.

Ces derniers phénomènes sont manifestement encore dus à une polarisation de l'échantillon lors de sa réduction par coulométrie. Ainsi la forte polarisation de nos échantillons ne nous a pas permis de mesurer $\Delta G(O_2)$ pour les oxydes de la phase NbO_{2+x}.

III. Mesure de $\Delta G(O_2)$ pour les Domaines Biphasés NbO₂–NbO et NbO₂–NbO_{2.42}

(a) Le potentiel d'oxygène en équilibre avec le système NbO–NbO₂ a été mesuré en utilisant comme électrode de référence le système biphasé Cr–Cr₂O₃ qui a été choisi afin de minimiser l'écart $\Delta \log P_{O_2}$ entre électrodes. La valeur de ΔG°_T pour le système Cr–Cr₂O₃ est donné par (10).

$$\Delta G^\circ_T = -177\,800 + 40\,T$$

TABLEAU III

$T(^\circ\text{C})$	$E(\text{volts})$	$\log P_{O_2}$ NbO–NbO ₂	Résultats précédents
900	0.0085	-24.53	
1000	0.0041	-22.33	-21.793
1050	0.002	-20.66	-20.77

TABLEAU IV

$T(^\circ\text{C})$	$E(\text{volts})$	$\log P_{O_2}$ NbO ₂ –NbO _{2.42}	Résultats Précédents
900	0.1488	-19.29	
1000	0.1406	-17.108	-17.175
1050	0.1365	-16.140	-15.240
1100	0.1323	-15.242	-15.246

Les résultats obtenus sont réunis dans Tableau III. Ces résultats sont assez éloignés de ceux que nous avons obtenus par la méthode précédente.

(b) Le potentiel d'oxygène en équilibre avec le système NbO₂–NbO_{2.42} a été mesuré en utilisant comme électrode de référence le système Fe–FeO. Pour ce système (11), $\Delta G^\circ_T = -126\,470 + 31.26\,T$. Nous avons obtenu les résultats de Tableau IV.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment.

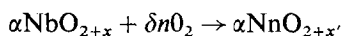
C. Détermination de $\Delta H(O_2)$ (O/Metal) à 1050°C

La méthode de calcul de $\Delta H(O_2)$ par dérivation de $\Delta G(O_2)$ se révèle acceptable lorsque les pentes des courbes $\Delta G(O_2)_T = f(O/Nb)$ ne sont pas trop grandes. C'est le cas pour les compositions telles que O/Nb > 2.0015. Lorsque l'on se rapproche de la stoechiométrie cette méthode devient trop imprécise. C'est la raison pour laquelle nous avons essayé de mesurer $\Delta H(O_2)$ directement par microcalorimétrie à haute température, méthode qui est en principe la plus sûre et qui a déjà été utilisée au laboratoire pour l'étude de différents oxydes (12–15).

Pour cela nous avons utilisé un micro-calorimètre à flux du type Tian-Calvet fonctionnant à 1050°C.

I. Méthode Expérimentale

(1) Le principe des mesures a déjà été exposé (12-15). Nous le rappelons rapidement. De petites quantités d'oxygène δn , de l'ordre de 10^{-6} mole, sont successivement envoyées sur l'échantillon, placé sous vide dans le tube laboratoire qui se trouve dans le micro-calorimètre à la température de 1050°C. La réaction peut s'écrire en admettant que l'équilibre est atteint:



$$x' = x + \frac{2\delta n}{\alpha}$$

Cette réaction s'effectue dans un volume constant et à une température constante. La quantité de chaleur mesurée δq représente alors la variation d'énergie interne $-\delta \Delta U_{T,v,\alpha}$ de la réaction.

On peut montrer que:

$$\Delta H(\text{O}_2) = \frac{\delta \Delta U_{T,v,\alpha}}{\delta n} - RT$$

Si d'autre part on peut démontrer que $-\delta \Delta U_{T,v,\alpha}$ diffère très peu de δq alors (13):

$$\Delta H(\text{O}_2) \approx -\frac{\delta q}{\delta n} - RT \quad (1)$$

(2) Les échantillons sont des cylindres frittés de NbO_2 obtenu par réduction de Nb_2O_5 en poudre Johnson Matthey. Ils sont frittés à 1550°C pendant 15 heures sous vide, leur diamètre est de 6 à 8 mm et leur longueur de 8 mm, leur densité est égale à 95% de la densité théorique. Leur composition est portée à la valeur voulue à l'aide du dispositif thermogravimétrique. Chaque échantillon est placé dans un container d'alumine et ses deux faces planes sont masquées de manière que l'oxydation s'effectue uniquement sur la surface cylindrique, ce qui a pour effet de favoriser l'homogénéisation.

L'échantillon est placé dans le tube laboratoire, en silice transparente, lequel est soumis à un vide prolongé avant son introduction dans

le calorimètre. Les quantités d'oxygène sont mesurées à 0.4% près à l'aide d'une jauge de MacLeod. Un intégrateur de pics donne la surface du thermogramme enregistré en unités arbitraires.

II. Etude Cinétique

Pour appliquer la relation (1) il faut vérifier que $\delta q \approx -\delta \Delta U_{T,v,\alpha}$. Il en sera bien ainsi si 20 minutes après l'envoi d'une petite quantité d'oxygène, durée au-delà de laquelle nous n'observons plus aucun effet thermique, l'oxyde est suffisamment homogène pour que la quantité de chaleur ε restant à dégager ou à absorber pour parfaire l'homogénéité soit négligeable.

Afin de voir s'il en est ainsi, nous avons effectué des mesures de cinétique d'oxydation à 1050°C sur un cylindre de NbO_2 fritté de 5,6 mm de diamètre, d'une densité de 95% de la densité théorique, à l'aide de mélange oxydo-réducteurs $\text{H}_2\text{-O}_2$ par thermogravimétrie, en utilisant le dispositif déjà décrit.

L'échantillon étant en équilibre avec un premier mélange $\text{H}_2\text{-O}_2$ nous en envoyons un second plus oxydant et nous mesurons les temps nécessaires pour que les augmentations de poids observées M_t au temps t soient égales à différents pourcentages de l'augmentation de poids finale M_∞ .

Pour exploiter ces résultats, nous faisons deux hypothèses:

(a) nous admettons que le processus le plus lent et qui pilote la cinétique d'oxydation est la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

(b) Nous admettons ensuite que la diffusion aux joints de grains est négligeable devant la diffusion intergranulaire. Ces hypothèses faites nous obtenons le coefficient de diffusion chimique à l'aide des abaques de Crank (16) qui donnent le rapport M_t/M_∞ en fonction du rapport $(Dt/r^2)^{\frac{1}{2}}$. Nous obtenons $\bar{D} = 7.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Nous calculons maintenant la variation de composition au centre de l'échantillon oxydé au calorimètre après 20 mn de réaction. Pour ce faire nous faisons l'approximation qu'au temps $t = 0$ tout l'oxygène qui va diffuser est à la surface cylindrique de l'échantillon et que l'homogénéisation est pilotée par le coefficient de diffusion calculé plus haut. Nous utilisons

la formule de Carslow (17) pour une source cylindrique instantanée.

$$\frac{C_o - C}{C_o - C_\infty} = 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp \left[\frac{\tilde{D} \pi^2 n^2 t}{r^2} \right]$$

Pour notre échantillon de 5,6 mm de diamètre nous obtenons :

$$\frac{C_o - C_c}{C_o - C_\infty} = 1 - 2 \exp \left[\frac{7.9 \cdot 10^{-5} \times \pi^2 \times 1200}{(0.28)^2} \right] = 0.999998$$

Nous constatons qu'au centre l'oxydation est réalisée à 99.9998% au bout de 20 minutes. Dans ce cas, et compte tenu de la forme de la courbe $\Delta H(O_2)(O/Nb)$ que nous verrons plus loin, on démontre aisément (13) que ε est tout à fait négligeable devant δq .

III. Résultats

(a) Une première série d'expériences, effectuées avec des échantillons différents nous a fourni des courbes $\Delta H(O_2) = f(O/Nb)$ ayant les mêmes caractéristiques que celle représentée sur la Fig. 5 et qui correspond à une expérience particulière.

L'étalonnage a été effectué en adoptant pour le domaine à 2 phases NbO₂-NbO_{2.42} la valeur de $\Delta H(O_2) = -154.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenue par dérivation de nos propres mesures de $\Delta G(O_2)$ et qui est en bon accord avec le résultat de Zador ($-153 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Nous en avons déduit la valeur de $-161.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le système à deux phases NbO-NbO₂, qui est proche de celle obtenue par dérivation ($-162.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). De nos

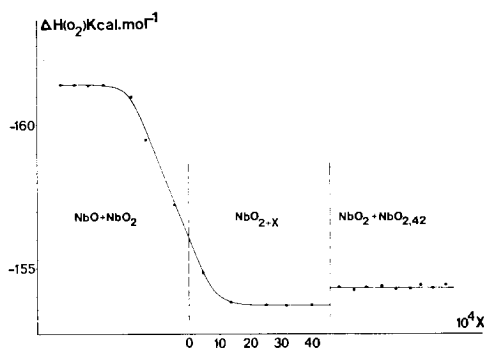


FIG. 5. Premières séries d'expériences de calorimétrie $\Delta H(O_2)$ en fonction de la composition.

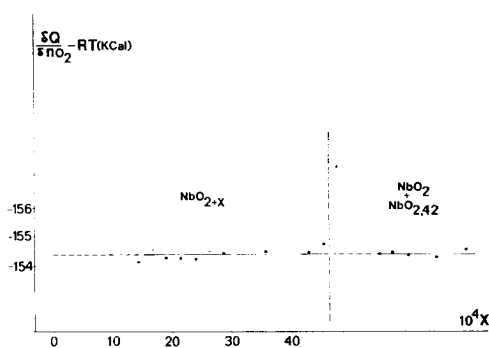


FIG. 6. $\Delta H(O_2)$ en fonction de la composition. Le produit de départ est NbO_{2.0000}.

propres mesures nous en tirons la conclusion que l'équilibre thermodynamique est bien atteint dans chacun des domaines biphasés qui encadrent la phase NbO₂, et que l'étalonnage est valable.

D'après le diagramme des phases proposé précédemment nous nous attendions à une discontinuité vers le haut au passage de la frontière du côté NbO_{2.42} (15). Nous ne l'avons pas observée, à part un point très haut que l'on retrouve à chaque expérience et pour lequel nous ne pouvons proposer actuellement aucune explication.

Au passage de la frontière côté NbO et même avant cette frontière la courbe s'infléchit et manque de relief. Nous savons que cette allure de courbe est due à une forte hétérogénéité d'oxydation de l'échantillon biphasé, comme l'ont montré Boureau et Gerdanian (14): il se formerait dans un premier temps du NbO₂ limite, puis celui-ci s'oxyderait en NbO_{2+x} avant que tout le NbO restant soit oxydé en NbO₂ limite.

(b) Pour éviter ces difficultés, nous avons fait une expérience sur un échantillon monophasé stoechiométrique NbO_{2.0000}. La courbe obtenue est reportée sur la Fig. 6.

Les points expérimentaux du domaine monophasé se situent à peu près sur une horizontale à l'exception des tous premiers points qui sont plus bas. C'est un phénomène déjà observé et qui est certainement dû à une absorption parasite d'une partie de l'oxygène des premiers envois par de très légers dépôts sur la paroi des tubes (14).

Dans le domaine biphasé, les points expérimentaux se situent également sur une horizontale qui est extrêmement proche de la précédente à l'exception, là encore, du premier point obtenu après le passage de la frontière.

En adoptant le même étalonnage qu'au paragraphe (a), on obtient alors pour le domaine monophasé $\Delta H(O_2) = -154.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est très éloignée de celle calculée par dérivation: $-132 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Il existe donc une très grande contradiction entre la valeur obtenue par calorimétrie et celle obtenue par dérivation dans le domaine d'homogénéité NbO_{2+x} .

Pour confirmer la validité de l'étalonnage adopté, nous avons effectué un étalonnage chimique.

(c) La méthode d'étalonnage chimique a déjà été utilisée au laboratoire (13). C'est une méthode très délicate à employer, et qui peut être plus ou moins précise selon le cas. On peut évaluer la précision à quelques % pour les cas les moins favorables que nous avons étudiés.

Nous oxydons d'abord un échantillon biphasé Ta-Ta₂O₅ de $\Delta H(O_2)$ connu ce qui permet d'étalonner l'ensemble calorimètre-tube laboratoire. Puis, sans enlever le tube laboratoire nous remplaçons le cylindre de Ta-Ta₂O₅ par un échantillon constitué d'un mélange biphasé Fe-FeO sur lequel nous effectuons des mesures de $\Delta H(O_2)$. La valeur obtenue: $-125 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ est proche de celle actuellement admise: $-126 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui confirme la validité de cette méthode d'étalonnage chimique. Nous remplaçons enfin le système Fe-FeO par un échantillon monophasé stoechiométrique NbO_{2,000} sur lequel nous effectuons la même manipulation qu'en b). Nous obtenons la même courbe qu'en (b) avec $\Delta H(O_2) = -161 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'horizontale. Remarquons que l'écart entre cette dernière valeur et celle calculée précédemment pour le système biphasé NbO₂-NbO_{2,42}, $-154 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, est de l'ordre de grandeur de l'imprécision de la méthode d'étalonnage employée. L'étalonnage adopté dans les paragraphes (a) et (b) est ainsi confirmé. La contradiction apparue dans le paragraphe (b) demeure donc. Le choix entre la valeur $\Delta H(O_2) = -154 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenue

par calorimétrie et la valeur $\Delta H(O_2) = -132 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenue par dérivation est très difficile. Nous avons cependant retenu cette dernière valeur pour les raisons suivantes:

Tout d'abord, nous avons déjà signalé que la méthode de calcul de $\Delta H(O_2)$ par dérivation est acceptable dans notre cas pour des valeurs de O/Nb ≥ 2.0015 .

Ensuite cette valeur de $-132 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ permet de rendre compte de la discontinuité dans le sens convenable de $\Delta H(O_2)$ au passage de la frontière du côté NbO_{2,42}.

D'autre part, la valeur retenue est proche de celle de Zador (4): $-130 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Enfin, lors des mesures électrochimiques nous avons observé, des phénomènes importants de polarisation. Des phénomènes similaires pourraient se produire lors de l'oxydation des échantillons par l'oxygène dans le calorimètre. On peut penser en effet que les grains de NbO_{2,42} qui se forment transitoirement en surface lors de l'envoi d'une petite quantité d'oxygène ne se dissolvent que très difficilement dans la matrice NbO_{2+x}. La dissolution de ces grains et non plus la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde comme nous l'avons supposé plus haut, deviendrait alors l'étape limitante de la cinétique d'oxydation.

Nous avons donc pu déduire de ces mesures uniquement les valeurs de $\Delta H(O_2)$ relatives aux systèmes biphasés encadrant le domaine d'homogénéité NbO_{2+x}. Pour celui-ci nous avons adopté la valeur constante de $-132 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenue par dérivation de nos valeurs de $\Delta G(O_2)$.

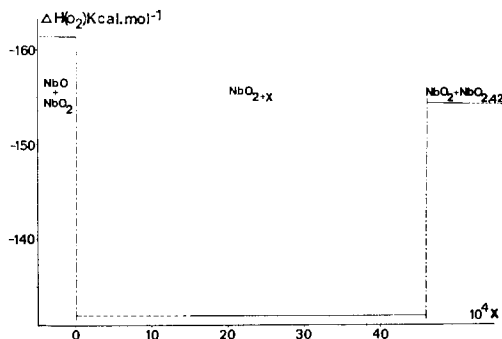


FIG. 7. $\Delta H(O_2)$ en fonction de la composition, dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

La courbe $(\Delta H(O_2) = f[O/Nb])_{1050^\circ C}$ est tracée sur la Fig. 7.

D. Interpretation des Resultats Experimentaux à l'Aide d'un Modele de Thermodynamique Statistique

Le modèle ci-dessous ne fait intervenir que des défauts ponctuels. Les écarts à la stoechiométrie étant faibles pour les oxydes NbO_{2+x}, nous pouvons négliger les interactions entre ces défauts ponctuels. Il est donc légitime de considérer que ceux-ci sont répartis au hasard, ce qui justifie le calcul de l'entropie de configuration que l'on effectue à l'aide d'expressions approchées qui constituent ici d'excellentes approximations.

I. Nature des défauts

En l'absence de toute autre donnée physico-chimique nous sommes réduits à déduire la nature des défauts ponctuels à partir de nos propres résultats expérimentaux.

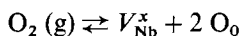
D'après ceux-ci les oxydes NbO₂ sont sur-stoechiométriques. Cette sur-stoechiométrie peut être due à l'existence d'interstitiels d'oxygène et/ou de lacunes métalliques. l'examen des pentes de nos isothermes $\log P_{O_2} = f(\log x)$ nous conduit à admettre l'existence de lacunes métalliques neutres comme défauts prédominants dans la plus grande partie du domaine d'homogénéité.

D'autre part l'allure de la courbe $\Delta H(O_2) = f[O/Nb]$ à 1050°C nous suggère l'existence d'un autre type de défaut au voisinage de la stoechiométrie: nous avons considéré des lacunes métalliques ionisées une fois.

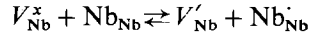
Pour représenter ces défauts, nous utiliserons la notation de Kröger où :

- V_{Nb}^x est une lacune de Nb neutre
- V'_{Nb} est une lacune de Nb ayant une charge effective négative
- Nn_{Nb} est un cation normal du réseau
- Nb_{Nb} est un cation ayant une charge effective positive
- O_o est un anion normal du réseau
- h est un trou électronique

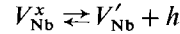
Une lacune de Nb neutre se forme suivant le processus:



Elle a piégé dans son entourage immédiat quatre charges positives réelles ou trous. Certains de ces trous peuvent être excités et migrer vers des cations Nb_{Nb} voisins, créant sur la lacune une charge négative effective comme suit:



ou alors:



La création de ces trous mobiliés n'effecte pas la conductibilité de NbO_{2+x} qui est de type métallique aux températures supérieures à 1080 K (2).

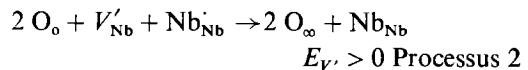
II. Présentation et Exploitation du Modèle

Nous allons employer la même méthode d'exploitation que Gerdanian dans son étude sur les oxydes UO_{2+x} (19).

- L'état standard choisi est le cristal NbO₂ stoechiométrique parfait avec N atomes de Niobium et $2N$ atomes d'oxygène.

- Le zéro des énergies correspond aux atomes Nb et O dispersés à l'infini au repos et dans leur état d'énergie fondamental.

- Les énergies nécessaires pour supprimer une lacune V_{Nb} ou une lacune V'_{Nb} à volume constant du cristal sont notées E_V et $E_{V'}$. Elles sont positives et correspondent aux processus suivants:



O_∞ est un atome d'oxygène à l'infini et tous les atomes de Niobium et d'oxygène du cristal sont au repos et dans leur plus bas niveau d'énergie.

Les lacunes V_M et V'_M sont au nombre N_V et $N_{V'}$ et leurs concentrations sont $\theta_V = N_V/2N$ et $\theta_{V'} = N_{V'}/2N$ respectivement.

- On admettra que les énergies E_V et $E_{V'}$ sont indépendantes de la concentration en défaut et de la température.

Nous choisissons les variables indépendantes T, V, N, λ_o où λ_o est l'activité absolue de l'oxygène: $\lambda_o = \exp(\mu_o/kT)$; la fonction qui s'impose pour décrire le cristal est donc la

semi-grande fonction de partition (S.G.F.P.) qui est définie par :

$$\Xi(T, V, N, \lambda_0) = \sum_{N_V, N_{V'}} \text{F.P.}(N_V, N_{V'}) \times \lambda_0^{2N+2N_V+2N_{V'}}$$

$2N + 2N_V + 2N_{V'}$ est le nombre total d'oxygène du système, F.P. $(N_V, N_{V'})$ est la fonction de partition du cristal à T, V, N, λ_0 donnés en fonction de N_V et $N_{V'}$.

Pour la calculer on part de la F.P. du cristal parfait représentée par Q . On démontre que $Q = K(q_{\text{Nb}})^N (q_0)^{2N}$.

q_{Nb} et q_0 sont les fonctions de partition d'un atome de Nb et d'un atome d'oxygène.

Q est calculée par rapport au zéro des énergies défini plus haut.

q_0 et q_{Nb} sont définis chacun par rapport à un nouveau zéro d'énergie.

pour q_{Nb} le zéro correspond à un atome Nb, dans le cristal, au repos et dans son plus bas niveau d'énergie;

pour q_0 le zéro correspond à un atome d'oxygène, dans le cristal, au repos dans son plus bas niveau d'énergie;

K tient compte de la position relative du zéro de Q et des zéros de q_0 et q_{Nb} respectivement. K peut s'écrire :

$$K = \exp\left(\frac{NE_{\text{Nb}}}{kT}\right) \exp\left(\frac{2NE_0}{kT}\right)$$

où E_{Nb} et E_0 sont les énergies d'un Nb et d'un O dans le cristal au repos, dans leur plus bas niveau d'énergie.

Nous allons maintenant introduire N_V lacunes V_{Nb} et $N_{V'}$ lacunes V'_{Nb} dans le cristal parfait. Nous remplacerons dorénavant le symbole q_{Nb} par q et q' sera la fonction de partition d'un cation Nb'_{Nb} .

La F.P. du cristal réel pour une configuration donnée des défauts devient :

$$Q \times \frac{q_0^{2N_V+2N_{V'}} q'^{N_{V'}}}{q^{N_{V'}}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

où $E = -N_V E_V - N_{V'} E_{V'}$ est l'énergie supplémentaire qui a été fournie au système pour introduire les défauts. Autrement dit, c'est l'énergie de formation des défauts à T, V, N et λ_0 constants.

Nous devons maintenant envisager toutes les configurations distinctes possibles des N_V

et $N_{V'}$, et faire la somme de tous les termes semblables. Or toutes les configurations ont la même énergie, il suffit donc de multiplier la F.P. pour une configuration par le nombre de configurations Ω . Tous les défauts étant formés sur le même sous réseau, Ω s'obtient facilement comme suit :

$$\Omega = \frac{N!}{(N_V)! (N_{V'})! (N - N_V - 2N_{V'})!}$$

La S.G.F.P. du système s'écrit alors :

$$\Xi(T, V, N, \lambda_0) = Q \lambda_0^{2N} \sum_{N_V, N_{V'}} \Omega(\lambda_0 q_0)^{2N_V+2N_{V'}} \times \left(\frac{q'}{q}\right)^{N_{V'}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

On peut l'écrire sous la forme :

$$\Xi = Q \lambda_0^{2N} \Xi_d$$

où Ξ_d est la S.G.F.P. des défauts. Elle seule importera par la suite.

$$\Xi_d(T, V, N, \lambda_0) = \sum_{N_V, N_{V'}} \Omega(N_V, N_{V'}) \times (\lambda_0 q_0)^{2N_V+2N_{V'}} \left(\frac{q'}{q}\right)^{N_{V'}} \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Si l'on appelle Ξ_d max le plus grand terme de cette somme, on peut démontrer que pour un système ayant un très grand nombre de degrés de liberté, ce qui est le cas pour tout système macroscopique, on peut remplacer $\text{Ln } \Xi_d$ par $\text{Ln } \Xi_{d\text{max}}$ qui vérifie :

$$\left(\frac{\partial \text{Ln } \Xi_{d\text{max}}}{\partial N_i}\right) = 0 \quad \text{où } N_i = N_V \text{ ou } N_{V'}$$

On détermine ainsi deux relations que l'on peut simplifier en tenant compte du fait que les concentrations $\theta_j = N_j/2N$ sont beaucoup plus petites que 1 et en passant à l'échelle molaire

$$\text{Ln } \lambda_0 = \left(-\frac{1}{2} \frac{E_V}{RT} - \text{Ln } q_0 - \frac{1}{2} \text{Ln } 2 \theta_V\right) \quad (\text{Ia})$$

$$\text{Ln } \lambda_0 = \left(-\frac{1}{2} \frac{E_{V'}}{RT} - \text{Ln } q_0 - \frac{1}{2} \text{Ln } \frac{q'}{q} + \text{Ln } 2 \theta_{V'}\right) \quad (\text{Ib})$$

Les énergies qui apparaissent dans les membres de droite des équations (Ia) et (Ib) correspondent aux processus 1 et 2 définis plus haut à volume constant du cristal.

Nos résultats expérimentaux sont obtenus à pression constante. Les énergies qui en découlent directement correspondent donc aux processus 1 et 2 mais à pression constante et sont notées E'_V et $E'_{V'}$. Dans l'annexe I nous avons indiqué les relations reliant E_V et E'_V ainsi que $E_{V'}$ et $E'_{V'}$.

Les deux équations (Ia) et (Ib) deviennent :

$$\text{Ln } \lambda_o = -\frac{1}{2} \frac{E'_V}{RT} - \left(\frac{1}{2R} \frac{\alpha}{\chi} V_{O_2} \right) - \text{Ln } q_o + \frac{1}{2} \text{Ln } 2\theta_V$$

$$\text{Ln } \lambda_o = -\frac{1}{2} \frac{E'_{V'}}{RT} - \left(\frac{1}{2R} \frac{\alpha}{\chi} V_{O_2} \right) - \text{Ln} \left[q_o \cdot \left(\frac{q'}{q} \right)^{1/2} \right] + \text{Ln } 2\theta_V$$

où

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N_i} \text{ et } \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N_i}$$

Nous les écrivons :

$$\text{Ln } \lambda_o = \left[-\frac{1}{2RT} E'_V - \text{Ln } A \right] + \frac{1}{2} \text{Ln } \theta_V \quad (\text{IIa})$$

$$\text{Ln } \lambda_o = \left[-\frac{1}{2RT} E'_{V'} - \text{Ln } B \right] + \text{Ln } \theta_V \quad (\text{IIb})$$

où

$$\begin{aligned} \text{Ln } A &= \text{Ln } \frac{q_o}{\sqrt{2}} + \frac{V_{O_2} \alpha}{2R \chi} \text{ et } \text{Ln } B \\ &= \text{Ln } \frac{q_o}{2} \left(\frac{q'}{q} \right)^{1/2} + \frac{V_{O_2} \alpha}{2R \chi} \end{aligned}$$

Ces équations permettent de calculer θ_V et $\theta_{V'}$ si l'on connaît les termes entre crochets de chacune d'elle, et donc de calculer x (λ_o , T) dans NbO_{2+x}.

On sait en effet que :

$$2 + x = \text{O/Nb} = (2N + 2N_V + 2N_{V'})/N$$

$$\text{d'où } x = 4(\theta_V + \theta_{V'})$$

on peut alors en déduire λ_o , (T , x) et par conséquent $\Delta G(\text{O}_2)(T, x)_{\text{théorique}}$:

$$\Delta G(\text{O}_2)_{\text{théorique}} = 2RT \text{Ln } \lambda_o + RT \text{Ln}(kTQ) + D_o \quad (\text{III})$$

où $R \text{Ln}(kTQ)$ est la fonction énergie libre à OK et D_{O_2} l'énergie de dissociation pour la molécule O₂ à OK. Nous adoptons pour D_{O_2} la valeur de 117 960 cal·mol⁻¹ de Brix et Herzberg (20) et les valeurs de Still et Sinke's (21) pour kTQ . Nous calculons $\Delta H(\text{O}_2)$ par la relation : $\Delta H(\text{O}_2) = \Delta U(\text{O}_2) + PV_{O_2}$ qui à l'avantage de ne faire intervenir que des différenciations à volume constant.

On sait que

$$\Delta U(\text{O}_2) = \left[\frac{(\partial \Delta F(\text{O}_2)/T)}{\partial 1/T} \right]_{V, x}$$

avec

$$\Delta F(\text{O}_2) = \Delta G(\text{O}_2) - PV_{O_2}$$

Nous avons finalement :

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{O}_2) &= 2R \left(\frac{\partial \text{Ln } \lambda_o}{\partial 1/T} \right)_{V, x} - \left[\frac{(\partial PV_{O_2}/T)}{\partial 1/T} \right]_{V, x} \\ &+ PV_{O_2} + \left(\frac{\partial R \text{Ln } kTQ}{\partial 1/T} \right)_{V, x} + D_{O_2} \end{aligned}$$

Nous obtenons (annexe II), les fonctions théoriques :

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{O}_2)_{1050} &= 123\,489 - \left(\frac{2\theta_V E_V + \theta_{V'} E_{V'}}{\theta_{V'} + 2\theta_V} \right) \\ &+ \frac{T\alpha}{\chi} V_{O_2} \quad (\text{IVa}) \end{aligned}$$

Soit si l'on remplace E_V par E'_V et $E_{V'}$ par $E'_{V'}$:

$$\Delta H(\text{O}_2)_{1050} = 123\,489 - \left(\frac{2\theta_V E'_V + \theta_{V'} E'_{V'}}{\theta_{V'} + 2\theta_V} \right) \quad (\text{IVb})$$

III. Résultats et Discussion

Pour exploiter ce modèle, il nous faut connaître la valeur des quatre grandeurs suivantes : E'_V , $E'_{V'}$, $\log A$ et $\log B$. En l'absence de donnée physico-chimique permettant de les calculer, nous avons ajusté leurs valeurs de manière à obtenir un bon

accord entre les fonctions théoriques calculées et les fonctions expérimentales.

Nous nous appuyons sur deux conditions dictées par l'expérience.

(1) Dans la plus grande partie du domaine monophasé, la lacune métallique neutre doit être le défaut prédominant afin d'être en accord avec les pentes des isothermes $\log x = f(\log P_{O_2})_T$.

(2) A la stoechiométrie, pour expliquer la brusque chute de $-\Delta H(O_2)$, la lacune métallique ionisée doit être le défaut prédominant rapidement remplacée par la lacune neutre lorsqu'on s'en éloigne.

Nous avons représenté sur les Fig. 8 et 9 les courbes $\Delta G(O_2)_{1050}$ et $\Delta H(O_2)_{1050}$ théoriques pour les valeurs suivantes des paramètres :

$$\begin{aligned} E'_V &= 254\,000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ E_V &= 285\,000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \log A &= 1,156 \\ \log B &= -3,947 \end{aligned}$$

Nous voyons qu'elles concordent bien avec les points expérimentaux. Pour calculer $\Delta G(O_2)$ à 1000°C et 1100°C , nous avons admis que E_V , E'_V , ainsi que $\alpha V_{O_2}/\chi$ sont indépendants

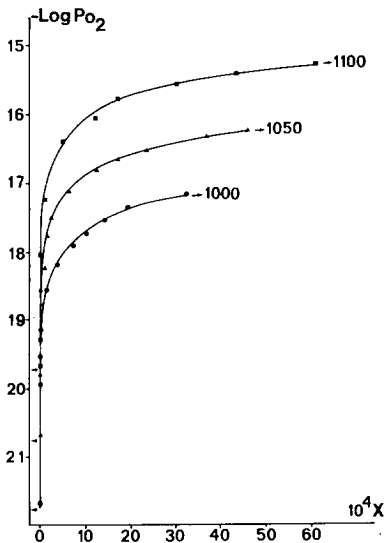


FIG. 8. $\Delta G(O_2)(O/Nb)$ Les courbes en trait plein représentent les fonctions calculées à 1000, 1050 et 1100_pC d'après le modèle, les points, nos valeurs expérimentales.

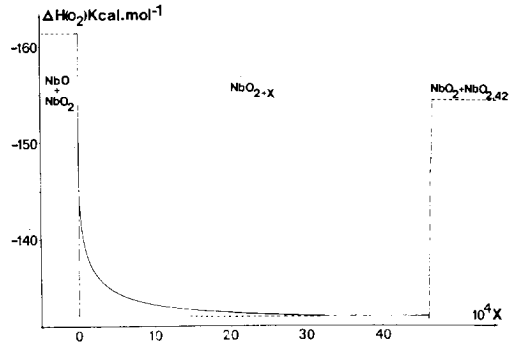


FIG. 9. $\Delta H(O_2)(O/Nb)$ La courbe entrait plein représente la fonction calculée à 1050_pC d'après le modèle, les pointillés, nos valeurs expérimentales.

de T . Pour les variations des fonctions de partition de vibration q_0 et q' avec la température, nous avons adopté l'approximation $\partial \ln q / \partial T = 3/T$ qui découle du modèle d'Einstein lorsque la température d'Einstein est très inférieure à T . Sur la figure 8 sont représentées les courbes $\Delta G(O_2)_{1000,1050^\circ\text{C},1100^\circ\text{C}}$ calculées. On remarque que si à 1100°C , la courbe théorique est en bon accord avec les points expérimentaux, à 1000°C elle est un peu basse par rapport à ces points. Cela peut être dû par exemple à la variation du terme $\alpha V_{O_2}/\chi$ avec la température, qui est faible mais non nulle et qui influencerait un peu la valeur des paramètres $\log A$ et $\log B$.

Cette étude montre qu'il est possible d'interpréter par un modèle simple de mécanique statistique les valeurs expérimentales de $\Delta H(O_2)$ et $\Delta G(O_2)$ pour de faibles écarts à la stoechiométrie.

Annexe I

Soit U l'énergie interne du cristal comprenant $2N + 2N_V + 2N_{V'}$ atomes d'oxygène, N atomes de Niobium, N_V lacunes V_{Nb} et $N_{V'}$ lacunes V'_{Nb} . Les énergies de formation d'une lacune neutre par exemple, à volume constant du cristal et à pression constante sont respectivement $-E_V$ et $-E'_V$ avec :

$$\begin{aligned} -E_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_V} \right)_{T, V, N_j} \quad \text{et} \quad -E'_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_{V'}} \right)_{T, P, N_j} \end{aligned}$$

Elles sont reliées par la relation :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_V}\right)_{T,P,N_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_V}\right)_{T,V,N_j} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N_V,N_j} \left(\frac{\partial V}{\partial N_V}\right)_{T,P,N_j}$$

Or $N_{O_2} = \frac{1}{2}(2N + 2N_V + 2N_{V'})$, donc

$$(\partial V / \partial N_V)_{T,P,N_j} = V_{V_{Nb}} = V_{O_2}$$

ainsi :

$$E_V = E'_V + (\partial U / \partial V)_{T,N_i} \cdot V_{O_2} \quad \text{avec} \\ N_i = N_V, N_j$$

On démontre que :

$$(\partial U / \partial V)_{T,N_i} = (T\alpha / \chi) - P$$

où

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_i} \quad \text{et} \quad \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N_i}$$

Finalement

$$E_V - E'_V + \left(\frac{T\alpha}{\chi} V_{O_2} - P V_{O_2}\right)$$

et de même

$$E_{V'} = E'_{V'} + \left(\frac{T\alpha}{\chi} V_{O_2} - P V_{O_2}\right)$$

$P V_{O_2}$, à l'échelle molaire est de l'ordre de la calorie à pression atmosphérique et donc négligeable devant E_V et $E'_{V'}$.

Annexe II

(1) Calcul de

$$H_1 = - \left(\frac{\partial P V_{O_2} / T}{\partial 1/T}\right)_{V,x} + P V_{O_2}$$

On démontre que

$$(\partial V_{O_2} / \partial T)_{V,x} = 0 \quad \text{d'où} \quad H_1 = T \frac{\alpha}{\chi} V_{O_2}$$

(2) Calcul de

$$H_2 = \left(\frac{\partial \text{Ln } \lambda_o}{\partial T}\right)_{V,x}$$

$$\left(\frac{\partial \text{Ln } \lambda_o}{\partial T}\right)_{V,x} = \left(\frac{\partial \text{Ln } \lambda_o}{\partial T}\right)_{V,\theta_j} + \sum \left(\frac{\partial \text{Ln } \lambda_o}{\partial T}\right) \times \left(\frac{\partial \theta_j}{\partial T}\right)_x$$

avec $J = V$ ou V'

Ce qui donne deux équations à partir des équations (Ia) et (Ib)

$$\left(\frac{\partial \text{Ln } \lambda_o}{\partial T}\right)_{V,x} = \frac{1}{2RT^2} E_V - \left(\frac{\partial \text{Ln } q_o}{\partial T}\right)_{V,\theta_V} + \frac{1}{2\theta_V} \left(\frac{\partial \theta_j}{\partial T}\right)_{V,x} \quad \text{(Ic)}$$

et

$$\left(\frac{\partial \text{Ln } \lambda_o}{\partial T}\right)_{V,x} = \frac{1}{2RT^2} E_{V'} - \left(\frac{\partial \text{Ln } q_o}{\partial T}\right)_{V,\theta_{V'}} + \frac{1}{\theta_{V'}} \left(\frac{\partial \theta_{V'}}{\partial T}\right) \quad \text{(Id)}$$

Sachant que $x = 4$ ($\theta_V = \theta_{V'}$), on trouve :

$$\left(\frac{\partial \text{Ln } \lambda_o}{\partial T}\right)_{V,x} = -\frac{3}{T} + 2RT^2 \left(\frac{2\theta_V E_V + \theta_{V'} E_{V'}}{\theta_{V'} + 2\theta_V}\right)$$

$(2R \text{Ln } kTQ) / (\partial 1/T)_{V,x}$ prend la valeur $-10\,242$ cal pour $T = 1323$ K (22). D_{O_2} étant égal à $117\,960$ cal·mole (21), nous obtenons finalement.

$$\Delta H(O_2)_{105/0} = 123\,489 - \frac{(2\theta_V E_V + \theta_{V'} E_{V'})}{(\theta_{V'} + 2\theta_V)} + T \frac{\alpha}{\chi} V_{O_2}$$

Bibliographie

1. G. BRAUER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1**, 248, (1941).
2. R. F. JANNINCK ET D. H. WHITMORE, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1183 (1966).
3. H. SCHAFER, D. BERGNER, AND R. GRUEHN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **31**, 365 (1969).
4. S. ZADOR, In "Electromotive Force Measurements in High-Temperature Systems," p. 145. The Institution of Mining and Metallurgy, London.
5. W. L. WORRELL, "Thermodynamics of Nuclear Materials," p. 131, I.A.E.A. (1966).
6. P. GERDANIAN, Thèse, Paris (1964).
7. A. KOTLAR ET P. GERDANIAN, *Bull. Soc. Chim.* **20**, 203, 1009.

8. J. F. ELLIOTT ET M. GLEISER, "Thermochemistry for Steelmaking," Addison-Wesley, Londres (1960).
9. J. F. MARUCCO, C. PICARD, P. GERDANIAN ET M. DODE, *J. Chim. Phys (Paris)* **67**, 5, 914
10. Y. JEANNIN, C. MANNERSKANTZ, ET F. D. RICHARDSON, *Trans Met. Soc. A.I.M.E.* **227**, 300 (1963).
11. B. C. H. STEELE, in reference (4), p. 20.
12. P. GERDANIAN ET M. DODE, *J. Chem. Phys.* **67** (5), 906 (1970).
13. J. F. MARUCCO, P. GERDANIAN, ET M. DODE, *J. Chim. Phys.* **67** (5), 506 (1970).
14. G. BOUREAU ET P. GERDANIAN, *High-Temperature, High Pressure* **2** 681 (1970).
15. C. PICARD, Thèse, Orsay (1973).
16. CRANK, "Mathematics of Diffusion," Oxford.
17. CARSLow ET JAEGER, "Conduction of Heat in Solid," Oxford.
18. P. CHEREAU, Thèse, Orsay (1972).
19. P. GERDANIAN, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 163 (1974).
20. P. BRIX ET G. HERZBERG, *Canad. J. Phys.* **32**, 110, (1954).
21. JANAF Thermochemicals Tables, First Addendum, Stull (1965).
22. J. CAMPSERVEUX, Thèse, Orsay (1976).