

Piles de mesure à électrolyte solide utilisant une ou deux électrodes ponctuelles en régime transitoire

I. Application à la mesure des enthalpies libres standards d'oxydation des métaux purs

G. LEFEBVRE, M. NOTIN, J. P. HILGER ET J. HERTZ

Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de l'Université de Nancy I, Laboratoire associé au CNRS n° 159, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

Received May 16, 1978

L'électrode ponctuelle est une pointe métallique reposant sur un électrolyte solide (zircone dopée à la chaux), dans une atmosphère à pression d'oxygène contrôlée. L'appareillage comporte en amont de la pile de mesure une pompe à oxygène, asservie électroniquement, qui permet d'atteindre 10^{-20} atm O_2 . Les courbes potentiel-temps de dépolarisation de l'électrode ponctuelle permettent l'étude dynamique des réactions d'oxydation du métal ou de réduction de son oxyde. L'électrode ponctuelle présente une très faible inertie; les paliers potentiel-temps, même fortement inclinés, peuvent être exploités pour la détermination quantitative des enthalpies libres standards d'oxydation des métaux purs. La pile de mesure peut comporter soit une seule électrode ponctuelle associée à une électrode de référence à potentiel stable, soit deux électrodes ponctuelles placées côte à côte, sans cloisonnement. Les résultats obtenus pour les systèmes Cu/Cu₂O et Co/CoO servent d'exemples d'application.

The point electrode is a metal point touching a solid electrolyte (calcia stabilized zirconia), in an atmosphere with a controlled oxygen partial pressure. The system is equipped with an oxygen pump mounted before the cell, which is electronically controlled and attains 10^{-20} atm O_2 . The potential-time curves of the depolarisation of the point electrode permits a dynamic study of the oxidation of the metal, or of the reduction of its oxide. The point electrode has a very small inertia; the steps on the potential-time curves, even when strongly inclined, can be used to determine the standard free enthalpies of oxidation of pure metals. The measuring cell can be equipped, either with one point electrode associated with a reference electrode at a stable potential, or with two point electrodes placed side by side without any separation. The results obtained for the systems Cu/Cu₂O and Co/CoO serve as applications.

Principe de l'électrode ponctuelle

On appelle électrode ponctuelle une pointe de métal reposant sur un électrolyte solide. La seconde électrode, permettant la constitution d'une pile complète, présente, en général, une surface de contact importante avec l'électrolyte (Fig. 1).

L'électrolyte solide le plus utilisé est un réfractaire fritté en zircone dopée à l'oxyde

de calcium ou à l'oxyde d'yttrium. Ce composé est un conducteur anionique pratiquement parfait, tout au moins dans un certain domaine de températures et de pressions partielles d'oxygène. Les ions O^{2-} , transporteurs de charge électrique, présentent donc dans ce domaine un nombre de transport voisin de 1. On constitue ainsi une pile dont la force électromotrice en circuit ouvert ne comporte pas de terme de trans-

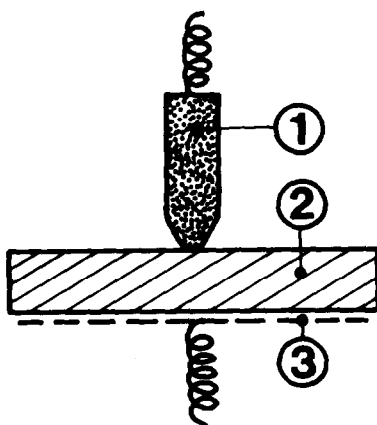


FIG. 1. Schéma du principe de la pile à électrode ponctuelle: (1) électrode ponctuelle, (2) électrolyte, (3) électrode à grande surface.

fert. Cette f.e.m. ne dépend que du potentiel chimique de l'oxygène à chacune des deux électrodes.

Si l'électrode de référence à grande surface possède un potentiel de demi-pile invariant, la f.e.m. de la pile complète ne dépend que de l'évolution du potentiel de l'électrode ponctuelle. A son niveau, la pression partielle d'oxygène au contact de l'électrode et de l'électrolyte peut être considérée comme la pression *instantanée* d'un microsysteme réactionnel ouvert (Fig. 2), échangeant de l'oxygène tout à la fois avec l'électrolyte, le métal de l'électrode, l'oxyde susceptible de se former sur ce métal et l'atmosphère gazeuse environnante.

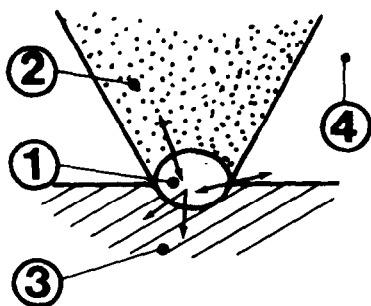


FIG. 2. Microsysteme reactionnel au niveau de l'électrode ponctuelle: (1) microsysteme; (2) électrode métallique; (3) électrolyte; (4) atmosphère gazeuse.

Trois cas limites de comportement de l'électrode ponctuelle peuvent alors être envisagés:

—les échanges avec la phase gazeuse s'effectuent à une vitesse prépondérante. La pression partielle de l'oxygène au contact de l'électrolyte est celle de la phase gazeuse environnante. L'électrode peut alors servir d'indicateur de pression d'oxygène en phase gazeuse.

—les échanges avec l'électrolyte sont prépondérants et l'électrode métallique est inerte (platine); les échanges avec la phase gazeuse sont relativement lents. Ce cas se produit lorsque l'électrolyte est lui-même siège d'une réaction d'oxydoréduction. Le potentiel de l'électrode reflète alors les réactions internes de l'électrolyte et peut servir à l'étude de celles-ci (1).

—l'électrode elle-même impose une pression d'oxygène. C'est le cas lorsqu'un équilibre chimique monovariant, de cinétique rapide, s'établit transitoirement au niveau de la pointe. La pression d'oxygène dans le microsysteme réactionnel correspond au potentiel redox métal-oxyde. Cet équilibre peut s'obtenir transitoirement, en atmosphère oxydante à partir d'une pointe métallique réduite (2), ou en atmosphère réductrice à partir d'une pointe préoxydée. La réduction ou l'oxydation préalable de la pointe est obtenue à volonté, par électrolyse, à l'aide d'une source annexe de courant. Le potentiel d'électrode mesuré permet alors d'atteindre l'enthalpie libre d'oxydation du métal. Nous nous attacherons essentiellement par la suite à cette dernière possibilité. La réponse réelle de l'électrode est intermédiaire entre ces trois cas extrêmes. La f.e.m. mesurée n'est jamais statique comme elle le serait pour un état d'équilibre établi en système fermé. La valeur de cette f.e.m. est une fonction du temps, qui présente un palier plus ou moins incliné et de durée variable qui traduit la coexistence de la phase gazeuse, du métal et de son oxyde au niveau du microsysteme.

Réalisations antérieures

L'utilisation de l'électrode ponctuelle a été initialement proposée par Kleitz (3), le montage a été utilisé par Fabry, Kleitz et Déportes (1, 2), par Fabry (4) et par Guillou (5). Dans tous les cas, deux atmosphères gazeuses différentes étaient utilisées. Dans le montage initial de Kleitz (Fig. 3), l'électrolyte a la forme d'une gaine, jouant à la fois le rôle de conducteur électrolytique et de séparation entre l'atmosphère intérieure, où se trouve placée l'électrode ponctuelle, et l'atmosphère extérieure de référence. Fabry utilise une simple pastille d'électrolyte (Fig. 3) portant l'électrode ponctuelle sur une face et l'électrode à grande surface sur l'autre. Deux atmosphères gazeuses différentes sont utilisées; leurs pressions partielles d'oxygène sont souvent très éloignées; l'étanchéité entre les deux compartiments est assurée par des joints toriques métalliques pressés en permanence.

A l'aide de cette technique expérimentale, Fabry, Kleitz et Déportes (2) ont mesuré l'enthalpie libre d'oxydation du nickel dans le domaine de conduction électrolytique pure de la zircone. Ils ont déterminé également le nombre de transport des ions oxygène dans différents électrolytes imparfaits, en comparant la f.e.m. mesurée à l'aide de l'électrode ponctuelle, à la valeur calculée à partir des données thermodynamiques.

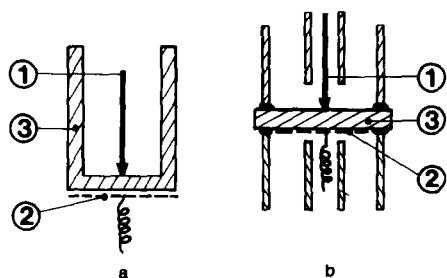


FIG. 3. Montage de Kleitz (3a) et de Fabry (3b): (1) électrode ponctuelle; (2) électrode à grande surface; (3) électrolyte.

Dispositif expérimental

Nous avons cherché à simplifier autant que possible le montage expérimental de l'électrode ponctuelle. D'une part, nous utilisons des cellules à flux gazeux unique; d'autre part, nous disposons plusieurs électrodes ponctuelles sur la même face de l'électrolyte. Par ailleurs, il était intéressant (surtout pour l'étude des alliages) de disposer d'une atmosphère réductrice et de pouvoir choisir facilement son pouvoir réducteur: une pompe à oxygène, montée en amont sur le courant gazeux, avec asservissement de la teneur en oxygène à une valeur choisie, nous donne cette possibilité.

Cellule à flux gazeux unique

L'électrode à grande surface est constituée d'un mélange intime de fines poudres de nickel et d'oxyde de nickel, comme dans les montages classiques de piles de mesure. Elle est placée sous l'électrolyte. La pression partielle d'oxygène à l'interface électrode-électrolyte est imposée par l'équilibre redox Ni/NiO, tant que les deux phases subsistent en quantités suffisantes, et dans la mesure où la cinétique d'échange entre le flux gazeux environnant et l'électrode est suffisamment lente. Entre 700 et 1000°C, un mélange Ni-NiO maintient l'équilibre redox durant plusieurs jours si la pression partielle d'oxygène environnante reste comprise entre 10^{-16} et 10^{-10} atm. Le montage adopté est schématisé sur la figure 4. Une cupule en nickel porte la pile de mesure et conduit le courant par l'intermédiaire d'une tige en acier inoxydable. L'électrode ponctuelle est sertie sur une tige identique. Elle repose sous faible pression mécanique sur la face supérieure de l'électrolyte. Une gaine d'alumine amène le flux gazeux en convection forcée jusqu'au niveau de la pile. L'ensemble est placé dans une gaine d'alumine étanche, le flux gazeux refoulé s'évacuant par la partie supérieure du montage (Fig. 9).

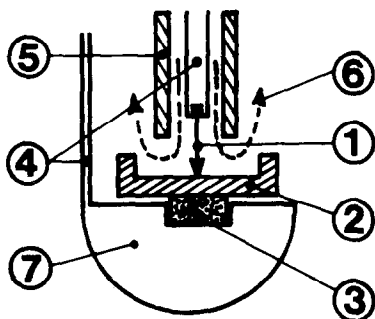


FIG. 4. Montage de la pile à flux gazeux unique: (1) électrode ponctuelle; (2) électrolyte; (3) pastille Ni-NiO; (4) tiges en acier inoxydable; (5) gaine d'amenée du gaz en alumine; (6) trajet du flux gazeux; (7) cupule en nickel.

Plusieurs électrodes ponctuelles sur la même face de l'électrolyte

L'électrode ponctuelle produit une modification très locale de l'état électrochimique de la zircone. Il est apparu possible de disposer plusieurs électrodes ponctuelles sur la face supérieure de l'électrolyte, sans créer d'interférence entre les réponses de ces électrodes (6). Trois électrodes reposent ainsi simultanément sur la face supérieure de l'électrolyte; l'électrode à grande surface est maintenue sur la face inférieure. Nous pouvons ainsi étudier à l'aide d'un même montage successivement chacune des électrodes ponctuelles par rapport à l'électrode à grande surface, ou comparer directement les réponses de deux électrodes ponctuelles (les électrodes non utilisées restant alors en circuit ouvert).

Un flux gazeux à pression partielle d'oxygène imposée

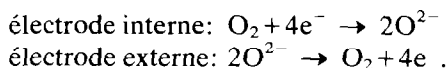
La qualité de la réponse des électrodes ponctuelles dépend beaucoup de la composition de l'atmosphère gazeuse environnante. Il convient de pouvoir procéder, selon les cas, à une réduction ou à une oxydation de l'électrode par action de cette phase gazeuse. La maîtrise de sa composition est assurée par une pompe à oxygène agissant sur un courant d'argon (Fig. 9).

(a) La pompe

La partie électrochimique de la pompe a été réalisée selon les travaux de Kleitz, Déportes et Fabry (7). Un tube de zircone, dopée à la chaux, reçoit un platinage interne et un platinage externe. Le courant d'argon circule à l'intérieur du tube. La face externe de celui-ci est maintenue dans un manchon parcouru par un courant d'oxygène sous la pression de une atmosphère. On constitue ainsi une cellule d'électrolyse à électrolyte solide, dont la f.e.m. en circuit ouvert est donnée par la loi de Nernst:

$$E = \frac{RT}{4F} \text{Log } p_{\text{O}_2} \text{ interne (exprimée en atm).}$$

La pression partielle de l'oxygène dans l'argon utilisé est d'environ 10^{-4} atm., la f.e.m. en circuit ouvert est d'environ 200 mV à 800°C. Si l'on branche en opposition une tension supérieure à 200 mV entre les deux platinages, on réalise une électrolyse à l'état solide, les réactions aux électrodes étant:



On peut ainsi prélever de l'oxygène dans le milieu pauvre et le rejeter dans le milieu le plus riche. La pression partielle obtenue dépend de l'intensité du courant d'électrolyse et du débit d'argon. La température de la pompe est choisie aussi basse que possible, de manière à travailler dans le domaine de conduction ionique pure de la zircone, même aux très basses pressions d'oxygène (8). Toutefois, en dessous de 800°C, la conduction de l'électrolyte devient trop faible pour assurer le débit de pompage recherché.

(b) Contrôle de la pression partielle en oxygène du courant gazeux

Le tube de zircone comporte un deuxième platinage interne et externe, en aval du premier et de forme annulaire. Cet anneau de contrôle réalise une pile dont la f.e.m.

permet de connaître avec précision la pression partielle de l'oxygène dans le flux gazeux à la sortie de la pompe.

La Fig. 5 représente les variations de cette pression partielle en fonction de l'intensité d'électrolyse. On retrouve le potentiel de 200 mV, à intensité nulle (circuit ouvert) correspondant à la composition de l'argon utilisé. Les intensités notées positivement (partie droite du diagramme) traduisent un enrichissement de l'argon en oxygène, les intensités négatives, une purification de l'argon. Dans la partie *BD*, on constate qu'une faible intensité de pompage, de l'ordre de 2 mA, permet d'atteindre une pression partielle d'oxygène, de l'ordre de 10^{-15} atm. Au delà du point *D*, des phénomènes complexes diminuent l'efficacité de la pompe: conduction électronique, désorption, équilibres chimiques parasites tels que CO/CO_2 , semi-perméabilité chimique de l'électrolyte. La

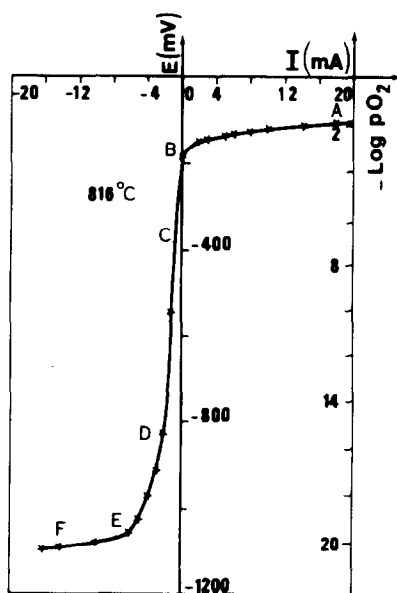


FIG. 5. Courbe caractéristique de la pompe: variations de la f.e.m. mesurée sur l'anneau de contrôle en fonction de l'intensité *I* de pompage. Débit d'argon 0,2 l/mn; $\theta = 816^\circ\text{C}$. Correspondance tension-logarithme de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}).

pression partielle minimale réalisable est de l'ordre de 10^{-20} atm O_2 .

(c) Asservissement de la pression partielle d'oxygène à une valeur choisie

Un système d'asservissement de l'intensité de pompage à la tension de l'anneau de contrôle permet de maintenir dans le flux gazeux une pression d'oxygène choisie, indépendante du débit gazeux et stable dans le temps. Nous utilisons un potentiostat du commerce, destiné à l'électrolyse sous potentiel contrôlé de solutions liquides. Toutefois, nous avons dû réduire la vitesse du dispositif d'asservissement dans le rapport 5. Le schéma de la Fig. 6 montre le branchement de l'appareil. L'anneau de contrôle joue le rôle de l'électrode de référence. Sa tension est comparée à une tension de consigne affichée sur l'appareil. Un pont électronique de comparaison, relié au moteur d'asservissement, agit sur le curseur *C* de l'alternostat qui alimente le point redresseur.

La Fig. 7 présente les oscillations, en fonction du temps, de la tension de l'anneau

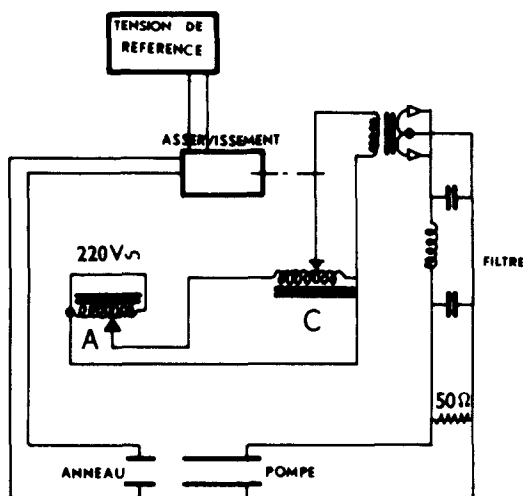


FIG. 6. Schéma de principe du système d'alimentation et d'asservissement de la pompe à oxygène: A, réglage de la tension maximale d'électrolyse; C, curseur asservi réglant l'intensité du courant de pompage.

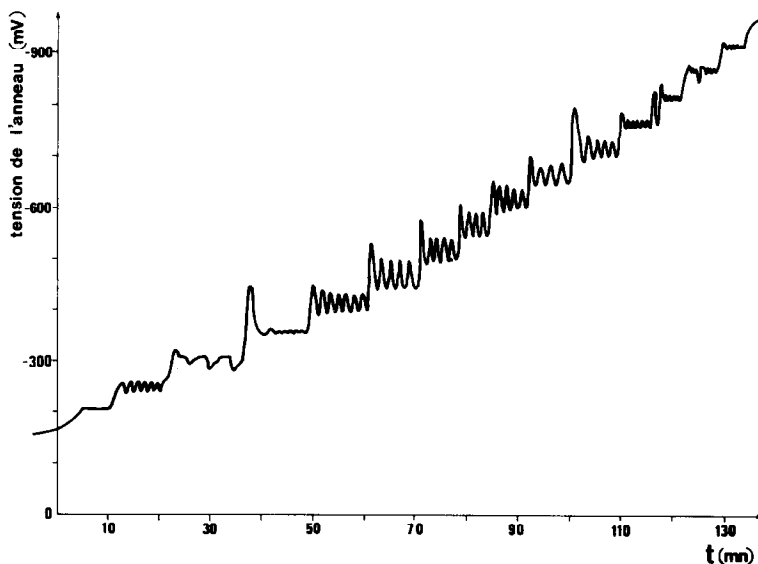


FIG. 7. Oscillations en fonction du temps de la tension de l'anneau de contrôle autour de diverses valeurs de consigne. $\theta = 887^\circ\text{C}$. Au voisinage de la tension naturelle de l'anneau, les oscillations présentent un caractère de relaxation pouvant engendrer un "pompage" (ici -300 mV).

de contrôle autour de diverses valeurs de consigne choisies dans toute l'échelle des pressions réalisables. Dans la gamme des pressions où la courbe caractéristique de la Fig. 5 présente une pente presque verticale (partie *BD*), les oscillations ont une amplitude voisine de $\pm 25\text{ mV}$, ce qui correspond à une demi puissance de 10 en échelle de pression. Dans les parties à faible pente (parties *DF* et *AB*), on peut stabiliser la tension de l'anneau à $\pm 2\text{ mV}$ environ (Figs. 7 et 8), ce qui correspond à une précision de $\pm 10\%$ sur la pression partielle d'oxygène du gaz. Signalons que des oscillations de relaxation d'amplitude croissante peuvent prendre naissance dans le dispositif d'asservissement lorsqu'on travaille sous trop forte tension maximale du générateur, de part et d'autre du courant de pompage nul.

Détermination des grandeurs thermodynamiques d'oxydation des métaux purs à l'aide d'électrodes ponctuelles

On se propose de mesurer la différence entre les enthalpies libres standards d'oxy-

dation de deux métaux distincts. La relation générale $\Delta G = -nFE$ s'applique si la mesure de E met en jeu une transformation réversible, c'est-à-dire si les équilibres électrochimiques sont bien établis à chacune des deux électrodes. Seule une méthode statique en système fermé réaliserait rigoureusement cette condition: l'électrolyte solide séparerait deux compartiments étanches et clos où s'établiraient indépendamment les pressions d'équilibre de chacun des systèmes redox. La f.e.m. de la cellule serait alors constante pendant un temps illimité.

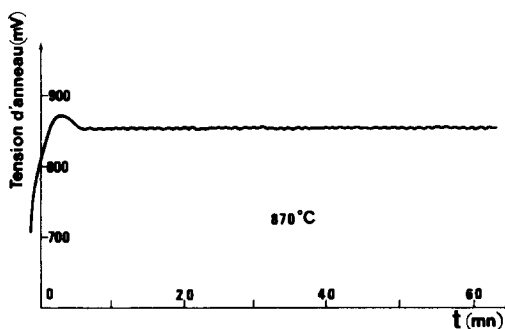


FIG. 8. Oscillations en fonction du temps de la tension d'anneau autour de -850 mV . $\theta = 870^\circ\text{C}$.

Les méthodes expérimentales classiques ne sont que des méthodes stationnaires: les deux électrodes massives, appliquées sur les faces opposées de l'électrolyte, baignent dans un même flux gazeux, constamment renouvelé, à l'intérieur d'une enceinte unique. Mais la cinétique d'échange entre le flux gazeux et les deux systèmes redox constituant les électrodes est très lente. Chaque électrode impose alors sa pression d'oxygène du flux gazeux environnant. De telles piles délivrent un potentiel stable aussi longtemps que les formes réduites et oxydées coexistent à chaque électrode. Il est possible d'effectuer des mesures en

conditions stationnaires (ou quasi-stationnaires) avec des électrodes ponctuelles si l'on accepte de les laisser s'oxyder suffisamment.

Mais il est également possible d'utiliser une méthode non stationnaire, au sens de Barbi (9). Par polarisation oxydante ou réductrice modérée (selon l'atmosphère environnante), on peut imposer à l'électrode ponctuelle de traverser transitoirement, à la dépoliarisation, un palier d'équilibre redox, la contre électrode pouvant être alors l'électrode massive Ni-NiO ou une autre électrode ponctuelle, elle aussi en évolution non stationnaire.

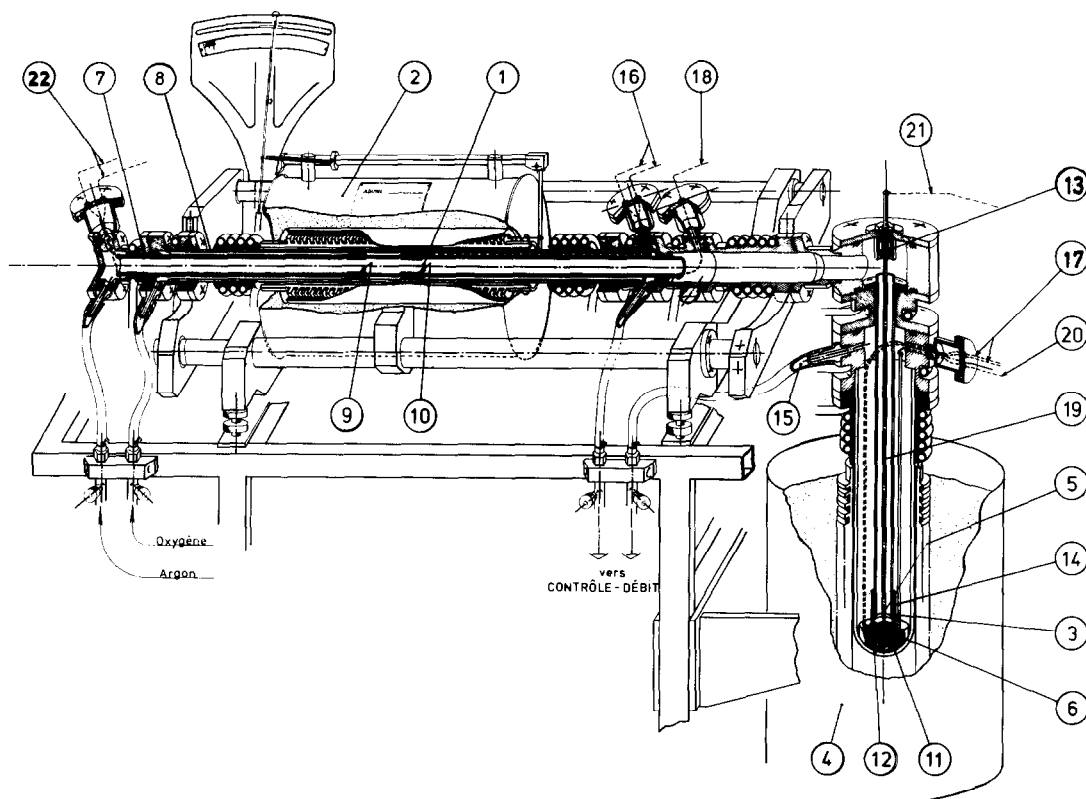
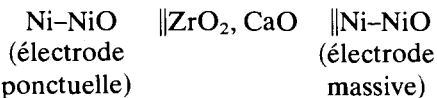


FIG. 9. Schéma de l'installation: (1) pompe à oxygène; (2) four de la pompe; (3) électrolyte de la pile; (4) four de la pile; (5) électrode ponctuelle; (6) électrode massive de référence; (7) tube de zirconium de la pompe; (8) tube d'alumine; (9) fin du platinage de la pompe à oxygène; (10) platinage de l'anneau de contrôle; (11) support en nickel; (12) gaine d'alumine; (13) passage étanche; (14) tube d'alumine; (15) orifice d'évacuation; (16) thermocouple de mesure de température de la pompe; (17) thermocouple; (18) fil de mesure de tension de l'anneau de contrôle; (19), (20), (21) tige et fils en acier inoxydable; (22) fils d'alimentation électrique de la pompe.

Validité des mesures effectuées à l'aide d'électrodes ponctuelles

Dans un premier temps, nous vérifions que la pile:



délivre une tension nulle.

(a) *Méthode quasi-stationnaire*

La pointe de nickel pur, débarrassée de tout oxyde, est installée sur l'électrolyte dans un flux gazeux légèrement oxydant. Le contact est assuré par le poids de l'électrode et de la tige porte-électrode, l'ensemble présentant une masse d'environ 50 g. On suit, en fonction du temps, le potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode à grande surface. Il se stabilise rapidement. On caractérise l'établissement de l'équilibre redox réversible aux électrodes, en vérifiant qu'après le passage d'un courant d'électrolyse, tantôt oxydant, tantôt réducteur, la f.e.m. de la pile revient, de part et d'autre, à la même valeur stationnaire. La Fig. 10 représente un palier quasi-stationnaire établi de façon stable à 1010°C, sous une pression partielle d'oxygène voisine de 10^{-8} atm. On remarque que l'équilibre reste stable après des polarisations oxydantes ou réductrices de courte durée (5 à 10 secondes), voisines de

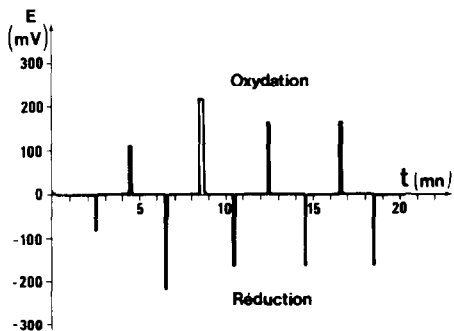


FIG. 10. Palier quasi stationnaire établi entre l'électrode ponctuelle de nickel et l'électrode à grande surface Ni-NiO. Température: 1010°C, pression d'oxygène: 10^{-15} atm.

plus ou moins 100 mV. Les courants d'électrolyse provoqués par ces polarisations peuvent atteindre plusieurs dizaines de microampères.

La valeur de la f.e.m. de ce palier est $0 \pm 0,5$ mV. Le temps nécessaire à l'obtention du palier est bref: de quelques secondes à quelques minutes, selon la température. La pointe peut être à nouveau réduite, in situ, par voie électrochimique, en imposant, à l'aide d'un générateur ajustable annexe, une tension réductrice à l'électrode ponctuelle. L'oxydation reprend ensuite, comme précédemment, par action du flux gazeux et les résultats sont identiques.

(b) *Méthode non stationnaire*

La Fig. 11 est une illustration de la méthode non stationnaire appliquée à la même pile que précédemment. Le gaz de travail est cette fois nettement réducteur, avec une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-20} atm. Par polarisation oxydante voisine

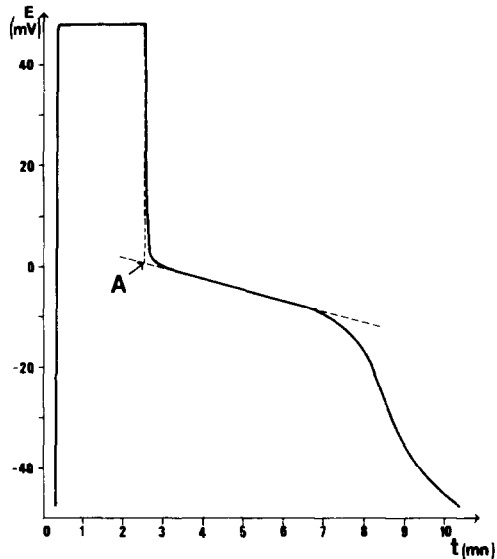


FIG. 11. Méthode non stationnaire: courbe de dépolarisation d'une électrode ponctuelle de nickel pur oxydée, sous 45 mV environ, par rapport à l'électrode de référence à grande surface Ni-NiO. Atmosphère réductrice: $P_{\text{O}_2} = 10^{-15}$ atm. Le coude initial de la vague non stationnaire représente le potentiel d'équilibre: point A.

de 50 millivolts, maintenue pendant 2 minutes environ, on oxyde la pointe qui se dépolarise ensuite en traversant un palier non stationnaire au voisinage de zéro millivolt. C'est au coude initial du palier non stationnaire que se situe la valeur exacte du potentiel de l'équilibre redox cherché. Le point d'inflexion du palier ainsi que le coude final ne représentent jamais la valeur d'équilibre. Cette observation nous amène à rechercher la définition graphique la plus précise de la tension du coude initial: on constate empiriquement que la valeur juste du potentiel cherché peut être obtenue à l'intersection d'un segment de droite porté par le palier non stationnaire avec la verticale représentant le temps initial de rupture du courant de polarisation (Point A, Fig. 11).

Nous avons effectué divers essais pour apprécier les variations du potentiel défini au point A, en fonction du temps de polarisation, de la tension appliquée ainsi que de la température. L'inclinaison du palier non stationnaire décroît pour des durées de polarisation croissantes, mais l'extrapolation au point A conduit toujours à la valeur nulle du potentiel, à ± 1 mV près. Ce potentiel croît légèrement (jusqu'à 1 mV) lorsqu'on augmente la tension de polarisation. Pour cette raison, les polarisations que nous avons utilisées en mesure vraie sont de l'ordre de 20 mV au-dessus du palier cherché. Les courants de polarisation à l'instant initial sont de l'ordre de quelques microampères à quelques dizaines de microampères selon la température. Dans ces conditions, la reproductibilité du palier est acquise à $\pm 0,5$ mV près, entre 1000 et 800°C. En températures décroissantes, le coude initial s'émousse. Avec la zircone dopée à la chaux, le point A représente la valeur correcte du potentiel d'équilibre, à 1 mV près, jusqu'à 700°C environ.

Détermination en paliers quasi-stationnaires des enthalpies libres standards d'oxydation monovalente du cuivre et bivalente du cobalt

à l'aide d'une électrode ponctuelle avec électrode de référence massive (Ni-NiO)

La Fig. 12 représente un palier quasi-stationnaire établi à 800°C sous 10^{-11} atm d'oxygène. La pile comprend l'électrode à grande surface Ni-NiO et une pointe de cuivre pur (99,999%), en contact avec la face supérieure de la zircone (Fig. 4). La même technique a été employée avec une électrode ponctuelle de cobalt de pureté 99,5%. Pour chacun de ces systèmes, nous avons effectué une centaine de mesures à des températures échelonnées entre 700 et 1000°C pour le cuivre, et entre 700 et 1200°C pour le cobalt (10).

Les tensions des piles de mesures peuvent être représentées avec un écart type inférieur à 10^{-4} volt par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} & \text{pile Cu-Cu}_2\text{O} \parallel \text{O}^{2-} \parallel \text{Ni-NiO de 700 à 1000}^\circ\text{C} \\ & E_{\text{Cu-O}_2} - E_{\text{Ni-O}_2} \\ & = +0,315 - 0,670 \times 10^{-4} T \\ & \text{en volts} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{pile Co-CoO} \parallel \text{O}^{2-} \parallel \text{Ni-NiO de 700 à 1200}^\circ\text{C} \\ & E_{\text{Co-O}_2} - E_{\text{Ni-O}_2} \\ & = +0,0105 - 0,766 \times 10^{-4} T \\ & \text{en volts} \end{aligned}$$

La valeur de l'enthalpie libre standard d'oxydation du nickel a été déterminée avec

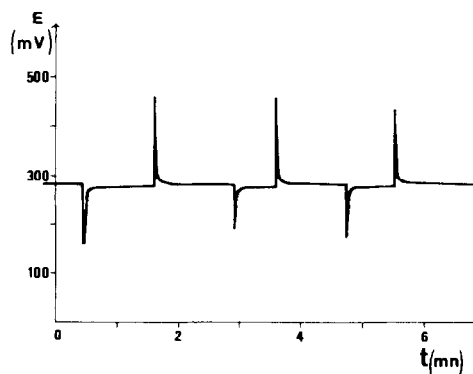


FIG. 12. Palier d'équilibre quasi stationnaire à 800°C établi entre une électrode ponctuelle en cuivre pur et l'électrode à grande surface Ni-NiO. Après des polarisations imposées oxydantes ou réductrices supérieures à 100 mV mais de courte durée le retour au palier est reproductible: dispersion inférieure au mV.

précision par de nombreux auteurs dont les résultats sont assez convergents dans le domaine des températures où nous travaillons:

Alcock et Belford (11)

$$\Delta G^\circ = -112460 + 41,50 T \text{ en cal/mole } O_2$$

Fabry, Kleitz et Déportes (2)

$$\Delta G^\circ = -111435 + 40,344 T \text{ en cal/mole } O_2$$

Rizzo, Bidwell et Franck (12)

$$\Delta G^\circ = -112900 + 41,50 T \text{ en cal/mole } O_2$$

Steele (13)

$$\Delta G^\circ = -111930 + 40,58 T \text{ en cal/mole } O_2$$

Charette et Flengas (14)

$$\Delta G^\circ = -111688 + 40,58 T \text{ en cal/mole } O_2$$

En adoptant la valeur moyenne de ces déterminations:

$$\Delta G^\circ = -112100 + 40,90 T$$

nous pouvons calculer les enthalpies libres standards des réactions d'oxydation du cuivre et du cobalt.

Pour la réaction: $4\langle Cu \rangle + O_2 \rightleftharpoons 2\langle Cu_2O \rangle$

nous trouvons ainsi (entre 1000 et 1300 K):

$$\Delta G^\circ \text{ (en J/mole de } O_2) = -79720 + 34,72 T$$

$$\text{ou } \Delta G^\circ \text{ (en J/mole de } O_2) = -333500 + 145,3 T.$$

Ce résultat peut être comparé aux valeurs proposées par la compilation de Kubaschewski et Evans (15):

$$\Delta G^\circ \text{ (en cal/mole de } O_2) = -77130 + 31,61 T$$

ou en utilisant les données du Janaf (16) établies dans le même domaine de températures 1000 à 1300 K:

$$\Delta G^\circ \text{ (en cal/mole de } O_2) = -78378 + 32,19 T$$

Pour la réaction: $2\langle Co \rangle + O_2 \rightleftharpoons 2\langle CoO \rangle$

nos résultats expérimentaux sont lissés par l'équation linéaire (entre 1000 et 1500 K):

$$\Delta G^\circ \text{ (en cal/mole de } O_2) = -111100 + 33,83 T$$

$$\text{ou } \Delta G^\circ \text{ (en J/mole de } O_2) = -46500 + 141,5 T$$

très proche de l'expression retenue par Kubaschewski et Evans (15);

$$\Delta G^\circ \text{ (en cal/mole de } O_2) = -111800 + 33,8 T.$$

Validité du montage à plusieurs électrodes ponctuelles placées sur la même face de l'électrolyte

La pile est constituée par deux pointes, l'une en cuivre, l'autre en nickel, baignant dans un même flux gazeux, dont la pression partielle en oxygène est d'environ 10^{-11} atm. Les deux pointes sont situées l'une à côté de l'autre, à 20 mm de distance environ, aucune cloison ne les sépare. Un débit d'argon purifié de 0,1 litre/mn environ est conduit autour de chaque pointe par un tube de 7 mm de diamètre intérieur qui s'arrête à une distance de 10 mm de l'électrolyte.

La Fig. 13 représente un palier quasi-stationnaire établi entre ces deux pointes. Ce

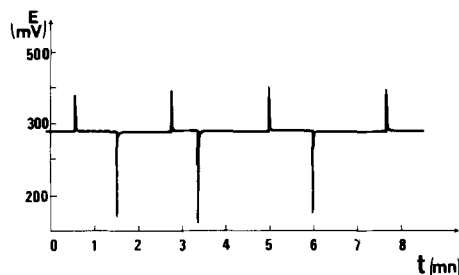


FIG. 13. Palier quasi stationnaire établi entre deux électrodes ponctuelles de cuivre et de nickel situées côte à côte sur la même face de l'électrolyte, sans cloisonnement. $\theta = 823^\circ C$. Pression partielle d'oxygène: 10^{-11} atm environ. Après des polarisations imposées, alternativement oxydante pour une électrode et réductrice pour l'autre, le retour au palier est fidèle: dispersion inférieure au mV.

palier peut s'établir spontanément. On peut également l'obtenir en oxydant simultanément les deux pointes (momentanément réunies) par polarisation positive vis-à-vis de la contre-électrode massive placée sur l'autre face de l'électrolyte. Une fois ce palier établi, il reste insensible aux polarisations oxydantes ou réductrices de courte durée appliquées entre les deux électrodes ponctuelles.

La Fig. 14 montre que la méthode à deux électrodes ponctuelles conduit aux mêmes résultats que la méthode à une seule électrode ponctuelle lorsqu'il s'agit de métaux purs. Les droites de régression déterminées par les deux types de mesures sont pratiquement confondues, aux erreurs expérimentales près, c'est-à-dire avec un écart type inférieur à 0,5 mV.

Conclusion

Ce travail nous a permis de confirmer les résultats acquis par Fabry, Kleitz et Déportes sur le comportement des électrodes ponctuelles travaillant en milieu oxydant (2). Notre montage, qui utilise en amont de la pile une pompe à oxygène asservie, nous a permis en outre d'explorer le comportement des électrodes ponctuelles au contact d'une atmosphère réductrice. C'est d'ailleurs cette seconde façon de procéder qui nous permettra l'extension de la méthode à la mesure des activités de l'élément le plus oxydable dans un alliage.

Nous avons démontré que les mesures rapides en pseudo-paliers inclinés et non-stationnaires permettent d'atteindre, avec le

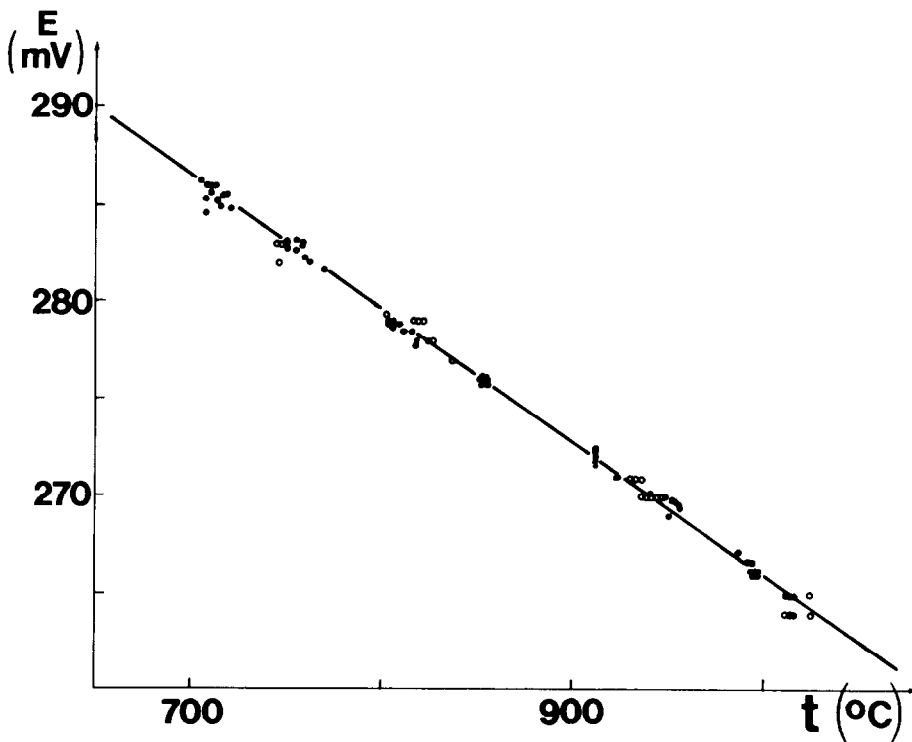


FIG. 14. Comparaison des droites de régression correspondant à la f.e.m. de la pile $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}||\text{O}^{2-}||\text{Ni}-\text{NiO}$ mesurée par la méthode à une seule électrode ponctuelle (●) et par la méthode à deux électrodes ponctuelles (○). On ne détecte aucun écart de justesse entre les deux méthodes.

même degré de précision que par les méthodes classiques, les enthalpies libres d'oxydation des métaux purs. L'électrode ponctuelle utilisée en régime transitoire est donc un instrument juste au sens métrologique, qui présente en outre l'avantage des systèmes à faible inertie, de réponse rapide.

References

1. P. FABRY, M. KLEITZ, ET C. DEPORTES, *J. Solid State Chem.* **6**, 230 (1973).
2. P. FABRY, M. KLEITZ, ET C. DEPORTES, *J. Solid State Chem.* **5**, 1 (1972).
3. M. KLEITZ, thèse, Grenoble (1968).
4. P. FABRY, thèse, Grenoble (1976).
5. M. GUILLOU, J. MILLET, ET S. PALOUS, *Electrochim. Acta* **13**, 1411 (1968).
6. G. LEFEBVRE, J. P. HILGER, ET J. HERTZ, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **282**, 205 (1976).
7. M. KLEITZ, C. DEPORTES, ET P. FABRY, *Rev. Gén. Therm.* **97**, 19 (1970).
8. J. W. PATTERSON, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1033 (1971).
9. G. B. BARBI, "Physics of electrolytes," p. 682 (J. Hladik Ed.), Academic Press, London and New York, 1972.
10. G. LEFEBVRE, M. DIRAND, ET J. HERTZ, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **281**, 67 (1975).
11. C. B. ALCOCK ET BELFORD, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 822 (1964).
12. F. E. RIZZO, L. R. BIDWELL, ET D. F. FRANCK, *Trans. Met. Soc. (Amer. Inst. Mining Met. Eng.)* **239**, 593 (1967).
13. B. C. H. STEELE, "Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems," Inst. of Mining and Metallurgy, London (1968).
14. G. C. CHARETTE ET S. N. FLENGAS, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 796 (1968).
15. O. KUBASCHEWSKI ET E. EVANS, "La thermo-chimie en métallurgie," Gauthier-Villars, Paris (1964).
16. JANAF, Thermochemical Tables, Nat. Stand. Ref. Data Serv., Nat. Bur. Stand. (US) (1971).