

## ACQUISITION ET TRAITEMENT DE VALEURS DE FEM DE PILES ELECTROCHIMIQUES

P. OCHIN, A. MORISSON et C. PETOT

*Laboratoire P.M.T.M., C.N.R.S. Ave. J.B. Clément, 93430 Villetaneuse (France)*

(Reçu le 10 juillet 1985)

### ABSTRACT

The authors propose a method to automate EMF measurements on a galvanic cell using a micro-computer. The apparatus, the basic language program and the application of the method leading to the determination of thermodynamic properties of formation of  $\text{LnPb}_3$  ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$ ) are each described.

### RESUME

Les auteurs proposent une méthode de pilotage automatique d'une pile de concentration, à l'aide d'un micro-ordinateur. La chaîne de mesure, le programme de pilotage du dispositif expérimental et l'application de la méthode à la détermination des grandeurs thermodynamiques de formation de  $\text{LnPb}_3$  ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) sont successivement décrits.

### INTRODUCTION

La méthode a été mise au point pour la détermination de la stabilité thermodynamique des composés  $\text{LnPb}_3$  en équilibre avec le plomb pratiquement pur, par mesure de FEM de piles du type



où Ln = terre rare.

La FEM mesurée aux bornes de la pile est directement reliée à l'activité de la terre rare dans le composé défini, et, si l'on connaît par ailleurs l'activité du plomb, il est possible de déterminer l'enthalpie libre de formation,  $\Delta G_{\text{LnPb}_3}$ , du composé  $\text{LnPb}_3$ .

L'évolution de la FEM en fonction de la température permet en outre de déterminer l'influence de ce paramètre sur  $\Delta G$ .

Les temps de mise en équilibre des électrodes étant particulièrement longs pour chacune des valeurs de  $T$  imposées au système, la durée d'une expérience peut dépasser 10 jours pour un domaine de température assez faible.

Compte tenu de la durée de vie d'une cellule, liée à l'évolution des électrodes et aux propriétés de l'électrolyte, il peut être intéressant de "piloter" la pile 24 h sur 24, ce que nous avons réalisé à l'aide d'un micro-ordinateur.

## DESCRIPTION DE LA CHAÎNE DE MESURE

La chaîne de mesure comprend la ou les cellules électrochimiques et un système électronique d'adaptation d'impédance relié à un multiplexeur analogique qui synchronise les mesures effectuées par un multimètre système. Ces deux appareils sont connectés sur le bus IEEE d'un micro-ordinateur Hewlett-Packard 86 B et ses périphériques. La Fig. 1 indique l'ensemble du dispositif.

### *Dispositif expérimental*

Pour éliminer les risques d'un éventuel débit de courant dans les piles, pouvant se produire par suite d'une trop faible impédance d'entrée de l'appareil de mesure de la grandeur électrique (FEM), nous avons interposé, entre les jonctions électriques des électrodes et le multiplexeur, un montage électronique à haute impédance d'entrée (7), inerte vis-à-vis de la mesure. Ce montage, multivoies, est constitué d'amplificateurs opérationnels de précision Burr-Brown OPA 104. Ces amplificateurs à haute impédance d'entrée ( $10^{15} \Omega$  nominal) et faible dérive thermique, sont montés dans un circuit en "suiveur" (gain unitaire) [1]. Un multiplexeur système 705 Keithley (8) assure ensuite la commutation de 1 à 10 voies, ainsi que la synchronisation des mesures [2]. En outre, cet appareil est équipé d'un bloc isotherme où sont connectés thermocouples et jonctions électriques. Une thermistance dans un pont linéarisé fournit une température de référence.

Les FEM de piles sont mesurées par un multimètre système 195 Keithley (9), entièrement programmable par le bus [3]. D'autre part, une mémoire interne de cent mesures permet le stockage provisoire des valeurs de tension mesurées sur les voies scrutées, la mesure étant déclenchée par le multiplexeur après chaque commutation. Ce dispositif est relié au bus (12) du micro-ordinateur HP 86 (10) qui utilise deux interfaces (IEEE et RS 232 C). Les tensions et températures mesurées sont stockées sur disquette, ainsi que les valeurs à l'équilibre thermodynamique, qui sont également imprimées et reportées sur un graphe par un traceur de courbes.

La régulation de la température des fours est assurée par des régulateurs à microprocesseur Eurotherm 810 (4). La commande à distance du point de consigne s'effectue par l'interface série et l'intermédiaire d'une carte interface série-analogique bidirectionnelle-adressable (6) (I.S.A.B.A.U. d'Eurotherm-Automation). Cette carte permet de délivrer une tension analogique pro-

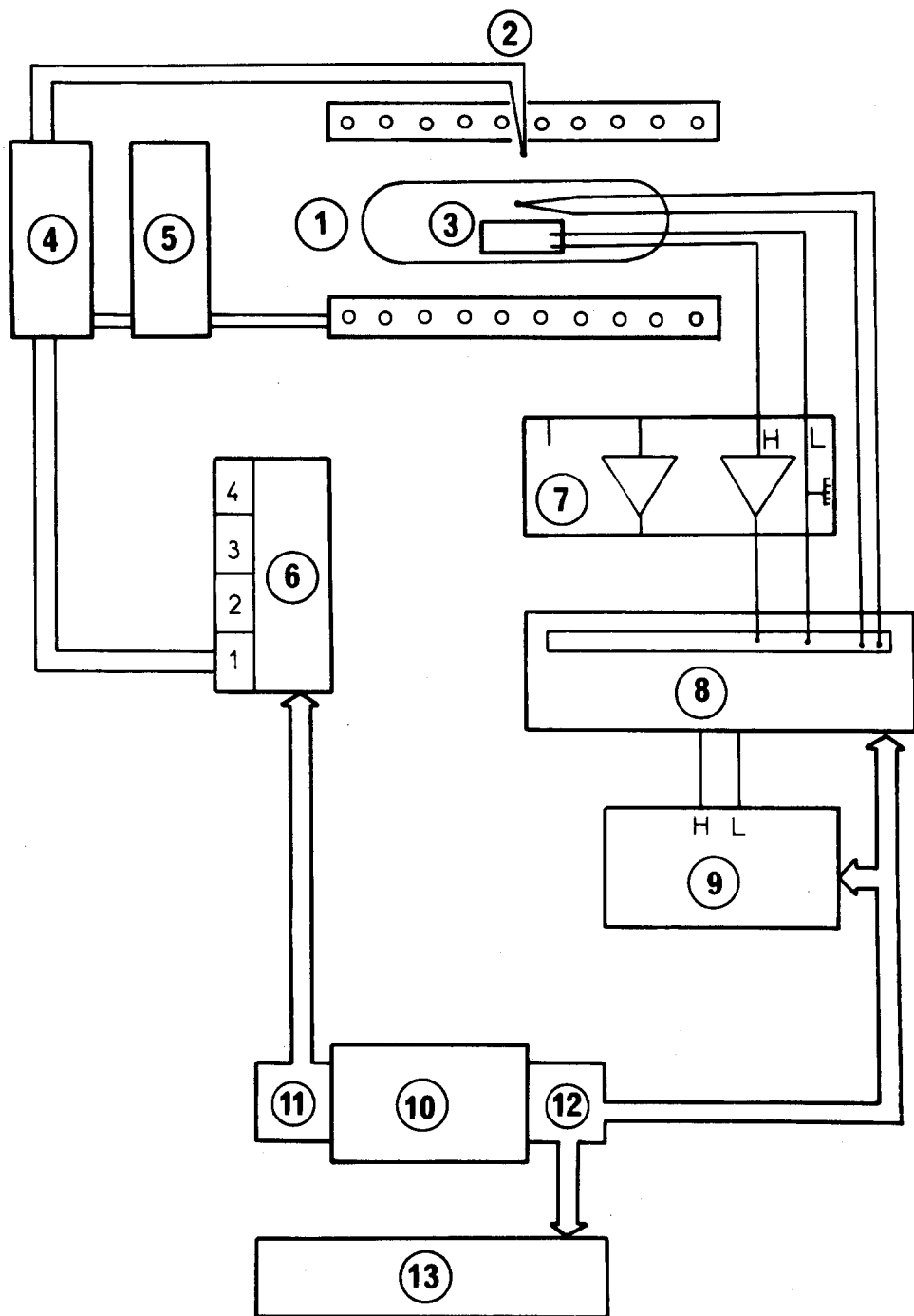


Fig. 1. (1) Four. (2) Thermocouple de régulation. (3) Cellule électrochimique et thermocouple de mesure. (4) Régulateur de température. (5) Thyristor. (6) Interface I.S.A.B.A.U. (7) Adaptateur d'impédance. (8) Multiplexeur analogique. (9) Multimètre système. (10) Micro-ordinateur. (11) Interface RS 232 C. (12) Interface et bus IEEE. (13) Périphériques.

portionnelle à la température de consigne désirée, pour quatre régulateurs adressés séparément.

#### DESCRIPTION DU PROGRAMME DE PILOTAGE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le programme rédigé en langage Basic évolué permet, outre le contrôle de la température des fours, la saisie et le traitement des données relatives à chaque pile. La Fig. 2 représente l'organigramme des principales opérations effectuées par le programme. Celui-ci fait intervenir plusieurs sous-programmes, dont nous donnons succinctement les fonctions ci-dessous.

(sp1) Traçage des points expérimentaux à l'équilibre et de la courbe  $E = f(T)$ .

(sp2) Saisie des données—stockage des valeurs dans un fichier.

(sp3) Lecture de la température des piles.

(sp4) Détermination de l'équilibre thermodynamique à partir de  $N$  valeurs stockées:

(i) lecture du fichier;

(ii) regroupement des valeurs relatives à chaque pile.

(sp5) Test de l'équilibre en contrôlant l'écart absolu entre  $N$  mesures successives et en le comparant à l'écart imposé.

(sp6) Stockage dans un deuxième fichier des valeurs à l'équilibre; report sur le graphe.

(sp7) Modification de la température de consigne.

Différents programmes permettent ensuite d'exploiter les résultats obtenus et stockés sur disquette: programmes d'ajustement et calcul statistique, traçage de courbe, calcul des grandeurs thermodynamiques.

#### APPLICATION A L'ETUDE DE LA STABILITE DE $\text{LaPb}_3$

L'utilisation du "pilotage" automatique implique le choix de certaines grandeurs. Il faut évidemment fixer l'intervalle de température étudié, ainsi que le pas d'incrémentation ou de décrémentation. Les mesures de  $E$  s'effectuant à température constante, on doit également définir les variations maximales  $\Delta T$  et  $\Delta E$  de la température et de la FEM à ne pas dépasser pour que les tests de stabilité thermique et thermodynamique soient considérés comme étant positifs. La variation  $\Delta T$  est étroitement liée aux performances de la régulation du four, tandis que la variation de FEM  $\Delta E$  dépend, d'une part de la différence de FEM correspondant à un pas de température donné, et d'autre part de la tension mesurée entre deux électrodes de référence identiques. Enfin, l'intervalle de temps  $\Delta t$  séparant deux mesures est étroitement lié au temps de mise en équilibre thermodynamique de la cellule électrochimique.

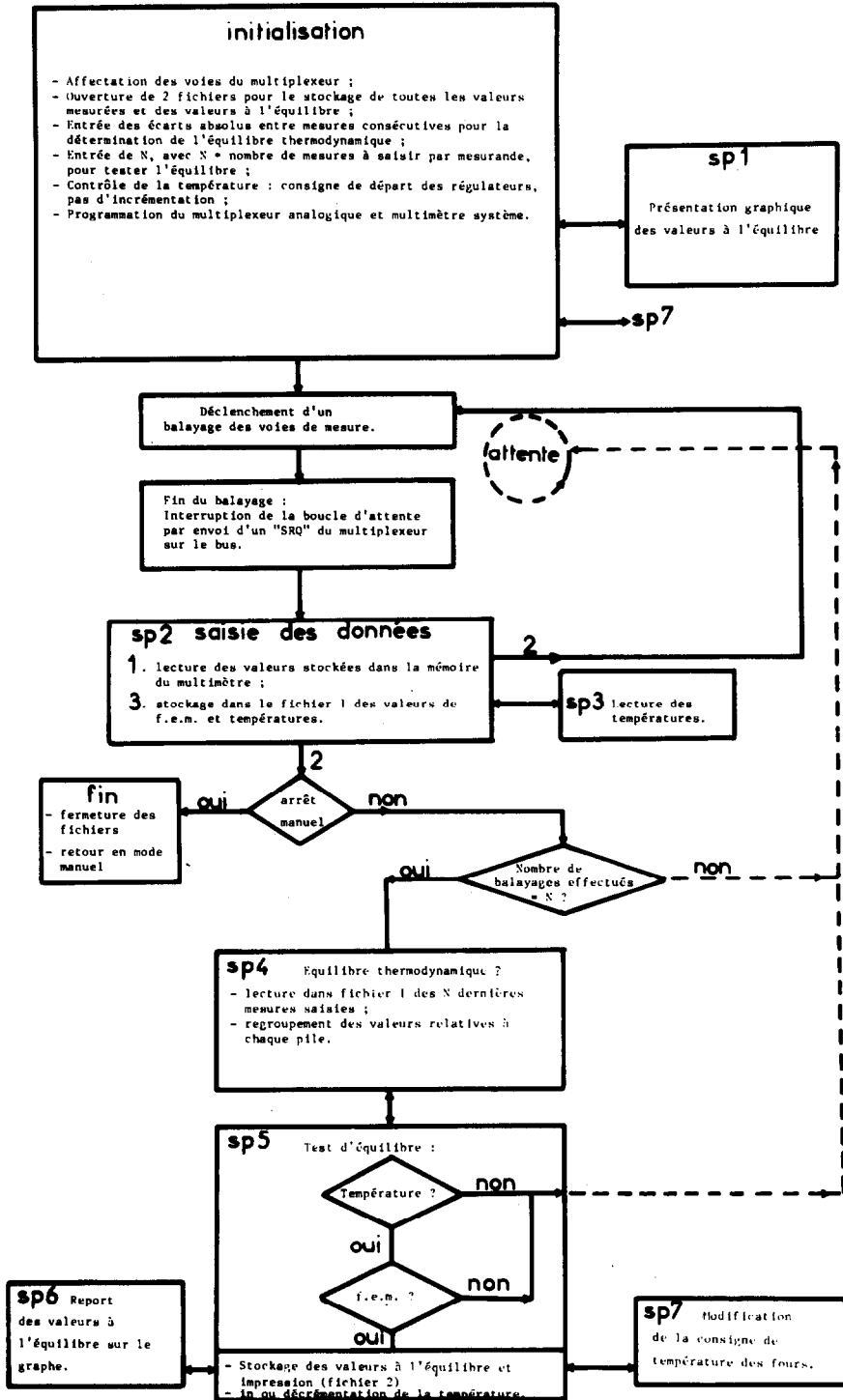


Fig. 2. Organigramme des principales opérations effectuées par le programme.

Ces variations  $\Delta E$ ,  $\Delta T$  et  $\Delta t$ , qui constituent la phase d'initialisation du programme, ne peuvent être définies que si l'on opère manuellement pendant quelques heures avant son démarrage.

Pour l'étude de  $\text{LaPb}_3$ , nous avons travaillé dans le domaine de température 600–720°C, balayé dans les sens croissant et décroissant, par pas de 20°C. Le temps séparant deux mesures a été fixé en général à 9 min, tout test d'équilibre portant sur trois mesures de chacune des variables  $T$  et  $E$ . Les variations  $\Delta T$  et  $\Delta E$  ont été fixées respectivement à 1°C et à 0,5 mV pour des valeurs de FEM de l'ordre de 2 V.

Les grandeurs thermodynamiques de formation ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) de  $\text{LaPb}_3$  [4] ont pu ainsi être déduites de mesures de FEM effectuées sur une période de 3 jours en moyenne, au cours de trois cycles thermiques, les temps d'obtention des équilibres thermodynamiques, pour chacune des valeurs de la température, étant environ de 2 h.

#### REFERENCES

- 1 Notice technique Burr-Brown OPA 104, ultra-low bias current low drift FET input operational amplifier, 1981.
- 2 Keithley, Model 705, Instruction Manual, Doc No. 705-901-01C.
- 3 Keithley, Model 195, Instruction Manual, Doc No. 195-901-01C.
- 4 A. Morisson, C. Petot et A. Percheron-Guegan, *Thermochim. Acta*, soumis pour publication.