

w Alph 157575

N° D'ORDRE : 124

55376

1964

1 bio

55376

1964

1

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre BEAUFILS

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure

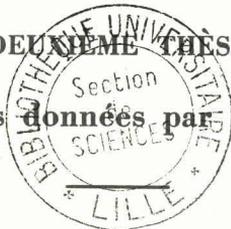
Agrégé de l'Université

PREMIÈRE THÈSE

**Nouvelle Méthode de Mesure des Potentiels de Volta,
Thermopotentiométrie. Application à l'oxyde de zinc**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté



Soutenues le 10 octobre 1964 devant la Commission d'Examen

MM. J. E. GERMAIN

Président

J. HEUBEL

R. WERTHEIMER

} *Examineurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Doyens Honoraires

MM. LEFEBVRE, PRUVOST

Professeurs Honoraires

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARSELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY, ROSEAU.

Doyen

M. PARREAU, Professeur de Mathématiques

Assesseurs

M. DURCHON, Professeur de Zoologie.

M. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale.

Professeurs

MM. BACCHUS, Astronomie
BECART, Physique
BERKER, Mécanique des Fluides
BONNEMAN-BEMIA, Chimie & Physico-Chimie Industrielles
BONTE, Géologie Appliquée
BOUISSET, Physiologie animale
BOURIQUET, Botanique
CELET, Géologie
CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEDECKER, Professeur associé
DEPRETIN, Biologie marine
DEHORS, Physique Industrielle
DELATTRE, Géologie
DELEAU, Géologie
DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral
GABILLARD, Radioélectricité et Electronique
GERMAIN, Chimie Générale & Chimie Organique
GLACET, Chimie
GONTIER, Mécanique des Fluides
HOCQUETTE, Botanique Générale & Appliquée
LEBEGUE, Botanique
LEBRUN, Radioélectricité & Electronique
Mlle LENOBLE, Physique
MM. LIEBAERT, Radioélectricité
LINDER, Botanique
LUCQUIN, Chimie Minérale
MARION, Chimie
Mlle MARQUET, Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides
MAUREL, Chimie
MENESSION, Géologie
MONTREUIL, Chimie Biologique
PEREZ, Physique Expérimentale
PHAM MAU QUAN, Mécanique Rationnelle et Expérimentale
POITOU, Algèbre supérieur
PROUVOST, Géologie
ROUELLE, Physique & Electricité Industrielle
SAVARD, Chimie Générale
SCHALLER, Zoologie
SCHILTZ, Physique
Mme SCHWARTZ, Analyse supérieure
MM. TILLIEU, Physique
TRIDOT, Chimie
VIVIER, Biologie animale
WATERLOT, Géologie & Minéralogie
WERTHEIMER, Physique

Maîtres de Conférences

MM. ANDRE, Zoologie
BLANCHARD, Chimie Générale
BLOCH, Psychophysiologie
BOLLET, Physique
BUI TRONG LIEU, Mathématiques
COMBET, Mathématiques
CONSTANT, Physique
DELHAYE, Chimie
FOURET, Physique
HERZ, Mathématiques
HUARD DE LA MARRE, Calcul numérique
LACOMBE, Mathématique
Mme LEBEGUE, Physique
MM. MONTARIOL, Chimie
DANZE, Géologie
POUZET, Mathématiques
RAUZY, Mathématiques
ROBY, Mathématiques
VAZARD, Botanique

Attaché Principal

M. FACON

Attachés d'Administration

Mlle SALLETTE

M. LEROY

A mes Parents

A ma Femme

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN de l'amicale sollicitude avec laquelle il a dirigé ce travail et de la façon dont il m'a initié à la Recherche et à l'Enseignement.

Je remercie très vivement Messieurs les Professeurs J. HEUBEL et R. WERTHEIMER qui ont bien voulu examiner cette Thèse.

De nombreuses discussions avec des membres de la Faculté des Sciences de Lille et du Service de Chimie Générale, en particulier Monsieur le Professeur A. LEBRUN et Monsieur B. GRAS, ont été pour moi une aide précieuse et un encouragement.

Les appareils nécessaires à cette étude ont été réalisés avec la collaboration de Messieurs H. SANCHEZ électronicien et G. LAMBLIN mécanicien, dont j'ai apprécié la compétence et le dévouement.

Ce travail a partiellement bénéficié du soutien financier du Fonds National de Développement de la Recherche Scientifique et Technique, Commission de Conversion des Energies

INTRODUCTION

La mesure du travail d'extraction électronique des solides a été utilisée par de nombreux auteurs pour l'étude des phénomènes de chimisorption. Diverses revues ont été publiées sur ce sujet (1). De tels travaux apportent des informations sur la nature des liaisons chimiques entre l'adsorbat et le solide et, dans le cas de plusieurs espèces chimiques, sur la nature des complexes formés à la surface.

Ces informations sont d'une grande valeur pour l'étude de la catalyse, et plus particulièrement dans le cas des catalyseurs semiconducteurs. En effet, la théorie électronique de la catalyse (2) a montré que tout transfert de charge entre l'adsorbat et le solide provoque l'apparition ou la modification, à l'intérieur du solide, d'une barrière de potentiel. Cette barrière contrôle la vitesse du transfert électronique. Corrélativement, les niveaux électroniques présents à la surface se déplacent par rapport au niveau de Fermi, ce qui modifie la concentration des divers types de liaison entre l'adsorbat et le solide. Or la mesure du travail d'extraction permet de suivre ces variations de la barrière et du niveau de Fermi.

Pourtant, en dépit de l'intérêt exceptionnel reconnu aux mesures de travail d'extraction, celles-ci ont été très peu développées dans les laboratoires de catalyse. Nous pensons qu'il y a deux motifs à cette situation :

D'une part, les mesures de travail d'extraction publiées actuellement sont faites presque exclusivement sous pression réduite et à température inférieure ou égale à 20°C. En dehors de ces limites en effet, des difficultés techniques apparaissent, sur lesquelles nous allons revenir.

D'autre part, l'interprétation des résultats expérimentaux reste, pour le moment, purement qualitative : les données expérimentales étant peu abondantes, la théorie n'a guère été étudiée.

Le premier but de ce travail est de développer des méthodes nouvelles de mesure permettant de déterminer le travail d'extraction des catalyseurs dans leurs conditions de travail, c'est-à-dire à pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique et à des températures comprises entre 20°C et 500°C.

Il n'est pas possible, à pression atmosphérique, de mesurer directement le travail d'extraction électronique d'un solide. On ne peut que mesurer la différence de potentiel de Volta entre deux solides. La différence de potentiel de Volta est égale, au facteur $-e$ près, (e = charge de l'électron), à la différence entre les travaux d'extraction des deux solides. Pour étudier le travail

d'extraction d'un solide au moyen de mesures de différence de potentiel de Volta entre ce solide et un autre, il faut évidemment que le travail d'extraction du solide qui sert de référence ne varie pas dans les conditions de l'expérience. Les mesures de travail d'extraction sont faites actuellement dans un domaine étroit de pression et de température parce que le problème de la surface de référence n'est pas résolu.

C'est essentiellement l'étude de ce problème que nous avons abordée. Nous avons donc à définir une méthode permettant, par la mesure d'une différence, de montrer que l'un des termes de la différence était constant. Il nous fallait ensuite construire un appareil permettant l'exécution de mesures de différence de potentiel de Volta dans les conditions que nous avons définies, et l'appliquer à la détermination d'une électrode de référence.

En augmentant les possibilités techniques de mesure de différence de potentiel de Volta, on accroît la variété des phénomènes observés.

Le second objectif de ce travail est donc de définir une méthode d'exploitation des mesures qui permette une classification expérimentale des phénomènes. Dans ce but, nous avons examiné une méthode d'analyse thermique potentiométrique.

Nous avons appliqué cette méthode thermopotentiométrique au système oxyde de zinc-oxygène. Nous avons choisi l'oxyde de zinc parce que c'est un semiconducteur dont les propriétés électroniques ont fait l'objet de nombreuses études (3) et parce que c'est un catalyseur important utilisé notamment dans la synthèse industrielle du méthanol (4). Nous avons choisi l'interaction de ce solide avec l'oxygène parce que c'est le problème le plus simple qu'on puisse se poser à son sujet. En effet, notre but était d'examiner les possibilités d'une méthode plutôt que d'obtenir des résultats nouveaux.

Cependant, pour interpréter les thermopotentiogrammes nous devons utiliser les résultats de la théorie électronique de la catalyse, et il était nécessaire de confirmer ces résultats dans le cas du système étudié. Nous avons donc procédé à une étude cinétique et thermodynamique du système oxyde de zinc-oxygène dans un domaine relativement limité de température et de pression.

CHAPITRE I

RAPPELS THÉORIQUES

I - DEFINITIONS

Travail d'extraction électronique

Le travail d'extraction électronique est défini par l'équation :

$$W = -eV_e - \bar{\mu} \quad (1)$$

dans laquelle e est la charge de l'électron, V_e le potentiel électrostatique dans le vide au voisinage du solide, et $\bar{\mu}$ le potentiel électrochimique des électrons.

On peut justifier cette définition de la manière suivante dans le cas d'un métal à 0°K : Dans ce métal les électrons occupent les niveaux d'énergie disponibles jusqu'au niveau de Fermi. Les niveaux situés au-dessus du niveau de Fermi sont totalement inoccupés. Les électrons situés au niveau de Fermi ont donc la plus forte énergie, la valeur de celle-ci est $\bar{\mu}$. Dans le vide, l'énergie des électrons est formée de deux termes : l'énergie cinétique et l'énergie potentielle $-V_e$. La plus petite quantité d'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron du solide est donc ce que nous avons appelé le travail d'extraction électronique du solide.

L'expression ci-dessus reste valable même lorsque la justification que nous en avons donnée cesse d'être applicable : dans un métal qui n'est pas à 0°K, il y a un nombre appréciable d'électrons dont l'énergie est supérieure à celle du niveau de Fermi. Dans un semiconducteur il n'y a pas, généralement, de niveau d'énergie électronique correspondant au niveau de Fermi.

Le travail d'extraction électronique est donc une grandeur thermodynamique. L'exemple suivant d'équilibre thermodynamique va en illustrer l'emploi.

Potentiel de Volta

Considérons (fig. 1) un condensateur dont les armatures sont de matières différentes mais homogènes. Si les armatures sont en contact et si le système est isotherme, les électrons dans les deux armatures sont en équilibre thermodynamique et leur potentiel électrochimique est le même dans les deux solides : $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$. Si les travaux d'extraction électronique des surfaces en regard sont différents, les potentiels électrostatiques hors des solides, près de chacune de ces surfaces, sont différents :

$$W_1 - W_2 = -e (V_{e1} - V_{e2})$$

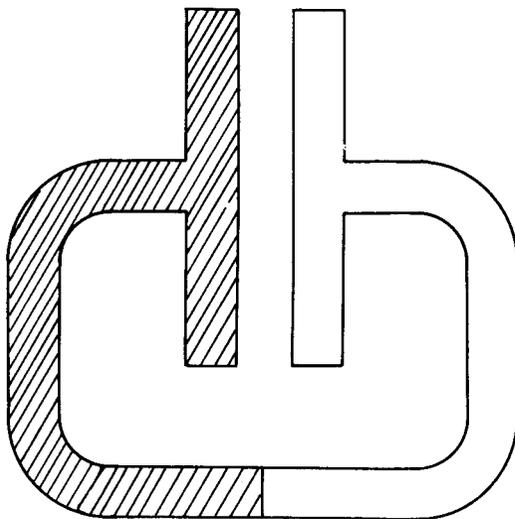


Figure 1 - Un condensateur formé de deux armatures différentes est chargé sous la différence de potentiel de Volta.

Le condensateur est donc chargé sous la différence de potentiel $V_{e1} - V_{e2}$ appelée différence de potentiel de Volta entre 2 et 1 et égale, au facteur $-e$ près, à la différence entre les travaux d'extraction des surfaces 2 et 1. Si la surface 1 sert de référence, nous dirons pour abrégé que $V_{e2} - V_{e1}$ est le potentiel de Volta de la surface 2 par rapport à la surface 1.

II - GENERALISATIONS

La mesure de potentiel de Volta est inspirée par le raisonnement précédent : on intercale entre les deux solides un générateur de fem V' (fig. 4). On ajoute V' de telle sorte que la charge du condensateur soit nulle. La somme de la différence de potentiel de Volta V et du potentiel V' est alors nulle : $V' = -V$. Nous décrirons cette méthode en détail au chapitre 2.

On voit dès maintenant que la méthode est applicable même lorsque les conditions du raisonnement thermodynamique précédent ne sont pas remplies. Nous allons donc examiner quelle est alors la signification de la grandeur expérimentale mesurée.

Rôle de la texture

Auparavant, il nous paraît utile de préciser qu'il n'est pas nécessaire que la surface des armatures du condensateur de mesure soit lisse. La rugosité de la surface peut changer légèrement la capacité du condensateur, mais ne modifie évidemment pas la valeur du potentiel V' qui en annule la charge. Nous insistons sur ce point assez évident, car il s'agit d'une propriété importante des mesures de potentiel de Volta.

Ainsi, parmi les mesures de propriétés électroniques des solides, la mesure des potentiels de Volta se distingue des autres méthodes, telles que conductivité ou effet Hall, par le fait qu'elle atteint directement une propriété de la surface et que ses résultats sont indépendants de la texture du solide étudié.

Rôle de la température

Nous avons supposé le système isotherme. S'il ne l'est pas, il n'est plus en équilibre thermodynamique et le théorème d'existence que nous avons établi cesse d'être valable. On montre cependant (5) que ses conclusions peuvent être conservées à condition de supposer que $\bar{\mu}_1$ et $\bar{\mu}_2$ varient avec la température. Ces variations donnent naissance au pouvoir thermoélectrique du solide correspondant. La différence de potentiel mesurée expérimentalement est donc la somme du potentiel de Volta et du potentiel thermoélectrique. La fig. 2 donne à cet égard le schéma de notre appareil. Les températures des extrémités de chaque solide constituant l'appareil y sont mentionnées. Nous avons dans le circuit successivement :

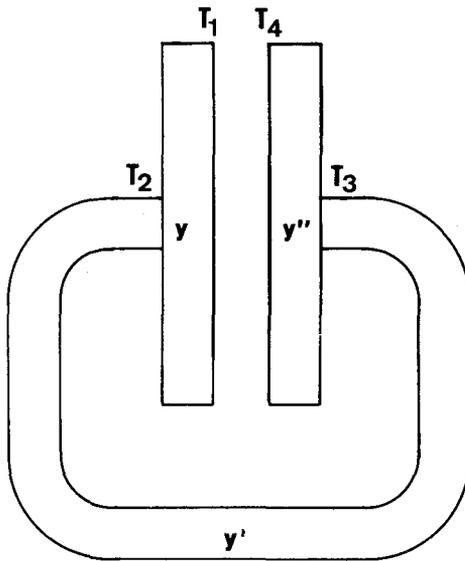


Figure 2 - Générateurs de f e m thermoélectrique dans un circuit de mesure de différence de potentiel de VOLTA.

- la surface du solide de référence, γ : de pouvoir thermoélectrique y , à la température T_1
- la jonction entre le solide de référence et un métal, à la température T_2
- le métal de pouvoir thermoélectrique y'
- la jonction entre le métal et le solide à étudier, à la température T_3

- la surface du solide semiconducteur de pouvoir thermoélectrique y'' , à la température T_4 .

La fem thermoélectrique ajoutée au potentiel de Volta a pour expression :

$$y (T_1 - T_2) + y' (T_2 - T_3) + y'' (T_3 - T_4)$$

Les trois termes de cette expression sont petits. Les termes extrêmes sont petits parce que les écarts de température sont petits, même si les pouvoirs thermoélectriques des semiconducteurs correspondants sont relativement grands. Le terme moyen est petit parce que le pouvoir thermoélectrique du métal est petit. Cette fem sera au maximum de quelques mV. Nous la négligerons.

Conséquences de l'hétérogénéité

L'hétérogénéité des surfaces des catalyseurs se traduit notamment par le fait que des portions de surface différentes ont des travaux d'extraction différents. En particulier, des faces d'orientations cristallographiques différentes ont en général des travaux d'extraction différents. Le potentiel électrostatique au voisinage de la surface du catalyseur sera donc variable.

Pour prévoir le potentiel de Volta apparent donné par l'expérience, il faudrait, en toute rigueur, intégrer l'équation de Poisson pour le système formé par les deux armatures du condensateur.

Le raisonnement suivant permet de voir que le potentiel de Volta expérimental sera une moyenne des potentiels de Volta des diverses facettes par rapport à la surface de référence supposée uniforme. On peut considérer que chaque facette forme avec l'électrode de référence un condensateur de capacité C_i chargé sous le potentiel de Volta V_i . La charge totale du condensateur sera :

$$Q = \sum C_i V_i = C V$$

on en déduit :

$$V = \sum \frac{C_i}{C} V_i = \sum f_i V_i$$

avec :

$$f_i = \frac{C_i}{C}$$

et comme :

$$\sum C_i = C \quad , \quad \sum f_i = 1$$

V est donc bien une moyenne des divers potentiels de Volta V_i .

Dans l'interprétation des résultats, nous raisonnerons comme si la surface était homogène. C'est certainement une approximation, mais, dans ce cas comme dans presque toutes les mesures effectuées sur des catalyseurs, il n'est pas possible de l'éviter.

III - CAUSES DE VARIATION DU POTENTIEL DE VOLTA

Lorsqu'une substance est chimisorbée ou désorbée, ou lorsque l'état des produits adsorbés varie, le potentiel de Volta varie généralement. Nous examinerons diverses causes de variation du potentiel de Volta. Nous distinguerons, autant que possible, les phénomènes qui se produisent dans la couche chimisorbée et ceux qui se produisent à l'intérieur du solide.

Couche dipolaire

Considérons une molécule adsorbée. Si elle a un moment dipolaire permanent, le champ électrique tendra à l'orienter. Si elle n'a pas de moment dipolaire permanent, le champ électrique la polarisera : il apparaîtra également un moment dipolaire perpendiculaire à la surface. Ceci se produit notamment pour l'adsorption physique de gaz rares (6).

La couche de dipôles orientés perpendiculairement à la surface est équivalente à une double couche de charges + et - . Si, par exemple, les moments sont dirigés vers l'extérieur du solide la couche de charges + est plus extérieure que la couche de charges - et on dit qu'on a un film adsorbé positif.

L'apparition de cette double couche modifie le potentiel de Volta. On calcule que, pour un film positif de n dipôles par cm^2 de moment dipolaire M , il apparaît de part et d'autre de la couche dipolaire une différence de potentiel égale (7) à

$$V = 4 \pi Mn \text{ (ues)} \quad (2)$$

Potentiel de surface

De même que nous avons considéré le potentiel électrostatique à l'extérieur du solide, on peut chercher à définir le potentiel à l'intérieur du solide. Théoriquement, la connaissance de la répartition spatiale des charges ioniques et électroniques permet de calculer le potentiel en tout point du solide. Mais un tel potentiel, variant d'un point à un autre du solide, n'est pas très utile au point de vue thermodynamique. A partir de ce potentiel, on peut calculer un potentiel moyen qu'on appelle potentiel macroscopique V_i . Par définition ce potentiel a la même valeur en tout point du solide, sauf lorsque des causes, telles qu'un gradient de température, un courant électronique, ou le voisinage de la surface, le modifient. Mais de toute façon les gradients correspondant à ces variations sont faibles et on pourra toujours trouver une région du solide englobant un nombre suffisant d'atomes pour qu'on puisse y définir les fonctions thermodynamiques, mais assez petite pour que le potentiel macroscopique puisse y être considéré comme constant.

Le potentiel chimique électronique est défini par l'équation :

$$\mu = \bar{\mu} + e V_i \quad (3)$$

Le potentiel chimique électronique ne dépend que de la concentration électronique et des propriétés chimiques du solide. C'est une propriété caractéristique de l'intérieur du solide.

Des équations (1) et (2) on déduit :

$$W = -e (V_e - V_i) - \mu \quad (4)$$

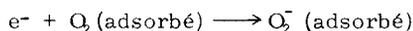
On voit que le travail d'extraction est alors séparé en deux termes. Le premier est caractéristique de la surface et contient $V_e - V_i$, potentiel de surface. Le second, μ , est caractéristique de l'intérieur, et s'appelle parfois travail d'extraction électronique interne.

On voit donc que toute différence de potentiel comme celle apportée par une couche dipolaire superficielle contribue au potentiel de surface et par conséquent au travail d'extraction électronique et au potentiel de Volta.

Chimisorption ionique

On peut évidemment, de la variation de potentiel de Volta, provoquée par la chimisorption de n particules par cm^2 , déduire par l'équation (2) un moment dipolaire moyen des particules chimisorbées. La couche dipolaire n'est pas le seul mécanisme par lequel la chimisorption modifie le potentiel de Volta. Dans le cas de la chimisorption ionique, le moment dipolaire calculé par l'équation (2) est totalement dénué de signification.

La chimisorption ionique est caractérisée par le transfert d'un électron du solide à l'adsorbat ou inversement.
Par exemple :



L'oxygène adsorbé crée un niveau accepteur d'électron. Lorsque ce niveau est occupé, le solide perd une charge -, ou gagne une charge +. La charge + est maintenue près de la surface par l'attraction de la charge - : on a encore une double couche de charges + et -, à laquelle correspond une variation du potentiel de Volta.

Généralisation

Pour se représenter l'effet d'une chimisorption faisant intervenir une liaison chimique quelconque, on peut la considérer comme la superposition d'une chimisorption ionique et d'un moment dipolaire : l'ion formé par la chimisorption se trouve placé dans un champ électrique particulièrement élevé qui le polarise et polarise le solide. Cette façon de voir n'est que la transposition, dans le cas d'une liaison adsorbat solide, de la conception de FAJANS de la liaison chimique. Le résultat est toujours une contribution au potentiel de Volta.

Niveaux de surface

Il peut exister, à la surface du solide, une grande diversité de niveaux d'énergie. D'une part, à un même adsorbat peuvent correspondre plusieurs types de niveaux, par exemple O_2^- , O^- et O^{2-} pour l'oxygène. D'autre part, même en l'absence de particules adsorbées, la présence de la surface perturbe les niveaux d'énergie électronique du solide et des niveaux discrets peuvent se détacher des bandes d'énergie.

Perturbation du solide : Barrière

Lorsqu'on prélève des électrons du solide au profit des niveaux superficiels accepteurs, il en résulte une perturbation qui pénètre plus ou moins profondément dans le solide. Il apparaît, en effet, une charge à l'intérieur du solide, et par conséquent le potentiel à l'intérieur du solide varie au

voisinage de la surface. On doit donc considérer que le potentiel macroscopique varie au voisinage de la surface. Il est lié à la charge moyenne dans le solide par l'équation de POISSON. Nous devons donc préciser que, dans l'équation (3), V_i désigne la valeur du potentiel macroscopique en un point suffisamment éloigné de la surface pour ne plus être perturbé par la charge superficielle. Sa valeur y est V_0 , alors qu'à la surface elle est V_{is} . Le potentiel $V_{is} - V_0$ contribue donc au potentiel de Volta. Ce potentiel, et la région du solide sur laquelle il s'étend, sont appelés barrière de potentiel, pour des raisons que nous verrons plus loin.

Avant de donner quelques indications sur la théorie de la barrière, précisons qu'elle ne s'applique qu'aux semiconducteurs. En effet, les électrons qui contribuent à la chimisorption, ou au remplissage de n'importe quel niveau superficiel, sont pris, dans un métal, au voisinage du niveau de Fermi, dans une région où la densité de niveaux est grande. C'est pourquoi, dans un métal, rien ne s'oppose à ce que la charge à l'intérieur du solide, la charge d'espace, soit localisée très près de la surface. Dans un semiconducteur, au contraire, les électrons sont prélevés dans les niveaux donneurs qui se trouvent à l'intérieur du solide (pour un semiconducteur de type n), et dans la bande de conduction. La densité de ces niveaux étant relativement faible, il suffit d'un faible transfert électronique pour épuiser les électrons disponibles au voisinage de la surface. Pour un transfert électronique important, la charge d'espace correspondante, à l'intérieur du solide, sera localisée dans une couche relativement épaisse près de la surface.

Il est possible de déterminer la contribution de la barrière au potentiel de surface, et l'épaisseur de la barrière, en fonction du nombre de niveaux accepteurs disponibles et des propriétés de l'intérieur du semiconducteur. Cette théorie a été donnée par AIGRAIN & DUGAS (8). Nous retiendrons simplement que la hauteur de barrière est fonction de la charge superficielle q. Comme toute variation de la barrière entraîne une variation égale du potentiel de Volta (au facteur -e près si la barrière est considérée comme barrière d'énergie potentielle), on pourra définir la grandeur :

$$\frac{dV}{dq} = a \text{ (V)} \quad (5)$$

a est une fonction de V parce que la relation entre V et q n'est pas linéaire, de sorte qu'on ne peut pas déduire facilement la charge superficielle du potentiel de Volta. Cependant, a peut être considéré comme constant pour de faibles variations de V, faibles devant la hauteur de barrière.

L'écart entre le potentiel macroscopique en un point de la barrière et le potentiel macroscopique à l'intérieur du solide a pour effet de décaler d'autant tout le diagramme de bandes. Les niveaux superficiels sont également décalés par rapport au niveau de Fermi qu'on peut prendre comme niveau d'énergie de référence. Ces faits sont résumés dans la figure 3 qui représente la position des niveaux d'énergie à l'intérieur et à la surface du solide, en fonction de la distance à la surface.

Conséquences thermodynamiques de la barrière

Désignons par V , V_p , V_s les potentiels de Volta du solide respectivement dans un état quelconque, en l'absence de barrière (lorsque les bandes d'énergie sont plates), et lorsque le bas de la bande de conduction à la surface coïncide

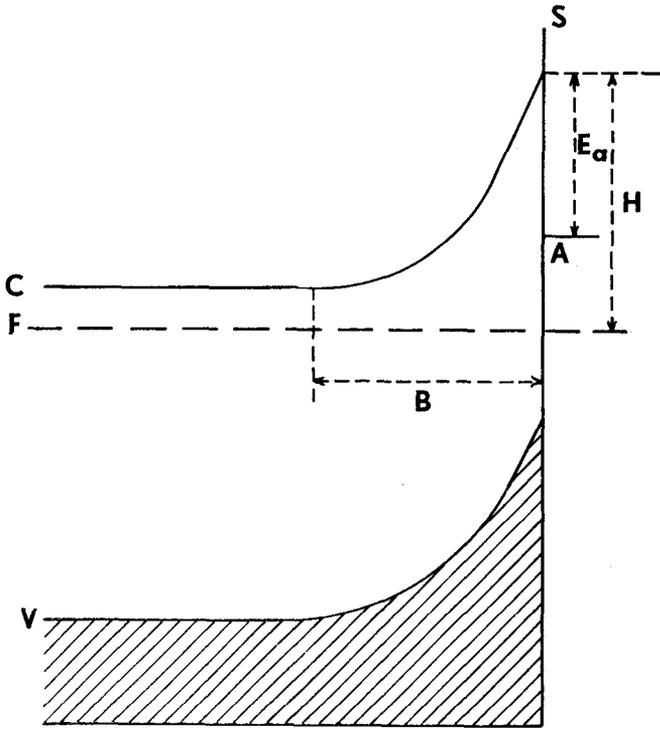


Figure 3 - Diagramme énergétique : Energie en fonction de la distance à la surface S

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| C : Bas de la bande de conduction | A : Niveau superficiel accepteur |
| F : Niveau de FERMI | B : Barrière |
| V : Haut de la bande de valence | |

avec le niveau de Fermi. Soit E_a la différence d'énergie entre la bande de conduction et un niveau accepteur. E_a est constant. La différence d'énergie entre le niveau accepteur et le niveau de Fermi à l'intérieur du solide est :

$$E_c = (V_f - V) e - E_a \quad (6)$$

Dans toute réaction faisant intervenir un transfert électronique entre le solide et les niveaux superficiels, E_c contribuera à la chaleur de réaction. L'équation (6) montre que la chaleur de réaction variera avec la hauteur de la barrière, donc avec la charge à la surface.

Pour toute espèce chimique chargée, présente à la surface et dans le solide, la condition d'équilibre thermodynamique sera l'égalité des potentiels électrochimiques dans les deux phases. Pour un ion de charge Ze , le potentiel électrochimique est donné par l'équation :

$$\bar{\mu} = \mu + Ze V_i \quad (7)$$

dont l'équation (3) est un cas particulier.

Si on attribue les indices s et o aux grandeurs correspondant à la surface et à l'intérieur du solide, la condition d'équilibre en l'absence de barrière s'écrit $\mu_s = \mu_o$ et se trouve remplacée maintenant par :

$$\mu_s = \mu_o - Ze (V_{i_s} - V_{i_o}) \quad (8)$$

A partir de cette équation on peut reconstituer toute la thermodynamique de l'adsorption en présence d'une barrière. On voit que, dans certains cas, la "constante" de la loi d'action de masses dépendra de la hauteur de la barrière donc des concentrations des ions à la surface.

Cependant, nous n'avons pas besoin de développer davantage ces théories car il faut, pour les vérifier, connaître à la fois le potentiel de surface que nous mesurons et les concentrations des espèces chimiques qu'on ne peut atteindre que par des mesures supplémentaires : chimisorption, conductivité, etc....

Conséquences cinétiques de la barrière

Pour passer des niveaux qu'ils occupent dans la bande de conduction à l'intérieur du solide, aux niveaux accepteurs superficiels, les électrons doivent franchir une région où les niveaux électroniques disponibles sont relevés. Le transfert électronique dans ce sens présentera donc une énergie d'activation égale à la hauteur de la barrière de potentiel : $e (V_p - V)$. La vitesse du transfert électronique aura donc pour expression :

$$\frac{dq}{dt} = k (e) \exp \left(\frac{e (V - V_p)}{kT} \right) \quad (9)$$

Mais (e), concentration électronique dans la bande de conduction, dépend aussi de la température. On peut considérer que la valeur de (e) est à tout instant sa valeur à l'équilibre car cet équilibre s'établit à peu près instantanément à l'intérieur du solide : (e) est donné par l'équation approchée :

$$(e) = (e_o) \exp \left(e \frac{(V_p - V_f)}{kT} \right) \quad (10)$$

En combinant les équations (9) et (10) on a :

$$\frac{dq}{dt} = k (e_o) \exp \left(e \frac{(V - V_f)}{kT} \right) \quad (11)$$

cette équation montre que l'énergie d'activation apparente, déduite de mesures de la vitesse de transfert électronique en fonction de la température, sera $e(V_f - V)$.

La présence de la barrière a donc la conséquence suivante : l'énergie d'activation du transfert électronique du solide vers les niveaux superficiels varie linéairement avec le potentiel de Volta.

Perturbation du solide : défauts intérieurs

Le cristal d'un semiconducteur comporte divers défauts auxquels sont associés des niveaux électroniques donneurs et accepteurs qui déterminent ses propriétés. Ces défauts ont, en principe, une concentration uniforme dans tout le solide. Mais leur concentration près de la surface peut être

différente. En particulier, lorsque ces défauts sont chargés, le champ électrique dans la barrière peut provoquer leur migration. La répartition des défauts dans la barrière peut donc dépendre de la forme de cette barrière et varier lors de phénomènes de chimisorption.

Réciproquement, la théorie de la barrière montre que la forme de celle-ci dépend de la concentration des défauts. Ainsi, aux variations de potentiel de Volta dues à des phénomènes de surface proprement dits, se superposent des variations dues à l'évolution du solide au voisinage de la surface. Ces effets ne se produiront cependant qu'à température relativement élevée pour permettre la migration des défauts sous l'effet du champ électrique, c'est-à-dire aux températures où apparaît la conductivité ionique.

Conclusions

L'examen des causes de variation du potentiel de Volta montre qu'elles sont nombreuses. Nous avons insisté sur ce point pour montrer qu'on ne peut pas attendre de mesures de potentiel de Volta des informations précises sur la concentration superficielle des espèces chimisorbées.

Cependant, tous ces phénomènes ne se produisent pas en même temps : les interactions de type dipolaire ont lieu à température relativement basse, la diffusion des défauts à l'intérieur du solide a lieu à température relativement élevée, la chimisorption ionique se plaçant entre les deux. Nous avons envisagé une méthode expérimentale permettant de tirer parti de cette situation : en étudiant le potentiel de Volta d'un solide à des températures croissantes, on doit voir défilier successivement différents phénomènes.

L'appareil que nous avons construit permet d'effectuer une telle "analyse thermique". La méthode, éprouvée dans d'autres domaines de la chimie, consiste à faire varier linéairement la température de l'échantillon, en fonction du temps. Cette méthode "thermopotentiométrique" fournit des "thermopotentiogrammes" dont les accidents ont une signification qu'il s'agit ensuite de préciser.

Dans le cas des semiconducteurs, la théorie de la barrière montre que les mesures de potentiel de Volta ont une grande importance en cinétique comme en thermodynamique. Alors que les phénomènes chimiques sont, en général, suffisamment décrits par des températures et des compositions ou pressions, les phénomènes de surface nécessitent, en outre, pour leur description, le potentiel de Volta. Ils sont, à cet égard, comparables aux phénomènes électrochimiques.

CHAPITRE II

APPAREIL

I - PRINCIPE

Principe des diverses méthodes

De la définition du travail d'extraction, on déduit que sa mesure directe consistera à fournir au solide de l'énergie, et à détecter les électrons qu'on en arrachera par ce moyen.

L'énergie pourra être fournie sous forme électrique dans les expériences d'émission de champ, sous forme lumineuse dans l'effet photoélectrique, sous forme thermique dans l'effet thermoélectronique.

Dans chacun de ces cas les électrons seront collectés par une anode. Comme on fournit de l'énergie, la mesure ne se fait pas dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Par suite il faut, pour en déduire le travail d'extraction, faire appel à une théorie cinétique. Dans tous les cas, la théorie fournit une relation entre le courant électronique et les facteurs énergétiques, tels que potentiel et champ électrique, longueur d'onde de la relation, température. Le travail d'extraction figure comme paramètre dans cette relation. La mesure du travail d'extraction nécessite donc la détermination de deux points, au moins, d'une courbe : ces méthodes ne se prêtent pas facilement à un enregistrement continu.

Toutes ces méthodes nécessitent absolument l'emploi de vide poussé, car dès que la pression atteint 10^{-3} Torr, et parfois beaucoup moins, les trajectoires électroniques sont perturbées et l'ionisation secondaire intervient, de sorte que les théories servant à l'interprétation cessent d'être applicables.

De plus, l'énergie fournie au système peut provoquer à la surface des phénomènes qui masquent totalement ceux qu'on veut observer, c'est le cas des phénomènes de photodésorption.

Les méthodes de mesure du potentiel de Volta ne présentent pas ces inconvénients. Nous en avons donné le schéma de principe fig. 4. Il est thermodynamiquement évident que le potentiel de Volta ne constitue pas un générateur capable de débiter dans un appareil de mesure, ce qui contredirait le second principe de la thermodynamique. Deux méthodes permettant de surmonter cette difficulté.

Méthode de KELVIN

Reprenons le schéma de base rappelé fig. 4. Soient V' la fem de la source extérieure et V la différence de potentiel de Volta. La charge du

condensateur est $Q = C (V + V')$. Si on fait varier C , cette charge varie, ce qui produit un courant, qu'on détecte par la tension qu'il produit aux bornes de la résistance R . On ajustera V' pour que le courant soit nul. La charge est alors nulle et $V + V' = 0$.

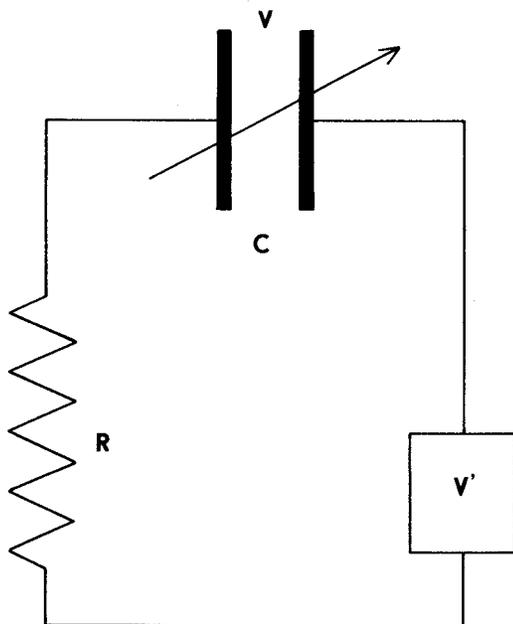


Figure 4 - Schéma de principe de la méthode de KELVIN.

Dans ce montage, le second principe est respecté car on fournit de l'énergie mécanique en modifiant la capacité du condensateur.

Si les variations de C sont périodiques, le courant produit est alternatif, donc facile à modifier et à détecter. C'est le principe d'une modification de la méthode de KELVIN due à ZISMAN (9).

Divers procédés ont été employés pour rendre les variations de capacité périodiques :

- condensateur plan dont l'épaisseur varie périodiquement (9)
- électrode fixe devant laquelle tourne une roue dentée (10)
- altération périodique de la constante diélectrique d'un condensateur fixe (11).

Méthode du condensateur fixe

Cette méthode, récente, (12) ne permet pas de mesurer le potentiel de Volta lui-même, mais seulement ses variations.

Le circuit de base est le même, mais le condensateur est invariable. La méthode consiste à modifier le potentiel V' de façon à maintenir la charge du condensateur constante : à la différence de la méthode de KELVIN, cette

charge n'est pas forcément nulle. Q et C étant constants, $V + V'$ est invariable et on déduit les variations de V de celles de V' .

Toute variation de V entraîne normalement une variation de charge. Mais cette variation de charge est très lente si la constante de temps RC est grande. Elle se manifeste par le passage d'un courant, dont on détecte l'effet aux bornes de la résistance R. Dès qu'un tel courant se manifeste, on ajuste V' pour l'annuler. Si cette opération est réalisée très vite, la charge n'a pas eu le temps de varier. Plus la constante de temps du circuit de contrôle de V' est petite devant RC, plus les variations de charge dues à des variations de V sont faibles et plus la méthode est précise.

Dans ce montage, le condensateur doit fournir un peu d'énergie à chaque variation de la différence de potentiel de Volta, ce qui se traduit par une légère variation de la charge. Mais cette déperdition d'énergie ou de charge, qui est une cause d'erreur, peut être réduite autant qu'on le veut en augmentant le rapport de la constante de temps RC à la constante de temps de l'amplificateur.

Cette méthode a, sur celle de KELVIN, l'avantage d'utiliser un montage expérimental sans aucune partie mobile, mais l'inconvénient d'exiger un isolement très supérieur. Etant donnée sa date de parution, le problème du choix entre condensateur vibrant et condensateur statique ne s'est pas posé.

Conditions d'emploi de la méthode de KELVIN

La méthode s'applique à n'importe quel couple de solides, même très peu conducteurs. Aucune limitation n'est théoriquement imposée à la pression ou à la température. Pratiquement, un problème d'isolement se pose, comme le montre la théorie du montage, donnée ci-dessous.

Pour les faibles taux de modulation, on peut admettre pour C la loi de variation $C = C_0 (1 + a \sin \omega t)$.

Soit i le courant produit par le condensateur :

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} (V + V' - Ri) C$$

$$i = (V + V' - Ri) a \omega C_0 \cos \omega t - RC_0 \frac{di}{dt}$$

La solution approchée de cette équation est :

$$i = \frac{(V + V') a \omega C_0}{\sqrt{1 + \omega^2 R^2 C_0^2}} \cos (\omega t + \varphi)$$

On a donc intérêt, pour avoir Ri aussi grand que possible, à prendre $RC_0 \omega \gg 1$.

C_0 est limité par des considérations d'encombrement. On utilise un condensateur plan formé de deux carrés parallèles de 2 cm de côté, espacés de 0,3 mm environ.

ω est limité par la nécessité de communiquer un mouvement alternatif d'amplitude appréciable à une pièce mobile relativement lourde. On ne peut guère mettre à profit la résonance de cette pièce mobile car, quand on chauffe, la fréquence de résonance varie, ce qui produit une baisse d'amplitude et un changement de phase du signal.

R est inférieure ou égale à la résistance d'isolement entre les deux électrodes. Ceci peut constituer une limitation sérieuse pour un appareil travaillant à haute température.

D'autre part R doit être assez faible pour que le bruit de fond thermique et le bruit du courant grille du premier tube soient négligeables.

On en déduit les conditions : électrodes espacées de 0,3 mm au maximum, fréquence de vibration inférieure à 200 Hz, isolement meilleur que 10^9 ohms.

Méthode de sélection de l'électrode de référence

Pour vérifier qu'un solide constitue une bonne référence, on doit comparer sa surface à elle-même dans des conditions différentes. On peut envisager de mesurer la différence de potentiel de Volta entre deux surfaces du même solide placées dans la même atmosphère mais à des températures différentes. On apportera ainsi une solution partielle au problème, et nous verrons au chapitre III comment on peut essayer de généraliser les résultats obtenus ainsi.

Il nous fallait réaliser un appareil comparant deux surfaces dont la température soit connue et maintenue constante. Il nous a paru difficile de réaliser simultanément les deux conditions suivantes : mesure et régulation des températures différentes de deux électrodes distantes de 0,3 mm et maintien d'un isolement de 10^9 ohms entre les deux électrodes.

Le montage décrit ci-dessous tourne cette difficulté.

Montage à trois électrodes

Ce montage (fig. 5) est formé de 2 condensateurs vibrants. L'électrode mobile est commune aux deux condensateurs. Le condensateur C_1 formé des surfaces a et b est chargé sous la tension $V_1 + V_1' - V_0'$. Le condensateur C_2 , formé des surfaces c et d, est chargé sous la tension $V_2 + V_2' - V_0'$. V_1 et V_2 , potentiel de Volta. V_a , V_b , V_c , V_d sont, au facteur -e près, les travaux d'extraction des surfaces a, b, c, d respectivement.

$$V_1 = V_a - V_b \qquad V_2 = V_c - V_d$$

V_1' , V_2' , V_0' : tensions réglables extérieurement.

Nous verrons plus loin l'utilité de V_0' .

a et d sont fixes, b et c sont mobiles.

Quand C_1 croît, C_2 décroît. Les courants qui résultent des variations de C_1 et C_2 sont proportionnels aux tensions sous lesquelles les condensateurs sont chargés ; au total il passe dans la résistance R un courant i

$$i = k_1 (V_1 + V_1' - V_0') - k_2 (V_2 + V_2' - V_0')$$

Nous dirons que le montage est symétrique lorsque $k_1 = k_2$. Si on règle alors V_1' ou V_2' de sorte que $i = 0$ (comme dans la méthode de KELVIN) on a :

$$V_1 - V_2 = V_2' - V_1' = V_a - V_b + V_c - V_d$$

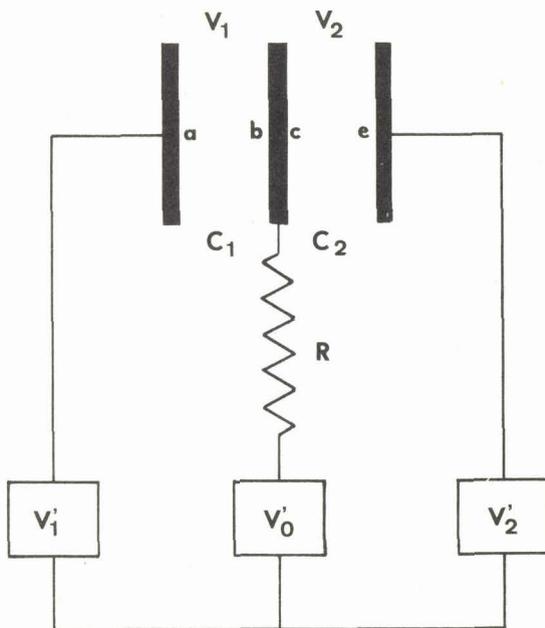


Figure 5 - Modification symétrique de la méthode de KELVIN.

Si l'électrode b - c est assez mince pour que ses deux faces soient à la même température, $V_b = V_c$ et

$$V_1 - V_2 = V_a - V_d = V_2' - V_1'$$

$V_a - V_d$ est le potentiel de Volta du système a - d.

Ce montage à trois électrodes permet donc les mêmes mesures que la méthode de KELVIN dont il dérive, à condition qu'il soit symétrique et que l'électrode intermédiaire soit suffisamment mince. Dans ce montage, c'est l'électrode intermédiaire b - c qui doit avoir un haut isolement. Cette condition est alors facile à réaliser parce que la température de cette électrode n'a pas besoin d'être ni mesurée ni maintenue constante. Au contraire les électrodes qu'on étudie doivent avoir des températures bien définies, mais leurs isollements peuvent être médiocres. On peut donc les fixer sur un four ou un système réfrigérant.

II - REALISATION

1/ Cellule de mesure

a) L'enceinte

L'enceinte est formée de deux cubes creux en dural (fig. 6). Sur chaque face des cubes on peut appliquer une plaque plane portant divers organes. L'étanchéité est assurée par des joints toriques en silicone. Ce système permet de réaliser un grand nombre de variantes, en conservant

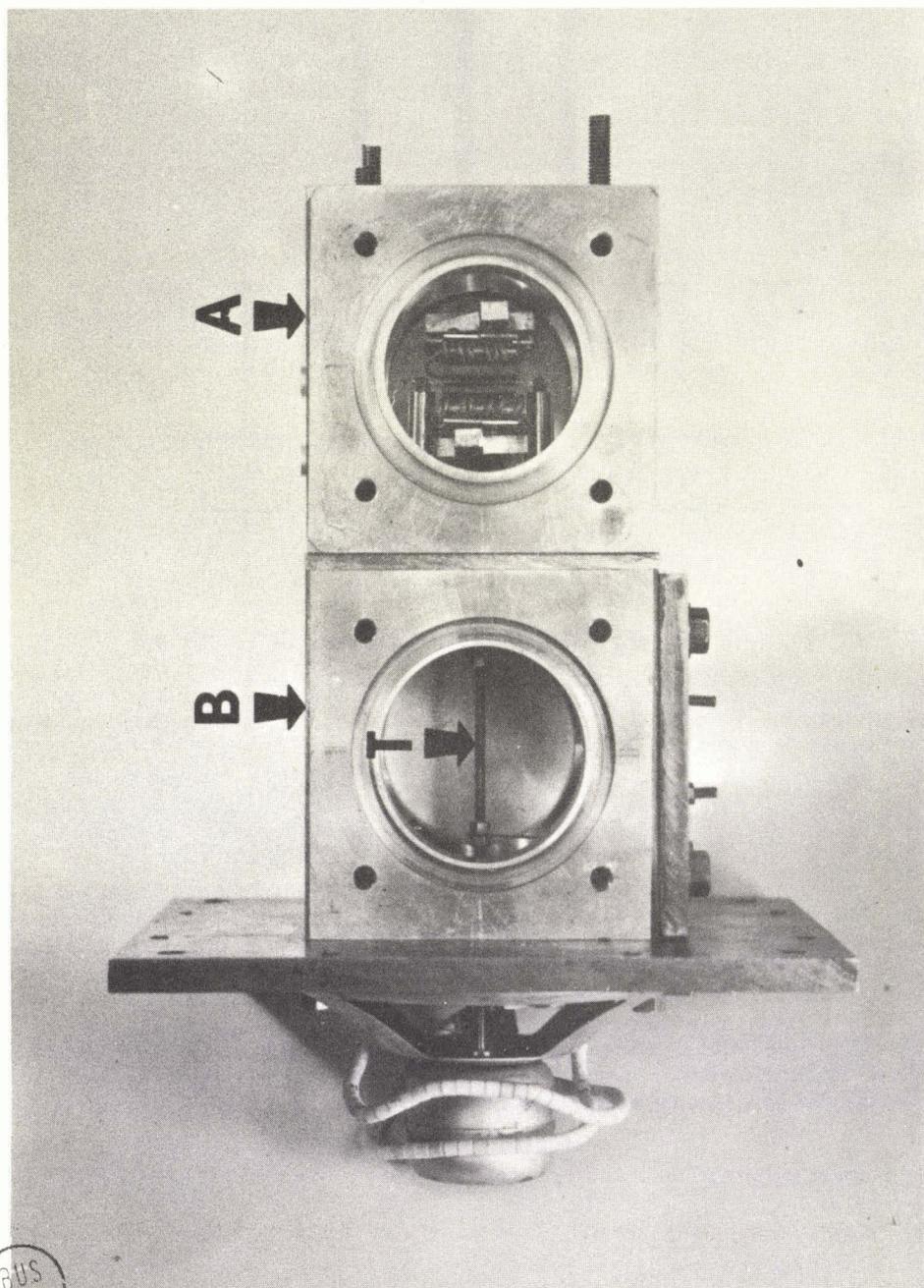


Figure 6 - Vue d'ensemble de la cellule de mesure.

la possibilité de démontages rapides. Il a l'inconvénient d'utiliser des joints toriques nombreux et de grand diamètre : on ne peut pas y réaliser un vide dynamique meilleur que 10^{-5} Torr et il semble que, à chaud et sous vide, les électrodes soient, dans cette enceinte, rapidement contaminées par un dépôt dont l'origine n'a pas été précisée. C'est pourquoi dans ce travail, nous avons renoncé à des essais sous vide. Mais cette souplesse d'utilisation est moins nécessaire, maintenant que l'appareil est au point, et on peut envisager la construction d'un appareil plus spécialisé utilisant des matériaux mieux adaptés.

L'un des cubes (A) contient les électrodes. Afin de réduire les volumes morts, il est séparé de l'autre cube (B) par une membrane en téflon assez souple pour permettre la transmission des vibrations.

b) Partie mobile

Le moteur de la partie mobile est un moteur de haut-parleur à aimant permanent. L'aimant permanent est placé dans une boîte (C) communiquant avec le cube (B). Il est fixé dans la boîte par des pattes de serrage, ce qui permet de le centrer sur la bobine mobile.

Initialement, nous avons utilisé la bobine mobile du haut-parleur. Mais, sous vide, cette bobine, sur mandrin de papier, ne pouvait plus dissiper normalement la puissance que le courant d'excitation y produisait, et le mandrin se carbonisait. On a donc refait une bobine à mandrin métallique, fendu, pour ne pas former dans l'aimant un secondaire court-circuité.

La bobine mobile est vissée sur une tige T placée suivant l'axe des deux cubes. Cette tige horizontale est liée par deux lames de ressort à une plaque vissée sur le cube (B). Elle traverse la membrane en téflon qui sépare les deux cubes, par un passage étanche à joint torique.

L'électrode mobile fig. 7 est une feuille d'or F de 3×2 cm et $5/100$ mm d'épaisseur, vissée sur deux piliers P. Ces piliers sont presque totalement entourés par un blindage métallique M. En effet, en l'absence de ce blindage, les piliers formeraient, avec les parois de la cellule, un condensateur vibrant qui produirait un courant alternatif perturbateur. Au contraire, le blindage forme, avec les piliers, un condensateur fixe. Une pastille en stéatite isole le pilier du blindage. Elle doit être entièrement enfermée dans le blindage car la stéatite peut porter à sa surface des charges électrostatiques élevées qui perturberaient la mesure.

Nous verrons plus loin que la position de l'électrode mobile est ajustée avec précision en vue du réglage de symétrie. Cette position doit varier le moins possible quand la température varie. C'est pourquoi les piliers sont en invar, et un dispositif maintient la feuille d'or tendue, malgré la dilatation : chaque blindage des piliers est articulé sur un support fixé sur la tige mobile par un système de couteaux et de rainures K. Des ressorts R maintiennent en place les couteaux et tendent la feuille d'or.

L'électrode mobile est reliée par un ruban d'or de 2 mm de large à une sortie à haut isolement en téflon, sur une des faces du cube (A).

c) Electrodes immobiles 1

Les électrodes immobiles sont fixées sur des fours G en fil résistant gainé d'inconel "thermocox". Dans ces fours sont incorporés des thermo-

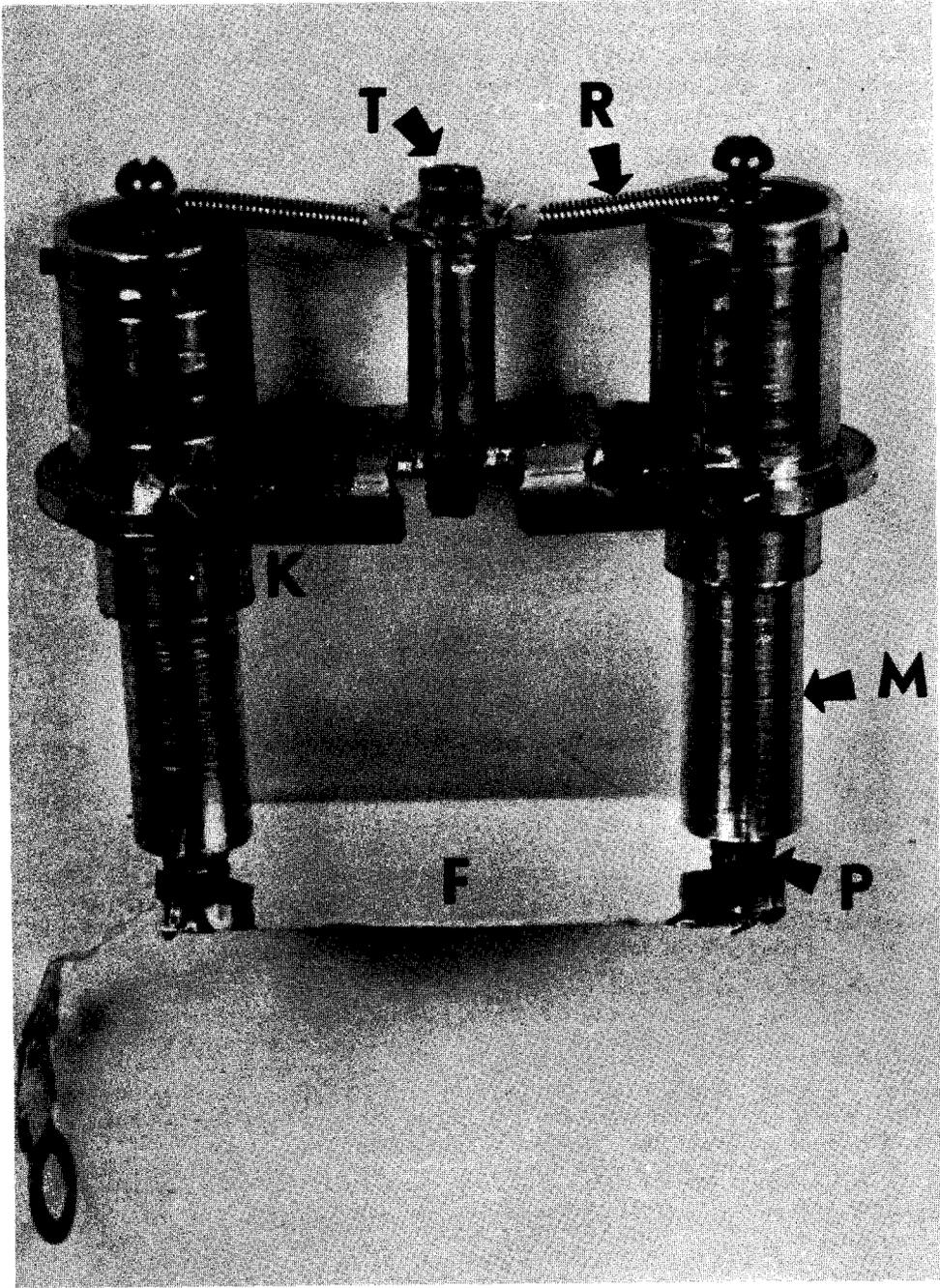


Figure 7 - Electrode mobile.

couples gainés "thermocoax" (fig. 8-9). Les gaines du fil résistant et du couple passent dans un tube en laiton où elles sont brasées (brasure à l'argent fusion à 570°C). Ce tube en laiton S sert de sortie pour l'électrode immobile correspondante.

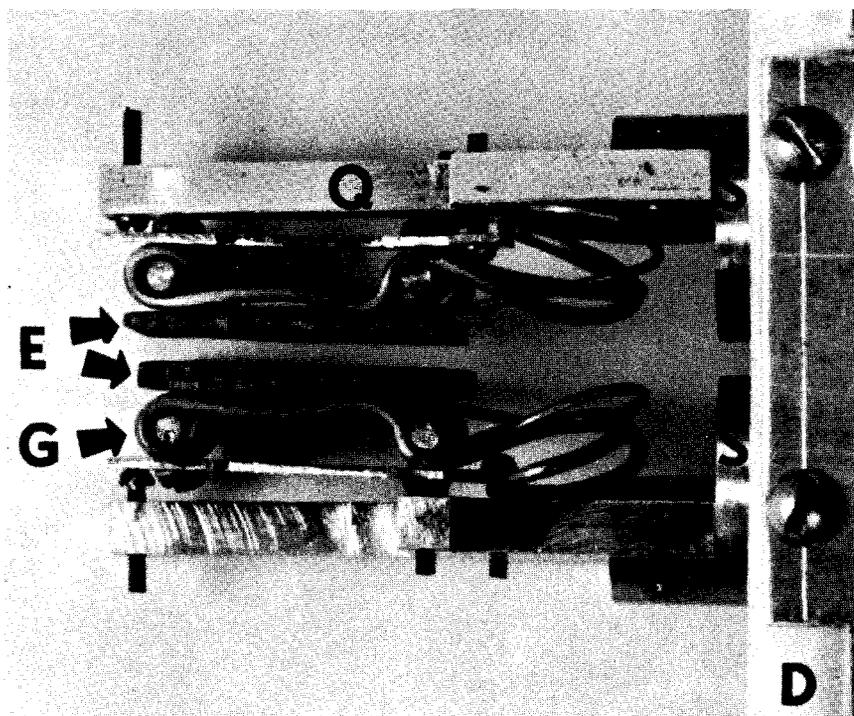


Figure 8 - Fours.

Les sorties S en laiton des deux électrodes immobiles sont fixées sur une même face D du cube (A), en laiton. Elles sont isolées par téflon. L'étanchéité est assurée par joint torique. Pour éviter que les joints toriques ne soient portés à une température trop élevée, les sorties en laiton ont un gros diamètre (12 mm) et sont équipées, hors de la cellule, d'ailettes de refroidissement. Les joints toriques, qui sont garantis jusqu'à 250°C, ne présentent aucune altération après fonctionnement prolongé.

Chaque passage en laiton est prolongé à l'intérieur de la cellule par une plaque Q en laiton parallèle à l'électrode correspondante. Un système de trois vis V permet de régler la position de l'électrode par rapport à cette plaque. Les six vis V, qui sont accessibles d'un même côté (fig. 10) permettent donc de régler le parallélisme et la distance des trois électrodes.

En dépit de ses avantages, nous avons renoncé à la réalisation de fours où le thermocoax était maintenu par brasure. En effet, cette brasure contient certainement du zinc ou du cadmium dont la tension de vapeur est appréciable aux températures de fonctionnement des fours. Ceux-ci sont donc uniquement en acier inox et thermocoax, assemblés par vis.

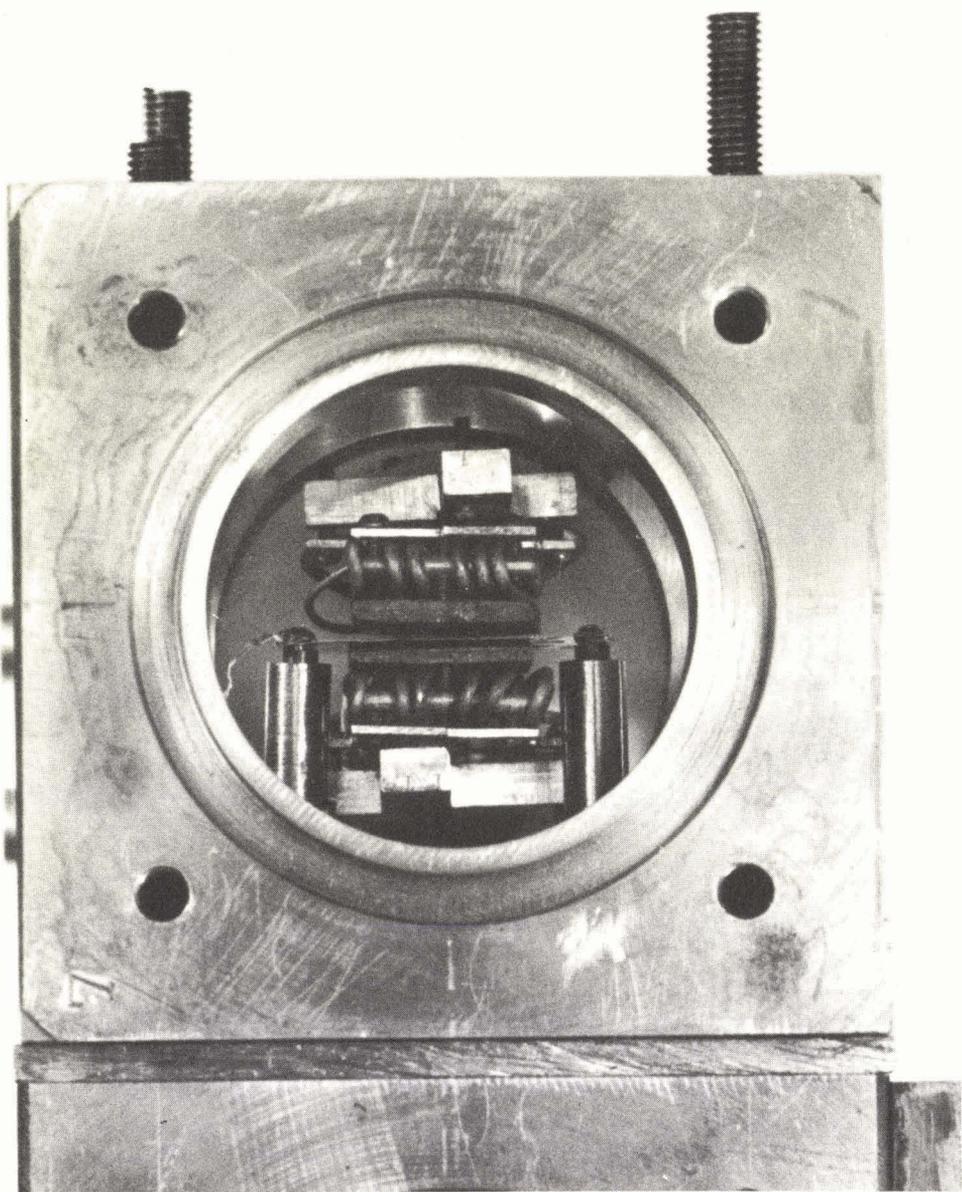


Figure 9 - Electrodes montées.

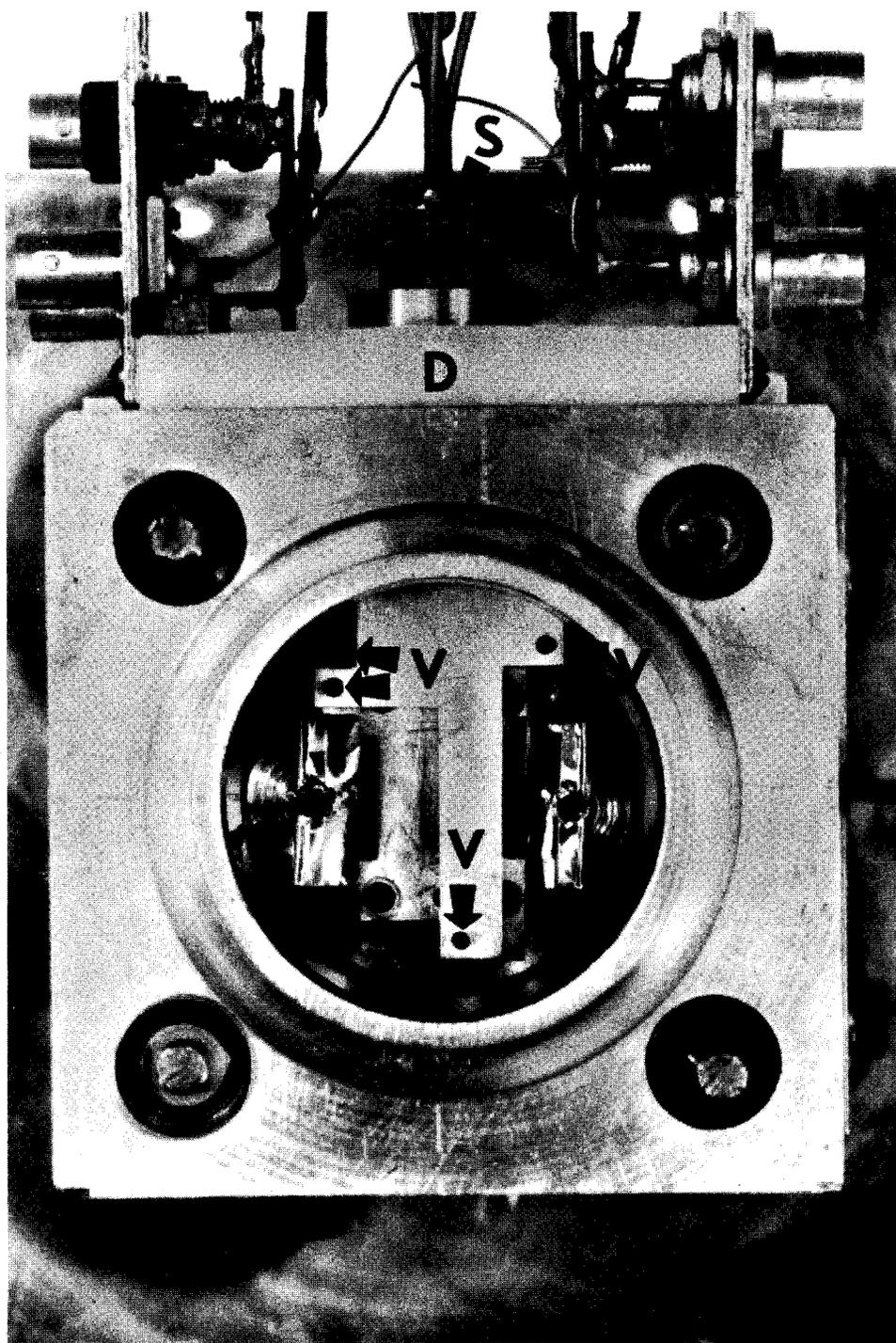


Figure 10 - Vis de réglage.

d) Electrodes immobiles 2

On peut encore craindre que les parties en laiton des électrodes immobiles et le joint torique entre la sortie S et le téflon ne soient portés à une température suffisante pour dégager des vapeurs de zinc et de produits organiques respectivement.

Nous avons donc réalisé un ensemble d'électrodes immobiles qui diffère du précédent par les détails suivants :

- les sorties S et les plaques Q sont en acier inoxydable.
- la face D du cube A est en téflon.
- l'étanchéité entre les sorties S et la face D est assurée par l'emboîtement d'un demi tore taillé dans S et d'une rainure creusée dans D.
- les thermocoax sont brasés aux sorties S correspondantes par un eutectique Nickel-or (82 % d'or en poids), brasure exécutée au four HF sous argon.

e) Electrodes immobiles 3

Une autre variante de la cellule que nous avons réalisée consiste à remplacer l'une des électrodes fixes chauffantes par une électrode fixe refroidie.

Celle-ci comporte une plaque de nickel comportant le support d'électrode proprement dit, une plaquette réfrigérante à effet pelletier (Frigatron 18/9) et une circulation d'eau.

Les tubes d'amenée d'eau sont brasés sur une face du cube A en laiton. Ils servent de support à l'électrode dont la position est réglée par tatonnements en déformant les tubes d'amenée d'eau.

La résistance de chaque four est de 7 ohms. Pour atteindre 500°C dans l'hélium, il faut fournir en tout 160 W. La cellule, et particulièrement les ailettes de refroidissement, sont donc refroidies par un ventilateur.

2/ Température des électrodes

Chaque four est alimenté par un transformateur d'isolement précédé d'un autotransformateur réglable. En outre, cette alimentation peut-être contrôlée par un régulateur tout ou rien, dont le capteur est le thermocouple qui sert en même temps à mesurer la température. Pour réaliser une programmation sensiblement linéaire de la température, on se contente d'imprimer une rotation, linéaire en fonction du temps, au potentiomètre de réglage d'un des régulateurs, au moyen d'un ensemble moteur synchrone-réducteur.

La fem des thermocouples est mesurée par un enregistreur potentiométrique Philips de sensibilité 20 mV. Un combinateur permet de brancher toutes les 6 minutes un thermocouple, puis l'autre, pendant 30 secondes chacun. Le reste du temps, on enregistre le potentiel de Volta.

La température mesurée n'est pas la température réelle de la surface étudiée. En effet, lorsque les électrodes sont à des températures très différentes (écart maximum 250°C), un flux de chaleur important s'écoule de la plus chaude à la plus froide. Le cas le plus défavorable est celui de l'atmosphère d'hélium. Pour une électrode de graphite de 2 mm d'épaisseur,

en présence d'hélium, l'écart de température entre la surface extérieure et le four est de l'ordre de 2 à 3°C. Dans l'oxygène, cet écart est évidemment moindre.

On peut également se demander si la surface d'une électrode a une température très homogène. Les bords des électrodes sont beaucoup plus éloignés des parois de la cellule que le centre des électrodes ne l'est de l'électrode opposée. Les gradients de température sont donc plus faibles sur les bords, mais la convection plus facile. On ne peut guère conclure, faute de preuves directes.

L'isolement entre le fil résistant et sa gaine n'est pas parfait, et la capacité qu'ils forment est assez importante. Par suite, la tension alternative d'alimentation des fours produit un signal, amplifié par la chaîne électronique et qui en perturbe le fonctionnement. On le réduit suffisamment à l'aide d'un potentiomètre de 2000 ohms connecté aux deux extrémités du fil résistant, dont le curseur est mis à la masse par l'intermédiaire d'une capacité de 0,5 μ F. Ainsi l'électrode est isolée du circuit de chauffage, et celui-ci est isolé de la masse : on est donc assuré que chacune des électrodes immobiles sera bien au potentiel que le générateur fournit normalement à vide.

3/ Gaz

L'appareil peut être balayé par divers courants gazeux fournis par des bouteilles d'oxygène technique et d'hélium à 99,99 %, contenant moins de 10 ppm d'oxygène. Un robinet permet d'envoyer l'un ou l'autre gaz dans un ensemble détendeur + pointeau, permettant un réglage suffisamment précis du débit, puis dans une série de deux pièges, le second avec garnissage en inox, plongés dans un mélange carboglace-acétone. Après ces pièges, un circuit tout en verre introduit le gaz dans la cellule. Ce circuit se termine à l'intérieur de la cellule par un bec papillon en verre qui produit un courant de gaz dirigé exactement entre les deux électrodes immobiles. On peut penser que ce dispositif réduit les inconvénients du volume mort important de la cellule (0,5 l).

À la sortie de la cellule, le gaz est envoyé dans un humidimètre CEC O-1000 ppm suivi d'un rotamètre. Dans tous les cas, le débit de gaz dans l'humidimètre est voisin de 12 l/h.

La cellule est à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Si le cube (B) n'est pas à la même pression que le tube (A), une force s'exerce sur la membrane de téflon qui sépare les deux cubes, et modifie la position moyenne de l'électrode mobile et le réglage de symétrie. La membrane de téflon est donc percée d'un petit trou. Un pointeau monté sur le cube (B) permet de laisser échapper de celui-ci un débit de gaz de 12 l/h, suffisant pour empêcher que la diffusion de vapeur d'eau par le trou de la membrane ne soit nuisible.

Lorsque l'humidimètre est placé à la sortie des pièges réfrigérés, le débit étant de 24 l/h dans les pièges et de 12 l/h dans l'humidimètre, la teneur en eau est, après un dégazage suffisant des canalisations, de 3 ppm.

Dans les conditions d'emploi de l'appareil que nous venons de décrire, il faut maintenir les fours 2 heures à 400°C pour abaisser la teneur en eau à 50 ppm, après que la cellule a été ouverte. Après une nuit, la teneur descend à 25 ppm sous hélium, et à 12 ppm sous oxygène. Après quelques jours, la teneur sous oxygène est à toute température, voisine de 6 ppm.

On voit que la cellule dégaze de l'eau de façon permanente. Ce dégazage est plus important sous hélium parce que la diffusion dans l'hélium est trois fois plus rapide que dans l'oxygène.

La teneur réelle en eau à la surface des électrodes a une valeur intermédiaire entre la teneur du gaz introduit et celle qu'on mesure à la sortie de la cellule. L'humidimètre donne donc des indications sur la teneur en eau mais ne fournit pas de données numériques exploitables.

4/ Réglages

a) Théorie du montage à 3 électrodes

La validité de la mesure de $V_1 - V_2$ dépend de la réalisation de la condition $k_1 = k_2$. Nous allons préciser ce point.

Soient h l'amplitude des oscillations de l'électrode mobile, e_1 , e_2 les épaisseurs moyennes des condensateurs C_1 et C_2 de capacités moyennes C_1 et C_2 . La capacité instantanée du condensateur C_1 est, si $h \ll e_1, e_2$:

$$c_1 = C_1 \frac{e_1}{e_1 + h \cos \omega t} \approx C_2 \left(1 - \frac{h}{e_1} \cos \omega t\right)$$

de même $c_2 = C_2 \left(1 + \frac{h}{e_2} \cos \omega t\right)$

Les charges instantanées des deux condensateurs sont :

$$q_1 = C_1 (V_1 + V_1' - V_0' - Ri)$$

$$q_2 = C_2 (V_2 + V_2' - V_0' - Ri)$$

$$i = -R(C_1 + C_2) \frac{di}{dt} + h \omega \left[\frac{C_1}{e_1} (V_1 + V_1' - V_0') - \frac{C_2}{e_2} (V_2 + V_2' - V_0') \right] \sin \omega t \quad (1)$$

$$- \omega h i \left(\frac{C_1}{e_1} - \frac{C_2}{e_2} \right) \sin \omega t$$

Quand $i = 0$ on a :

$$\frac{C_1}{e_1} (V_1 + V_1' - V_0') - \frac{C_2}{e_2} (V_2 + V_2' - V_0') = 0 \quad (2)$$

La condition de symétrie s'écrit donc : $\frac{C_1}{e_1} = \frac{C_2}{e_2}$

Quand elle est réalisée, le terme $-\omega h i \left(\frac{C_1}{e_1} - \frac{C_2}{e_2} \right) \sin \omega t$ (3)

est nul. Dans ce cas, la solution de (1) (signal fourni par la cellule) est sinusoïdale, ce qu'on vérifie à l'oscillographe. Au contraire, quand on est très loin de la symétrie, la distorsion du signal correspondant au terme (3) de l'équation (1) apparaît nettement. On pourrait donc vérifier la symétrie du montage par l'absence d'harmoniques. Mais l'amplitude du signal correspondant aux harmoniques est d'ordre hi , c'est-à-dire h^2 , elle est donc très faible et le réglage manquerait de précision.

b) Réglage de symétrie

Posons :

$$\frac{C_1}{e_1} = \frac{C_2}{e_2} (1 + s)$$

s représente l'écart de symétrie. L'équation (1) s'écrit maintenant :

$$V_1 - V_2 = V_2' - V_1' - s (V_1 + V_1' - V_0')$$

Nous allons tirer de cette équation une méthode de réglage de symétrie, un calcul de l'erreur due à la dissymétrie, et une méthode de réduction de cette erreur.

Pour régler la symétrie, on suppose que, pendant la durée du réglage, $V_1 - V_2$ ne varie pas : les variations du potentiel de Volta sont lentes.

Augmentons V_0' d'une quantité dV_0' , laissons V_1' invariable et ajustons V_2' pour que le courant i reste nul. V_2' varie de $dV_2' = -s dV_0'$. On réglera s , c'est-à-dire la position de l'électrode mobile, de sorte que $dV_2' = 0$.

L'erreur due à la dissymétrie est égale à $s (V_1 + V_1' - V_0')$. Pour réduire cette erreur au minimum, on a intérêt à réaliser à la fois les deux conditions $s = 0$ et $V_1 + V_1' - V_0' = 0$. Quelques valeurs numériques suffiront à souligner l'importance de ce point : si $s = 0,1$ et $V_1 + V_1' - V_0' = 30$ mV, l'erreur due à la dissymétrie est égale à 3 mV. Si $V_1 + V_1' - V_0' = 1$ V il faudra, pour que l'erreur due à la dissymétrie soit du même ordre, réaliser $s = 0,003$. En admettant $C_1 = C_2$, cela signifie que $e_1 = e_2$ à 0,003 près, c'est-à-dire à un micron près. En fait, le dispositif de réglage de la position moyenne de l'électrode mobile, que nous décrirons, permet de réaliser facilement et avec une stabilité convenable, $s = 0,05$.

Pour réaliser la condition $V_1 + V_1' - V_0' = 0$, on modifie s de ds . Pour avoir de nouveau $i = 0$, il faut modifier V_2' de $dV_2' = (V_1 + V_1' - V_0') ds$. On ajustera alors V_1' ou V_0' pour que $dV_2' = 0$.

Mais nous avons vu, en discutant le principe de la méthode, que pour $i = 0$ et $s = 0$, on a $V_a - V_d = V_2' - V_1'$. Par suite toute modification de V_1' nécessiterait un nouveau réglage de V_2' . C'est la raison pour laquelle la source de tension V_0' a été introduite dans le montage : elle permet de réaliser la condition $V_1 + V_1' - V_0' = 0$ sans toucher aux autres réglages.

Remarquons que la condition $V_1 + V_1' - V_0' = 0$ est la condition pour que le courant alternatif délivré par chacun des condensateurs C_1 et C_2 soit nul. En réalisant cette condition, on se donne la possibilité de mesurer séparément le potentiel de Volta $V_a - V_b = V_1$. Cette mesure est particulièrement simple (et celle de $V_a - V_d$ aussi) si $V_1' = 0$. Nous avons donc supprimé cette source de tension qui avait été introduite dans le montage primitif pour en faciliter l'étude.

En fixant $V_1' = 0$, on s'impose de prendre la face a pour électrode de référence. De cette façon $V_1 = V_a - V_b$ variera moins au cours des expériences et le réglage de V_0' nécessitera des retouches moins fréquentes.

c) Réalisation pratique des réglages de symétrie

Lors du montage de la cellule on s'efforce, à l'oeil, de réaliser un parallélisme et une équidistance aussi bons que possible des 3 électrodes au moyen des 6 vis de réglage. On vérifie que le signal fourni par la cellule a une amplitude suffisante.

On branche un montage d'asservissement qui a pour rôle de réaliser automatiquement la condition $i = 0$ en ajustant V_2' . V_2' est affiché sur l'enregistreur. Ainsi les variations dV_2' , produites en faisant les réglages, apparaissent directement. Cependant, la chaîne d'asservissement ne fonctionne correctement que si le réglage initial de symétrie est assez bon. En effet, dans le cas contraire, la cellule délivre un signal trop chargé d'harmoniques.

Le paramètre s est contrôlé directement au moyen d'un potentiomètre. Ce potentiomètre contrôle un courant continu qui passe dans la bobine mobile du vibreur et produit un déplacement de la position moyenne de l'électrode mobile. A température constante la stabilité de cette position ne dépend que de la stabilité du courant continu qui la règle.

Le générateur de courant continu est un amplificateur continu à transistors, délivrant à la sortie un courant de ± 100 mA. On peut évidemment utiliser un montage plus simple, donnant un courant de signe invariable, et complété par un inverseur. L'expérience a montré que l'emploi d'un tel montage est très peu commode. En effet, il est difficile d'annuler totalement le courant de sortie d'un transistor, et quand le réglage préalable est correct, c'est précisément dans la région des courants faibles qu'on doit opérer. Le générateur que nous employons, au contraire, a évidemment les mêmes caractéristiques dans toute sa plage de fonctionnement.

Ce courant continu est envoyé à la bobine mobile du vibreur en même temps qu'un courant alternatif fourni par le secondaire d'un transformateur. On doit intercaler un gros condensateur entre le secondaire et la bobine mobile pour éviter que le courant continu ne sature les tôles du transformateur.

5/ Asservissement

a) Principe

La tension produite par la cellule aux bornes de R est amplifiée, puis transformée en tension continue par un démodulateur synchrone. Cette tension continue constitue V_2' . Pour des raisons qui apparaîtront ultérieurement, on ajoute à V_2' une tension V_2'' fournie par un générateur auxiliaire. Cet asservissement est transposé de celui appliqué par THUILLIER (13) à la méthode de KELVIN. Si G est le gain global du montage, on a :

$$V_2' = G [(1 + s) (V_1 - V_0') - (V_2 + V_2' + V_2'' - V_0')]$$

$$V_1 - V_2 = V_2' + \frac{1}{G} V_2'' - s (V_1 - V_0') + V_2''$$

b) Précision

Le potentiel de Volta est mesuré par $V_2' + V_2''$ avec les incertitudes suivantes :

- incertitude sur la mesure de V_2' due à l'enregistreur et à la largeur du trait d'enregistrement : 2 mV.

- incertitude V_2'/G : V_2'' sert à réduire ce terme en réduisant V_2' (ceci permet en même temps d'utiliser l'enregistreur avec une échelle de sensibilité suffisante). On s'arrange pour que V_2' soit toujours inférieur à 500 mV. Le gain G est de l'ordre de 300. Cette incertitude est donc : 1,3 mV.

- erreur de symétrie s ($V_1 - V_0'$) : 3 mV.

- erreur sur V_2'' : cette tension est fournie par une chaîne de résistances alimentée par piles. Les résistances à couche métallique sont connues à 0,1 %. L'étalonnage de la tension est fait à 0,2 %. Incertitude : 2 mV, pour $V_2'' = 0,5$ V, valeur la plus grande en pratique.

L'incertitude totale est donc inférieure à 10 mV. Mais dans tous les cas où il ne s'agit que de déterminer les variations de potentiel de Volta dans un petit intervalle, l'incertitude tombe à 5 mV. Nous verrons que cette précision est bien suffisante pour le moment.

c) Réalisation de l'électronique

Le schéma bloc général est donné fig. 11. Tous ces éléments sont réalisés avec des transistors, à l'exception du préamplificateur et de l'ampli continu, le premier utilisant un tube EF 86 et le second un tube 12 AT 7.

Deux points méritent une attention particulière : le préamplificateur et les déphasages.

Préamplificateur

La cellule fournit un courant dont l'amplitude est :

$$\frac{h/e_1 \omega}{\sqrt{1 + R^2 (C_1 + C_2)^2 \omega^2}} R_1 C (V_1 - V_2 - V_2')$$

Si les parties immobiles du circuit de l'électrode mobile ont une capacité C par rapport à la masse, il faut, au dénominateur de l'expression de i , remplacer $C_1 + C_2$ par $C_1 + C_2 + C$: le rendement du montage sera diminué. Il faut que C soit aussi petit que possible par rapport à C_1 et C_2 qui sont de l'ordre de 10 pF chacun. Il faut donc que la liaison entre la cellule et le tube préamplificateur soit courte. Le préamplificateur est donc monté directement sur la cellule. La cellule, étant assez lourde, ne transmet pas de vibrations au préamplificateur, et on vérifie que le signal microphonique est négligeable.

Pour réduire le courant grille du préamplificateur, on alimente le filament de la cathode sous 4,5 V seulement et l'anode sous 40 V. On vérifie que le courant grille est alors inférieur à $5 \cdot 10^{-12}$ A.

Phase

Le démodulateur synchrone a pour fonction principale de fournir une tension continue proportionnelle à la tension alternative délivrée par la cellule, et changeant de signe quand la phase de la tension alternative change de π . En outre, il renforce l'action de l'amplificateur sélectif qui le précède.

Le fonctionnement du démodulateur nécessite que la tension alternative à démoduler et la tension de référence soient en phase ou en opposition de phase. Toute variation du déphasage entre ces tensions se traduit par une baisse de gain d'abord, et, éventuellement, par une instabilité de la chaîne d'asservissement.

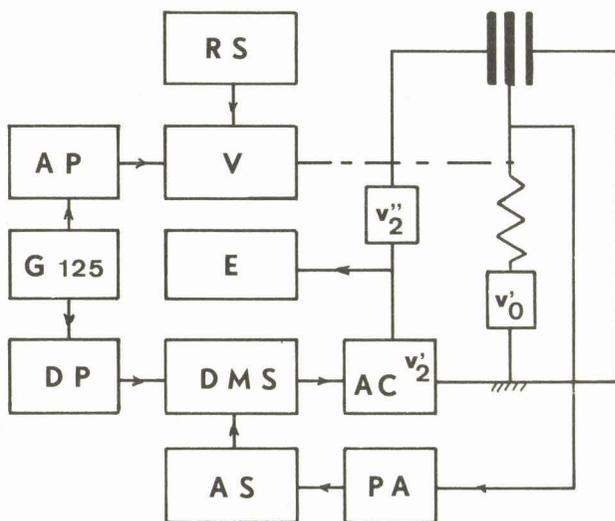


Figure 11 - Schéma bloc

RS : Réglage de symétrie

AP : Amplificateur de puissance 3 W

V : Vibreur

G : Générateur 125 Hz

E : Enregistreur

DP : Déphaseur

DMS : Démodulateur synchrone

AC : Amplificateur continu

AS : Amplificateur sélectif

PA : Préamplificateur

Pour que ce déphasage soit stable, il faut que la fréquence de l'oscillateur soit stable, ainsi que la fréquence d'accord de l'amplificateur sélectif. En effet, lorsque l'une de ces fréquences se déplace par rapport à l'autre, l'amplificateur sélectif produit un déphasage important. Avec l'oscillateur à circuit RC et l'amplificateur sélectif à contre-réaction par filtre 2T que nous employons, cette condition de stabilité se ramène à une condition de bonne adaptation des impédances d'entrée et de sortie des filtres. La stabilité de la température joue sans doute aussi un rôle, mais comme l'appareil se trouvait dans une cave, cette condition s'est réalisée naturellement.

Pour que le déphasage soit stable, il faut également que la cellule ne présente aucune résonance dans le voisinage de la fréquence de fonctionnement. A ce propos nous avons observé le phénomène suivant :

La feuille d'or a une fréquence de résonance située vers 190 Hz. On constate donc que le rendement de la cellule est exceptionnel au voisinage de cette fréquence. Mais dans ces conditions les mouvements du centre de la feuille d'or, ventre de déplacement, ne sont pas en phase avec ceux des bords de la feuille, qui suivent ceux de l'équipage mobile. Le signal fourni par la cellule aura donc une phase intermédiaire entre ces deux valeurs, et il pourra arriver que cette phase ne soit pas la même pour les deux condensateurs C_1 et C_2 . Par suite, le gain du démodulateur synchrone ne sera pas le même pour les deux signaux. On devra compenser cette dissymétrie électronique par une dissymétrie mécanique dans la cellule. On observe effectivement que, lorsque le réglage de symétrie global est réalisé, l'électrode

mobile est beaucoup plus près de l'une des électrodes fixes que de l'autre. En outre, on vérifie que le réglage de symétrie varie avec la fréquence et avec le déphasage. La mesure du potentiel de Volta reste correcte, mais le gain G est réduit et le réglage de symétrie est anormalement instable. Le remède à cette situation est évidemment de choisir une fréquence de fonctionnement éloignée de toute résonance. Nous avons utilisé la fréquence de 125 Hz, également éloignée de la résonance de la feuille d'or (190 Hz) et de celle de l'ensemble mobile (70 Hz).

Un réglage de phase de la tension de référence du démodulateur synchrone a été introduit pour élucider ces phénomènes. On utilisait alors un amplificateur sélectif à fréquence réglable A O I P. Dans le montage final, l'amplificateur sélectif est accordé sur une seule fréquence, et la fréquence de l'oscillateur est ajustable entre 100 et 150 Hz.

CONCLUSIONS

Bien que la méthode des trois électrodes soit notablement plus difficile à mettre en oeuvre que la méthode de KELVIN, son emploi, lorsque le montage a été suffisamment étudié, ne présente pas de difficultés, et elle permet une grande souplesse dans le réglage de température des électrodes, ce qui est indispensable pour le chimiste.

CHAPITRE III

ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE

I - INTRODUCTION

L'examen de la littérature montre qu'une grande variété de substances a été utilisée pour faire des électrodes de référence.

On a d'abord utilisé des métaux faciles à empoisonner : MIGNOLET (14) utilise le platine abandonné sans précautions particulières à l'atmosphère du laboratoire pendant quelques mois. Pour contrôler son électrode, MIGNOLET a effectué divers tests. L'argument le plus convaincant est issu de la comparaison de mesures effectuées sur les mêmes surfaces, dans les mêmes conditions, par la méthode de KELVIN et par la méthode du décalage des caractéristiques de diode dans la région des potentiels retardateurs. On démontre en effet (15) que, lorsque le potentiel d'une électrode collectrice est négatif par rapport à celui d'une électrode émettrice d'électrons, la caractéristique tension-courant de la diode ainsi formée ne dépend pas du travail d'extraction de l'électrode émettrice. Si le travail d'extraction de la collectrice varie, la caractéristique est décalée d'autant. Malheureusement, ce test n'est applicable que sous très basse pression.

Le nickel est employé entre 20 et 225°C (16) en présence de CO, O₂, CO₂, mais les auteurs ne prétendent pas qu'ils ont une bonne référence dans ces conditions.

L'or est souvent employé, en raison de sa faible activité chimique. Après un traitement de passivation, on vérifie que le potentiel de Volta Or passivé-Or passivé est nul dans l'air et dans le vide, alors que le potentiel de Volta Or passivé-Or non passivé varie (17). Mais le travail d'extraction de l'or, mesuré par une méthode photoélectrique, varie notablement suivant l'atmosphère à laquelle il est exposé (O₂, CO, N₂, H₂) et les conditions de dégazage (18).

Le molybdène est une bonne électrode de référence, à température ambiante, en présence d'oxygène, à des pressions inférieures à 10⁻⁵ Torr (19).

On peut conclure de ces diverses observations que certains métaux convenablement empoisonnés peuvent servir d'électrode de référence à température inférieure ou égale à 20°C. Mais, dès qu'on élève la température, les poisons sont désorbés, au moins en partie, et le travail d'extraction varie.

Toujours à température ambiante, il faut signaler les propriétés intéressantes d'électrodes métalliques enrobées de téflon, ou mieux de polyéthylène-propylène fluoré (20), qui constitueraient de bonnes électrodes de

référence en présence d'eau. Ce problème est particulièrement difficile à résoudre car l'eau s'adsorbe facilement et, à cause de son moment dipolaire permanent, produit des variations importantes de travail d'extraction. La solution de BEWIG & ZISMAN, inspirée par des considérations théoriques, est donc très intéressante.

L'argument expérimental qu'ils proposent à l'appui est le suivant : la différence de potentiel de Volta entre deux métaux différents à 20°C dans l'air dépend beaucoup de la teneur en vapeur d'eau lorsque les surfaces de ces métaux sont nues. Lorsque les deux métaux sont enrobés de téflon la différence de potentiel de Volta devient indépendante de la teneur en vapeur d'eau. Ce résultat prouve que l'enrobage des électrodes rend bien les métaux inaccessibles à la vapeur d'eau. Mais une adsorption égale sur les deux surfaces de téflon reste possible.

À côté des métaux et des isolants, on trouve comme électrodes de référence des semiconducteurs : dépôt de SnO_2 sur verre, choisi parce que la surface ainsi constituée est conductrice mais ne contient aucun métal de transition ; graphite sous toutes ses formes dont le travail d'extraction a été reconnu "remarquablement constant" par TAFT & APKER au cours de mesures dans diverses atmosphères sous pression réduite, à 20°C, par une méthode photoélectrique (21).

Echantillons utilisés

Les résultats que nous venons de citer invitent à choisir entre deux solutions :

- une électrode métallique, éventuellement enrobée de téflon, et maintenue à 20°C.
- une électrode non métallique portée à température convenable.

Nous avons décrit dans le chapitre II deux variantes de l'appareil permettant d'aborder l'étude expérimentale de ces deux types d'électrode.

Nous avons finalement choisi l'électrode non métallique pour les raisons suivantes :

- l'appareil correspondant est plus facile à régler.
- dans l'utilisation ultérieure de l'électrode de référence, si celle-ci est maintenue à 20°C, le gradient de température qui s'établira entre les surfaces de l'électrode de référence et du solide à étudier sera toujours plus important que si l'électrode de référence est maintenue à 300°C par exemple.
- l'élimination de la vapeur d'eau d'un appareil comportant une électrode refroidie et un four est beaucoup plus difficile que si l'appareil comporte deux fours.

En nous bornant aux solides déjà mentionnés dans la littérature, et compte tenu de ce que l'emploi de SnO_2 est récent, nous ne pouvions envisager que le graphite comme électrode de référence. Outre les résultats déjà cités de TAFT & APKER, valables seulement à 20°C, et sous pression réduite, certaines propriétés du graphite étaient encourageantes : faible réactivité chimique (l'oxydation par l'oxygène ne commence que vers 350°C), structures en couches suggérant un nombre peu important de "valences libres" à leur surface.

En raison de sa commodité d'emploi, il était intéressant d'essayer d'abord l'Aquadag. Cette suspension de graphite contient d'autres substances qu'il faut éliminer. Le procédé le plus pratique pour cela s'est avéré l'oxydation, mais le dépôt d'Aquadag était détruit presque aussi vite que les impuretés. Comme l'emploi de graphite massif ne soulève pas de difficulté dans notre appareil, nous avons abandonné l'Aquadag.

Sauf mention spéciale, les essais sont effectués avec les électrodes immobiles de type 1, c'est-à-dire avec supports en laiton. Des plaques de 2 mm d'épaisseur sont vissées sur les fours. Ces plaques sont taillées dans un bloc de graphite de haute pureté fourni par Savoie Acheson sous la référence TSF. Après usinage, pour éliminer les grains de limaille qui pourraient rester, on gratte la plaque avec l'arête d'une lame de verre.

II - SYMETRIE DE L'ELECTRODE MOBILE

Les mesures effectuées avec notre appareil ne sont utilisables que si l'hypothèse de base $V_b = V_c$ est vérifiée, c'est-à-dire si les travaux d'extraction des deux faces b et c de l'électrode mobile sont bien identiques.

Principe

Pour vérifier la symétrie de l'électrode mobile, on mesure (fig. 5) :

$$V(T_1, T_2) = V_a(T_1) - V_b(T_3) + V_c(T_3) - V_d(T_2) \quad (1)$$

$$V'(T_2, T_1) = V_a(T_2) - V_b(T_3') + V_c(T_3') - V_d(T_1) \quad (2)$$

où T_1, T_2, T_3, T_3' sont les températures des électrodes, T_3 et T_3' étant évidemment très voisines et comprises entre T_1 et T_2 . V et V' , nous l'avons vu, sont mesurés rigoureusement par l'appareil.

Supposons d'abord la condition $V_b = V_c$ réalisée

$$V = V_a(T_1) - V_d(T_2) \quad V' = V_a(T_2) - V_d(T_1)$$

Comme les électrodes a et d sont identiques,

$$V_a(T_1) = V_d(T_1) \quad V_a(T_2) = V_d(T_2)$$

on a :

$$V = -V' \quad (3)$$

Il suffit que l'équation (3) ne soit pas vérifiée pour que la dissymétrie de l'électrode mobile soit prouvée.

On a donc systématiquement complété toute série de mesures de V donné par (1), T_1, T_2 et l'atmosphère variant suivant un programme donné, par une série de mesures de V' donné par (2), T_1, T_2 et l'atmosphère variant suivant le même programme. Autrement dit, à chaque série de mesures on a associé une seconde série de mesures obtenue en permutant les programmes de température.

Résultats

Cette méthode nous a permis de vérifier la symétrie de l'électrode mobile. Quand celle-ci s'avère dissymétrique, le plus simple est de remplacer la feuille d'or par une autre.

Nous avons pu constater que certaines dissymétries étaient dûes à de petites inclusions métalliques dans la feuille d'or. Ces inclusions avaient sans doute été introduites au laminage. Nous les avons éliminées par lavage de la feuille à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau distillée.

Les dissymétries de l'électrode mobile ont des effets relativement peu importants. Dans l'oxygène par exemple, on a observé $V(200, 300) = V'(300, 200) = 50$ mV. Nous n'avons utilisé que des électrodes reconnues symétriques.

III - METHODE

Nous avons vu que les variations de travail d'extraction étaient liées à l'adsorption. On peut donc penser qu'un solide sur lequel la quantité adsorbée ne varie pas dans un intervalle de température et de pression déterminé aura également un travail d'extraction invariable dans ces conditions.

Cependant ce critère n'est pas toujours valable, car il peut arriver que la nature des espèces chimisorbées varie, sans que la quantité adsorbée varie. Il peut arriver également que des variations de quantité adsorbée, trop faibles pour être mesurées directement, soient la cause de variations appréciables du travail d'extraction. Par exemple, lorsqu'il s'agit de molécules d'eau, notre appareil décèlera facilement une variation de 10 mV correspondant à quelques millièmes de monocouche adsorbée.

Réciproquement, il se peut qu'une adsorption physique appréciable ne modifie pratiquement pas le travail d'extraction. C'est sans doute le cas du graphite pour lequel les mesures de chaleur d'adsorption indiquent que celle-ci est physique jusqu'à 350°C dans l'oxygène (22).

Les mesures de chimisorption doivent donc être complétées par une étude directe qui comporte les étapes suivantes :

1/ Lorsqu'un solide est mis en présence d'une atmosphère déterminée à une température fixe, son travail d'extraction peut évoluer, mais cette évolution deviendra de plus en plus lente et finira par être imperceptible.

Ce solide constituera alors, sous l'atmosphère et à la température considérées, une électrode de référence qui pourra cependant présenter les inconvénients suivants :

- si de petites fluctuations de température surviennent, le travail d'extraction variera aussi,

- on ne sait pas quand le travail d'extraction est effectivement stabilisé.

- si, tout en maintenant la température constante, on change l'atmosphère en présence, le travail d'extraction variera.

2/ Il faut donc étudier comment varie le travail d'extraction quand la température varie, en atmosphère invariable. Pour cela, on prendra comme

référence une électrode dont la température T_1 sera maintenue constante, et on lui comparera une électrode identique dont on fera varier la température T_2 dans un certain intervalle contenant T_1 .

Si la différence de potentiel de Volta reste constamment nulle dans ces conditions, les travaux d'extraction des deux électrodes sont égaux. Comme il est à peu près impossible que les variations de ces travaux d'extraction soient égales quelle que soit la valeur de la température T_2 , les travaux d'extraction des deux électrodes sont constants.

On démontre ainsi que l'utilisation d'une des électrodes à la température T_1 comme électrode de référence est justifiée et que le travail d'extraction du solide ne dépend pas de la température.

3/ Pour étudier le comportement d'une électrode quand on passe d'une atmosphère à une autre, par exemple oxygène et hélium, on effectuera d'abord les essais thermiques que nous venons de décrire, en atmosphère invariable. On déterminera ainsi, pour chaque atmosphère, un intervalle de température dans lequel le travail d'extraction ne dépend pas de la température. Si les deux intervalles ainsi déterminés ont une partie commune, on pourra, en maintenant la température des électrodes dans ces limites, faire les expériences suivantes :

On donnera aux températures des deux électrodes des valeurs T_1 et T_2 aussi écartées que possible, et on effectuera plusieurs passages d'une atmosphère à l'autre. Si, lors d'un tel passage, le travail d'extraction des solides varie, cette variation aura des vitesses différentes pour les deux électrodes et une différence de Volta non nulle apparaîtra transitoirement.

IV - RESULTATS

1/ Hélium

L'hélium n'est adsorbé qu'à basse température. On attend donc une différence de potentiel de Volta nulle entre deux électrodes de graphite placées dans l'hélium, quelles que soient les températures T_1 et T_2 assez élevées. On constate qu'il n'en est rien, et les résultats suivants permettent de préciser certains points :

Si $T_1 = T_2 = 280^\circ\text{C}$, la différence de potentiel de Volta est stable, mais non nulle.

Si, à partir de cet état, on porte T_2 à 480°C , la différence de potentiel de Volta varie de 25 mV. Cette variation est réversible, elle est instantanée.

Si, en partant du même état $T_1 = T_2 = 280^\circ\text{C}$, on porte T_1 à 480°C , la différence de potentiel de Volta varie en sens inverse de 30 mV. On voit donc que l'équation (3), critère de symétrie de l'électrode mobile, n'est vérifiée qu'approximativement.

Il y a donc une contamination légèrement dissymétrique de l'électrode mobile. On explique ainsi que la différence de potentiel de Volta n'est pas nulle si $T_1 = T_2 = 280^\circ\text{C}$ et qu'elle varie lentement en fonction du temps si $T_1 = T_2 = 480^\circ\text{C}$.

Ces résultats ont été obtenus avec les supports d'électrodes fixes de type 1 en laiton, puis confirmés avec les supports d'électrodes de type 2 en

acier inoxydable et sans joint torique. Il est ainsi prouvé que ni le laiton ni les joints toriques des supports d'électrodes ne sont la source de contamination dans ces expériences.

Comme l'équation (3) est approximativement vérifiée, la plus grande partie de l'effet observé se produit sur le graphite. Il peut s'agir d'une contamination ou d'une variation de travail d'extraction indépendante de toute adsorption. L'effet thermique est trop important pour qu'on puisse l'attribuer à un effet thermoélectrique.

2/ Vapeur d'eau

Une autre cause possible de contamination est la vapeur d'eau. Pour en étudier l'effet, on maintient une électrode à $T_1 = 280^\circ\text{C}$ et l'autre à $T_2 = 480^\circ\text{C}$. On fait alors varier la teneur en eau de 6 à 25 ppm.

Pour obtenir ces petites variations de la teneur en eau, il suffit de brancher un réservoir d'eau en parallèle sur la canalisation d'hélium, après les pièges. La vapeur d'eau diffuse lentement du réservoir vers la canalisation.

Quand la teneur en eau varie de 6 à 25 ppm, on constate que la différence de potentiel de Volta varie de 5 mV. Cette variation présente les mêmes caractéristiques de signe et de réversibilité que l'effet thermique sous Hélium seul. L'équation (3) est vérifiée : la symétrie de l'électrode mobile n'est pas altérée.

En admettant que la quantité d'eau adsorbée à 480°C est négligeable, une augmentation de la teneur en eau de 20 ppm provoque l'adsorption d'un film négatif et une variation du travail d'extraction de 0,005 eV.

Si on suppose qu'à ces faibles teneurs les variations de travail d'extraction sont proportionnelles aux teneurs dans la phase gaz, on trouve que, dans les expériences sous hélium contenant au maximum 6 ppm d'eau, la contribution de l'eau adsorbée à l'effet thermique observé sera inférieure à 2 mV. Il doit donc y avoir une autre cause plus importante de variation du travail d'extraction.

3/ Oxygène

L'une des électrodes étant maintenue à 320°C , la différence de potentiel de Volta reste nulle quand la température de l'autre électrode varie de 135 à 360°C . Au delà de 360°C , le potentiel de Volta varie lentement.

Pour obtenir ces résultats, nous avons fait des expériences d'au moins deux heures chacune aux températures suivantes : 135, 190, 225, 245, 300, 345, 360°C . La symétrie de l'électrode mobile a également été vérifiée.

On déduit de ces expériences que le graphite est, entre 135 et 360°C , une bonne électrode de référence. Il est probable que la mesure du potentiel de Volta du graphite au delà de 360°C par rapport à une telle référence fournirait des informations sur l'oxydation du graphite. Une telle étude sort du cadre de ce travail.

CONCLUSION

Ces essais ont donc montré que le graphite était une électrode de référence utilisable entre 135 et 360°C et que, à 280°C , des teneurs en eau atteignant 20 ppm modifiaient son travail d'extraction de 0,005 eV seulement.

Ces essais ont permis de déceler un effet dû sans doute à une vapeur contaminante. La présence de cette vapeur est décelée en présence d'hélium et ne se manifeste pas en atmosphère d'oxygène. Ceci n'est pas surprenant, la diffusion étant beaucoup plus rapide dans l'hélium.

On a vérifié que, en l'absence de contamination, les deux faces de l'électrode mobile restent identiques.

On peut donc en toute sécurité utiliser l'appareil actuel à des études en atmosphère d'oxygène.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU SYSTÈME ZnO - OXYGÈNE

I - INTRODUCTION

Le système ZnO-Oxygène a fait l'objet de nombreuses études (3) qu'il n'est pas possible de rapporter ici. Nous résumerons seulement les principaux faits, afin de placer notre travail dans cet ensemble.

Trois domaines de température doivent d'abord être distingués :

1/ Au-dessus de 850°C l'oxyde de zinc est totalement en équilibre avec l'oxygène de la phase gaz, tant à la surface que dans la masse.

2/ Entre 500 et 850°C il n'y a plus d'équilibre entre la phase gaz et la masse de l'oxyde de zinc, mais l'équilibre de chimisorption subsiste.

3/ Au-dessous de 500°C, il n'y a plus d'équilibre de chimisorption : sur un échantillon dégazé par un traitement préalable sous basse pression au-dessus de 500°C ; on peut alors observer une chimisorption irréversible. La quantité chimisorbée croît lorsqu'on élève la température, mais ne décroît pas si on diminue ensuite la température.

On doit ensuite distinguer deux types d'oxyde de zinc : l'un est un semi-conducteur, l'autre présente une conductivité quasimétallique. La forme semiconductrice existe à basse température et sous pression d'oxygène pas trop basse, la forme quasimétallique existe à haute température et à basse pression d'oxygène. Cependant, les conditions de réversibilité que nous avons mentionnées sont la cause de phénomènes de "trempe" ou de "mémoire" qui rendent l'étude de ces deux types d'oxyde de zinc difficile.

Nous nous sommes bornés à l'étude de l'oxyde de zinc en-dessous de 500°C et sous pression atmosphérique d'oxygène. Dans ces conditions, il ne fait pas de doute que l'oxyde de zinc est sous sa forme semiconductrice. Il est également très probable que, après un premier chauffage à 500°C, la quantité d'oxygène chimisorbé variera peu.

L'expérience montre cependant que, en atmosphère invariable les propriétés électroniques de l'oxyde de zinc varient avec la température. Nous l'avons constaté pour le potentiel de Volta, mais MORRISON l'avait déjà observé pour la conductivité (23).

Tous les essais décrits dans ce chapitre ont été faits sur un seul échantillon de catalyseur préparé au laboratoire par Monsieur BONNELLE : on précipite un carbonate de zinc basique, à partir de nitrate de zinc et de car-

bonate d'ammonium. Le précipité est soigneusement lavé puis décomposé par chauffage jusqu'à 430°C et maintenu à 430°C pendant 4 heures sous courant d'oxygène. Les détails de cette préparation seront publiés ultérieurement. Nous soulignons simplement ici que l'oxyde de zinc est toujours en atmosphère oxydante, ce qui est une garantie supplémentaire de l'état semiconducteur de l'oxyde de zinc.

L'échantillon utilisé porte la référence BC8. Pour le déposer sur le four de la cellule, on l'a mis en suspension par broyage avec de l'éthanol au mortier d'agate, prélevé avec une pipette et déposé sur la surface du four légèrement chauffé. Le four est le même que pour l'étude de l'électrode de référence, mais la plaque de graphite est entièrement entourée d'une feuille d'or. On est ainsi assuré de l'absence d'interaction entre l'oxyde de zinc et son support. Les propriétés de l'or sont également avantageuses pour assurer une température uniforme et un excellent contact électrique. A la fin des essais, on a vérifié que le dépôt recouvrait encore la totalité de la feuille d'or. Les supports d'électrode sont du type 1 en laiton.

Tous les essais sont effectués dans la cellule fermée, parcourue par un courant d'oxygène sec de 24 l/h. Avant le premier essai, et après chaque arrêt du chauffage de l'appareil, du courant d'oxygène ou de l'approvisionnement des pièges à carboglace, la cellule est purgée 12 heures sous oxygène sec avant de reprendre les essais, l'oxyde de zinc étant maintenu à 120°C environ.

L'ensemble de l'électronique est mis sous tension dès le début de la purge. Les réglages décrits précédemment sont vérifiés une fois par jour. En fait ils n'ont dû être retouchés qu'une ou deux fois pendant toute la durée des essais.

II - ANALYSE THERMOPOTENTIOMETRIQUE

Généralités

Nous avons défini l'analyse thermopotentiométrique comme l'enregistrement du potentiel de Volta d'un solide placé en atmosphère invariable, lorsque la température varie linéairement en fonction du temps.

Les informations qu'on peut attendre de l'analyse thermopotentiométrique ne sont pas aussi bien définies que celles qu'on attend de l'analyse thermogravimétrique ou de l'analyse thermique différentielle, parce que le potentiel de Volta n'est pas une grandeur aussi familière que la perte de poids ou la chaleur d'une réaction. Si l'analyse thermopotentiométrique doit devenir une méthode d'étude efficace des phénomènes de surface, de nombreuses études systématiques seront nécessaires avant qu'on puisse déterminer des règles générales d'interprétation des thermopotentiogrammes.

On peut cependant envisager dès maintenant les voies de recherche suivantes :

1/ On peut considérer le thermopotentiogramme comme une figure caractéristique d'un phénomène, au même titre qu'un spectre infrarouge, par exemple. La comparaison de thermopotentiogrammes obtenus dans des conditions différentes permettra d'en interpréter les accidents.

2/ Outre ces informations indépendantes de toute théorie, le thermopotentiogramme peut toujours fournir deux données importantes : le signe de

la variation du potentiel de Volta en fonction de la température et la réversibilité du phénomène.

L'interprétation du signe n'est pas exempte d'ambiguïté car une augmentation de potentiel de Volta peut indiquer la formation d'un film positif ou la disparition d'un film négatif.

La réversibilité du phénomène sera mise en évidence en enregistrant successivement un thermopotentiogramme à température croissante puis à température décroissante, et en utilisant des vitesses différentes d'élévation et d'abaissement de la température. Le phénomène sera réversible si les potentiogrammes à température croissante et décroissante sont superposables. Cette condition ne sera réalisée que pour des vitesses de variation de la température suffisamment faibles qui ne sont pas toujours réalisables.

3/ On peut espérer tirer des thermopotentiogrammes des informations quantitatives. Mais la diversité des phénomènes susceptibles de provoquer des variations du potentiel de Volta est telle qu'il est impossible pour le moment de donner une théorie générale. Nous verrons qu'une telle théorie est possible dans le cas particulier que nous avons étudié, et nous développerons cette théorie lorsque nous aurons justifié par une étude systématique le modèle qui lui sert de base.

Etat initial du solide

La forme des thermopotentiogrammes dépend évidemment de l'état initial du solide. Nous avons constaté que, si on maintient le solide à une température stable comprise entre 120 et 170°C jusqu'à ce que le potentiel de Volta ne varie plus, deux thermopotentiogrammes successifs enregistrés avec la même vitesse d'élévation de la température sont superposables. Le temps de stabilisation préalable du potentiel de Volta est de l'ordre de 5 heures.

L'identité de deux thermopotentiogrammes successifs suggère que l'état initial du catalyseur est le même, et on s'attend en particulier à ce que le potentiel de Volta initial ne varie pas.

Or on constate que, dans les premières expériences, le potentiel de Volta stabilisé à 120°C décroît d'un thermopotentiogramme au suivant, et ne prend une valeur stable qu'après 3 semaines environ. Le potentiel de Volta stabilisé à 120°C varie alors de + 0,4 à - 0,25 V. Cette variation de 0,65 V est considérable puisque, dans un thermopotentiogramme, le potentiel de Volta varie de 0,5 V entre 170 et 500°C.

La stabilité de l'électrode de référence n'étant pas en cause, ceci prouve que le solide a évolué. Il s'agit sans doute d'une évolution de l'intérieur du solide, la surface restant inchangée puisque les thermopotentiogrammes ne changent pas. Cette évolution consiste probablement en une modification des défauts du solide ayant lieu surtout à haute température. Ce phénomène ne sera plus étudié dans la suite.

Nous retiendrons seulement ici que le potentiel de Volta stabilisé à 120°C a fini par atteindre une valeur invariable d'une expérience à la suivante, et que c'est alors seulement que nous avons procédé aux essais systématiques décrits plus loin.

BU
LILL

Contamination

La fig. 12 représente un thermopotentiogramme à température croissante de 120 à 500°C, puis décroissante. La portion à température croissante est formée de 6 segments de droite. La portion à température décroissante a une forme plus banale. Dans ce qui suit, nous envisagerons exclusivement les thermopotentiogrammes à température croissante.

Il est arrivé plusieurs fois que le thermopotentiogramme présente une "bosse négative" débutant vers 150-200°C et s'achevant vers 300-400°C (fig. 13). Les températures de début et de fin de ce phénomène dépendent de la vitesse de variation de la température et sont d'autant plus élevées que cette vitesse est plus grande.

Cette "bosse" apparaît notamment quand le débit gazeux dans la cellule est trop faible. Elle est donc dûe sans doute à la présence d'une vapeur contaminante désorbée par les parois de la cellule.

Il est probable que la vapeur contaminante n'est pas totalement absente lorsque le débit dans la cellule a sa valeur normale de 24 l/h. Par suite, il est possible que les segments 2 et 3 du thermopotentiogramme "normal" (fig. 12) soient dus à cette contamination qui se superposerait à un autre phénomène. En effet, ces segments se placent dans le même intervalle de température que la "bosse".

Pour préciser ce point, nous avons enregistré des thermopotentiogrammes avec une vitesse de variation de la température aussi grande que possible. La température n'était plus régulée, on se contentait d'appliquer au four le maximum de puissance en partant de 170°C. La régulation était reprise quand on atteignait 410°C.

On obtient la courbe représentée fig. 14. On voit que le thermopotentiogramme se résume en une bosse de 20 mV d'amplitude, le potentiel de Volta étant le même au début et à la fin du thermopotentiogramme. La température ne variant pas de façon linéaire, la forme de la bosse s'en ressent.

Ainsi, en utilisant une vitesse élevée de variation de la température, on sépare nettement le phénomène rapide dû à la vapeur contaminante.

Si on retranche des autres thermopotentiogrammes une "bosse" d'amplitude comparable, on remplace les segments 2, 3, 4 par une seule courbe sans cassure, assez voisine d'une droite.

Malheureusement, cette opération de "soustraction" manque de précision et ne permet qu'approximativement de restituer le thermopotentiogramme sans contamination. Des mesures complémentaires seront nécessaires pour préciser le phénomène principal.

Effet principal

On peut dès maintenant chercher à exploiter les informations suivantes tirées des thermopotentiogrammes :

- Le potentiel de Volta est une fonction décroissante de la température.

- Le phénomène principal est sans doute réversible. En effet, si nous n'avons pas pu enregistrer des thermopotentiogrammes à des vitesses de variation de la température suffisamment faibles pour obtenir des courbes symétriques à température croissante et décroissante, nous avons cependant

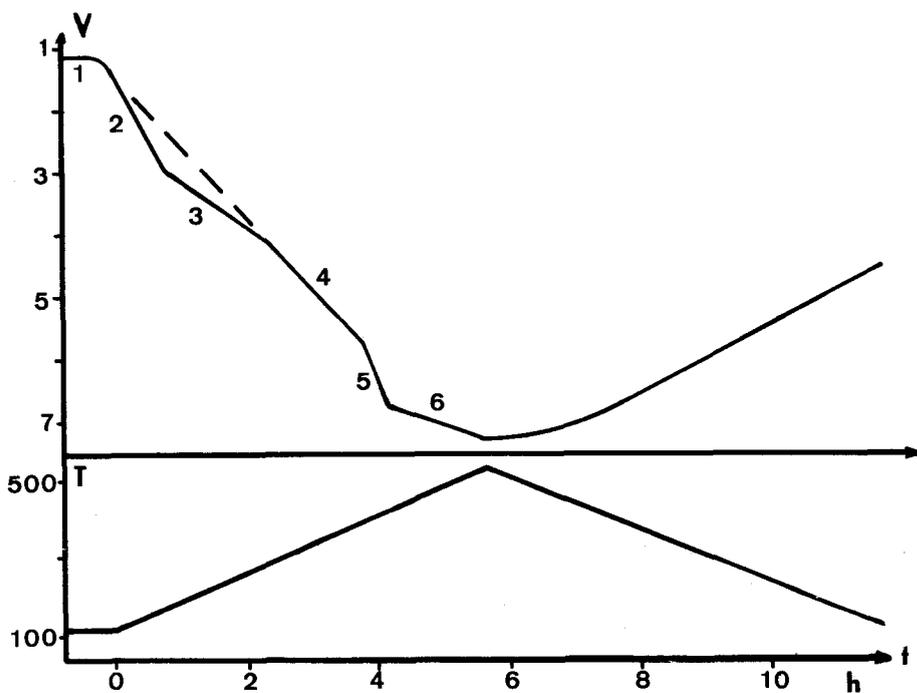


Figure 12 - Thermopotentiogramme normal.

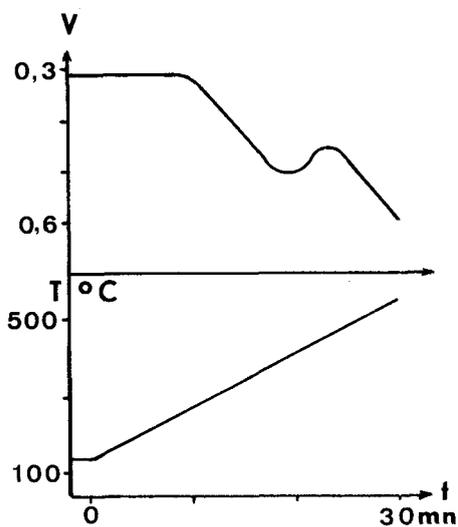


Figure 13 - Thermopotentiogramme avec bosse de contamination.

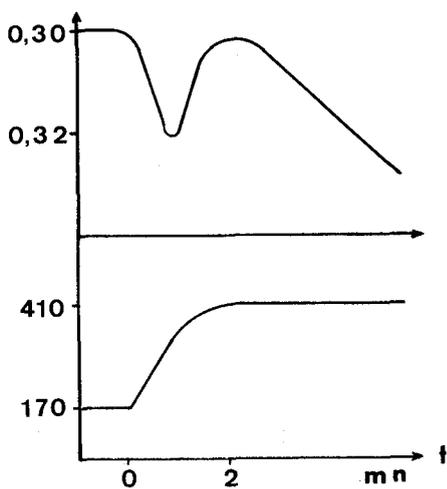


Figure 14 - Thermopotentiogramme rapide.

constaté qu'après un thermopotentiogramme, le potentiel de Volta revient en 5 heures à sa valeur de départ.

Deux interprétations sont possibles :

1/ Il s'agit d'un phénomène de chimisorption. A l'équilibre, la quantité chimisorbée est une fonction décroissante de la température. Nos résultats suggèrent donc que le potentiel de Volta est une fonction croissante de la quantité chimisorbée. En élevant la température, on observe donc la désorption d'un film positif.

2/ Lorsque la température croît, il se produit un transfert électronique de l'intérieur du solide vers des niveaux accepteurs à la surface du solide.

On sait que l'adsorption d'oxygène produit généralement un film négatif et que, sur l'oxyde de zinc, elle n'est réversible qu'au-dessus de 500°C. La seconde interprétation est donc plus vraisemblable que la première. Nous la confirmerons par l'interprétation cohérente qu'elle permettra de donner des mesures systématiques qui suivent.

Conclusions

L'analyse thermopotentiométrique à différentes vitesses de variation de la température nous a fourni les informations suivantes :

Entre 170 et 410°C se superposent deux phénomènes. L'un est rapide, nous l'attribuons à une contamination de la surface de l'oxyde de zinc par une vapeur désorbée par les parois de la cellule. L'autre est plus lent. Nous l'attribuons à un transfert électronique réversible entre l'intérieur du solide et des niveaux superficiels accepteurs.

La partie du thermopotentiogramme correspondant aux températures inférieures à 170°C sera interprétée dans la section V de ce chapitre.

La partie des thermopotentiogrammes correspondant à des températures supérieures à 410°C manifeste l'apparition d'un nouveau phénomène au moins, et ne sera pas étudiée ici.

III - MESURES SYSTEMATIQUES

Objectif et méthode

L'interprétation détaillée des thermopotentiogrammes est évidemment limitée par le fait que le temps et la température varient simultanément. Le but de l'étude systématique est de séparer ces variations. On espère ainsi confirmer la présence d'un équilibre et étudier la cinétique du phénomène de transfert électronique malgré la présence de la contamination.

Pour une température donnée T_i , le potentiel de Volta, au bout de 1 à 4 heures suivant la valeur de T_i , atteint une valeur stable V_i dont nous montrerons qu'elle correspond à un véritable équilibre.

Le solide à la température T_i et au potentiel V_i est alors dans un état défini. Les mesures cinétiques seront faites en partant d'un tel état d'équilibre : on portera aussi rapidement que possible la température du solide à T_j . Le potentiel de Volta variera jusqu'à ce qu'il ait atteint sa nouvelle

valeur d'équilibre V_j . En enregistrant les variations du potentiel de Volta en fonction du temps, on pourra déterminer la vitesse d'évolution du système par la mesure de $v = dV/dt$.

Cette vitesse d'évolution est formée de deux termes v' et v'' . Le premier correspond au transfert électronique de l'intérieur du solide vers les niveaux de surface. Le second correspond au transfert électronique en sens inverse.

$$v = v' + v''$$

Pour étudier la cinétique des phénomènes, nous devons donc mesurer séparément v' et v'' :

A l'équilibre,

$$v = 0 \text{ ou } -v' = v'' \quad (1)$$

Plus on s'écarte de l'équilibre et plus l'écart entre les vitesses $-v'$ et v'' devient important. Pour un écart à l'équilibre suffisant, l'une des vitesses sera négligeable devant l'autre.

Dans les expériences que nous envisageons, l'écart à l'équilibre est grand au début de chaque expérience, surtout si l'écart entre T_i et T_j est grand. Pour mesurer v' nous devons donc déterminer la valeur initiale de v lorsqu'on passe brusquement d'une température T_i où $V = V_i$ à une température supérieure T_j . On aura de même la valeur de v'' si T_j est inférieure à T_i .

Nous verrons que v' et v'' dépendent à la fois de T_i et T_j . Pour vérifier une relation entre v' et T_i , on devra utiliser des mesures correspondant à la même valeur de T_j et différentes valeurs de T_i , et réciproquement.

Pour gagner du temps, la température T_j d'une expérience sert de température d'équilibre T_i pour la suivante.

Le programme des expériences a donc été déterminé de la façon suivante : on a choisi 5 valeurs de température régulièrement espacées dans le domaine d'existence du phénomène à étudier, qu'on avait déterminé par thermopotentiométrie. On a utilisé : 170, 230, 290, 350, 410°C.

Toutes les courbes (20) de variation du potentiel de Volta en fonction du temps partant de l'équilibre à l'une de ces 5 températures (T_i) et effectuée à une autre de ces 5 températures (T_j) ont été enregistrées.

Une seconde série d'expériences a été effectuée de la même façon avec les températures : 200, 245, 290, 335, 380°C.

La fig. 15 donne un exemple d'enregistrement et le tableau I résume le programme expérimental, donne les résultats des mesures de v et sera commenté dans ce qui suit :

Ces mesures se heurtent à la difficulté expérimentale suivante : pour passer de la température T_i à la température T_j il faut un temps non négligeable pendant lequel les mesures de v sont dépourvues de signification. Ceci est d'ailleurs aggravé par le fait que, dans cette période transitoire, le potentiel de Volta dépend plus de la contamination que du phénomène principal, alors que, lorsque la température est stabilisée, la contamination, qui est un phénomène rapide, ne modifie plus le potentiel de Volta.

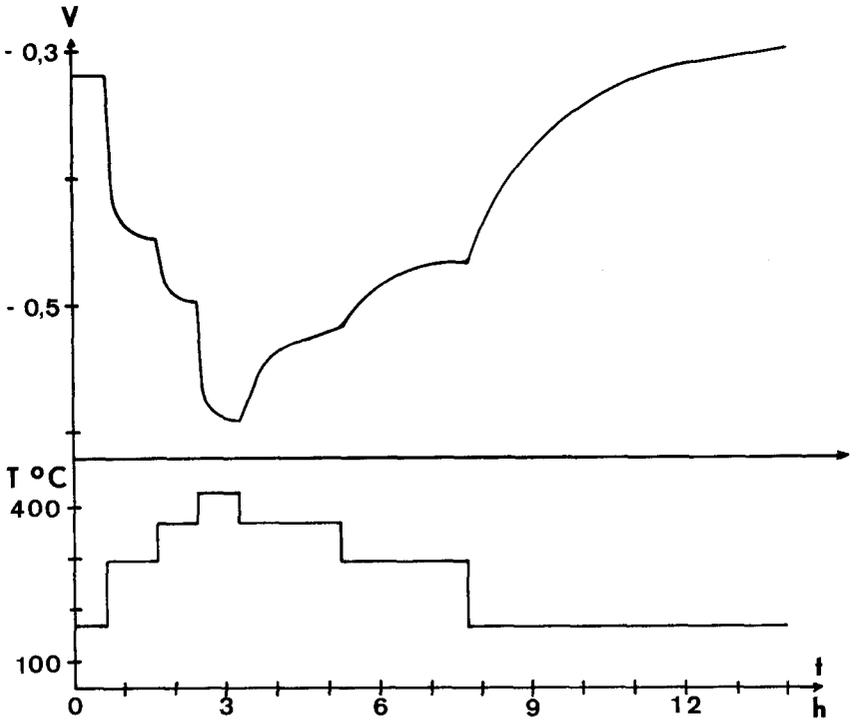


Figure 15 - Reproduction schématique de l'enregistrement des expériences 3 à 8.

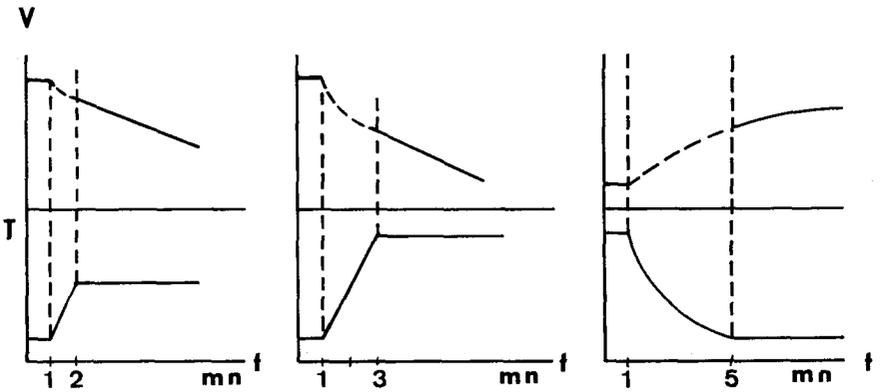


Figure 16 - Portions d'enregistrement à rejeter quand on passe de T_i à T_j .

TABLEAU I

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T _i ,°K	435	505	435	560	630	685	630	560	440	635	500
T _j ,°K	505	435	560	630	685	630	560	440	635	500	680
Log v	1,60	0,90	2,48	2	2,11	2,30	2,19	1,91	3,15	2,30	3,65
N°	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
T _i ,°K	680	565	505	565	680	505	630	445	675	445	505
T _j ,°K	565	505	565	680	505	630	445	675	440	505	680
Log v'	3,65	2,4	C	C	C	C	C	3,8	2,48	1,48	3,2
N°	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
T _i ,°K	470	510	470	560	610	560	515	600	515	560	470
T _j ,°K	510	470	560	610	560	515	600	515	560	470	645
Log v	1,78	1,40	2,86	1,41	1,54	1,78	3,26	2,04	1,88	1,90	3,89
N°	34	35	36	37	38	39	40	41			
T _i ,°K	645	475	515	645	560	645	520	600			
T _j ,°K	475	515	645	560	645	520	600	470			
Log v	1,70	2,09	C	C	C	C	C	C			
N°	101	102	103	104	105	106					
T _i ,°K	470	470	470	470	470	470					
T _j ,°K	530	500	600	520	550	575					
Log v	1,96	1,48	2,98	1,85	2,28	2,7					

C : expériences correspondant à des points de la courbe d'équilibre C.

Pour apprécier les conséquences de cette situation, nous devons considérer trois cas (fig. 16) :

1/ $T_i < T_j$, l'écart entre T_i et T_j n'étant pas très grand. Le temps nécessaire pour passer de T_i à T_j est court et V varie lentement. Lorsque la température atteint T_j , le potentiel de Volta n'a pratiquement pas eu le temps de varier. La mesure directe de v sera alors une bonne mesure de v' .

Dans ce cas cependant, l'écart entre les équilibres à T_i et T_j est faible et on devra vérifier ultérieurement que v'' est bien négligeable devant v' .

2/ $T_i < T_j$, l'écart entre T_i et T_j étant grand. Le temps nécessaire pour passer de T_i à T_j , toujours déterminé par l'écart entre T_i et T_j et par la puissance fournie au four, est plus grand. La vitesse de variation du potentiel de Volta est aussi plus grande. Lorsque la température a atteint T_j , le potentiel de Volta a varié notablement.

L'écart entre les équilibres à T_i et T_j étant grand, la condition $v'' \ll -v'$ est toujours vérifiée. Mais nous verrons que la vitesse v' est fonction à la fois de la température T_j et de la valeur du potentiel de Volta au moment où elle est mesurée. Il est alors nécessaire de déterminer v' (V_i, T_j) par une extrapolation.

3/ $T_i > T_j$. Dans ce cas, le temps nécessaire pour atteindre T_j est déterminé par la constante de temps du four. Ce temps est notablement plus important que dans les cas précédents. Lorsque la température a atteint T_j , le potentiel de Volta a varié notablement, v' a donc varié et la condition $-v' \gg v''$ n'est plus vérifiée.

On ne dispose pas ici de lois d'extrapolations comme dans le cas 2. Nous devons renoncer à obtenir des mesures précises de v'' .

Résultats relatifs à l'équilibre

Sur la fig. 17 on a porté en abscisse T_j et en ordonnée le potentiel de Volta stabilisé V_i .

Les points expérimentaux se groupent sur 3 courbes A, B, C, alors qu'on attendait une courbe unique. Les points d'une même courbe correspondent à une ou plusieurs séries de mesures consécutives : la courbe A correspond aux expériences 20 à 27 et de même B aux expériences 1 à 12, 20 à 22, 29 à 35, et C aux expériences 13 à 19 et 36 à 41. Seuls les points 2, 9 et 28 font exception.

Le passage de A à B et de B à C a pu être observé. L'enregistrement de l'expérience 26 présente un palier bien défini qui correspond à un point 27 de la courbe A. Puis une dérive se manifeste et un second palier est observé dont on n'attend pas qu'il soit tout-à-fait stabilisé (27'). On voit que le point représentatif de l'expérience suivante 28 est situé entre A et B et que le point 29 vient nettement sur B. De même l'expérience 34 conduit à deux paliers, le premier donnant un point sur B et le second un point sur C.

Nous pensons que ces effets peuvent s'interpréter par des contaminations. En effet, la courbe A a été obtenue après une interruption de 2 jours pendant laquelle le courant d'oxygène sec ne passait pas. Il a pu s'adsorber sur une électrode un contaminant qui n'a commencé à dégazer qu'à la température T_j de l'expérience 26 : 340°C. Comme on observe au cours de l'expérience 26 une nette montée de la teneur en eau, il est probable que c'est l'eau qui est responsable de la contamination. En effet, la teneur en eau au début de l'expérience 26 est de 6 ppm, elle passe à 14 ppm à la fin de l'expérience et revient à 9 ppm après les expériences 27, 28 et un thermopotentiogramme de contrôle.

Cette contamination a sans doute atteint l'électrode mobile. En effet, elle produit un simple décalage de la courbe d'équilibre et les mesures de vitesses effectuées sur des expériences correspondant à des points de la courbe A donnent des résultats normaux.

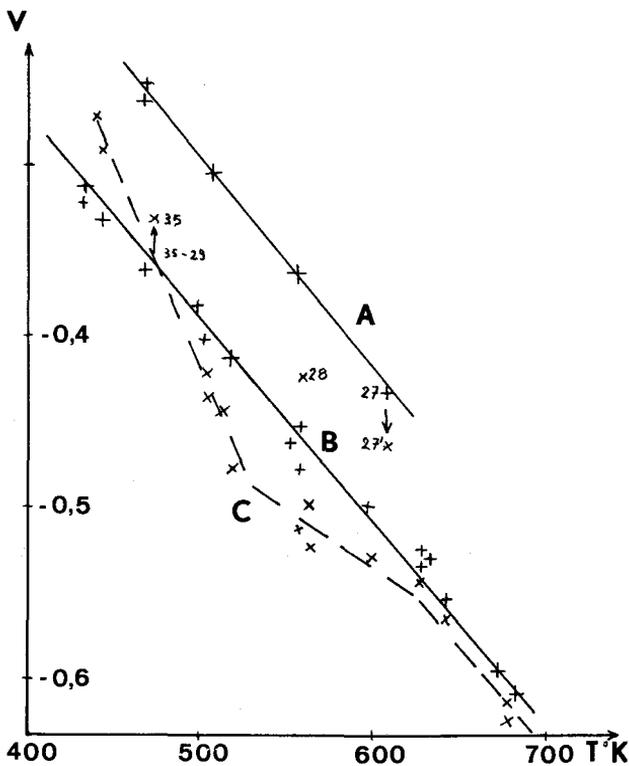


Figure 17 - Potentiel de Volta à l'équilibre en fonction de la température.

La courbe C au contraire est notablement déformée et les mesures de vitesses effectuées sur des expériences correspondant à des points de cette courbe ne concordent pas avec les autres mesures. Ces mesures ne seront donc pas prises en considération dans ce qui suit, et sont marquées C dans le tableau.

Nous concluons donc que la courbe donnant le potentiel de Volta stabilisé en fonction de la température est une droite désignée par B sur la fig. 17 et d'équation :

$$V = f - gT = 0,18 \pm 0,02 - (1,15 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (2)$$

V en Volts, T en degrés K.

Cette courbe correspond bien à un équilibre. En effet, les points provenant d'expériences à potentiel de Volta croissant ou décroissant sont sur la même courbe. On revient donc au même point, qu'on s'en écarte d'un côté ou de l'autre.

IV - INTERPRETATION DES MESURES SYSTEMATIQUES

Nous reproduisons fig. 18 la fig. 3 du chapitre I, représentant le diagramme énergétique supposé du système étudié. Des équations (5) et (II) du chapitre I nous tirons :

$$- \frac{dV}{dt} = -v' = a(V) k(e_0) \exp\left(\frac{e(V - V_f)}{kT}\right)$$

$$- v' = B(V) \exp\left(\frac{e(V - V_f)}{kT}\right) \quad (3)$$

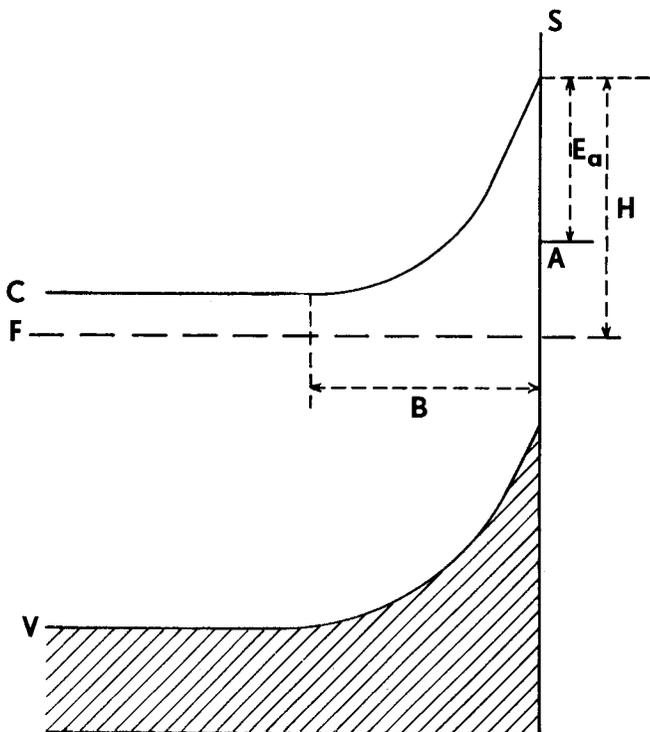


Figure 18 - Diagramme énergétique : Energie en fonction de la distance à la surface S.
 C : Bas de la bande de conduction
 A : Niveau superficiel accepteur
 F : Niveau de FERMI
 B : Barrière
 V : Haut de la bande de valence

L'équation (3) exprime que le transfert électronique de l'intérieur du solide vers les niveaux de surface est contrôlé par la barrière de potentiel. La hauteur de cette barrière varie lorsque la charge à la surface varie par suite du transfert électronique.

L'équation (3) permet d'interpréter quantitativement toutes les mesures concernant v' et les thermopotentiogrammes. Cette interprétation est valable quelle que soit la nature des niveaux de surface. Nous avons représenté sur la fig. 18 un seul de ces niveaux. Il peut y en avoir d'autres, ou même toute une bande d'énergie superficielle.

Dans ce qui suit les vitesses dV/dt sont toujours exprimées avec la même unité. Celle-ci, pour des raisons de commodité, a été arbitrairement choisie égale à 1 mV par 15 minutes.

Equation d'ELOVICH

On sait que la variation de la quantité chimisorbée sur un solide en fonction du temps obéit, dans un grand nombre de cas, à une loi connue sous le nom d'équation d'ELOVICH, établie initialement par ROGINSKI & ZELDOVICH (24).

GERMAIN a montré (25) qu'on pouvait obtenir une telle équation en supposant que l'énergie d'activation de la chimisorption variait linéairement en fonction de la quantité chimisorbée.

L'équation (3) exprime la même loi pour les potentiels de Volta et, en supposant B (V) constant, on peut l'intégrer de la même façon et obtenir l'équation :

$$V = - \left(\frac{kT}{e} \right) \text{Log} (t + t_0) + V_f - \left(\frac{kT}{e} \right) \text{Log} \left(\frac{eB}{kT} \right) \quad (4)$$

t_0 est une constante d'intégration. Pour vérifier l'équation (4) on détermine t_0 par tâtonnement : on trace V en fonction de $t + t_0$ pour différentes valeurs de t_0 et on retient la valeur de t_0 qui donne le meilleur alignement des points expérimentaux (fig. 19).

Il est évident que, si on ne dispose que d'une petite portion de la courbe V (t), on pourra toujours trouver une valeur de t_0 permettant d'en aligner tous les points. La loi (4) et par conséquent la relation entre v' et V contenue dans l'équation (3), ne sera vérifiée que si l'intervalle de variation de V est assez étendu, compte tenu de la condition $-v' \gg v''$. Finalement, l'équation (4) ne sera vérifiée directement que pour les expériences où T_1 et T_2 ont des valeurs très éloignées l'une de l'autre. La fig. 20 donne quelques exemples de ces vérifications qui sont très satisfaisantes.

Les pentes de ces courbes étant égales, d'après l'équation (4), à $-kT/e$, la vérification de leurs valeurs justifie également l'équation (4) et vérifie ainsi la relation entre v' et T contenue dans l'équation (3). Cette vérification peut être faite même pour des expériences comportant une portion de courbe insuffisante pour une vérification directe.

Le tableau ci-après donne la valeur de $m = (kT/e) \times d\text{Log} (t + t_0)/dV$, dont la valeur théorique est 1, pour diverses expériences :

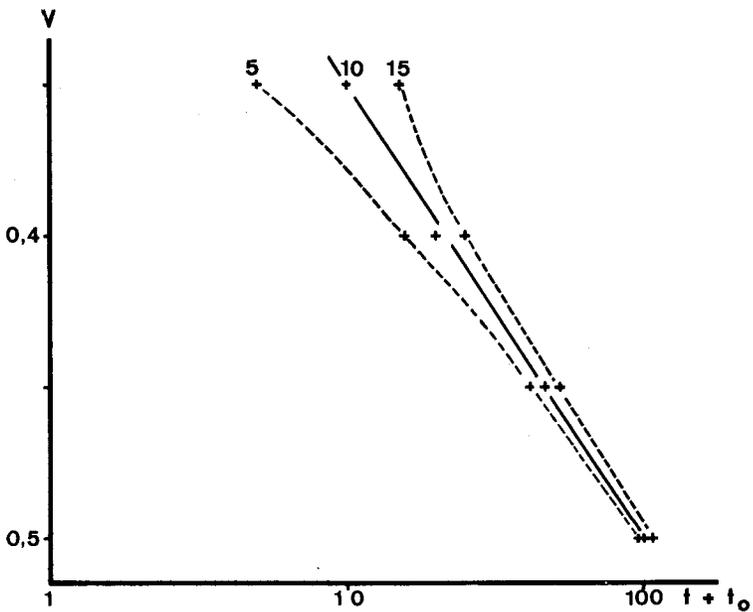


Figure 19 - Vérification de l'équation d'Elovich : Expérience 19 : courbes correspondant à $t_0 = 5, 10, 15$.

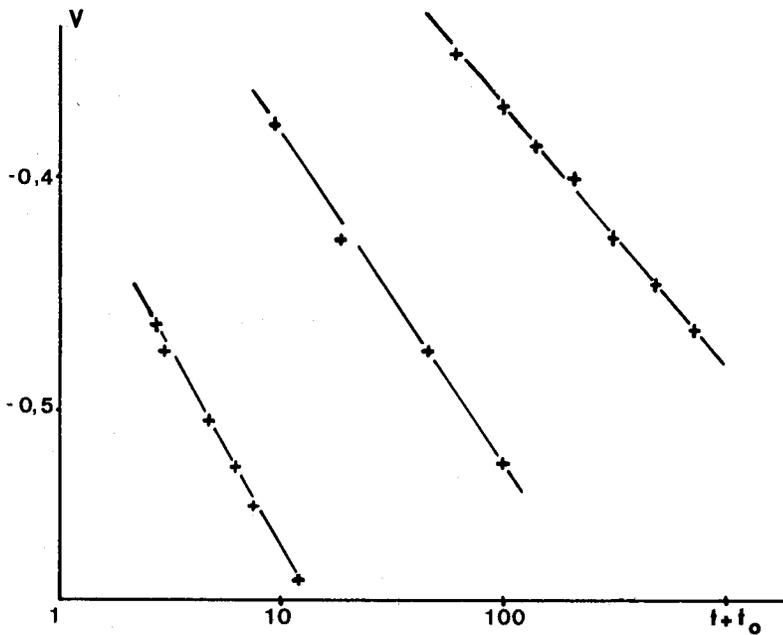


Figure 20 - Vérification de l'équation d'Elovich : Expériences 19, 22, 29. Unités de temps arbitraires.

N°	3	9	11	19	22	23	25	35
m	1,2	1,3	1,2	1	0,9	1	1,2	0,9

La vérification de la relation entre v' et T est donc moins satisfaisante que celle de la relation entre v' et V . Ceci est dû simplement à la présence d'une étape supplémentaire dans la vérification de la relation entre v' et T .

Une étude directe de la relation entre v' et T est donc souhaitable : elle fournira une vérification plus précise et une valeur de $V - V_f$. Pour cela nous devons d'abord décrire la méthode d'extrapolation qui nous permettra de déterminer v' (V_i) lorsque la mesure directe n'est pas possible.

Nous avons montré que la relation (4) était vérifiée au moins sous la forme :

$$V = -n \text{Log} (t + t_0) + p \quad (5)$$

En dérivant cette équation, nous obtenons :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{-n}{(t + t_0)} \quad (6)$$

La courbe V en fonction de $\text{Log} (t + t_0)$ donne la valeur de n et permet de déterminer graphiquement la valeur de $t + t_0$ pour laquelle $V = V_i$. On obtient alors v' en portant ces valeurs dans l'équation (6).

Relation entre v' et T

La fig. 21 représente les variations de $\text{Log} [-v' (V_i, T_j)]$ en fonction de $1/T_j$ pour $T_i = 170^\circ\text{C}$ et $V_i = -0,31 \text{ V}$.

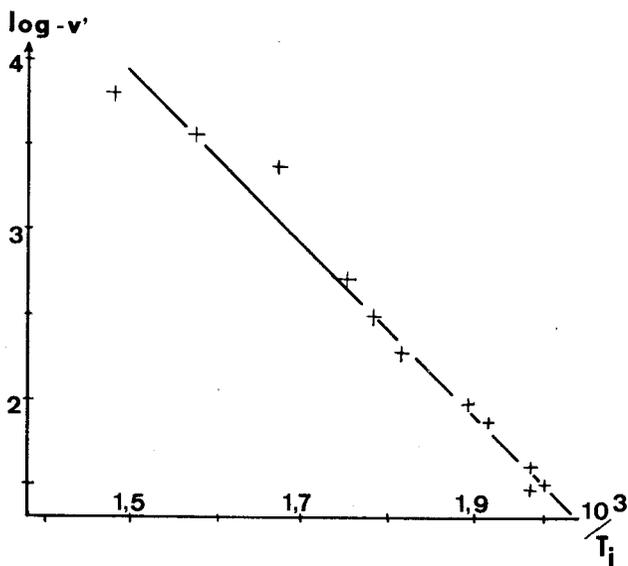


Figure 21 - Vérification du transfert électronique en fonction de T_j ; $T_i = 170^\circ\text{C}$.

Outre les points 1, 3, 9, 19 et 21 nous avons porté les points 101, 102, 103, 104, 105, 106, qui ont été obtenus dans des expériences préliminaires. Seul le point 19 a été extrapolé à l'aide de l'équation d'Elovich.

On voit que ces points expérimentaux sont bien alignés. La relation entre v' et T_j contenue dans l'équation (3) est donc bien vérifiée et on peut déduire de la pente de la droite une valeur de $V_f - V_i$:

$$V_f - V_i = 0,85 \pm 0,05 \text{ V}$$

d'où :

$$V_f = 0,54 \pm 0,05 \text{ V.}$$

En principe, des courbes semblables tracées pour des valeurs différentes de V_i devraient permettre de vérifier que la valeur de V_f déterminée ainsi est toujours la même. La détermination de V_f n'est pas assez précise pour que cette vérification soit démonstrative.

Vérification des approximations

Pour vérifier que la condition $v'' \ll -v'$ est respectée, nous avons besoin d'une estimation de $v''(T_i, T_j)$. $v''(T_i, T_j)$ est la vitesse de variation du potentiel de Volta dû au transfert électronique de la surface vers l'intérieur du solide, lorsque ce solide est, à la température T_j , dans un état voisin de l'état d'équilibre à la température T_i .

On peut écrire :

$$v''(T_i, T_j) < v''(T_j, T_j) \quad \text{si } T_i < T_j$$

En effet quand on passe de T_i à T_j , l'occupation des niveaux superficiels à l'équilibre augmente, il y a donc davantage d'électrons superficiels disponibles pour le transfert vers l'intérieur du solide.

Mais $v''(T_j, T_j)$ est la vitesse à l'équilibre à T_j . On peut donc la déterminer par la condition :

$$v''(T_j, T_j) = -v'(V_j, T_j)$$

Par conséquent si nous montrons que $-v'(V_j, T_j) \ll -v'(V_i, T_j)$ il en résulte que $v''(T_i, T_j) \ll -v'(V_i, T_j)$.

De l'équation (3) on tire :

$$\begin{aligned} \log [-v'(V_i, T_j)] - \log [-v'(V_j, T_j)] &= \\ &= \log B(V_i) - \log B(V_j) + e(V_i - V_j)/2,3 \text{ kT} \end{aligned}$$

On calcule que, dans le cas le plus défavorable où $V_i - V_j = 0,1 \text{ V}$ et $T = 500^\circ\text{K}$:

$$\frac{e(V_i - V_j)}{kT} = 1$$

On peut d'autre part calculer $B(V_i)$ en appliquant à une mesure de $v'(V_i, T_j)$ l'équation (3) et en calculant $V_i - V_f$ au moyen de l'équation d'équilibre (2) et de la valeur de V_f obtenue précédemment.

On obtient les résultats suivants :

Expérience N°	19	11	15	5
T _j	675	680	680	685
T _j	445	500	565	630
log B(V _i)	4,94	4,43	3,95	3,53

On en déduit :

$$\log [-v'(V_i, T_j)] - \log [-v'(V_j, T_j)] \geq 1,5$$

Dans tous les cas, l'erreur commise en négligeant v'' est donc inférieure à 3 %.

Conclusion

Pour vérifier totalement l'équation (3) décrivant l'ensemble du phénomène, nous avons dû vérifier séparément la relation entre v' et V et la relation entre v' et T , en nous basant sur des données expérimentales différentes.

En vérifiant l'équation (3), nous avons démontré les points suivants :

- Le phénomène observé est bien un transfert électronique de l'intérieur du solide vers des niveaux superficiels accepteurs.
- Ce transfert électronique est contrôlé par une barrière de potentiel de hauteur variable avec la charge de la surface.
- La mesure du potentiel de Volta permet de déterminer les variations de la hauteur de barrière.

Nous avons donc vérifié certaines conclusions importantes de la théorie électronique de la catalyse.

V - INTERPRETATION DES THERMOPOTENTIogramMES

L'équation (3) permet d'interpréter les thermopotentiogrammes obtenus expérimentalement si on suppose la condition $-v' \gg v''$ vérifiée pendant tout l'enregistrement du thermopotentiogramme. Nous ferons cette hypothèse pour les thermopotentiogrammes à température croissante, mais nous ne pourrions pas la vérifier comme dans la section précédente.

On doit maintenant remplacer dans l'équation (3) T par :

$$T = T_0 + st \quad (7)$$

On peut déterminer les variations de V en fonction de t par intégration de l'équation (3) ainsi modifiée. Le changement de variable : $V - V_f = u$, ramène cette intégration à une quadrature.

Connaissant a priori le résultat : une relation presque linéaire entre V et T , nous pouvons plus simplement rendre compte des résultats expérimentaux.

Si V varie linéairement en fonction de T :

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{1}{s}\right) \frac{dV}{dt}$$

est constant et d'après l'équation (3), en supposant toujours les variations de B (V) négligeables, $(V - V_f)/kT$ sera constant.

De $V - V_f = D.T$ ($D = \text{constante}$) on déduit par dérivation logarithmique :

$$\frac{dV}{(V - V_f)} = \frac{dT}{T}$$

ou :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{(V - V_f)}{T} \quad (8)$$

En appliquant cette équation aux thermopotentiogrammes linéaires, on déterminera $V - V_f$ en tout point du thermopotentiogramme.

Nous allons maintenant étudier quelques propriétés des thermopotentiogrammes.

Des équations (3) et (7) on déduit :

$$-\frac{dV}{dT} = \left(\frac{B}{s}\right) \exp\left(\frac{e(V_f - V)}{kT}\right) \quad (9)$$

En éliminant dV/dT entre (8) et (9) on obtient :

$$\frac{(V - V_f)}{T} = \left(\frac{B}{s}\right) \exp\left(\frac{e(V - V_f)}{kT}\right) \quad (10)$$

L'équation (10) est la condition nécessaire pour que le thermopotentiogramme soit linéaire. Au début d'un thermopotentiogramme, cette condition n'est généralement pas vérifiée.

Si, par exemple, le potentiel de Volta a une valeur inférieure à celle qui est solution de (10), d'après l'équation (3) ou (9), la variation de V en fonction du temps ou de la température sera plus lente. C'est ce qui se passe au début des thermopotentiogrammes que nous avons enregistrés (segment 1 fig. 12). Cependant lorsque la température croît, la valeur de V solution de l'équation (10) décroît et se rapproche de la valeur de V expérimentale qui décroît plus lentement. Le thermopotentiogramme réel tend asymptotiquement vers le thermopotentiogramme linéaire.

On montrerait le même résultat en supposant que le potentiel de Volta expérimental est trop grand. On voit donc que lors d'un transfert électronique de l'intérieur du solide vers la surface, le thermopotentiogramme tendra à être linéaire.

L'équation (10) contient le paramètre s , vitesse de variation de la température. L'équation (10) peut s'écrire :

$$\text{Log } s = \text{Log} \left(\frac{BT}{(V_f - V)} \right) + \frac{e(V - V_f)}{kT} \quad (11)$$

Lorsque s varie d'un facteur 15, $V_f - V$ varie de 0,27 V. La solution de (10) dépend donc peu de s , et des thermopotentiogrammes linéaires enregistrés avec différentes vitesses de variation de la température auront des pentes dV/dT à peu près égales.

Dans le but de vérifier la loi (11), nous avons enregistré des thermopotentiogrammes avec des vitesses de variation de la température différentes. Ces vitesses étaient : 42, 56, 85, 170, 660°C/heure.

La vérification de la loi (11) se heurte à deux difficultés théoriques :

1/ Lorsque la vitesse de variation de la température est grande, le potentiel de Volta n'a pas le temps de rejoindre la valeur qui est solution de (10). Le cas limite est celui que nous avons observé lors d'un passage aussi rapide que possible de 170 à 410°C (section II, 3°) : le potentiel de Volta ne variait pas du tout, ce qui permettait d'observer le seul effet de la contamination.

2/ Lorsque la vitesse de variation de la température est faible, l'équilibre entre l'intérieur du solide et les niveaux de surface a le temps de s'établir. Dans ce cas $-v' = v''$ et la théorie précédente ne s'applique plus.

A ces difficultés théoriques s'ajoute une difficulté pratique : la présence de contamination modifie le thermopotentiogramme sur une grande portion, de sorte que la détermination de la pente est très imprécise.

Nous avons donc renoncé à vérifier l'équation (11). Nous avons tout de même constaté que la pente dV/dT est à peu près la même quelle que soit la vitesse s . Des mesures de pente effectuées sur 12 thermopotentiogrammes à différentes vitesses nous ont permis de calculer par l'équation (8) :

$$V_f - V = 0,74 \pm 0,2 \text{ V à } 170^\circ\text{C}$$

Compte tenu de la grande incertitude de cette détermination, l'accord entre cette valeur de $V_f - V$ et celle obtenue par des mesures systématiques ($0,85 \pm 0,05 \text{ V}$) est satisfaisant.

VI - DISCUSSION

MORRISON (23) a observé un phénomène comparable sur de l'oxyde de zinc maintenu en atmosphère invariable d'oxygène entre 80 et 200°C. Il s'agit aussi d'un transfert électronique entre l'intérieur du solide et des niveaux superficiels.

Des mesures de vitesse au départ de l'équilibre permettent de calculer des énergies d'activation. Sur ces points, notre travail est inspiré de celui de MORRISON.

Il en diffère par la méthode expérimentale : MORRISON emploie des mesures de conductivité pour détecter le transfert de charge, mais montre que cette méthode permet bien de détecter des effets de surface.

Cette différence de méthode expérimentale entraîne une différence dans l'exploitation des résultats : MORRISON, ne pouvant pas mesurer directement la hauteur de barrière, la détermine par des mesures cinétiques, mais, comme nous l'avons vu, la seule mesure des vitesses initiales ne permet pas de prouver que la hauteur de barrière varie. Par contre, MORRISON ne semble pas gêné par des effets de contamination que la conductimétrie ne

risque pas de détecter, il peut donc faire une étude plus détaillée du transfert électronique de la surface vers le solide.

Les conclusions de MORRISON diffèrent des nôtres sur deux points : la hauteur de barrière et la position des niveaux superficiels accepteurs.

Lorsque la température s'élève, le sens du transfert électronique est inverse dans l'échantillon de MORRISON et dans le nôtre. Le sens de ce transfert dépend de la position relative des niveaux de surface et du niveau de Fermi. Les niveaux de surface sont en dessous du niveau de Fermi dans l'échantillon de MORRISON, au-dessus dans le nôtre.

La fig. 22 qui rappelle notre schéma énergétique et donne celui de MORRISON précise ces différences : la barrière est notablement moins haute dans l'échantillon de MORRISON que dans le nôtre : 0,5 V au lieu de 0,85 V. Ceci s'explique bien par une différence de préparation des échantillons : celui de MORRISON est dégazé, puis mis en présence d'oxygène à 100°C. Il doit donc avoir chimisorbé notablement moins d'oxygène que le nôtre. Par suite, la charge superficielle est plus faible et la concentration de défauts à l'intérieur plus élevée dans l'échantillon de MORRISON, et ces deux facteurs contribuent à donner une barrière moins haute.

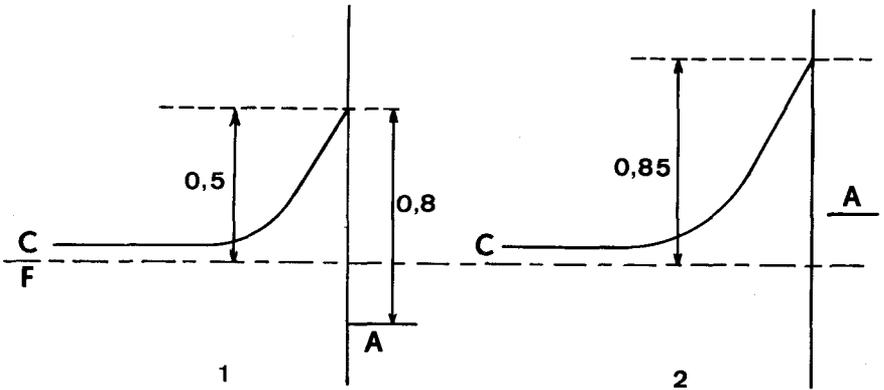


Figure 22 - Diagrammes énergétiques comparés de notre échantillon et de celui de MORRISON.

C : Bas de la bande de conduction

F : Niveau de Fermi

A : Niveau accepteur

La position des niveaux accepteurs est bien définie dans l'échantillon de MORRISON : à 0,7 eV au-dessous du bas de la bande de conduction. Il est donc possible que les niveaux accepteurs observés dans l'échantillon de MORRISON et dans le nôtre soient identiques. Cependant il faut souligner que les expériences de MORRISON et les nôtres ont été faites dans des intervalles de température qui se recouvrent à peine et que seule la détermination de la nature chimique des niveaux accepteurs peut apporter une conclusion à ce sujet. MORRISON pense que les niveaux accepteurs qu'il observe sont associés à l'oxygène chimisorbé : ils seraient O^- lorsqu'ils sont vacants, et O^{--} lorsqu'ils sont occupés. Mais MORRISON reconnaît que ces niveaux peuvent très bien être associés à une impureté, par exemple de la vapeur d'eau.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La méthode que nous avons mise au point permet de mesurer la différence de potentiel de Volta entre deux surfaces à des températures différentes.

Cette possibilité expérimentale nouvelle permet l'étude du problème de l'électrode de référence. Nous avons ainsi pu montrer que le travail d'extraction du graphite en présence d'oxygène à la pression atmosphérique ne dépend pas de la température (aux effets thermoélectriques près, qui sont négligeables), entre 135 et 360°C.

Nous avons alors utilisé l'appareil et son électrode de référence pour étudier certains aspects de l'interaction de l'oxyde de zinc avec l'oxygène.

Nous avons pour cela défini une méthode d'analyse thermique potentiométrique grâce à laquelle différents phénomènes ont pu être caractérisés. En particulier, un phénomène de transfert électronique réversible a été mis en évidence entre 170 et 410°C.

L'étude systématique de cet équilibre a permis de vérifier les principales conclusions de la théorie électronique : le transfert électronique de l'intérieur du solide vers les niveaux superficiels accepteurs est contrôlé par une barrière de potentiel dont la hauteur varie avec le degré d'occupation des niveaux accepteurs.

Des mesures cinétiques ont déterminé la hauteur de la barrière : 0,85 V. On a vérifié que les variations de la hauteur de barrière sont dans ce cas, égales aux variations du potentiel de Volta.

En se basant sur la description du phénomène ainsi obtenue, on a pu interpréter quantitativement les thermopotentiogrammes de l'oxyde de zinc dans l'oxygène à température croissante entre 170 et 410°C.

La pente du thermopotentiogramme dV/dT permet de déterminer la hauteur de barrière obtenue précédemment. L'accord entre la méthode thermopotentiométrique et la méthode cinétique est satisfaisant.

Ces résultats sont généralisables : la même méthode permettra de chercher des électrodes de référence en présence d'autres gaz que l'oxygène, et sous vide.

La thermopotentiométrie permettra l'étude préliminaire de n'importe quelle surface, séparant, suivant leur domaine de température et leur vitesse les divers phénomènes.

Enfin, il est certain que la mesure de potentiel de Volta permettra d'obtenir des vérifications de la théorie électronique de la catalyse qu'aucune autre méthode ne peut atteindre.

RÉFÉRENCES

- [1] R. V. CULVER, F. C. TOMPKINS - in *Advances in Catalysis XI*, 67. (1959).
- [2] F. F. VOLKENSHTEIN - *La théorie électronique de la catalyse* (1961).
- [3] G. HEILAND, E. MOLLWO, F. STOCKMANN - in *Solid state physics VIII*, 191 (1959).
- [4] G. NATTA : in *Catalysis III*, 349 (1955).
- [5] C. HERRING, M. H. NICHOLS - *Rev. Mod. Phys.* 21, 185 (1949).
- [6] J. C. P. MIGNOLLET - *J. Chem. Phys.* 20, 341 (1952) et 21, 1298 (1953).
- [7] J. C. P. MIGNOLLET - *Bull. Soc. Chim. Belg.* 64, 122 (1955).
- [8] P. AIGRAIN, C. DUGAS - *Z. Elektrochem.* 56, 363 (1952).
- [9] W. A. ZISMAN - *Rev. Sci. Instr.* 3, 367 (1932).
- [10] A. H. KOHN - *Rev. Sci. Instr.* 27, 1046 (1956).
- [11] KELLNER - *Research* 5, 341 (1952).
- [12] T. DELCHAR, A. EBERHAGEN, F. G. TOMPKINS - *J. Sci. Instr.* 40, 105 (1963).
- [13] J. M. THUILLIER - *Thèse - Paris*, 1957.
- [14] J. C. P. MIGNOLLET - *Disc. Faraday Soc.* 8, 326 (1950).
- [15] B. GYSAE, S. WAGENER - *Z. Tech. Physik* 19, 264 (1938), *Z. Physik* 115, 296 (1940).
- [16] V. LYASHENKO, I. STEPKO - *Problemy Kinetiki i Kataliza* 8, 180 (1955).
- [17] G. NADZHAKOV, V. VASILEV, S. T. BALABAKOV - *C.R. Acad. Bulgare Sci.* 11, 461 (1958).
- [18] J. A. DILLON, H. E. FARNSWORTH - *J. Appl. Phys.* 28, 174 (1957).
- [19] J. T. LAW - *J. Appl. Phys.* 32, 601 (1961).
- [20] K. W. BEWIG W. A. ZISMAN - *Advances in Chem. Ser. R. F. GOULD, Editor* (1961) p. 100.
- [21] E. A. TAFT, L. APKER - *Phys. Rev* 99, 1831 (1954).
- [22] T. J. CLARK, R. C. GIBERSON - *U.S. At. Energ. Comm. H.W. 67793* (1961).

- [23] S.R. MORRISON - in *Advances in catalysis* VII, 259 (1955).
- [24] ZELDOVICH, ROGINSKI - *Acta Physica* 1, 449 (1934).
- [25] J.E. GERMAIN - *C.R. Acad. Sci.* 238, 236 (1954).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES	9
I : Définitions	9
II : Généralisations	10
III : Causes de variation du potentiel de Volta	13
CHAPITRE II : APPAREIL	19
I : Principe	19
II : Réalisation	23
Conclusions	37
CHAPITRE III : ELECTRODE DE REFERENCE	39
I : Introduction	39
II : Symétrie de l'électrode mobile	41
III : Méthode	42
IV : Résultats	43
Conclusion	44
CHAPITRE IV : ETUDE DU SYSTEME ZnO-O ₂	47
I : Introduction	47
II : Analyse thermopotentiométrique	48
III : Mesures systématiques	52
IV : Interprétation des mesures systématiques	58
V : Interprétation des thermopotentiogrammes	63
VI : Discussion	65
CONCLUSION GENERALE	67

0403.10092

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE"



Vu et approuvé :

Lille, le 28 septembre 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lille,

M. PARREAU

Vu

et Permis d'imprimer :

Lille, le 5 octobre 1964

Le Recteur de l'Académie
de Lille,

G. DEBEYRE