

50376  
1968  
34  
N° d'ordre 87

50.376  
1968  
34

# THESES

présentées

## A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE

par

**Gérard DECLERCK**

Ingénieur E.N.S.C.L.  
Licencié ès Sciences

---

### PREMIERE THESE

Réalisation d'un appareil de mesure des  
potentiels de Volta.

Contribution à l'étude d'une électrode de référence.

---

### SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté.



soutenues le 18 Décembre 1968, devant la Commission d'examen.

MM. J.P. BEAUFILS, Président

C. LOUCHEUX, Examineurs

G. SAADA.

UNIVERSITE DE LILLE  
FACULTE DES SCIENCES

--OO O OO--

DOYENS HONORAIRES

MM. PRUVOST  
LEFEBVRE  
PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT	FLEURY	PARISELLE
BEGHIN	GERMAIN	PASCAL
BROCHARD	KAMPE DE FERJET	PAUTHENIER
CAU	KOUGANOFF	ROIG
CHAPPELON	LAMOTTE	ROSEAU
CAUDRON	LELONG	ROUEINE
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MAZET	WIEMAN
DEHORNE	MICHEL	ZAMANSKI
DOLLE	NORMANT	

PROFESSEURS

BACHUS	Mathématique appliquée
BEAUFILS	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et physiologie animales
BONNEMAN	Chimie
BONTE	Sciences de la terre
BOUGHON	Mathématiques pures
BOUISSET	Biologie et physiologie

BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique
CORSIN	Sciences de la terre
DECUYPER	Mathématiques pures
DEDECKER	Mathématiques pures
DEFRETIN	Biologie et Physiologie Animales
DEHORS	Electronique, Electrotechnique
DELATTRE	Sciences de la terre
DELEAU	Sciences de la terre
DELHAYE	Chimie
DERCOURT	Sciences de la terre
DESCOMBES	Mathématiques pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physique
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique
GLACET	Chimie
GONTIER	mathématiques Appliquées
HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
HEUBEL	Chimie
HOCQUETTE	Biologie Végétale
LEBEGUE	Botanique
Mme LEBEGUE	Physique
LEBRUN	Electronique, Electrotechnique
Mlle LENOBLE	Physique
LIEBAERT	Electronique, Electrotechnique
LINDER	Biologie Végétale
LUCQUIN	Chimie
MARION	Chimie AMIENS
MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Mlle MARQUET	Mathématiques pures
MENNESSIER	Géologie
MONTARIOL	Chimie
MONTREUIL	Chimie
MORIAMEZ	Physique

	MOUVIER	Chimie
	PARREAU	Mathématiques pures
	PEREZ	Physique
	POUZET	Mathématiques Appliquées
	PROUVOST	Sciences de la terre
	SAVART	Chimie
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Biologie et Physiologie Animales
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques pures
	TILLIEU	Physique
	TRIDOT	Chimie
	VAILLANT	Mathématiques pures
	VAZART	Botanique
	VIVIER	Biologie et Physiologie Animales
	WATERLOT	Sciences de la terre
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BADIER	Physique
Mle	BASTIANI	Mathématiques
	BELLET	Physique
	BENABOU	Mathématiques pures
	BILLART	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques pures
	CHERRAULT	Mathématiques pures
	CHEVALIER	Mathématiques
	DEVRAINNE	Chimie
Mme	DIXMIER	Mathématiques
Mme	DRAN	Chimie
	DUQUESNOY	Chimie AMIENS
	DOUCET	Chimie AMIENS
	GOUDMAND	Chimie

GUIBAULT	Biologie et Physiologie Animales
GUILLAUME	Biologie Végétale
HANGAN	Mathématiques
HENRY	Physique
HERZ	Mathématiques Appliquées
HEYMAN	Physique
HUARD DE LA MARRE	Mathématiques Appliquées
JOLY	Biologie et Physiologie Animales
LABLACHE-COMBIER	Chimie
LACOSTE	Biologie Végétale
LAMBERT	Physique
LANDAIS	Chimie
LEHMANN	Mathématiques pures
Mme LEHMANN	Mathématiques pures
LOUCHEUX	Chimie
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie
MONTEL	Physique
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques
PANET	Electronique, Electrotechnique
PARSY	Mathématiques pures
RACZY	Physique
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VIDAL	Electronique, Electrotechnique
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques pures

A mon Maître,

Monsieur J.P. BEAUFILS

Professeur à la FACULTE des SCIENCES de LILLE  
qui a inspiré ce travail, et à qui je suis  
profondément reconnaissant de la bienveillante  
sollicitude avec laquelle il l'a dirigé.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de CHIMIE GENERALE de la FACULTE des SCIENCES de LILLE.

Nous sommes très reconnaissants à Messieurs les Professeurs J.E. GERMAIN et J.P. BEAUFILS de nous avoir accueilli dans leur Laboratoire.

Nous remercions Monsieur le Professeur BEAUFILS de nous avoir fait l'honneur de présider notre Jury.

Nous sommes particulièrement reconnaissants à Messieurs LOUCHEUX et SAADA d'avoir bien voulu examiner ce travail.

La réalisation de l'appareil de mesure a été effectuée avec la collaboration de Monsieur MARCHAL pour la partie électronique et de Monsieur CLEMENT pour la partie mécanique.

Nous avons apprécié leur compétence et leur amicale collaboration.

Enfin, nous remercions nos camarades de Laboratoire pour l'amitié et l'intérêt qu'ils nous ont témoignés.

A mes parents

A ma femme



## I N T R O D U C T I O N

--oo O oo--

De nombreux travaux théoriques ont montré l'intérêt des mesures de travail d'extraction des solides pour la compréhension des phénomènes de chimisorption.

Le travail d'extraction peut être déduit de la différence de potentiel de Volta entre deux surfaces à condition que, dans les conditions de l'expérience, le travail d'extraction d'une des deux surfaces, dite électrode de référence, ne varie pas.

Dans sa thèse, J.P. BEAUFILS a défini une méthode permettant de montrer la stabilité d'une électrode de référence. Il a prouvé que l'or constituait une telle référence en atmosphère d'oxygène à pression invariable, mais que la mise sous vide de l'appareil rendait prépondérante l'influence de vapeurs contaminantes.

Le but de ce travail est de reprendre cette étude en réalisant une nouvelle version de l'appareil de BEAUFILS avec le souci d'éliminer les causes de contamination.

Ceci impose l'emploi des techniques d'ultra-vide ; il s'agit de réaliser une cellule dégazable pour que toutes les parois de cette cellule puissent être nettoyées sous vide et ne risquent plus de dégazer des contaminants au cours des mesures ultérieures.

## CHAPITRE I

### POTENTIEL DE VOLTA

#### DEFINITIONS - CAUSES DE VARIATION - MESURE

##### I - DEFINITIONS

###### a) Travail d'extraction électronique :

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

$$W = - eV_e - \bar{\mu}$$

( $e$  : charge de l'électron.

$V_e$  : potentiel électrostatique au voisinage du solide dans le vide.

$\bar{\mu}$  : potentiel électrochimique des électrons).

Pour un métal à 0°K, ce travail d'extraction électronique du solide est donc la plus petite quantité d'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron du solide.

###### b) Potentiel de Volta :

Considérons le système suivant en équilibre thermodynamique : un condensateur dont les plaques de matières différentes sont reliées entre elles.

Si  $\bar{\mu}_1$  et  $\bar{\mu}_2$  sont les potentiels électrochimiques des armatures, la condition d'équilibre thermodynamique est :  $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$

Nous avons :

$$W_1 = - eV_{e1} - \bar{\mu}_1$$

$$W_2 = - eV_{e2} - \bar{\mu}_2$$

où  $W_1$  est le travail d'extraction d'une armature.

où  $W_2$  est le travail d'extraction de l'autre armature.

La différence des travaux d'extraction entre les deux plaques est alors :

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

c'est-à-dire que le condensateur est chargé sous la différence de potentiel  $V_{e1} - V_{e2}$  qui est appelée différence de potentiel de Volta entre les deux faces.

Si le système considéré ci-dessus n'est pas isotherme, il est hors d'équilibre thermodynamique. On montre (2) que les résultats précédents sont encore valables si l'on suppose que  $\bar{\mu}_1$  et  $\bar{\mu}_2$  varient avec la température. La différence de potentiel mesurée expérimentalement est alors la somme du potentiel de Volta et du potentiel thermo-électrique. BEAUFILS (I) montre que ce second terme est négligeable dans les conditions de notre étude.

c) Potentiel de surface :

On définit le potentiel chimique électronique à partir du potentiel électrochimique selon :

$$\mu = \bar{\mu} + e V_1$$

expression dans laquelle  $V_1$  est le potentiel macroscopique, calculé à partir du potentiel ponctuel dans le solide, potentiel supposé constant dans la région du solide considérée.

Le travail d'extraction  $W = - eV_e - \bar{\mu}$  devient :

$$W = - e(V_e - V_1) - \mu$$

Le premier terme est caractéristique de la surface et contient  $V_e - V_1$  qui est le potentiel de surface ; le second terme est caractéristique de l'intérieur.

## II - CAUSES DE VARIATION DU POTENTIEL DE VOLTA

A la surface du solide, lorsque des molécules s'adsorbent ou se chimisorbent, il y a variation du potentiel de Volta.

### a) Adsorption :

La molécule adsorbée va s'orienter selon le champ électrique ou se polariser suivant qu'elle ait ou non de moment dipolaire permanent. D'où le renforcement ou l'apparition d'une double couche de charges positives et négatives à la surface du solide et une contribution au potentiel de surface.

b) Si la molécule se chimisorbe ioniquement, il y a transfert d'un électron entre le solide et l'espèce adsorbée. Le résultat est encore la création d'une double couche de charges positives et négatives à la surface du solide et une contribution au potentiel de surface.

### c) Diffusion des défauts dans le solide :

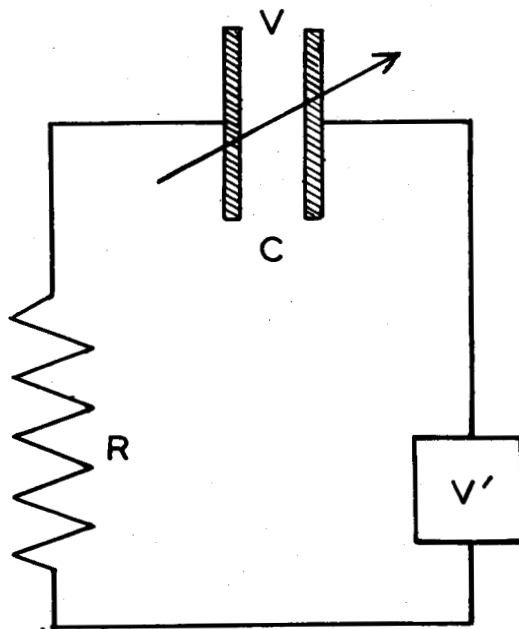
L'évolution des défauts chargés au voisinage de la surface peut, sous l'influence du champ électrique dans les premières couches du solide provoquer des variations du potentiel de Volta.

## III - MESURES DU POTENTIEL DE VOLTA

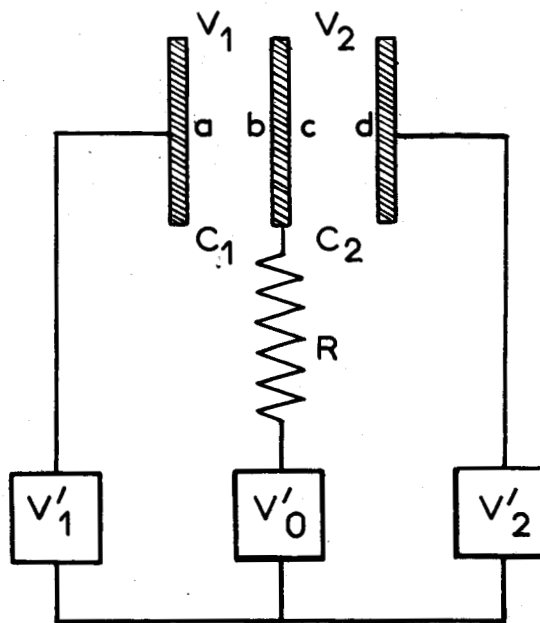
### a) Méthode de KELVIN :

Le principe des mesures du potentiel de Volta est le suivant : on intercale entre deux solides dont on veut mesurer la différence de potentiel de Volta, une force électro-motrice  $V'$ . Le schéma électrique est donné dans la figure I. Le condensateur dont les armatures sont les deux solides, a comme charge :

$$Q = C(V + V')$$



**Fig. 1** Schéma de principe de la méthode de KELVIN.



**Fig. 2** Modification symétrique de la méthode de KELVIN.

En faisant varier C, la charge varie, produisant un courant détecté aux bornes de la résistance R. Il reste à annuler à cette charge en ajustant V'. On a alors :  $V + V' = 0$ .

ZISMAN a modifié la méthode de KELVIN en donnant des variations de capacité périodiques, d'où un courant facile à déceler (3).

Les limites d'emploi à la méthode de KELVIN sont dictées par des raisons technologiques. Pour que la différence de potentiel soit la plus grande possible aux bornes de R, on démontre qu'on doit avoir  $RC_0 w$  aussi élevé que possible devant 1. ( $C_0$  est la capacité du condensateur au repos ;  $w$ , la fréquence de vibration.

Technologiquement, ceci se traduit par la réalisation de deux électrodes distantes de 0,3 mm, dont les températures différentes l'une de l'autre sont régulées et mesurées avec précision, l'isolement entre les deux étant de  $10^9$  ohms.

Ces conditions semblent difficiles à réaliser, mais la méthode à trois électrodes conçues par BEAUFILS (1) tourne cette difficulté.

b) Montage à trois électrodes :

L'introduction d'une troisième électrode vibrante nous mène à considérer deux condensateurs :  $C_1$  avec les faces a et b en regard, chargé sous la tension  $V_1 + V_1' - V_0'$  et  $C_2$  avec les faces c et d en regard, chargé sous la tension  $V_2 + V_2' - V_0'$  (fig.2).

$$\begin{aligned} V_1 &= V_a - V_b & (V_a, V_b, V_c, V_d \text{ sont, au facteur } -e \text{ près les travaux} \\ V_2 &= V_d - V_c & \text{d'extraction des différentes faces).} \end{aligned}$$

$V_0'$ ,  $V_1'$ ,  $V_2'$  sont des tensions réglables extérieurement. Le courant  $i$  passant dans R est :

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

Le montage est dit symétrique lorsque  $k_1 = k_2$ . En cherchant à annuler  $i$  on trouve :

$$V_1 - V_2 = V'_2 - V'_1 = V_a - V_b + V_c - V_d$$

Si l'électrode mobile a ses deux faces à la même température :

$$V_b = V_e$$

$$V_1 - V_2 = V_a - V_d = V'_2 - V'_1$$

$V_a - V_d$  potentiel de Volta du système a - d est donc mesurable. Par rapport à la méthode de KELVIN, les conditions d'isolement, de régulation et de détection de la température sont divisées entre les trois électrodes : l'électrode mobile a besoin d'avoir un bon isolement, mais sa température ne doit pas être mesurée ni maintenue constante ; ces exigences s'inversent pour les deux électrodes fixes.

## CHAPITRE II

### REALISATION DE LA CELLULE DE MESURE

--oo O oo--

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire la réalisation de la cellule de mesure et des électrodes.

#### I - CELLULE :

Le métal de base qui s'impose pour réaliser une cellule entièrement métallique et fonctionnant sous ultra-vide est l'acier inoxydable. Les soudures doivent être nécessairement effectuées par le procédé de l'arc sous atmosphère d'argon ; le cordon de soudure doit, dans la mesure du possible être interne de manière à supprimer un dégazage très long des interstices entre pièces soudées.

La réalisation du corps de cellule se fait à partir d'un cylindre de hauteur 108 mm, de diamètre intérieur 39 mm. A chaque extrémité de celui-ci deux brides sont usinées. A mi-hauteur du cylindre, on alèse trois trous de diamètre intérieur 35 mm perpendiculaires entre eux et à l'axe du cylindre. Un quatrième alésage de diamètre plus faible est pratiqué, à mi-hauteur également, dans la dernière direction laissée libre à partir du centre du cylindre (fig.3).

Dans les trois premiers alésages sont soudés trois tuyaux, puis sur ceux-ci trois brides ; sur le quatrième alésage, on soude une collette supportant un passage céramique (C.F.T.H. type AI-12S).

Une cavité centrale est ainsi aménagée à l'intersection de deux cylindres de diamètres intérieurs 39 et 35 mm, dans laquelle viendront se loger les trois électrodes de mesure. A partir du centre de la cellule, nous



# ENSEMBLE CELLULE DE MESURE

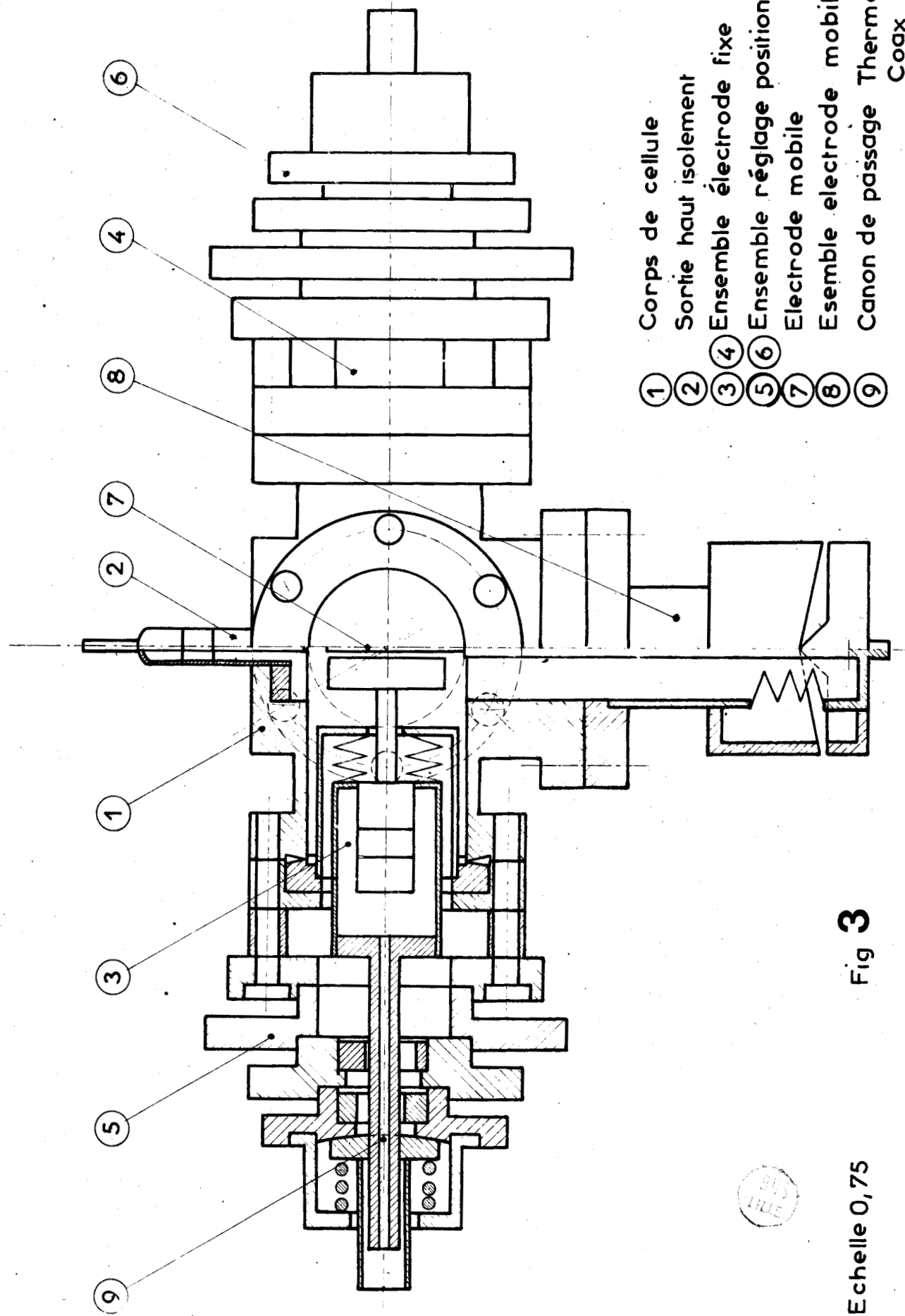


Fig 3

Echelle 0,75



avons dans les trois directions de l'espace :

- 1) Un premier axe horizontal dans lequel se trouvent les électrodes fixes (distance entre les deux brides : 108 mm).
- 2) Un deuxième axe horizontal : pompe ionique-vanne ultra-vide (distance entre les deux brides 102 mm).
- 3) Un axe vertical : passage céramique-électrode mobile.

Les raisons de cette disposition ont été les suivantes : accessibilité de la vanne ultra-vide et possibilité de contrôler le réglage préliminaire de symétrie des électrodes avant la mise à vide.

L'étanchéité du raccordement de la cellule avec les pièces voisines est assurée par des joints qui viennent se placer entre les brides. Deux types de joints ont été utilisés : en viton pour les essais de vide, en cuivre pour les expériences ; les premiers utilisables une dizaine de fois au moins, moins chers que les joints en cuivre ne peuvent subir les dégazages sans occasionner des vapeurs contaminantes.

## II - ENSEMBLE ELECTRODE MOBILE

Pour ce paragraphe se rapporter à la figure 4.

Le vibreur est un vibreur de haut-parleur transmettant des vibrations sinusoïdales à une tige de laiton horizontale. Cette tige s'articule perpendiculairement à une autre, en laiton elle aussi, solidaire de l'électrode mobile. La puissance du moteur (10 watts) permet de communiquer à celle-ci des vibrations d'amplitude suffisantes.

Le soufflet CALLISTO (diam.ext. 30mm, diam.int. 10mm, 5 ondulateurs) relie la tige centrale vibrante à un cylindre se terminant par une bride qui se fixe par serrage sur la bride du corps de cellule. Il assure la mobilité de l'ensemble.

# ENSEMBLE ELECTRODE MOBILE

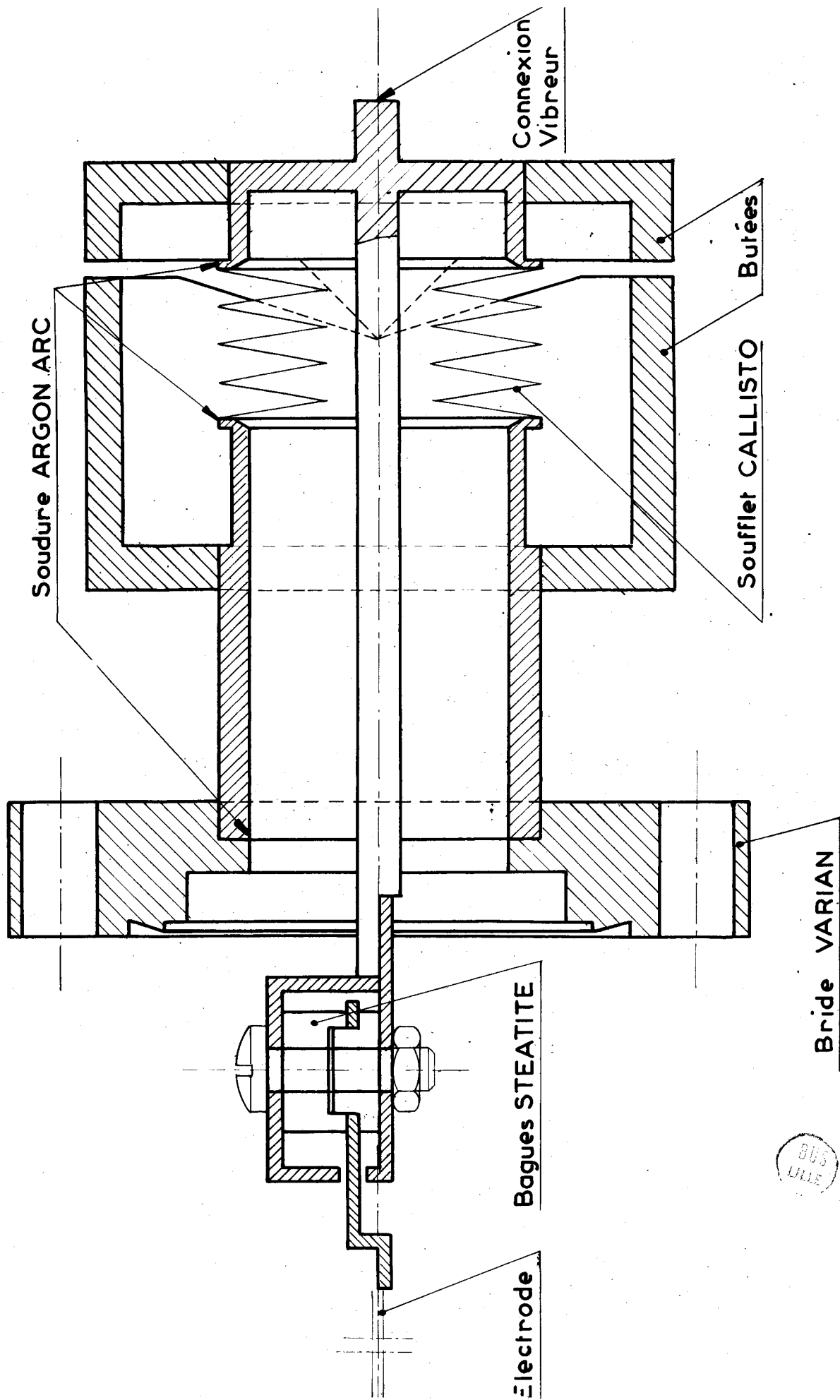


Fig4



Echelle 2/1

Les brides CALLISTO sur lesquelles sont soudées le soufflet et le soufflet lui-même étant en inconel, alliage se soudant mal par le procédé de l'arc sous argon à l'acier inoxydable (soudures poreuses), il faut prévoir des pièces intermédiaires en kovar qui, lui, se soude aisément à la fois à l'acier inoxydable et à l'inconel.

Sur l'extrémité de la tige mobile vient se fixer une pièce métallique en acier inoxydable isolée de cette tige par un anneau de stéatite, l'anneau étant lui-même blindé pour éviter l'influence de charges électrostatiques à la surface de la stéatite. Sur cette petite pièce métallique se visse l'électrode dont la structure sera étudiée au paragraphe suivant.

Deux couteaux en laiton extérieurs à l'ensemble s'appliquent l'un contre l'autre en butée lorsque le soufflet travaille sous vide, afin d'éviter son écrasement. La forme de ces deux pièces est étudiée de manière à ce que le mouvement de vibration se transmette à l'électrode autour d'un point fixe situé à mi-distance entre l'axe du vibreur et l'électrode, ainsi l'amplitude des vibrations sera au signe près celle du vibreur.

Si l'on admet que  $3/10$  mm est la demi-amplitude maximale de vibration, la hauteur de la feuille d'or-électrode étant de 30 mm, on trouve que e l'écart au parallélisme de l'électrode et d distance de celle-ci à l'axe de rotation sont reliés par :

$$\frac{3}{10 d} = \frac{e}{30}$$

$d = 100$  mm, d'où  $e \approx 0,1$  mm ce qui est tolérable.

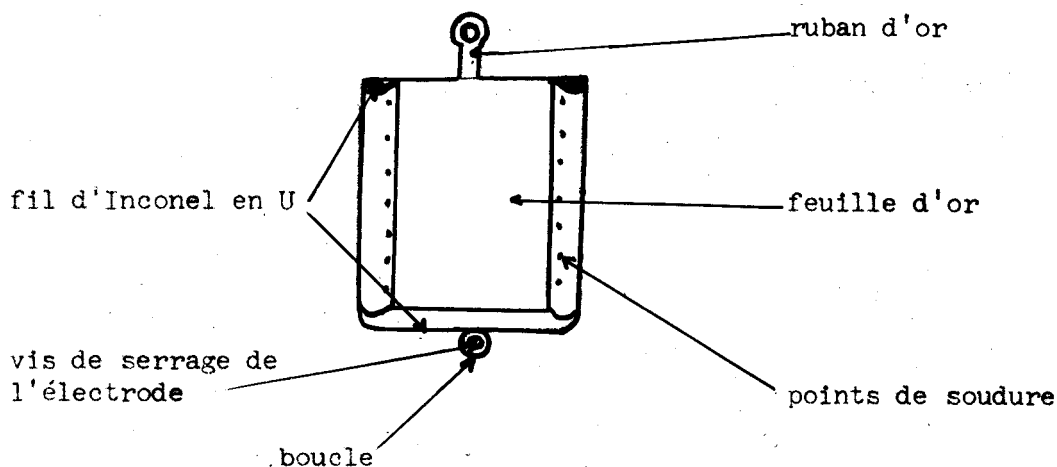
### III - ELECTRODE MOBILE PROPREMENT DITE

Quatre types d'électrode ont été successivement mis au point.

#### 1) Type a :

L'électrode mobile est une feuille d'or de 30x25 mm, d'épaisseur

5/100 mm. Elle est fixée sur un fil d'Inconel plié en U formant une boucle à la base de celui-ci (cf.fig.a).



D'une part l'Inconel sert de support, d'autre part il doit assurer une tension suffisante pour aplanir la feuille d'or aux températures de travail (500°C au maximum). L'Inconel a été choisi car il conserve une bonne élasticité à ces températures. La fixation de la feuille d'or sur le fil d'Inconel se fait en l'enroulant autour de celui-ci et en soudant or sur or l'extrémité de la feuille. Sur celle-ci est soudé un ruban, en or lui aussi, percé à son extrémité d'un trou qui vient s'enfiler au bout de la tige centrale du passage de tension assurant ainsi le contact électrique.

L'inconvénient de ce système de fixation est que la tension n'est pas uniformément répartie sur toute l'électrode : la partie de la feuille d'or située à la base de l'U est évidemment beaucoup moins tendue que la partie supérieure ; ceci entraîne que, lors du chauffage des électrodes fixes, l'électrode mobile se détend et se met à vibrer elle-même, rendant tout réglage d'asservissement impossible dès 250°C.

## 2) Type b :

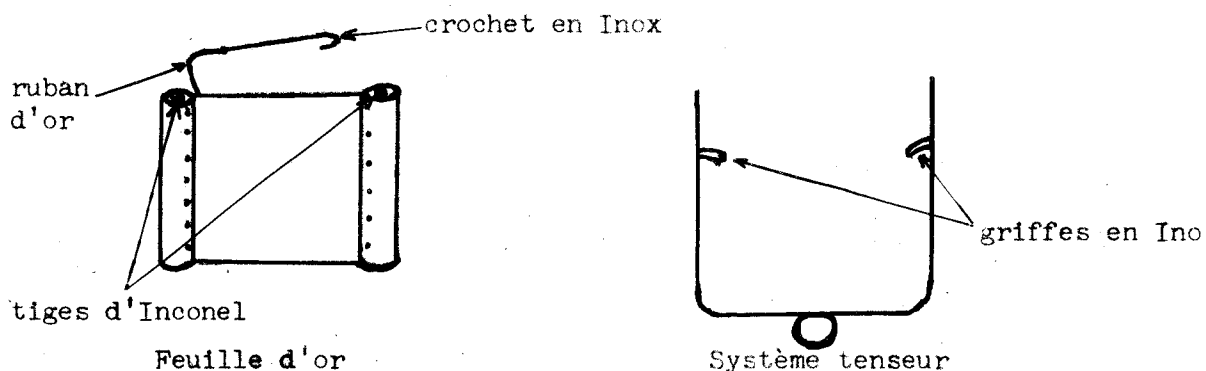
Pour remédier à cet inconvénient, nous avons pensé à évaporer sous vide de l'or sur une plaque de tungstène d'épaisseur 0,1 mm mais le dépôt étant poreux, le tungstène s'oxyde et diffuse à la surface dans les conditions de nos expériences.

3) Type c :

Nous avons ensuite réalisé l'électrode mobile en enroulant autour de la plaque de tungstène une feuille d'or ; le résultat est satisfaisant du point de vue de la tenue en température, mais la série d'expériences effectuée avec ce type d'électrode ne donne pas de résultats variables lors des expériences de recherche d'une électrode de référence (cf.chap.5). Ceci nous a incité à réaliser un autre type d'électrode mobile.

4) Type d :

La feuille d'or est un rectangle de 30x25 mm. Elle s'enroule autour de deux tiges d'Inconel, comme le montre la figure ci-dessous :



Le système tenseur est toujours l'U en Inconel, la transmission de la tension étant maintenant assurée par des griffes en Inox soudées sur les branches de l'U en leur milieu qui viennent s'appliquer intérieurement aux tiges d'Inconel en les écartant.

Il est ainsi possible de tendre suffisamment l'électrode mobile même pour des températures supérieures à 400°C et de rendre cette tension uniforme sur toute la feuille d'or. L'écartement entre électrodes peut, en outre, être inférieur à 5/10 mm ce qui était impossible avec les systèmes précédents, d'où amélioration sensible du fonctionnement de l'asservissement.

Pour éviter que les points de soudure ne se trouvent en regard des surfaces des électrodes fixes, et ainsi éliminer une source de dissymétrie de l'électrode mobile, la largeur de celle-ci est maintenant de 30mm (contre 25 mm au type a ; la largeur des électrodes fixes est de 20 mm).

Nous avons modifié le raccord entre le passage céramique et la feuille d'or décrit en a). Pour des raisons de facilité de montage et pour éviter un point de soudure au milieu de la partie supérieure de l'électrode, donc un risque de dissymétrie, il est formé d'un fil d'or soudé latéralement sur l'électrode mobile d'une part, et à un crochet d'Inox d'autre part. Ce crochet vient se serrer au moyen d'un écrou sur la tige centrale filetée du passage céramique.

Pour éliminer les impuretés probablement dues au laminage de l'or, on effectue le cycle de lavages suivants : HCl dilué, H<sub>2</sub>O distillé, HNO<sub>3</sub> dilué, H<sub>2</sub>O distillé.

#### IV - ENSEMBLES SUPPORTS-FOURS

(Ces ensembles supports-fours sont aussi appelés ensembles électrodes fixes. Pour ce paragraphe se reporter à la figure 5).

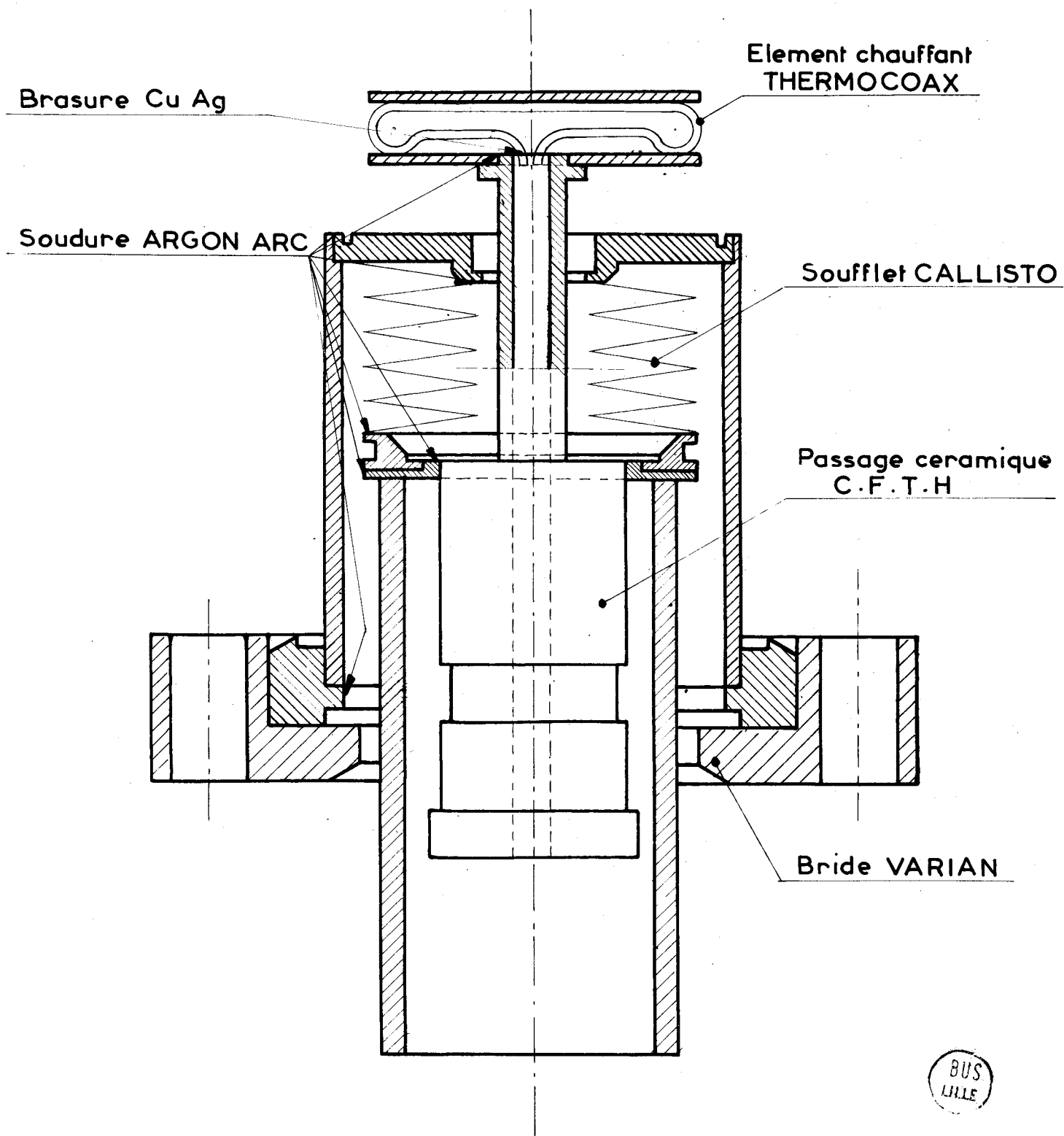
Du point de vue de la construction mécanique, les deux ensembles sont rigoureusement identiques. Quatre exigences doivent être respectées :

- Chauffage, régulation et détection de la température des électrodes.
- Positionnement des deux électrodes par rapport à l'électrode centrale.
- L'ensemble métallique doit tenir l'ultra-vide.
- Isolement des électrodes de la masse.

Un ensemble support-four comprend deux parties :

- L'une fixe, extérieure, comporte la bride qui le rattache au corps de la cellule. Cette bride est soudée sur un cylindre d'acier inoxydable coiffé

# ENSEMBLE ELECTRODE FIXE



BUS  
LILLE

Echelle  $\frac{2}{1}$

Fig 5



à sa partie supérieure d'un disque de kovar alésé en son centre, et sur lequel se soude la bride supérieure du soufflet CALLISTO.

- L'autre mobile, intérieure à la première et la traversant grâce à l'alésage du disque en kovar, comprend un cylindre en acier inoxydable sur lequel agiront les réglages de positionnement, et un passage céramique (C.F.T.H. B 1-12 S) dont la tige centrale supporte l'électrode ainsi isolée de la masse.

Les deux parties sont reliées par un soufflet CALLISTO de même type que celui de l'électrode centrale.

Le chauffage de l'électrode se fait au moyen d'éléments chauffants Thermocoax (fil résistant à gaine d'acier inoxydable), la détection de la température au moyen de thermocouples Thermocoax à soudure Chromel-Alumel. Les trois fils, chacun de diamètre 1 mm passent dans la tige centrale du passage céramique qui est percée d'un trou de 4 mm de diamètre ; ils débouchent entre deux platines qui les serrent assurant de la sorte un bon contact thermique (longueur bobinée de fil résistant entre les deux platines : 80 cm ; résistance : 10 ohms).

Les gaines sont brasées à la brasure à l'argent à leur sortie du passage isolant. A cet effet, la platine inférieure, soudée sur la tige centrale du passage céramique, a été usinée de manière à y aménager une dépression au fond de laquelle sont percés les trois trous de passage des fils. La brasure se rassemble ainsi plus facilement autour des fils, réalisant un bon contact avec ceux-ci et donc une étanchéité correcte.

La feuille d'or, dont les bords sont repliés entre les fils de Thermocoax et la platine supérieure, se fixe directement sur celle-ci.

Les deux parties de l'ensemble support-four sont réalisées au laboratoire, envoyées aux Ets CALLISTO qui assurent la soudure du soufflet sur les deux parties de l'ensemble, la partie interne étant inachevée (platine inférieure non soudée sur la tige de passage céramique et Thermocoax non brasés, ces deux opérations étant effectuées au retour des pièces au laboratoire).

### Alimentation des fours :

Les fours sont alimentés en courant alternatif, sous 40 Volts, cette alimentation étant régulée par un régulateur proportionnel PHYLATEC ; le capteur est le thermocouple de la lecture de température. La tension alternative de chauffage produit un signal qui, la capacité entre le fil résistif et la gaine étant assez importante, perturbe le fonctionnement de la chaîne électronique. Cet inconvénient est évité en mettant entre la gaine et la masse une capacité de 100 microfarads.

On peut ainsi chauffer les électrodes jusqu'à 500°C sous vide. Un programmeur peut être branché sur l'un ou l'autre four et permet des vitesses de programmation allant de 20°C à 200°C à l'heure.

### V - POSITIONNEMENT DES ELECTRODES

Il faut régler à l'oeil le parallélisme et la distance séparant les électrodes avant la mise sous vide. Pendant celle-ci il est nécessaire de retoucher de réglage sans contrôle visuel de manière à avoir une bonne base pour le fonctionnement de l'asservissement et le réglage de symétrie électrique (cf. chap. IV). La platine supérieure qui porte la feuille d'or-électrode est solidaire de la platine inférieure au moyen de quatre tiges filetées maintenues par des écrous (fig. 5). Un premier réglage de ces quatre écrous assure un parallélisme entre les électrodes ; il permet en outre de se placer dans la position moyenne de la course des soufflets.

Un système de deux disques tournants percés de cames excentrées, permet de modifier le réglage des électrodes autour d'une position médiane verticale (fig. 3).

Un réglage de position longitudinal par traction ou compression du soufflet permet d'approcher ou d'écartier les électrodes (la course totale d'un soufflet est de 3,5 mm).

Un dispositif de blocage a été prévu de manière à pouvoir, sous vide, en retirant l'ensemble de positionnement, placer le four de dégazage en évitant l'écrasement des soufflets.

## CHAPITRE III

### REALISATION DU VIDE INTRODUCTION DES GAZ

--oo O oo--

#### I - REALISATION DU VIDE

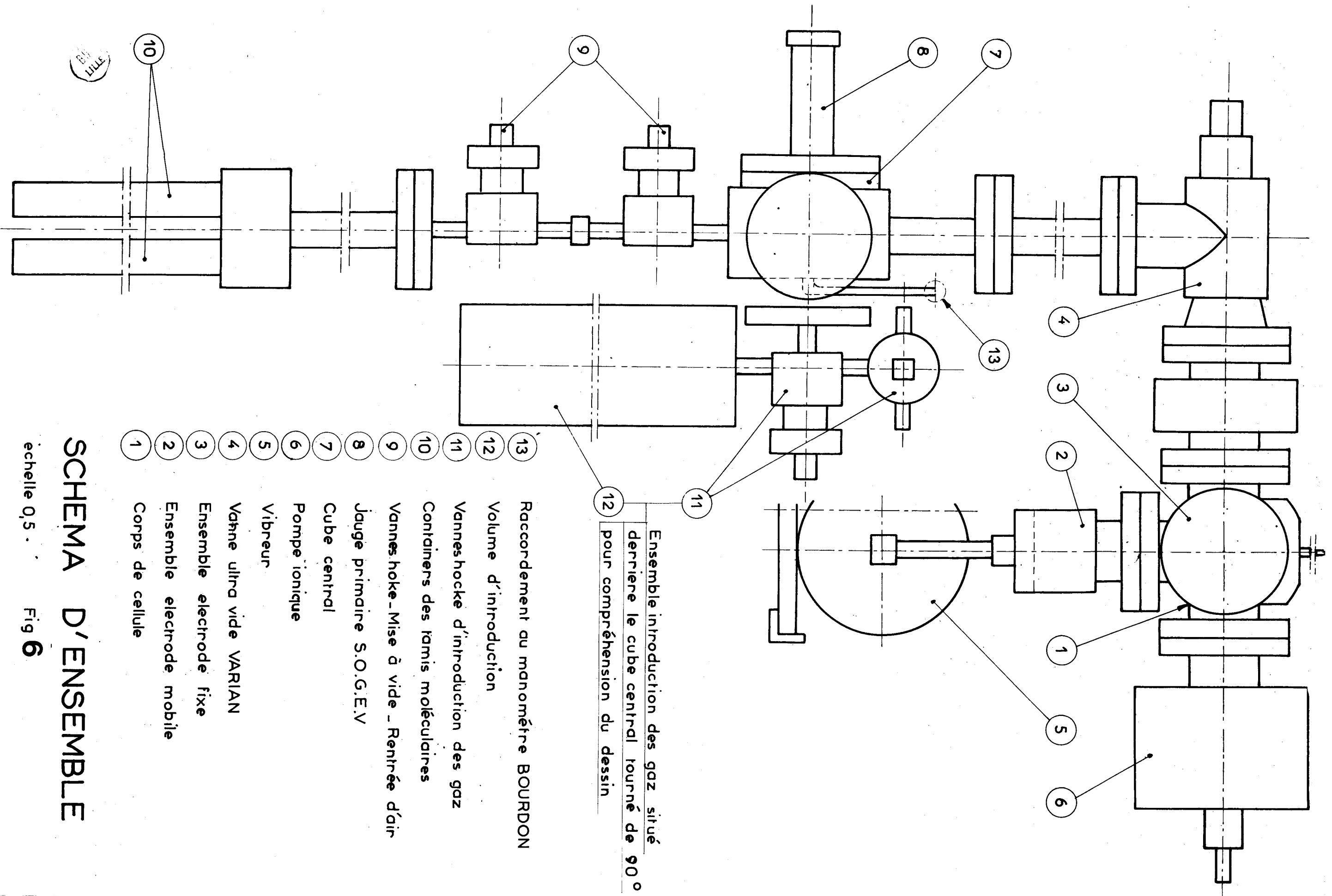
Pour éliminer toute contamination des électrodes, il est nécessaire de descendre à des vides poussés, exempts de toute vapeur dûe par exemple aux pompes. Le pompage primaire a donc été réalisé à l'aide de tamis moléculaires, le pompage secondaire au moyen d'une pompe ionique.

##### a) Vide primaire :

Les tamis moléculaires permettent de descendre assez rapidement à un vide inférieur à  $10^{-2}$  torr rendant possible l'amorçage de la pompe ionique.

L'enceinte primaire est entièrement métallique et comprend trois parties assemblées par brides (cf.fig.6) ; les deux premières sont constituées par les deux pièges renfermant les tamis. Leur forme en "pis de vache assure un bon contact thermique entre les bâtonnets de zéolithes et l'azote liquide. La troisième partie comprend un cube central sur lequel viennent se greffer deux paires de vannes HOKE permettant l'isolement et la mise à l'air des tamis moléculaires, la jauge primaire métallique et le manomètre BOURDON mesurant la pression des gaz introduits dans la cellule (0-50 mbars)

Le tout est, ou soudé à l'arc sous argon (raccordement du manomètre sur le cube central) ou brasé à la brasure cuivre-argent (pour les raccords de vannes). La jauge primaire est fixée par bride sur le cube central, l'étanchéité étant assurée par un joint d'or ; pompes primaires



# SCHEMA D'ENSEMBLE

échelle 0,5 . . . Fig 6

BY FILE

coupées, on n'observe jamais de remontée de pression. Le vide obtenu est de  $5.10^{-3}$  torr. La jauge primaire est une jauge S.O.G.E.V. à conductivité thermique. Elle permet des lectures de pression sur 2 échelles de 1 à  $10^{-3}$  torr.

b) Vide secondaire :

La vanne séparant l'enceinte primaire de l'enceinte secondaire est une vanne ultra-vide VARIAN de diamètre interne 38 mm étuvable.

L'enceinte secondaire est formée par la cellule, les électrodes et la pompe ionique, le tout assemblé par serrage des brides.

La pompe ionique est une pompe au titane (VARIAN-81/sec.) dont la mesure du courant d'ionisation permet, à l'aide d'une courbe d'étalonnage de connaître la pression correspondante de  $10^{-4}$  à  $10^{-8}$  torr. La lecture du vide secondaire ne peut donc s'effectuer qu'en vide dynamique, ce qui constitue une limitation parfois gênante notamment pour une recherche de fuites.

Le vide secondaire est pour toutes nos expériences meilleur que  $5.10^{-7}$  torr, les fours d'électrodes étant à  $400^{\circ}\text{C}$ .

c) Four de dégazage :

Le four de dégazage est formé de cinq éléments démontables. Chaque élément comprend une résistance chauffante posée à la surface d'un ciment isolant, le tout est gainé de plaques et de cornières en aluminium.

L'alimentation se fait en 220 Volts ; nous utilisons deux phases, chacune débitant dans une résistance de 20 ohms. Cette alimentation est régulée en tout ou rien, avec une thermosonde comme capteur.

Ce four permet de dégazer la cellule à  $250^{\circ}\text{C}$ , température minimum nécessaire pour avoir un bon dégazage. Pratiquement on n'a jamais dégazé à une température supérieure pour éviter de trop fortes tensions aux ensembles supports-fours d'une part et parce que l'aimant de la pompe ionique risque de voir son champ magnétique diminuer par chauffage au-dessus de cette température.

d) Nettoyage des parois :

L'état de surface des parois destinées à être mises sous vide est primordial. Les soudures sont passées à la sableuse au sortir de l'usage. Le traitement usuel des parois avant la mise sous vide constitue en un nettoyage au concentré R.B.S. 25 pendant vingt minutes à chaud, puis rinçage à l'eau distillée pour éliminer les résidus alcalins du R.B.S. 25.

e) Détection des fuites :

En promenant un fin jet d'acétone à la surface de la cellule, le courant d'ionisation de la pompe ionique subit, lorsqu'il y a une fuite, soit une augmentation très sensible, soit une diminution temporaire due au fait que l'acétone a, ou pénétré dans la cellule par la fuite, ou bouché provisoirement celle-ci.

Nous avons utilisé cette méthode, ainsi que la détection à l'hélium basée sur le principe de la diffusion rapide de ce gaz à travers la fuite.

## II - INTRODUCTION DES GAZ

Le problème est d'introduire dans la cellule des gaz exempts de toute impureté, organique notamment, ce qui exclut l'utilisation de graisse donc de rodages en verre ; ces gaz doivent être, en outre, rigoureusement secs. D'autre part, il faut prévoir des expériences faisant intervenir un emploi successif des deux gaz hydrogène et oxygène.

Le circuit d'introduction d'oxygène comporte trois pièges ; deux sont remplis de garnissage de verre, le troisième de charbon actif. Ils sont reliés à la bouteille et au réservoir précédant l'enceinte primaire par des canalisations en cuivre propres. Ces trois pièges sont plongés dans un mélange réfrigérant carboglace-acétone. Avant passage du gaz, ils sont dégazés sous vide de  $5.10^{-3}$  torr à 400°C pendant une douzaine d'heures. Un réservoir de gaz, métallique, isolable par deux vannes, est fixé par brides sur le cube central de l'enceinte primaire.

Le réglage du débit d'introduction se fait au moyen d'une microfuite EDWARDS située entre la bouteille et les pièges, d'une part et par la vanne HOKE placée à l'entrée du volume réservoir d'autre part. On arrive à réaliser ainsi une introduction de gaz progressive de manière à éviter des variations de pression dans le circuit des pièges, ce qui aurait comme conséquence une désorption des impuretés piégées.

Le passage des gaz de l'enceinte primaire à l'enceinte secondaire se fait par la vanne ultra-vide qui peut s'utiliser comme fuite d'introduction. On évite ainsi une onde de choc qui dérèglerait la symétrie des électrodes.

L'introduction simultanée d'hydrogène et d'oxygène est rendue possible par la suite, au moyen d'un montage symétrique utilisant une autre face du cube central, sur laquelle une bride a été usinée à cet effet.

## CHAPITRE IV

### REGLAGE DE SYMETRIE

#### ASSERVISSEMENT

--oo 0 oo--

#### I - REGLAGE DE SYMETRIE

Nous avons vu, dans le chapitre I qu'une condition de validité de notre mesure du potentiel de Volta était :  $k_1 = k_2$ . Si cette condition est réalisée, nous dirons que le montage est symétrique.

Rappelons le principe du réglage de symétrie mis au point par BEAUFILS (1) :

La condition  $k_1 = k_2$  peut se ramener à :

$$\frac{C_1}{e_1} = \frac{C_2}{e_2}$$

où  $C_1$ ,  $C_2$  sont les capacités des deux condensateurs,  $e_1$  et  $e_2$  leurs épaisseurs, l'écart à la symétrie pouvant être chiffré par le paramètre  $s$  tel que :

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

Il entraîne l'erreur sur la mesure :

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



De cette expression on tire le principe du réglage de symétrie qui consiste à rendre chacun des deux termes de l'erreur produit  $s(V_1 + V_1' - V_0')$  nuls :

- Faisant varier  $V_0'$  de  $dV_0'$ , laissant  $V_1'$  invariable, on ajuste  $V_2'$  pour que  $i$  reste nul ;  $V_2'$  varie de  $dV_2' = -s dV_0'$ . On règle  $s$  de manière à ce que  $dV_2'$  soit nul.

- Faisant varier  $s$  de  $ds$ , on ajuste  $V_2'$  pour avoir  $i = 0$ ,  $V_2'$  a bougé de  $(V_1 + V_1' - V_0')$ .  $ds$ . On règle alors  $V_0'$  ou  $V_1'$  pour que  $dV_2'$  soit nul.

Une fois ce réglage réalisé, on a non seulement  $V_1 - V_2 = V_2' - V_1'$  mais aussi :  $V_1 = V_0' - V_1' = V_a - V_b$ , c'est-à-dire que l'on peut connaître la différence de potentiel de Volta entre les faces a et b. Rien n'empêche de prendre  $V_1' = 0$ , c'est-à-dire qu'on prend la face a comme électrode de référence.

D'un point de vue pratique, la variation de  $s$  peut être obtenue de deux façons : soit à l'aide du bouton molleté de réglage longitudinal (cf. Chap.II), soit au moyen d'un potentiomètre qui contrôle l'intensité du courant continu passant dans le moteur du vibreur (réglage fin).

## II - ASSERVISSEMENT

On dispose d'un asservissement qui réalise automatiquement la condition  $i = 0$  en ajustant  $V_2'$ , cette dernière étant affichée sur l'enregistreur. Il ne permet un réglage de symétrie correct que si un bon réglage de symétrie mécanique a auparavant été réalisé. L'asservissement est celui employé par BEAUFILS, lui-même transposé de THUILLIER (4) à la méthode de KELVIN.

Nous rappelons le principe, le schéma de cet asservissement (fig.7) et calculons l'erreur sur la mesure de la différence de potentiel de Volta.

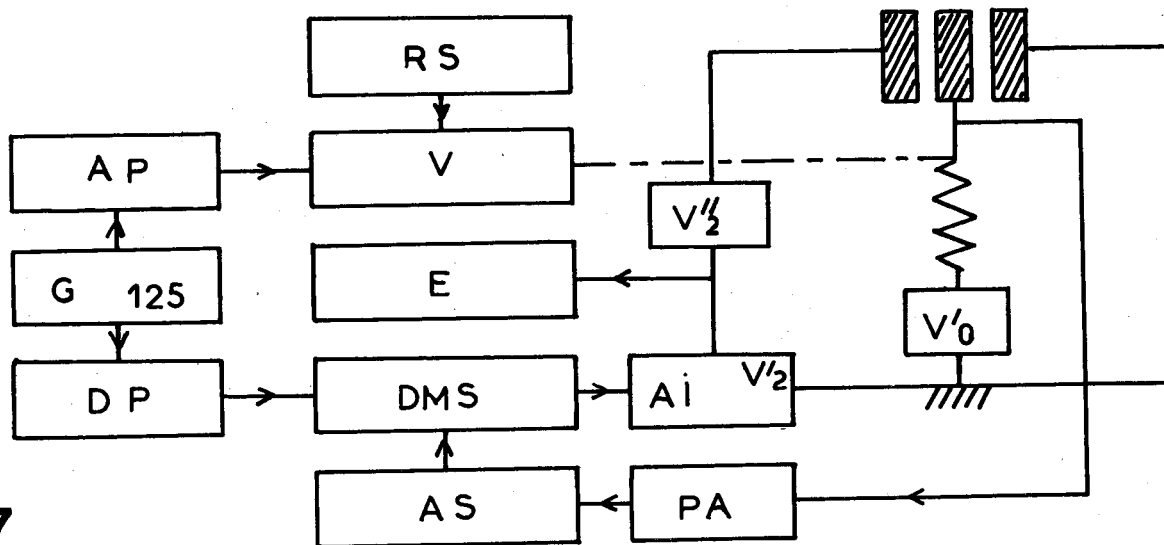


Fig. 7

Schéma bloc.

RS	réglage de symétrie	DP	déphaseur
AP	amplificateur puissance 3 W.	DMS	démodulateur synchrone
V	vibreur	Ai	amplificateur intégrateur
G	générateur 125 Hz	AS	amplificateur sélectif
E	enregistreur	PA	préamplificateur

a) Principe :

L'asservissement, du type à retour unitaire, engendre une tension  $V_2'$  appliquée en opposition avec la tension à équilibrer. Si l'écart entre ces tensions n'est pas nul, il y a une dissymétrie électrique et un courant  $i$  modulé à la fréquence de l'oscillateur pilote traverse R.

Un amplificateur sélectif à grand gain renforce l'amplitude du fondamental et l'applique au démodulateur en anneau qui reçoit en outre le signal de référence issu de l'oscillateur.

Ce démodulateur, sensible à la fois à la phase et à l'amplitude du signal à démoduler, fournit une tension continue directement proportionnelle à  $i$  et changeant de signe si sa phase change de même. Un ajustage de la phase du signal de référence est possible, de façon à compenser les rotations éventuelles dans les différents étages d'amplification et amener en coïncidence les phases des deux signaux.

Le signal continu ainsi obtenu est appliqué à un réseau correcteur actif du type proportionnel-intégral qui engendre  $V_2'$ . Dans le but de diminuer les paramètres de réglage de la boucle fermée, le gain statique de la chaîne est fixe. Il a été établi pour un réglage mécanique optimal des électrodes et est égal à 9000.

Seule la constante de temps est variable. Trop faible, le système est instable ; à mesure qu'on l'augmente les performances dynamiques du système se dégradent. Un compromis est toujours possible, les phénomènes à étudier variant lentement dans le temps.

b) Réalisation :

L'ensemble de la chaîne d'asservissement est réalisé avec des transistors à l'exception du préamplificateur.

- L'amplificateur sélectif à contre-réaction par filtre 2 T est réglé sur la fréquence de travail qui est de 130 Hz.

- L'oscillateur à pont de WIEN a sa fréquence ajustée par potentiomètre sur la fréquence de l'amplificateur sélectif. Une bonne adaptation des impédances ainsi qu'une bonne stabilité des éléments en fonction de la température permettent de réaliser une fréquence stable. On assure de cette façon un déphasage stable entre la tension à démoduler et la tension de référence.

- Le démodulateur synchrone est constitué par un pont de diodes en anneau.

- L'amplificateur opérationnel intégrateur à constante de temps variable (1 à 20 secondes) assure la stabilité de la chaîne.

- L'amplificateur de puissance sans transformateur de sortie alimente en alternatif la bobine du haut-parleur. Un générateur annexe délivre un courant continu dans cette bobine pour réaliser le réglage de symétrie par variation continue d'un potentiomètre ( $\pm 1$  Ampère).

c) Calcul d'erreur :

Si G est le gain global du montage, on a :

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

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

Le potentiel de Volta est mesuré par  $V_2' + V_2''$ , ( $V_2''$  permet d'utiliser l'enregistreur avec une échelle de sensibilité suffisante en réduisant  $V_2'$ ) ce qui fait apparaître trois termes d'erreur :

-  $V_2'/G$  erreur due à l'asservissement se réduit pratiquement à l'instabilité de la chaîne par suite de la présence de l'amplificateur opérationnel intégrateur. Cette instabilité est de 1 mV.

- Le deuxième terme est l'erreur due à la symétrie : 3 mV.

- Le troisième terme est l'erreur sur  $V_2''$ . Cette tension est fournie par des piles débitant dans des résistances connues à 0,1 %. Si E est la tension des piles, le diviseur de tension nous donne :

$$V_2'' = \frac{E \cdot R_1}{R_1 + R_2}$$

$$\frac{\Delta V_2''}{V_2''} \leq \frac{\Delta E}{E} + \frac{\Delta R_1}{R_1} + \frac{\Delta (R_1 + R_2)}{R_1 + R_2}$$

Comme E est connue à 0,2 %, nous avons toujours :

$$\frac{\Delta V_2''}{V_2''} \leq \frac{2}{1000} + \frac{1}{1000} + \frac{2}{1000} \text{ soit } \frac{\Delta V_2''}{V_2''} \leq \frac{5}{1000}$$

$V_2''$  est au maximum 0,5 V, d'où :

$$V_2'' \leq 2,5 \text{ mV}$$

L'erreur sur la mesure de  $V_1 - V_2$  est donc toujours inférieure à 10 mV.

--oo 0 oo--

## CHAPITRE V

### ELECTRODE DE REFERENCE

--oo O oo--

Pour les expériences de chapitre, ayant pour but l'obtention d'une électrode de référence, les électrodes de mesure sont toutes deux identiques et en or.

Nous avons, en effet, en raison de sa faible réactivité chimique utilisé l'or comme électrode de référence. Un grand nombre de chercheurs l'emploient dans des conditions expérimentales proches des nôtres (5) (6).

#### I - SYMETRIE DE L'ELECTRODE MOBILE

Les travaux d'extraction des deux faces de l'électrode mobile  $V_b$  et  $V_c$  doivent être identiques pour que nos mesures soient valables. On le vérifie chaque fois en mesurant  $V(T_1, T_2)$  et  $V(T_2, T_1)$  c'est-à-dire les différences de potentiel de Volta entre les deux électrodes, quand l'une est à la température  $T_1$ , l'autre à la température  $T_2$  et réciproquement.

On peut supposer que la température  $T_3$  de l'électrode mobile est la même dans les deux cas, en raison de la symétrie de l'ensemble.

On trouve alors :

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

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

Si  $V_b(T_3) = V_c(T_3)$ , comme les électrodes a et d sont identiques on a en plus :

$$V_a(T_1) = V_d(T_1) \text{ et } V_a(T_2) = V_d(T_2) \quad \text{d'où : } V(T_1, T_2) = - V(T_2, T_1)$$

## II - METHODE DE DEFINITION D'UNE REFERENCE

1°) La première étape consiste à vérifier que le travail d'extraction d'une électrode dite de référence, sous une atmosphère donnée invariable (ou sous vide) est constant dans un domaine de température le plus large possible.

Pour cela, on maintient fixe la température  $T_1$  d'une électrode, en atmosphère invariable, on est ainsi assuré que son travail d'extraction est constant au bout d'un certain temps de mise en équilibre. On mesure alors la différence de potentiel de Volta entre cette électrode et une autre identique dont on fait varier la température  $T_2$  dans l'intervalle étudié comprenant  $T_1$ . Si dans ces conditions  $V_b - V_c = 0$ , les variations de la différence de potentiel de Volta nous donnent les variations du travail d'extraction de la seconde électrode en fonction de  $T_2$ .

Si ce travail d'extraction est constant, indépendant de la température, ou bien on a une surface propre, ou bien une saturation de celle-ci, c'est-à-dire les conditions favorables pour la stabilité.

2°) La deuxième étape est l'étude de la variation du travail d'extraction quand on change d'atmosphère (nous avons considéré les passages du vide à une atmosphère d'oxygène).

Pour mener à bien cette étape, il faut effectuer les expériences décrites en 1°), d'abord sous la première atmosphère, ce qui déterminera un premier domaine de température, puis sous l'autre atmosphère, d'où un second domaine de température. (En fait dans un souci d'efficacité, nous avons effectué des expériences entremêlées.

Soient  $T_1$  et  $T_s$  les températures limites du domaine commun aux deux atmosphères. Il reste alors à effectuer le passage d'une atmosphère à l'autre en donnant aux électrodes les températures  $T_1$  et  $T_s$ . Si le travail d'extraction varie, cette variation se fera sur les électrodes à des vitesses différentes et une différence de potentiel de Volta apparaîtra momentanément, sinon il est probable que nous ayons une bonne référence pour tout le cycle.

### III - RESULTATS

Ils peuvent se grouper en 3 séries, chacune constituant par rapport à la précédente une approche plus exacte des conditions expérimentales dans lesquelles les électrodes sont de bonnes références.

#### Ière Série :

Nous avons obtenu, lors de cette série d'expériences, les diagrammes de la différence de potentiel de Volta en fonction des conditions expérimentales du type de la figure 8a.

On met ainsi en évidence une différence élevée entre les travaux d'extraction des 2 électrodes (qui en principe devrait être nulle, puisque ces 2 électrodes sont en or et à des températures égales) à la fois sous vide et sous oxygène.

On a par exemple :

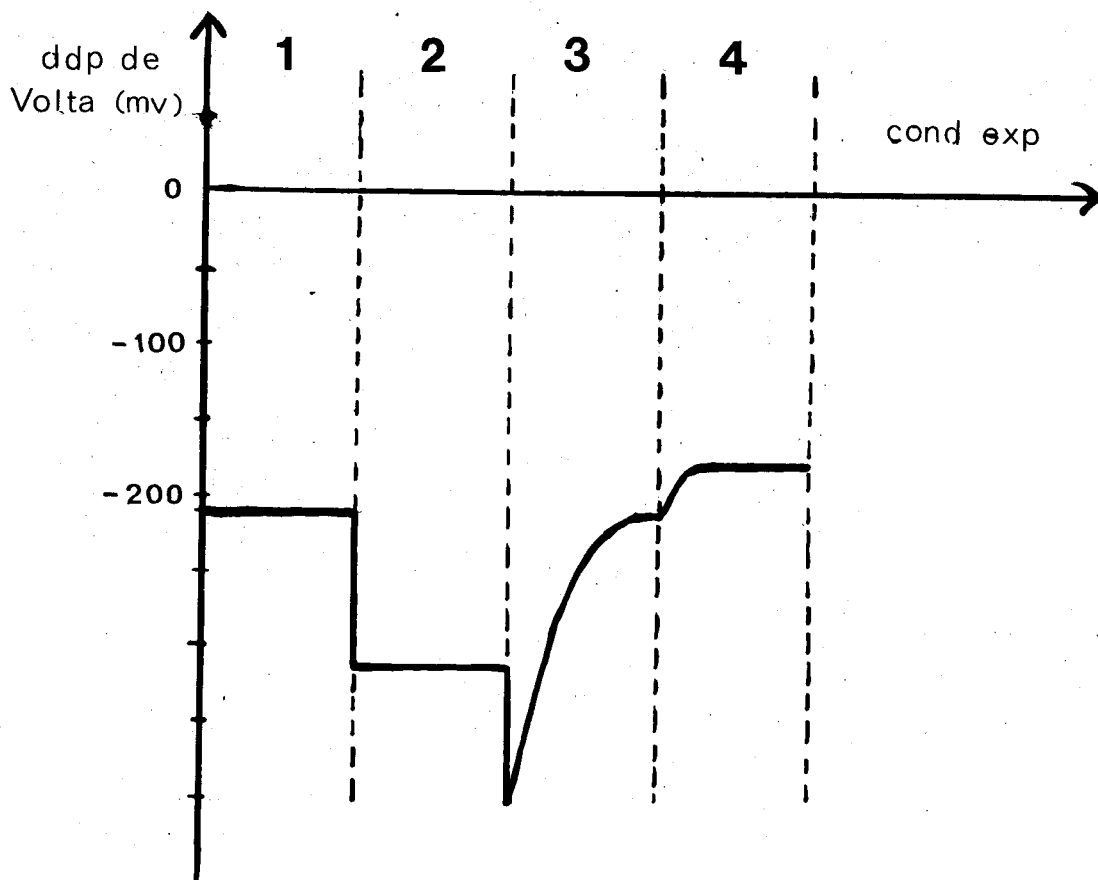
$$V(300,300) = - 210 \text{ mV sous vide}$$

$$V(300,300) = - 350 \text{ mV sous } O_2$$

$$V(350,350) = - 320 \text{ mV sous } O_2$$

De plus, la différence de potentiel de Volta varie fortement lorsqu'on fait varier la température des électrodes et la reproductibilité est mauvaise.





1 vide\_électrodes à 300°C

2 O<sub>2</sub> - id.

3 O<sub>2</sub> - électrodes à 350°C

4 O<sub>2</sub> - électrodes à 150°C

**Fig. 8a:** Variation de la ddp de Volta en fonction des conditions expérimentales.

Les causes de ces mauvais résultats sont, une fuite à l'un des ensembles support-four (le vide étant aux environs de  $10^{-5}$  torr) et peut être une contamination due à la pompe ionique, celle-ci est en effet susceptible d'émettre des impuretés pouvant atteindre directement les électrodes et en contaminer une préférentiellement.

### 2ème Série :

Pour la deuxième série d'expériences (cf. Fig. 8b) les ensembles supports-fours ont été changés (le vide était alors de  $10^{-7}$  torr) et la pompe ionique a été mise parallèlement à l'axe des fours au moyen d'un coude en acier inoxydable comportant deux brides. On piège ainsi les impuretés éventuelles émises par la pompe sur les parois du coude. L'électrode mobile le est toujours la même : plaque de tungstène entourée d'or.

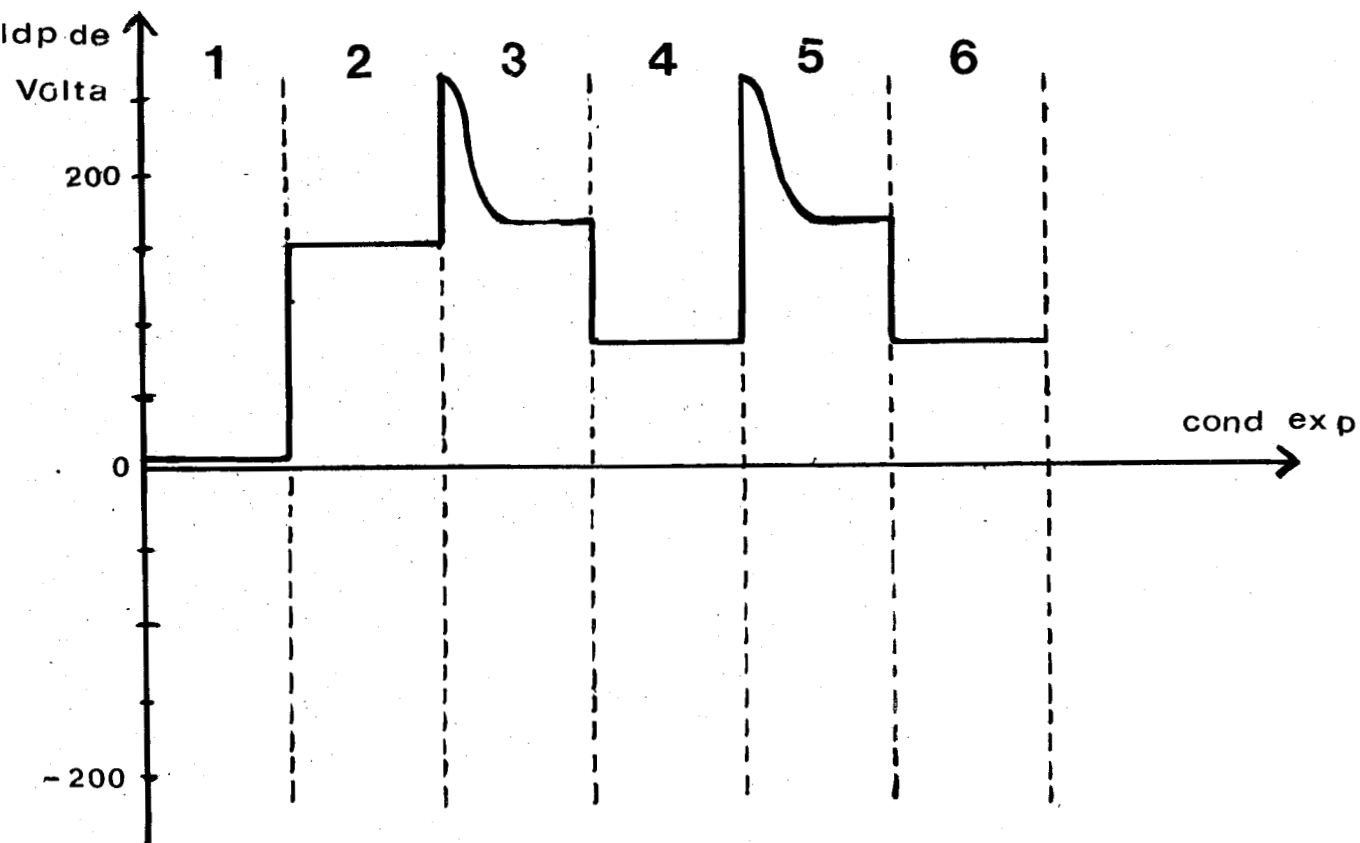
Les résultats font apparaître une contamination de l'électrode mobile irréversible lors du passage en atmosphère d'oxygène.

En effet, dans la première partie de l'expérience, sous vide, la valeur de la différence de potentiel de Volta est reproductible et voisine de 0 mV (toujours comprise entre -50 et +50 mV) après 24h de stabilisation, fours à  $400^{\circ}\text{C}$ .

De plus, cette valeur reste constante lorsqu'on fait varier la température de 200 à  $400^{\circ}$ , c'est-à-dire que nous avons alors une bonne référence.

Par contre, en passant sous oxygène, les valeurs de la différence de potentiel de Volta sont élevées . +150 mV. En outre, en repassant à nouveau sous vide, on ne reprend plus la valeur primitivement trouvée.

On ne peut, pour expliquer ces fortes valeurs sous oxygène faire intervenir une contribution due à une capacité parasite existant entre l'équipage mobile central et la cellule, puisqu'en permutant les entrées électriques des deux électrodes, on trouve comme différence de potentiel + 360 mV dans un cas et - 350 mV dans l'autre. Si  $V_p$  était la contribution au potentiel de Volta de la capacité parasite on mesurerait  $V_1 - V_2 + V_p$



1. vide - électrodes à 400C

2.  $O_2$  id.

3. vide id.

4.  $O_2$  id.

5. vide id.

6.  $O_2$  id.

**Fig.8b** : Variation de la ddp de Volta en fonction

des conditions expérimentales

2<sup>e</sup> série

puis  $V_2 - V_1 + V_p$ , on voit que  $V_p$  a un effet négligeable si elle existe (elle est inférieure ou égale à 5 mV).

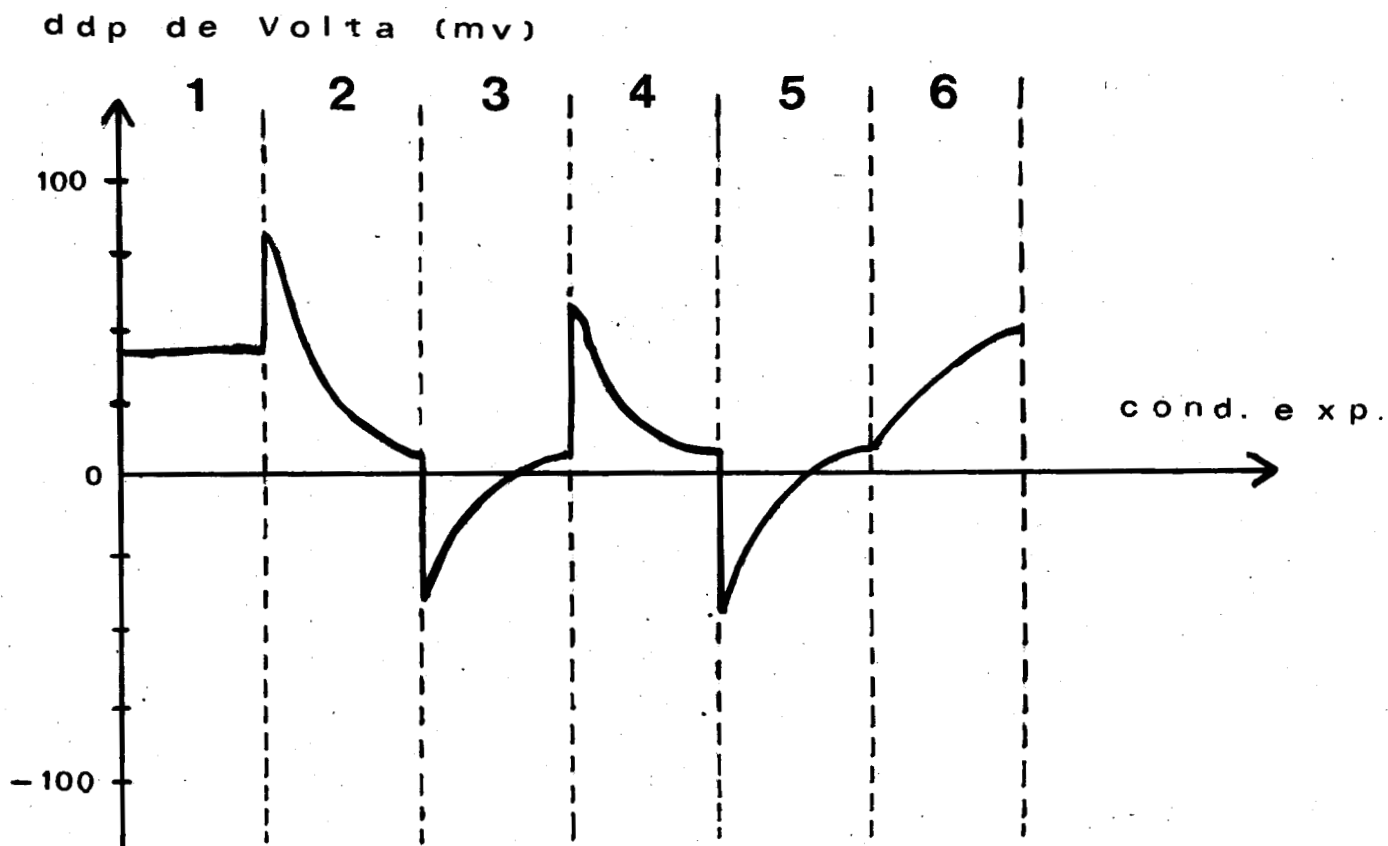
Il est alors possible de faire appel à une contamination d'une électrode fixe ou des deux pour rendre compte des faits, mais si tel était le cas, en permutant les deux électrodes, nous devrions constater un changement de signe dans la différence de potentiel de Volta. Expérience faite, ce n'est pas le cas, le potentiel garde toujours des valeurs positives et du même ordre de grandeur.

La cause de dissymétrie est donc à rechercher dans l'électrode mobile ; en particulier à la fin du cycle de manipulations, la plaque de tungstène était oxydée, sans toutefois qu'il y ait de traces apparentes de migration d'oxyde de tungstène sur la face interne de la feuille d'or électrode. C'est pourquoi, dans la suite de nos expériences, nous avons utilisé le dernier type d'électrode mobile (cf. §3 Chapitre 2).

### 3ème Série : (fig.8c).

Ce type de diagramme met en évidence :

- 1) Une bonne stabilité de la différence de potentiel de Volta autour de + 10 mV sous vide, quand on fait varier la température d'une électrode dans l'intervalle 200°-350°, l'autre étant à température fixe, ce qui nous permet d'affirmer avoir une bonne référence sous vide dans ce domaine.
- 2) Une bonne stabilité de la différence de potentiel de Volta autour de + 15 mV sous atm. d'O<sub>2</sub> (P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10 mbars) dans le même domaine de température, nous avons donc également une bonne référence sous O<sub>2</sub> dans l'intervalle 200°-350°.
- 3) Une bonne reproductibilité pour deux séries successives de passage vide-atm. d'O<sub>2</sub>. A la fin du cycle, en montant la température de 400°-450°, les valeurs du potentiel de Volta obtenues sont beaucoup plus élevées. Lors du



1. vide - électrodes à 300 C

2. O<sub>2</sub> id.

3. vide id.

4. O<sub>2</sub> id.

5. vide id.

6. vide - électrodes à 400 C

**Fig. 8c** : Variation de la d.d.p. de Volta entre deux électrodes d'or en fonction des conditions expérimentales

démontage de la cellule, alors que les électrodes fixes demeurent inchangées d'aspect, une contamination de l'électrode mobile, visible à l'oeil nu s'est produite. Nous attribuons cette contamination, dans l'état actuel des expériences, à une migration superficielle de métaux contenus dans l'Inconel des barreaux supportant l'électrode mobile.

Cette migration s'effectue lentement au début du cycle à température relativement basse, mais devient beaucoup plus rapide lorsque la température est montée à 400°-450°.

Cette hypothèse est compatible avec les résultats des tests de symétrie effectués alors : ces tests montrent qu'il existe la relation :

$$V(T_1, T_2) - V(T_1, T_1) = V(T_1, T_1) - V(T_2, T_1)$$

Soit en développant :

$$\begin{aligned} & V_a(T_1) - V_b(T_3) + V_e(T_3) - V_d(T_2) - V_a(T_1) + V_b(T_1) - V_c(T_1) + V_d(T_1) \\ &= V_a(T_1) - V_b(T_1) + V_e(T_1) - V_d(T_1) - V_a(T_2) + V_b(T_3) - V_c(T_3) + V_d(T_1) \end{aligned}$$

Si l'on fait l'hypothèse que  $V_b(T) \neq V_c(T)$  à cause de la contamination, et que celle-ci varie lentement même si la température des électrodes change, c'est-à-dire que pour le test de symétrie :

$$V_b(T_3) = V_b(T_1)$$

$$V_c(T_3) = V_c(T_1)$$

$$\text{Il reste } V_d(T_1) - V_d(T_2) = V_a(T_1) - V_a(T_2)$$

$$\text{Soit : } V_a(T_1) - V_d(T_1) = V_a(T_2) - V_d(T_2) = \text{constante.}$$

Avec cette hypothèse les résultats expérimentaux montrent donc que la différence de potentiel de Volta entre faces a et d reste constante en fonction de la température, constante que rien n'empêche d'être nulle.

Un autre fait demeure inexpliqué, qui se produisait déjà dans les deux séries d'expériences précédentes : une brusque variation de la différence de potentiel de Volta lors du changement d'atmosphère : vide-oxygène, ces passages s'effectuant à des températures identiques pour les deux électrodes.

Cette variation est dans le sens positif pour un passage vide-oxygène et négatif dans le sens oxygène-vide, les amplitudes étant à peu près égales dans les deux cas.

--oo O oo--

## C O N C L U S I O N

--oo O oo--

Nous avons réalisé une nouvelle version de l'appareil de mesure des différences de potentiel de Volta de J.P. BEAUFILS.

La cellule de mesure tient un vide de  $10^{-8}$  torr. Les électrodes peuvent être chauffées jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ . La chaîne d'asservissement reste stable dans toutes nos conditions expérimentales, assurant aux mesures une précision de 10 mV. Notre appareil permet donc l'étude de catalyseurs à des températures allant de  $20^{\circ}$  à  $500^{\circ}\text{C}$ , dans des atmosphères bien définies et à des pressions comprises entre  $10^{-8}$  mm de mercure et 1 atmosphère.

Nous avons ensuite entrepris l'étude de l'électrode d'or en vue d'en faire une référence. Les résultats de cette étude sont les suivants :

- L'or est une bonne référence en atmosphère invariable (vide ou oxygène).

- La reproductibilité des mesures est probable quand on passe du vide à une pression d'oxygène et réciproquement, à condition que la température ne soit pas trop élevée.



Il est impossible d'affirmer que l'état de l'électrode ne varie pas pendant les passages vide-oxygène et oxygène-vide en raison des phénomènes de contamination marqués surtout à haute température, mais qui peuvent aussi être responsables des phénomènes transitoires observés.

La cause de ces contaminations étant identifiée, on pourra probablement la supprimer et surmonter cette difficulté.

## REFERENCES

--oo O oo--

- (1) J.P. BEAUFILS  
Thèse LILLE, 1964.
- (2) W.A. ZISMAN  
Rev.Sci.Instr. 3,367, 1932.
- (3) C. HERRING - M.H. NICHOLS  
Rev. Mod. Phys. 21,185, 1949.
- (4) J.M. THUILLIER  
Thèse PARIS, 1957.
- (5) I.D. MOROZOVA - V.V. POPOVSKI  
Kin. i Kat. Vol.3, n°3, 439, 1962.
- (6) L.A. SAZONOV - V.A. LYADNO  
Kin. i Kat. Vol.7, n°6, 1094, 1966.

En ce qui concerne la technologie de l'ultra-vide :

Ultra High Vacuum and its applications - R.W. ROBERTS and Th.A.VANDERSLICE  
Prentice Hall E.D. Series - W.L. Everitt Editor.

# TABLE DES MATIERES

--00 0 00--

	<u>PAGES</u>
<u>INTRODUCTION</u> .....	1
CHAPITRE I - POTENTIEL DE VOLTA .....	2
§ 1 DEFINITIONS	
§ 2 CAUSES DE VARIATION	
§ 3 MESURE	
CHAPITRE II - REALISATION DE LA CELLULE DE MESURE .....	7
§ 1 CELLULE	
§ 2 ENSEMBLE ELECTRODE MOBILE	
§ 3 ELECTRODE MOBILE	
§ 4 ENSEMBLES SUPPORTS-FOURS	
§ 5 POSITIONNEMENT DES ELECTRODES	
CHAPITRE III - REALISATION DU VIDE - INTRODUCTION DES GAZ ....	15
§ 1 REALISATION DU VIDE	
§ 2 INTRODUCTION DES GAZ	
CHAPITRE IV - REGLAGE DE SYMETRIE - ASSERVISSEMENT .....	19
§ 1 REGLAGE DE SYMETRIE	
§ 2 ASSERVISSEMENT	
CHAPITRE V - ELECTRODE DE REFERENCE .....	24
§ 1 SYMETRIE DE L'ELECTRODE MOBILE	
§ 2 METHODE DE DEFINITION D'UNE REFERENCE	
§ 3 RESULTATS	

	<u>PAGES</u>
CONCLUSION .....	31
REFERENCES .....	33

--oo 0 oo--

