

ELECTROCHIMIE DES SOLIDES
EXERCICES CORRIGÉS AVEC RAPPELS DE COURS

Abdelkader HAMMOU et Samuel GEORGES



17, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A - France

Grenoble Sciences

Grenoble Sciences est un centre de conseil, expertise et labellisation de l'enseignement supérieur français. Il expertise les projets scientifiques des auteurs dans une démarche à plusieurs niveaux (référés anonymes, comité de lecture interactif) qui permet la labellisation des meilleurs projets après leur optimisation. Les ouvrages labellisés dans une collection de Grenoble Sciences ou portant la mention «Sélectionné par Grenoble Sciences» («*Selected by Grenoble Sciences*») correspondent à :

- » des projets clairement définis sans contrainte de mode ou de programme,
- » des qualités scientifiques et pédagogiques certifiées par le mode de sélection (les membres du comité de lecture interactif sont cités au début de l'ouvrage),
- » une qualité de réalisation certifiée par le centre technique de Grenoble Sciences.

Directeur scientifique de Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1

On peut mieux connaître Grenoble Sciences en visitant le site web :

<http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr>

On peut également contacter directement Grenoble Sciences :

Tél (33) 4 76 51 46 95, e-mail : grenoble.sciences@ujf-grenoble.fr

Livres et pap-ebooks

Grenoble Sciences labellise des livres papier (en langue française et en langue anglaise) mais également des ouvrages utilisant d'autres supports. Dans ce contexte, situons le concept de **pap-ebook** qui se compose de deux éléments :

- » un **livre papier** qui demeure l'objet central avec toutes les qualités que l'on connaît au livre papier,
- » un site **web corrélé** ou site **web compagnon** qui propose :
 - › des éléments permettant de combler les lacunes du lecteur qui ne posséderait pas les prérequis nécessaires à une utilisation optimale de l'ouvrage,
 - › des exercices de training,
 - › des compléments permettant d'approfondir, de trouver des liens sur internet...

Le livre du **pap-ebook** est autosuffisant et certains lecteurs n'utiliseront pas le site web compagnon. D'autres pourront l'utiliser, et chacun à sa manière. Un livre qui fait partie d'un **pap-ebook** porte en première de couverture un logo caractéristique et le lecteur trouvera le site compagnon à l'adresse internet suivante :

<http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr/pap-ebook/nom de l'auteur du livre>

Grenoble Sciences bénéficie du soutien du **Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche** et de la **Région Rhône-Alpes**
Grenoble Sciences est rattaché à l'**Université Joseph Fourier de Grenoble**

Electrochimie des solides

Exercices corrigés avec rappels de cours

Cet ouvrage, labellisé par Grenoble Sciences, est un des titres du secteur Sciences de la matière de la *Collection Grenoble Sciences* d'EDP Sciences, qui regroupe des projets originaux et de qualité. Cette collection est dirigée par **Jean BORNAREL**, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1.

Comité de lecture de l'ouvrage

- » J.M. BASSAT, Directeur de recherche au CNRS, Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux
- » J. FOULETIER, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1
- » R.N. VANNIER, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et K. GIRONA, Docteur es Sciences

Cet ouvrage a été suivi par Laura CAPOLO pour la partie scientifique et par Sylvie BORDAGE du centre technique Grenoble Sciences pour sa réalisation pratique. L'illustration de couverture est l'œuvre d'Alice GIRAUD.

Autres ouvrages labellisés sur des thèmes proches (chez le même éditeur)

Electrochimie des solides (C. Déportes et al.) • *L'électrochimie* (C. Lefrou, P. Fabry & J.C. Poignet) • *Chimie. Le minimum à savoir* (J. Le Coarer) • *Chimie organométallique* (D. Astruc) • *Méthodes et techniques de la chimie organique* (Didier Astruc, en collaboration avec l'Institut Universitaire de France) • *De l'atome à la réaction chimique* (R. Barlet et al.) • *Thermodynamique chimique* (M.A Oturan & M. Robert) • *Thermodynamique chimique* - document multimédia (J.P. Damon & M. Vincens) • *Chemogénomique* (sous la direction d'E. Maréchal, L. Lafanachère & S. Roy) • *Radiopharmaceutique. Chimie des radiotraceurs et applications biologiques* (sous la direction de Michel Comet & Michel Vidal) • *Abrégé de biochimie appliquée* (G. Tremblin & A. Marouf) • *Glossaire de biochimie environnementale* (J. Pelmont) • *Energie et environnement. Les risques et les enjeux d'une crise annoncée* (B. Durand) • *L'énergie de demain* (Groupe Energie de la Société Française de Physique sous la direction de Jean-Louis Bobin, Elisabeth Huffer & Hervé Nifenecker) • *Spectroscopies infrarouge et Raman* (R. Poilblanc & F. Crasnier) • *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique* (P. Bertrand) • *Description de la symétrie. Des groupes de symétrie aux structures fractales* (J. Sivardière) • *Symétrie et propriétés physiques. Des principes de Curie aux brisures de symétrie* (J. Sivardière) • *Physique des diélectriques* (D. Gignoux & J.C. Peuzin) • *Les milieux aérosols et leurs représentations* (A. Mailliat) • *Analyse statistique des données expérimentales* (K. Protasov) • *Méthodes numériques appliquées - pour le scientifique et l'ingénieur* (J.P. Grivet) • *Naissance de la Physique* (Michel Soutif) • *Sciences expérimentales et connaissance du vivant. La méthode et les concepts* (Pierre Vignais & Paulette Vignais) • *La biologie des origines à nos jours* (Pierre Vignais) • *L'Asie, source de sciences et de techniques* (M. Soutif) • *Rencontre de la science et de l'art* (J. Yon-Kahn)

et d'autres titres sur le site internet :

<http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr>

ISBN 978-2-7598-0658-4

© EDP Sciences, 2011

EXTRAITS

Chapitre 1

DESCRIPTION DU CRISTAL IONIQUE

RAPPELS DE COURS

1.1 - Définitions

1.1.1 - Le cristal parfait

La notion de cristal parfait dérive des résultats fournis par la cristallographie. Cette discipline permet la description d'un solide en précisant notamment les points de l'espace, qualifiés de sites, où résident les espèces chimiques présentes dans le cristal. Pour illustrer cette notion, on prend l'exemple d'un cristal ionique de formule MX (M^+ , X^-). Le cristal parfait de MX est constitué par un réseau de sites normaux occupés et des sites interstitiels inoccupés. On distingue les sites normaux cationiques, tous occupés par les espèces M^+ et les sites normaux anioniques, tous occupés par les espèces X^- . La figure 1(a) donne une représentation schématique bidimensionnelle du cristal parfait MX. C'est un composé stœchiométrique pur qui n'existe pas. On peut s'en rapprocher à des températures voisines de 0 K avec une extrême pureté.

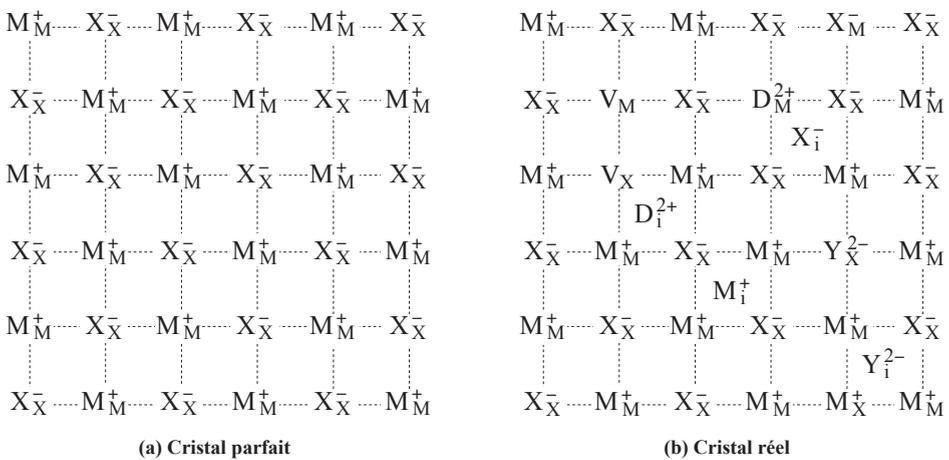


Figure 1 - Représentation schématique bidimensionnelle (a) du cristal parfait MX (M^+ , X^-) (b) du cristal réel MX (M^+ , X^-) contenant l'impureté DY (D^{2+} , Y^{2-})

ÉNONCÉS DES EXERCICES

Exercice 1.1 - Ecriture d'éléments et de défauts de structure

- 1 Donner l'expression reliant la charge effective Q_e d'un élément ou défaut de structure à la charge réelle Q_r de l'espèce ionique occupant un site et à la charge Q_n de l'espèce occupant normalement le site.
- 2 En utilisant la notation de KRÖGER-VINK, écrire
 - a une lacune de sodium dans NaCl,
 - b un anion fluor en position normale dans CaF₂,
 - c une lacune de brome dans NaBr,
 - d un cation magnésium en position normale dans MgO,
 - e un cation argent interstitiel dans AgBr,
 - f une lacune d'oxygène dans TiO₂,
 - g une lacune d'oxygène ayant piégé un électron dans ZrO₂,
 - h un ion oxyde interstitiel ayant piégé deux trous d'électrons.
 Préciser les valeurs de Q_e , Q_r et Q_n .
- 3 En utilisant la notation de KRÖGER-VINK, écrire le défaut de structure correspondant à
 - a un cation Na⁺ en position de substitution de Mg²⁺ dans MgO,
 - b un ion oxyde O²⁻ en position de substitution de F⁻ dans SrF₂,
 - c un ion Al³⁺ en position interstitielle dans CaO,
 - d un ion Gd³⁺ en position de substitution de Ce⁴⁺ dans CeO₂.
 Préciser les valeurs de Q_e , Q_r et Q_n .
- 4 En utilisant la notation de KRÖGER-VINK, écrire les paires de défauts associés suivants
 - a un ion Gd³⁺ en position de substitution dans CeO₂ et une lacune d'oxygène,
 - b une lacune de chlore et une lacune de sodium dans NaCl.
 Préciser les valeurs de Q_e , Q_r et Q_n .

Exercice 1.2 - Ecriture de réactions de dopage

A - Dopage de MgO par Al₂O₃

- 1 Ecrire la réaction de dopage de l'oxyde de magnésium MgO par l'oxyde d'aluminium Al₂O₃ dans les deux situations suivantes
 - a l'aluminium occupe une position interstitielle,
 - b l'aluminium se place en substitution du magnésium.
 Ecrire, dans les deux cas, l'équation d'électroneutralité.

- 2 Sachant que les rayons cationiques du magnésium et de l'aluminium sont respectivement égaux à 86 et 68 pm, quelle position (interstitielle ou en substitution) occupera préférentiellement l'aluminium ?

▣ **Données** - MgO cristallise dans la structure cubique type NaCl et est le siège d'un désordre intrinsèque de type SCHOTTKY prédominant. ▣

B - Dopage de NiO par Li₂O

Ecrire la réaction de dopage du monoxyde de nickel NiO par l'oxyde de lithium Li₂O en présence d'oxygène sachant que la solution solide obtenue est un semi-conducteur de type p et que le lithium se place en substitution du nickel. Ecrire la relation d'électroneutralité.

▣ **Données** - On admettra que le désordre de FRENKEL cationique prédomine dans NiO. ▣

C - Dopage de La₂O₃ par SrO

- 1 Ecrire la réaction de dopage de La₂O₃ par l'oxyde de strontium SrO. On admettra que le désordre prédominant dans La₂O₃ est de type FRENKEL anionique. Ecrire les réactions ne mettant en jeu que des défauts de structure atomiques.
- 2 En admettant que le désordre de SCHOTTKY prédomine dans LaMnO₃,
 a écrire l'équilibre associé au désordre de SCHOTTKY dans LaMnO₃ ainsi que la constante d'équilibre correspondante.

b on étudie trois façons différentes d'introduire un dopant, SrO, dans la structure de LaMnO₃. On considérera que les solutions solides obtenues présentent une structure pérovskite cubique idéale ABO₃. Cette structure est représentée sur la figure 3.

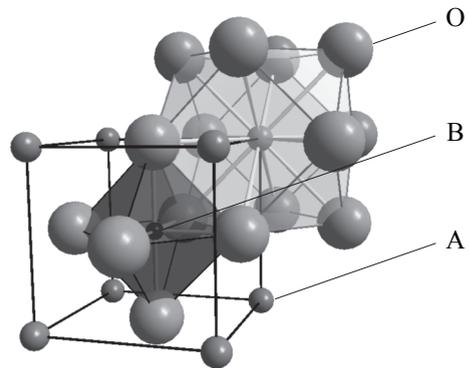


Figure 3
Représentation de la maille élémentaire de la structure pérovskite idéale ABO₃

Le strontium et le lanthane occupent les sites A et le manganèse les sites B.

- ① Compléter, en respectant la stœchiométrie, chacune des réactions suivantes



- ② Ecrire les éléments de structure normaux et les défauts ponctuels présents dans chaque cas.

ÉNONCÉS DES EXERCICES

Exercice 2.1 - Détermination de la conductivité par la méthode des 4 électrodes

La méthode des 4 électrodes, schématisée sur la figure 14, est utilisée pour la détermination de la conductivité électrique du matériau d'électrode $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ sous air à différentes températures.

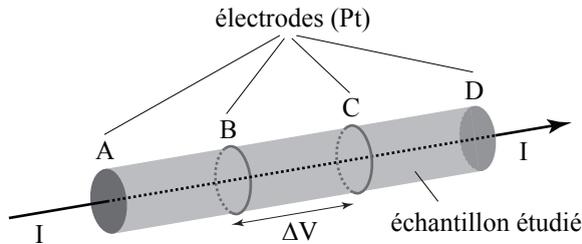


Figure 14 - Schéma de principe de la méthode des 4 électrodes

Le courant continu est imposé en mode intensiostatique. Les résultats obtenus à 666 °C sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 - Variation de l'intensité en fonction de la différence de potentiel entre les points B et C

I [mA]	50	100	150	200	250	300	400	500
$V_B - V_C$ [mV]	2,11	4,22	6,33	8,44	10,55	12,66	16,88	21,09

- 1 Montrer que cet échantillon suit la loi d'OHM dans le domaine de potentiel étudié.
- 2 Déterminer la résistance $R_{B-C} = R_1$ entre les points B et C.
- 3 Sachant que l'échantillon utilisé est cylindrique de facteur géométrique k égal à $7,59\text{ cm}^{-1}$, quelle est la conductivité de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ à 666 °C ?
- 4 A partir des valeurs de la résistance R_{B-C} obtenues à différentes températures (tab. 4),

Tableau 4 - Variation de la résistance R_{B-C} en fonction de la température

T [°C]	102	200	298	398	490	589	666	741
R [Ω]	0,1082	0,06938	0,05614	0,04954	0,04578	0,04357	0,04219	0,04125

- a Tracer la courbe de variation de la conductivité σ de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ sous la forme $\log \sigma T = f(1/T)$.
 - b En déduire l'énergie d'activation que l'on exprimera en eV.
- 5 La résistance R_{A-B} où le point A représente le métal (Pt) d'électrode, est égale à $0,0142\text{ }\Omega$. La distance séparant les points A et B est égale à 5 mm et celle séparant les points B et C est égale à 1,496 cm.

- 1 Représenter la variation de la conductivité électrique totale de NiO en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1000 °C en coordonnées logarithmiques. Déterminer les pentes des droites observées à basse et à haute pression.
- 2 Etablir les modèles théoriques de défauts expliquant les pentes observées.
- 3 Expliquer la différence de comportement en fonction de la pression partielle d'oxygène. Quels sont les défauts atomiques prédominants à plus haute P_{O_2} ?
- 4 Les résultats d'une autre étude portant sur la conductance G de NiO a donné les résultats présentés sur la figure 27. Compte-tenu des résultats des questions précédentes, commenter les pentes des droites.

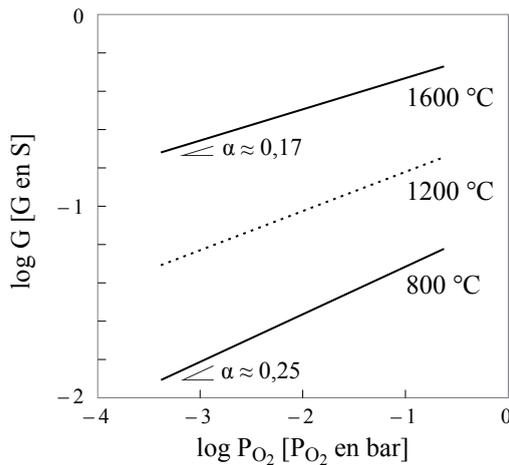
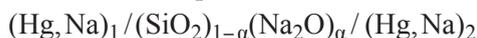


Figure 27 - Variation logarithmique de la conductance d'un échantillon de NiO en fonction de la pression partielle d'oxygène pour différentes températures (d'après POPE & BIRKS, 1977)

Exercice 3.9 - Relation conductivité ionique-activité de l'oxyde modificateur dans les verres à base d'oxydes

- 1 Dans les verres de type $(SiO_2)_{1-\alpha}(Na_2O)_\alpha$, identifier l'oxyde formateur et l'oxyde modificateur. Donner deux exemples de verres mettant en jeu d'autres oxydes formateurs et modificateurs.
- 2 Quelle différence y a-t-il entre formateur et modificateur en termes de liaison métal-oxygène ?
- 3 Donner les indices de coordination du silicium et de l'oxygène dans ces solides.
- 4 On considère la chaîne électrochimique suivante



(Hg,Na) désigne un amalgame mercure-sodium. Sachant que la conductivité électrique dans $(SiO_2)_{1-\alpha}(Na_2O)_\alpha$ est purement cationique,

concentration interfaciale en porteurs de charge en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ et un coefficient de diffusion en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Calculer la valeur de R_w .

3 En considérant que l'épaisseur de la couche de diffusion est égale à l'épaisseur de l'électrode, calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrode et la concentration interfaciale en ions oxyde.

4 Calculer l'ASR (*Area Specific Resistance*) de cette électrode à $425\text{ }^\circ\text{C}$.

Exercice 4.3 - Surtension dans une pompe électrochimique à oxygène

On considère une pompe électrochimique à oxygène (fig. 41) constituée d'un tube de zirconie yttrée d'une épaisseur ℓ de 2 mm et d'un diamètre extérieur φ de 2 cm. Les électrodes sont déposées sur une longueur de tube de 20 cm sous forme de laque d'argent recuite à $800\text{ }^\circ\text{C}$. Les deux électrodes sont reliées à un potentiostat P. L'extérieur de la pompe est en contact avec de l'air sous une pression de 1 bar. Le gaz qui circule à l'intérieur de la pompe a une pression partielle d'oxygène à l'entrée P_e de 10^{-3} bar. On désire l'épurer en oxygène de façon à obtenir à la sortie une pression P_s égale à 10^{-5} bar. La température de fonctionnement de la pompe est fixée à $640\text{ }^\circ\text{C}$ avec un débit de $5\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

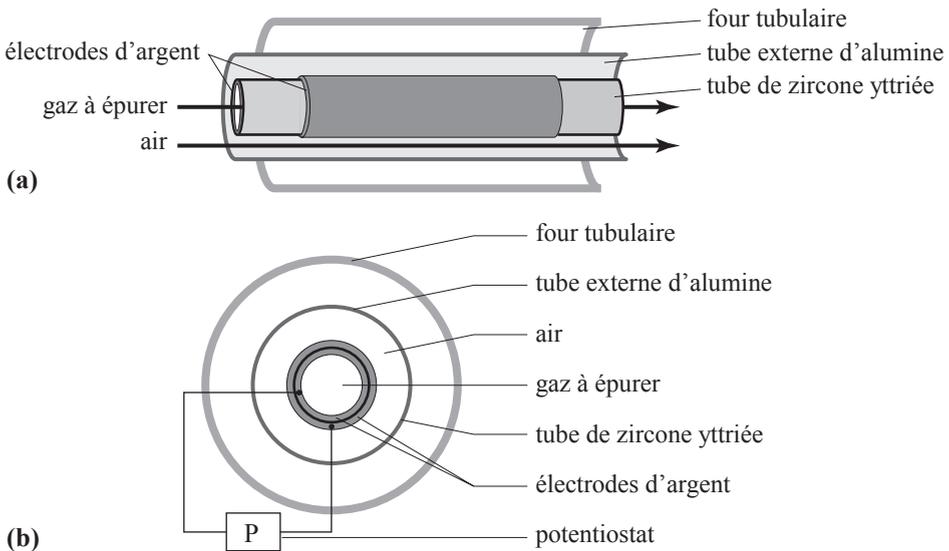


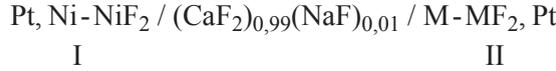
Figure 41 - Schéma du dispositif expérimental (a) et coupe transversale (b)

La surtension de la cathode η_c est imposée par le flux d'apport de l'oxygène à travers l'électrode d'argent et elle obéit à une loi du type

$$\eta_c = \frac{RT}{4F} \ln \left(1 - \left| \frac{I}{I_{lc}} \right| \right)$$

où I_{lc} est le courant limite cathodique.

5 La solution solide $(\text{CaF}_2)_{0,99}(\text{NaF})_{0,01}$ est un électrolyte solide conducteur par ions fluorure F^- . On l'utilise pour déterminer l'enthalpie libre de formation d'un fluorure de métal de formule MF_2 à 1000 K. Pour cela, on réalise la chaîne électrochimique suivante



La pression de fluor imposée par le mélange Ni-NiF₂ dans le compartiment I est égale à $7,4 \cdot 10^{-39}$ bar à 1000 K. La force électromotrice ΔE mesurée aux bornes de la chaîne est égale à 0,794 V, l'électrode de nickel constituant le pôle positif.

- a Calculer la pression partielle de fluor imposée par le couple M-MF₂.
- b En déduire l'enthalpie libre standard de formation de MF₂ à 1000 K.
- c A l'aide du tableau 24, déterminer la nature du métal M.

Tableau 24 - Enthalpies libres standard de formation de différents fluorures métalliques

Composé	CuF ₂	MnF ₂	FeF ₂	MgF ₂	CdF ₂	NiF ₂
$\Delta_f G^\circ$ [kJ.mol ⁻¹]	- 627	- 883	- 789	- 1002	- 793	- 734

Exercice 5.3 - Mesure de l'activité des ions O^{2-} dans un sel fondu

On souhaite mesurer l'activité des ions O^{2-} dans un sel fondu. Le schéma de la cellule de mesure utilisée est représenté sur la figure 46.

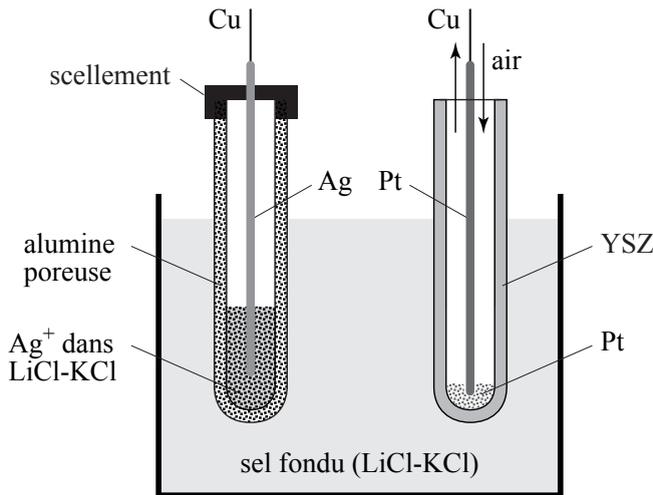
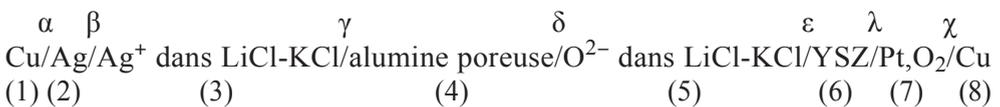


Figure 46 - Schéma de la cellule utilisée pour la mesure de l'activité de O^{2-} dans le sel fondu LiCl-KCl (d'après TREMILLON & PICARD, 1983)

La chaîne électrochimique mise en jeu dans cette cellule est la suivante



où $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \chi$ représentent les interfaces et (1), (2), (3), ... (7) les phases.

Exercice 5.10 - Capteur semi-conducteur à oxygène

Les propriétés de conduction du dioxyde de titane TiO_2 ont été mises à profit pour la réalisation d'un capteur à oxygène. TiO_2 est un oxyde non-stœchiométrique qui, selon les conditions expérimentales, contient un excès de métal ou un défaut d'oxygène.

- 1 Dans chaque cas,
 - a Proposer une formule, décrire la phase et préciser les éléments de structure et les défauts électroniques prédominants en utilisant la notation de KRÖGER-VINK.
 - b Ecrire la réaction d'équilibre entre l'oxyde et l'oxygène gazeux.
 - c Donner la loi de variation de la conductivité électrique avec la pression partielle d'oxygène en admettant que la mobilité électrique est constante.
- 2 La variation de la conductivité électrique du dioxyde de titane en fonction de la pression partielle d'oxygène est donnée sur la figure 53 pour différentes températures.

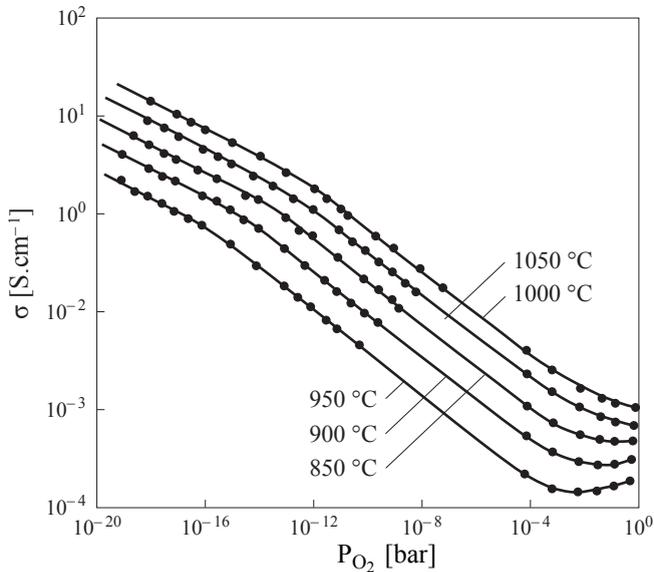


Figure 53 - Variation de la conductivité électrique du dioxyde de titane en fonction de la pression partielle d'oxygène pour différentes températures

- a Déterminer la loi expérimentale $\sigma_e = f(P_{\text{O}_2})$ à 1000 °C
 - » dans le domaine $10^{-12} \leq P_{\text{O}_2} \leq 10^{-4}$ bar,
 - » dans le domaine $10^{-20} \leq P_{\text{O}_2} \leq 10^{-12}$ bar.
- b En déduire la nature des défauts ponctuels majoritaires dans le domaine $10^{-20} \leq P_{\text{O}_2} \leq 10^{-12}$ bar.
- 3 a Montrer que l'on obtient une loi de variation de la conductivité en $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ si l'on considère comme défaut majoritaire dans l'oxyde Ti_i^{3*} au lieu de Ti_i^{4*} .

Chapitre 2

MÉTHODES ET TECHNIQUES

Exercice 2.1 - Détermination de la conductivité par la méthode des 4 électrodes

- 1 La courbe de variation de la différence de potentiel $V_B - V_C$ en fonction de l'intensité I du courant traversant la cellule est représentée sur la figure 71. C'est une droite dont l'équation est

$$V_B - V_C = 0,0422 \times I$$

avec $V_B - V_C$ en mV et I en mA.

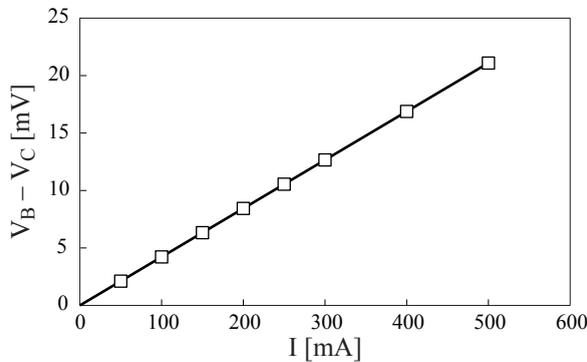


Figure 71 - Variation de la différence de potentiel $V_B - V_C$ en fonction de l'intensité I

Cette variation linéaire indique que le comportement de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ est ohmique dans les conditions de mesure.

- 2 La résistance R_1 entre les points B et C correspond à la pente de la droite et est égale à

$$R_1 = 0,0422 \Omega$$

- 3 La conductivité de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ est donnée par la relation

$$\sigma = \frac{k}{R} = \frac{7,59}{0,0422}$$

$$\sigma = 179,9 \text{ S.cm}^{-1}$$

- 4 a Les données permettant le tracé de la variation de la conductivité sous la forme $\log \sigma T = f(1/T)$ sont rassemblées dans le tableau 38.

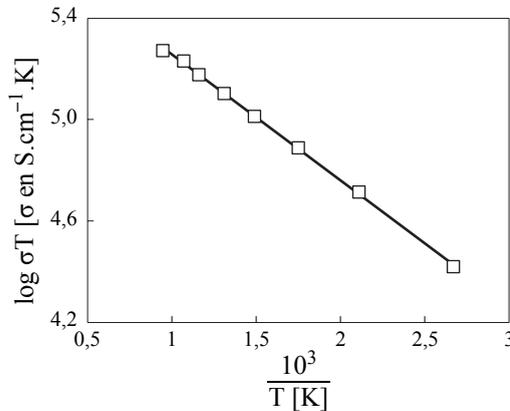
Tableau 38 - Variation de $\log \sigma T$ en fonction de $1/T$

T [°C]	102	200	298	398	490	589	666	741
R [Ω]	0,1082	0,06938	0,05614	0,04954	0,04578	0,04357	0,04219	0,04125
T [K]	375	473	571	671	763	862	939	1014
$10^3/T$ [K ⁻¹]	2,67	2,11	1,75	1,49	1,31	1,16	1,07	0,946
σ [S.cm ⁻¹]	70,15	109,4	135,2	153,2	165,8	174,2	180,3	184,0
σT [S.cm ⁻¹ .K]	26306	51746	77199	102797	126505	150160	169302	186576
$\log \sigma T$	4,42	4,714	4,888	5,012	5,102	5,176	5,23	5,271

La courbe représentative de cette fonction est linéaire (fig. 72). La loi de variation de la conductivité est de la forme

$$\log \sigma T = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{2,3RT}$$

où E_a désigne l'énergie d'activation.

Figure 72 - Variation de la conductivité de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ tracée sous la forme $\log \sigma T = f(1/T)$

Une régression linéaire permet d'obtenir la relation suivante

$$\log \sigma T = 5,7518 - \frac{0,4959}{T}$$

b L'énergie d'activation E_a peut être obtenue

» soit à partir de la relation

$$E_a = 0,4971 \times 10^3 \times 8,314 \times \ln 10$$

$$E_a \approx 9\,506 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$E_a \approx 0,1 \text{ eV}$$

» soit en choisissant 2 couples (σ , T) conduisant à l'expression suivante de

l'énergie d'activation
$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\sigma_1 T_1}{\sigma_2 T_2}$$