

# SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	V
SOMMAIRE	VII
GRANDEURS, UNITÉS ET SYMBOLES DE BASE DU SYSTÈME INTERNATIONAL (SI)	1

## Première partie RAPPELS DE COURS & ÉNONCÉS DES EXERCICES

<b>Chapitre 1 - DESCRIPTION DU CRISTAL IONIQUE</b>	<b>9</b>
<b>Rappels de cours</b>	<b>9</b>
<b>1.1 - Définitions</b>	<b>9</b>
1.1.1 - Le cristal parfait.....	9
1.1.2 - Le cristal réel.....	10
1.1.3 - Élément de structure et charge effective.....	10
<b>1.2 - Réactions et équilibres</b>	<b>11</b>
1.2.1 - Désordres atomiques et désordre électronique.....	11
1.2.2 - Ecriture des réactions.....	11
1.2.3 - Présence d'atomes étrangers.....	12
1.2.4 - Equilibre avec l'environnement.....	12
<b>1.3 - Diagramme de BROUWER</b>	<b>12</b>
1.3.1 - Equilibres.....	13
1.3.2 - Relation d'électroneutralité et approximation de BROUWER.....	13
1.3.3 - Allure du diagramme pour un cristal $MX_2$ .....	14
1.3.4 - Cas de la solution solide $(MX_2)_{1-x}(DX)_x$ .....	14
<b>1.4 - Stœchiométrie et écart à la stœchiométrie</b>	<b>15</b>
<b>Énoncés des exercices</b>	<b>16</b>
Exercice 1.1 - Ecriture d'éléments et de défauts de structure.....	16
Exercice 1.2 - Ecriture de réactions de dopage.....	16
Exercice 1.3 - Sitoneutralité et écriture de formule chimique.....	18
Exercice 1.4 - Calcul de concentration de défauts.....	18
Exercice 1.5 - Dopage du fluorure de strontium.....	19
Exercice 1.6 - Evolution de la concentration en défauts de structure dans le dioxyde de zirconium $ZrO_2$ pur en fonction de la pression partielle d'oxygène.....	19
Exercice 1.7 - La non-stœchiométrie du monoxyde de fer.....	20
Exercice 1.8 - Ecart à la stœchiométrie du fluorure de baryum $BaF_2$ .....	20

Exercice 1.9 - Etude cristallochimique et thermodynamique	
du dioxyde de thorium $\text{ThO}_2$ .....	21
1 - Etude cristallochimique .....	21
2 - Equilibre avec la phase gazeuse .....	21
<b>Chapitre 2 - MÉTHODES ET TECHNIQUES</b>	<b>23</b>
<b>Rappels de cours</b>	<b>23</b>
<b>2.1 - Spectroscopie d'impédance complexe</b>	<b>23</b>
2.1.1 - Domaine temporel : Principaux dipôles linéaires passifs en régime sinusoïdal.....	23
2.1.2 - Notation et représentation complexes.....	23
2.1.3 - Représentation graphique de l'impédance complexe .....	24
2.1.4 - Autres dipôles .....	27
2.1.5 - Signification physique des spectres d'impédance complexe .....	27
<b>2.2 - Méthodes de mesure du nombre de transport</b>	<b>28</b>
2.2.1 - Méthode de la force électromotrice .....	28
2.2.2 - Utilisation des résultats de conductivité totale .....	29
2.2.3 - Méthode de TUBANDT .....	29
2.2.4 - Méthode dilato-coulométrique pour la mesure du nombre de transport cationique..	30
2.2.5 - Semi-perméabilité électrochimique.....	31
2.2.6 - Méthode de l'électrode bloquante .....	32
<b>Énoncés des exercices</b>	<b>34</b>
Exercice 2.1 - Détermination de la conductivité par la méthode des 4 électrodes .....	34
Exercice 2.2 - Mesure de grandeurs électriques	
par spectroscopie d'impédance complexe.....	35
Exercice 2.3 - Mesure de la conductivité électronique dans un conducteur mixte.....	37
Exercice 2.4 - Mesure de la conductivité ionique dans un conducteur mixte.....	38
Exercice 2.5 - Détermination du nombre de transport cationique par dilatocoulométrie.....	39
Exercice 2.6 - Détermination du nombre de transport cationique	
dans $\text{CaF}_2$ par dilatocoulométrie .....	40
Exercice 2.7 - Semi-perméabilité électrochimique.....	41
Exercice 2.8 - Détermination du nombre de transport	
par semi-perméabilité électrochimique .....	42
Exercice 2.9 - Détermination du mode de conduction dans $\alpha\text{-AgI}$	
par la méthode de TUBANDT .....	42
<b>Chapitre 3 - TRANSPORT DANS LES SOLIDES IONIQUES</b>	<b>45</b>
<b>Rappels de cours</b>	<b>45</b>
<b>3.1 - Approche phénoménologique du transport ionique dans les cristaux ioniques</b>	<b>45</b>
3.1.1 - Mobilité électrochimique et densité de flux .....	45
3.1.2 - Conductivité électrique et nombre de transport.....	46
<b>3.2 - Approche microscopique du transport ionique dans les cristaux.</b>	
<b>Modèle du saut activé</b>	<b>46</b>
3.2.1 - Mobilité électrique.....	46
3.2.2 - Conductivité ionique.....	48
3.2.3 - Conductivité et température.....	48

3.2.4 - Conductivité et environnement.....	49
3.2.5 - Conductivité ionique et composition.....	51
3.2.6 - Autres paramètres.....	51
<b>3.3 - Description élémentaire de la théorie de WAGNER</b> .....	<b>52</b>
<b>Énoncés des exercices</b> .....	<b>55</b>
Exercice 3.1 - Influence du facteur géométrique.....	55
Exercice 3.2 - Etude de la mobilité de l'oxygène dans les solutions solides $(\text{ThO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1,5})_x$ .....	55
Exercice 3.3 - Etude de la conductivité électronique dans la solution solide $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$ .....	56
Exercice 3.4 - Nombre de transport électronique dans un verre.....	57
Exercice 3.5 - Propriétés électriques du chlorure de potassium KCl.....	57
Exercice 3.6 - Application de la relation de NERNST-EINSTEIN au $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ dans le polyoxyde d'éthylène P(OE).....	59
Exercice 3.7 - Variation de la conductivité électronique avec la composition dans le système $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1,5})_x$ .....	60
Exercice 3.8 - Conductivité de l'oxyde de nickel.....	60
Exercice 3.9 - Relation conductivité ionique-activité de l'oxyde modificateur dans les verres à base d'oxydes.....	61
Exercice 3.10 - Coloration électrochimique.....	62
Exercice 3.11 - Diffusion de l'oxygène dans la cérine gadolinée.....	64
Exercice 3.12 - Conductivité électrique de la solution solide vitreuse $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$ .....	64
Exercice 3.13 - $\text{SrZrO}_3$ conducteur protonique à haute température.....	65
Exercice 3.14 - Modèle du volume libre.....	67
Exercice 3.15 - Etude du fluorure de calcium $\text{CaF}_2$ monocristallin en présence d'oxygène.....	69
Exercice 3.16 - Fem d'une membrane traversée par un flux de semi-perméabilité électrochimique.....	71
Exercice 3.17 - Détermination de la conductivité électronique par semi-perméabilité électrochimique.....	72
<b>Chapitre 4 - RÉACTIONS D'ÉLECTRODE</b> .....	<b>75</b>
<b>Rappels de cours</b> .....	
<b>Thermodynamique et cinétique électrochimiques</b> .....	<b>75</b>
<b>4.1 - Thermodynamique de l'électrode</b> .....	<b>75</b>
4.1.1 - L'électrode.....	75
4.1.2 - Le potentiel d'électrode.....	75
4.1.3 - Polarisation d'électrode $\Pi$ .....	75
4.1.4 - Surtension d'électrode $\eta$ .....	76
4.1.5 - Densité de courant $i$ .....	76
<b>4.2 - Cinétique électrochimique</b> .....	<b>76</b>
4.2.1 - Rappels.....	76
4.2.2 - Régime pur de transfert de charge (cas extrême).....	76
4.2.3 - Régime mixte de transfert-diffusion.....	77
4.2.4 - Régime de cinétique pure de diffusion (cas extrême).....	79
4.2.5 - Régime d'adsorption d'espèces gazeuses.....	80

<b>Énoncés des exercices</b>	<b>82</b>
Exercice 4.1 - Electrode à diffusion d'oxygène limitante.....	82
Exercice 4.2 - Etude d'une réaction d'électrode à oxygène.....	83
Exercice 4.3 - Surtension dans une pompe électrochimique à oxygène.....	85
Exercice 4.4 - Détermination d'un courant d'échange.....	87
Exercice 4.5 - Réduction de la vapeur d'eau à l'interface M/YSZ avec M = Pt, Ni.....	88
Exercice 4.6 - Oxydation de l'hydrogène à l'interface Ni/YSZ.....	89

## **Chapitre 5 - APPLICATIONS** **91**

### **Rappels de cours** **91**

<b>5.1 - Capteurs électrochimiques</b>	<b>91</b>
5.1.1 - Définition et caractéristiques.....	91
5.1.2 - Le capteur potentiométrique pour l'analyse de gaz.....	91
5.1.3 - Le capteur ampérométrique.....	92
5.1.4 - Le capteur coulométrique.....	93
5.1.5 - Le capteur conductimétrique d'analyse de gaz.....	93
<b>5.2 - Générateurs électrochimiques</b>	<b>94</b>
5.2.1 - Définition et caractéristiques.....	94
Le générateur électrochimique : Définition, capacité et énergie théorique.....	94
5.2.2 - Décharge et (re)charge d'un générateur électrochimique.....	95
5.2.3 - Piles, piles à combustible et accumulateurs.....	96

### **Énoncés des exercices** **97**

Exercice 5.1 - Détermination de l'enthalpie libre standard de formation de AgCl.....	97
Exercice 5.2 - Mesures de grandeurs thermodynamiques de fluorures métalliques.....	97
Exercice 5.3 - Mesure de l'activité des ions $O^{2-}$ dans un sel fondu.....	98
Exercice 5.4 - Calcul de constantes d'équilibres de formation de défauts dans $Cu_2O$ .....	100
Exercice 5.5 - $TiS_2$ matériau d'insertion.....	101
Exercice 5.6 - Capteur à chlore à base de chlorure de strontium dopé.....	102
Exercice 5.7 - Capteur à $CO_2$ (a).....	105
Exercice 5.8 - Capteur à $CO_2$ (b).....	106
Exercice 5.9 - Capteur à oxydes de soufre.....	107
Exercice 5.10 - Capteur semi-conducteur à oxygène.....	109
Exercice 5.11 - Capteur ampérométrique à oxygène.....	110
Exercice 5.12 - Capteur coulométrique à oxygène.....	111
Exercice 5.13 - Capteur à oxydes d'azote.....	112
Exercice 5.14 - L'accumulateur Sodium/Soufre.....	115
Exercice 5.15 - Généralités sur les piles à combustible.....	117
Exercice 5.16 - Pile à combustible type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).....	117
Exercice 5.17 - Utilisation d'hydrocarbures dans les SOFC.....	119
Exercice 5.18 - Etude thermodynamique du reformage du méthane dans les SOFC.....	120
Exercice 5.19 - Intégrateur électrochimique.....	121

## Seconde partie CORRIGÉS DES EXERCICES

<b>Chapitre 1 - DESCRIPTION DU CRISTAL IONIQUE</b>	<b>125</b>
Exercice 1.1 - Ecriture d'éléments et de défauts de structure.....	125
Exercice 1.2 - Ecriture de réactions de dopage.....	126
Exercice 1.3 - Sitoneutralité et écriture de formule chimique .....	129
Exercice 1.4 - Calcul de concentration de défauts.....	130
Exercice 1.5 - Dopage du fluorure de strontium.....	130
Exercice 1.6 - Evolution de la concentration en défauts de structure dans le dioxyde de zirconium $ZrO_2$ pur en fonction de la pression partielle d'oxygène .....	132
Exercice 1.7 - La non-stœchiométrie du monoxyde de fer.....	132
Exercice 1.8 - Ecart à la stœchiométrie du fluorure de baryum $BaF_2$ .....	134
Exercice 1.9 - Etude cristallochimique et thermodynamique du dioxyde de thorium $ThO_2$ .....	136
<b>Chapitre 2 - MÉTHODES ET TECHNIQUES</b>	<b>143</b>
Exercice 2.1 - Détermination de la conductivité par la méthode des 4 électrodes .....	143
Exercice 2.2 - Mesure de grandeurs électriques par spectroscopie d'impédance complexe.....	145
Exercice 2.3 - Mesure de la conductivité électronique dans un conducteur mixte.....	148
Exercice 2.4 - Mesure de la conductivité ionique dans un conducteur mixte.....	151
Exercice 2.5 - Détermination du nombre de transport cationique par dilatocoulométrie... ..	153
Exercice 2.6 - Détermination du nombre de transport cationique dans $CaF_2$ par dilatocoulométrie.....	155
Exercice 2.7 - Semi-perméabilité électrochimique.....	157
Exercice 2.8 - Détermination du nombre de transport par semi- perméabilité électrochimique .....	158
Exercice 2.9 - Détermination du mode de conduction dans $\alpha$ -AgI par la méthode de TUBANDT .....	160
<b>Chapitre 3 - TRANSPORT DANS LES SOLIDES IONIQUES</b>	<b>161</b>
Exercice 3.1 - Influence du facteur géométrique .....	161
Exercice 3.2 - Etude de la mobilité de l'oxygène dans les solutions solides $(ThO_2)_{1-x}(YO_{1,5})_x$ .....	162
Exercice 3.3 - Etude de la conductivité électronique dans la solution solide $(CeO_2)_{1-x}(CaO)_x$ .....	163
Exercice 3.4 - Nombre de transport électronique dans un verre.....	165
Exercice 3.5 - Propriétés électriques du chlorure de potassium KCl.....	167
Exercice 3.6 - Application de la relation de NERNST-EINSTEIN au $LiCF_3SO_3$ .....	171
Exercice 3.7 - Variation de la conductivité électronique avec la composition dans le système $(CeO_2)_{1-x}(YO_{1,5})_x$ .....	173
Exercice 3.8 - Conductivité de l'oxyde de nickel.....	174
Exercice 3.9 - Relation conductivité ionique-activité de l'oxyde modificateur dans les verres à base d'oxydes.....	176
Exercice 3.10 - Coloration électrochimique .....	177
Exercice 3.11 - Diffusion de l'oxygène dans la cérine gadolinée.....	181
Exercice 3.12 - Conductivité électrique de la solution solide vitreuse $(SiO_2)_{1-x}(Na_2O)_x$ .....	183

Exercice 3.13 - SrZrO <sub>3</sub> conducteur protonique à haute température.....	184
Exercice 3.14 - Modèle du volume libre.....	188
Exercice 3.15 - Etude du fluorure de calcium CaF <sub>2</sub> monocristallin en présence d'oxygène .....	191
Exercice 3.16 - Fem d'une membrane traversée par un flux de semi-perméabilité électrochimique .....	193
Exercice 3.17 - Détermination de la conductivité électronique par semi-perméabilité électrochimique .....	195
<b>Chapitre 4 - RÉACTIONS D'ÉLECTRODE</b>	<b>197</b>
Exercice 4.1 - Electrode à diffusion d'oxygène limitante.....	197
Exercice 4.2 - Etude d'une réaction d'électrode à oxygène.....	200
Exercice 4.3 - Surtension dans une pompe électrochimique à oxygène.....	202
Exercice 4.4 - Détermination d'un courant d'échange .....	205
Exercice 4.5 - Réduction de la vapeur d'eau à l'interface M/YSZ avec M = Pt, Ni.....	206
Exercice 4.6 - Oxydation de l'hydrogène à l'interface Ni/YSZ .....	208
<b>Chapitre 5 - APPLICATIONS</b>	<b>211</b>
Exercice 5.1 - Détermination de l'enthalpie libre standard de formation de AgCl.....	211
Exercice 5.2 - Mesures de grandeurs thermodynamiques de fluorures métalliques.....	212
Exercice 5.3 - Mesure de l'activité des ions O <sup>2-</sup> dans un sel fondu .....	213
Exercice 5.4 - Calcul de constantes d'équilibres de formation de défauts dans Cu <sub>2</sub> O.....	216
Exercice 5.5 - TiS <sub>2</sub> : matériau d'insertion.....	218
Exercice 5.6 - Capteur à chlore à base de chlorure de strontium dopé.....	220
Exercice 5.7 - Capteur à CO <sub>2</sub> (a).....	226
Exercice 5.8 - Capteur à CO <sub>2</sub> (b) .....	229
Exercice 5.9 - Capteur à oxydes de soufre.....	231
Exercice 5.10 - Capteur semi-conducteur à oxygène.....	234
Exercice 5.11 - Capteur ampérométrique à oxygène .....	237
Exercice 5.12 - Capteur coulométrique à oxygène .....	240
Exercice 5.13 - Capteur à oxydes d'azote.....	241
Exercice 5.14 - L'accumulateur sodium/soufre .....	245
Exercice 5.15 - Généralités sur les piles à combustible.....	248
Exercice 5.16 - Pile à combustible type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).....	250
Exercice 5.17 - Utilisation d'hydrocarbures dans les SOFC .....	252
Exercice 5.18 - Etude thermodynamique du reformage du méthane dans les SOFC.....	256
Exercice 5.19 - Intégrateur électrochimique.....	259
<b>ANNEXES</b>	<b>261</b>
<b>A.1 - Lois de FICK</b>	<b>261</b>
<b>A.2 - Diagramme d'ELLINGHAM 1</b>	<b>261</b>
<b>A.3 - Diagramme d'ELLINGHAM 2</b>	<b>265</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>269</b>
<b>GLOSSAIRE</b>	<b>271</b>
<b>INDEX</b>	<b>281</b>