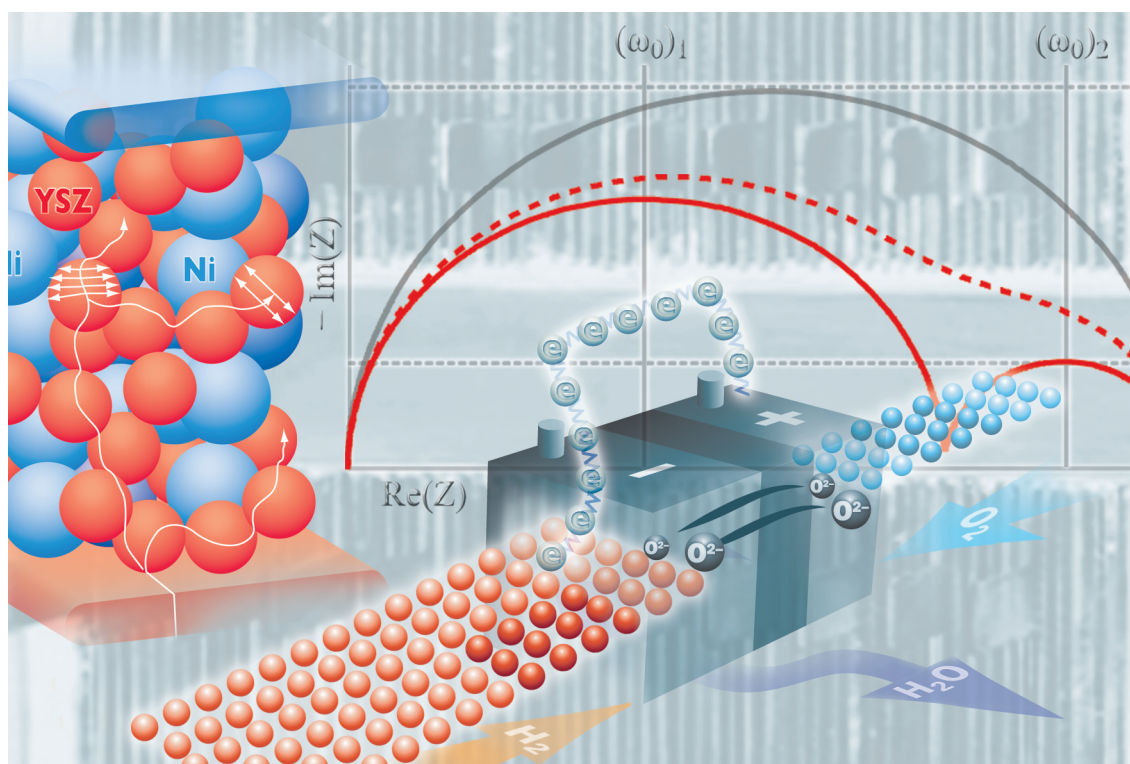




ÉLECTROCHIMIE DES SOLIDES

EXERCICES CORRIGÉS AVEC RAPPELS DE COURS

■ Abdelkader HAMMOU et Samuel GEORGES



ELECTROCHIMIE DES SOLIDES
EXERCICES CORRIGÉS
AVEC RAPPELS DE COURS

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

Abdelkader HAMMOU et Samuel GEORGES



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

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. Protassov) • *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

AVANT-PROPOS

L'Electrochimie des Solides est une discipline relativement jeune qui a pris réellement son essor dans les années 1950. Sa spécificité réside dans le caractère pluridisciplinaire de son contenu, associant l'électrochimie, la chimie du solide, minéral et organique, et la physico-chimie. L'objectif principal est la synthèse et la caractérisation de matériaux susceptibles d'utilisation dans des dispositifs où leurs propriétés électrochimiques sont mises à profit. Les matériaux étudiés appartiennent à l'une des grandes familles suivantes : les électrolytes et les matériaux d'électrode.

- » Pour les électrolytes, les matériaux utilisés sont des solutions solides d'oxydes ou d'halogénures à l'état cristallisé ($(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, alumine β , $(\text{SrCl}_2)_{1-x}(\text{KCl})_x \dots$) ou à l'état vitreux ($\text{SiO}_2 - 2\text{K}_2\text{O}$, LiI, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7 \dots$) et des complexes polymères organiques-sels (POE - LiTFSI). Ici, il s'agit d'étudier principalement les caractéristiques structurales (phases en présence, structure cristalline) et les propriétés de transport ionique (conductivité électrique, mode de transport, domaine d'ionicité). Les résultats expérimentaux sont analysés en considérant l'évolution de la propriété étudiée en fonction de la température, de la nature et de la concentration des défauts de structure (lacunes, interstitiels, impuretés, dopants) présents dans la phase ainsi que du potentiel chimique d'un constituant de base de la phase. C'est, par exemple, l'oxygène dans le cas des oxydes électrolytes solides. Dans ce cadre, l'utilisation de diagrammes de BROUWER est fréquente. Enfin, il faut signaler que la conductivité est assurée par une seule espèce ionique dans la plupart des électrolytes solides.
- » Pour les matériaux d'électrode, on utilise aussi bien des métaux (Li, Na, Ag, Pt...) que des oxydes ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, FePO_4 , $\text{WO}_3 \dots$), des composites (Ni-YSZ) ou des sulfures (TiS_2 , $\text{MoS}_2 \dots$). Les études portent en priorité sur la détermination de la conductivité électrique, l'identification et l'étude de la cinétique des réactions d'électrodes et sur la stabilité et la durabilité de l'interface électrode/électrolyte. Les résultats sont interprétés, à l'instar des milieux aqueux, en faisant appel aux polarisations dues à l'adsorption-désorption, à la diffusion et migration des espèces électroactives et au transfert de charge.

Aujourd'hui, on peut dire que la communauté internationale est bien structurée avec des congrès réguliers et un volume de publications conséquent dans des revues d'électrochimie (*Journal of the Electrochemical Society*, *Journal of Power Sources*, *Solid State Ionics*, *Ionics*) et de chimie du solide (*Journal of Materials Science*, *Journal*

of the European Ceramic Society, Journal of the American Ceramic Society...). Les ouvrages d'enseignement de cette discipline sont peu nombreux et se présentent sous forme de cours, de chapitres rédigés par des spécialistes ou de compte-rendus de congrès traitant de l'Electrochimie des Solides.

La rédaction de ce recueil d'exercices a pour origine le désir de disposer d'un outil de travail sous forme d'exercices, désir exprimé par les doctorants de notre laboratoire et les participants aux écoles de formation continue en Electrochimie des Solides organisées par notre équipe au LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble). A notre connaissance, il n'existe pas de nos jours d'équivalent de ce recueil. Il s'agit donc de combler une lacune et de permettre aux lecteurs de se familiariser, par la résolution d'exercices, avec les notions abordées en Electrochimie des Solides. Elles concernent essentiellement :

- › les problèmes de notation des défauts dans les solides ioniques cristallisés en mettant l'accent sur la notion de charge effective,
- › l'évolution de la stoechiométrie en fonction de la température, du taux de dopant et du potentiel chimique des constituants de base des matériaux étudiés en utilisant plus particulièrement les diagrammes de BROUWER,
- › les méthodes de mesure des grandeurs électrochimiques (conductivité, nombre de transport, polarisation d'électrode) comme l'impédancemétrie, la dilatacoulométrie et le tracé des courbes courant-potentiel,
- › l'étude de quelques applications mettant en jeu des électrolytes solides comme les piles à combustible, les accumulateurs et les capteurs.

Les acquis indispensables à la résolution des exercices sont proposés sous forme de rappels de cours. Ils figurent au début de chaque chapitre dans la première partie de l'ouvrage. Pour approfondir une question, il est nécessaire de consulter les ouvrages et articles spécialisés qui figurent dans la bibliographie non exhaustive jointe à la fin du livre. Les publications à partir desquelles ont été élaborés certains exercices, sont citées dans cette bibliographie.

Nous espérons que notre contribution permettra de donner un éclairage moins ardu de cette discipline vers laquelle nous souhaitons attirer un public plus large.

Nous sommes reconnaissants aux professeurs Jacques FOULETIER et Pierre FABRY pour nous avoir transmis un certain nombre des exercices proposés, exercices qui ont été soumis comme épreuves d'examen en Master II dans la formation *Electrochimie et Matériaux* des Universités de Grenoble. Nous remercions Elisabeth SIEBERT, Cécile ROSSIGNOL et Jean-Louis SOUQUET pour avoir bien voulu lire le manuscrit, discuter de la pertinence des exercices traités et surtout pris sur leur temps le soin de vérifier les résultats. Enfin, notre reconnaissance va à tous les collègues qui, après lecture du projet, ont émis des avis et des recommandations constructives, en particulier Rose-Noëlle VANNIER, Jean-Marc BASSAT et Jacques FOULETIER, ainsi que Kelly GIRONA.

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

Chapitre 1 - DESCRIPTION DU CRISTAL IONIQUE	9
Rappels de cours	9
1.1 - Définitions	9
1.1.1 - Le cristal parfait.....	9
1.1.2 - Le cristal réel.....	10
1.1.3 - Élément de structure et charge effective.....	10
1.2 - Réactions et équilibres	11
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
1.3 - Diagramme de BROUWER	12
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
1.4 - Stœchiométrie et écart à la stœchiométrie	15
Énoncés des exercices	16
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 ThO_2	21
1 - Etude cristallochimique	21
2 - Equilibre avec la phase gazeuse	21
Chapitre 2 - MÉTHODES ET TECHNIQUES	23
Rappels de cours	23
2.1 - Spectroscopie d'impédance complexe	23
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
2.2 - Méthodes de mesure du nombre de transport	28
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
Énoncés des exercices	34
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 dilato-coulométrie.....	39
Exercice 2.6 - Détermination du nombre de transport cationique	
dans CaF_2 par dilato-coulométrie	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
Chapitre 3 - TRANSPORT DANS LES SOLIDES IONIQUES	45
Rappels de cours	45
3.1 - Approche phénoménologique du transport ionique dans les cristaux ioniques	45
3.1.1 - Mobilité électrochimique et densité de flux	45
3.1.2 - Conductivité électrique et nombre de transport.....	46
3.2 - Approche microscopique du transport ionique dans les cristaux.	
Modèle du saut activé	46
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
3.3 - Description élémentaire de la théorie de WAGNER	52
Énoncés des exercices	55
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 LiCF_3SO_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 - SrZrO_3 conducteur protonique à haute température.....	65
Exercice 3.14 - Modèle du volume libre.....	67
Exercice 3.15 - Etude du fluorure de calcium 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
Chapitre 4 - RÉACTIONS D'ÉLECTRODE	75
Rappels de cours	
Thermodynamique et cinétique électrochimiques	75
4.1 - Thermodynamique de l'électrode	75
4.1.1 - L'électrode	75
4.1.2 - Le potentiel d'électrode	75
4.1.3 - Polarisation d'électrode Π	75
4.1.4 - Surtension d'électrode η	76
4.1.5 - Densité de courant i	76
4.2 - Cinétique électrochimique	76
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

Énoncés des exercices	82
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
5.1 - Capteurs électrochimiques	91
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
5.2 - Générateurs électrochimiques	94
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

Chapitre 1 - DESCRIPTION DU CRISTAL IONIQUE	125
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
Chapitre 2 - MÉTHODES ET TECHNIQUES	143
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 dilatacoulométrie...	153
Exercice 2.6 - Détermination du nombre de transport cationique dans CaF_2 par dilatacoulométrie.....	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 α -AgI par la méthode de TUBANDT.....	160
Chapitre 3 - TRANSPORT DANS LES SOLIDES IONIQUES	161
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 ₃ conducteur protonique à haute température.....	184
Exercice 3.14 - Modèle du volume libre.....	188
Exercice 3.15 - Etude du fluorure de calcium CaF ₂ 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
Chapitre 4 - RÉACTIONS D'ÉLECTRODE	197
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
Chapitre 5 - APPLICATIONS	211
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 ²⁻ dans un sel fondu	213
Exercice 5.4 - Calcul de constantes d'équilibres de formation de défauts dans Cu ₂ O.....	216
Exercice 5.5 - TiS ₂ : matériau d'insertion.....	218
Exercice 5.6 - Capteur à chlore à base de chlorure de strontium dopé.....	220
Exercice 5.7 - Capteur à CO ₂ (a).....	226
Exercice 5.8 - Capteur à CO ₂ (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
ANNEXES	261
A.1 - Lois de FICK	261
A.2 - Diagramme d'ELLINGHAM 1	261
A.3 - Diagramme d'ELLINGHAM 2	265
BIBLIOGRAPHIE	269
GLOSSAIRE	271
INDEX	281

GRANDEURS, UNITÉS ET SYMBOLES DE BASE DU SYSTÈME INTERNATIONAL (SI)

Grandeur	Symbole	Unité	Symbole
Courant électrique	I	ampère	A
Intensité lumineuse	I _v	candela	cd
Longueur	ℓ	mètre	m
Masse	m	kilogramme	kg
Quantité de matière	n	mole	mol
Température absolue	T	kelvin	K
Temps	t	seconde	s

Constantes physiques et chimiques

Charge de l'électron	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante de BOLTZMANN	$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de FARADAY	$F = 96480 \text{ C.mol}^{-1}$
Nombre imaginaire	$j^2 = -1$
Nombre d'AVOGADRO	$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Pi	$\pi = 3,14159$
Pression standard	$P^0 = 10^5 \text{ Pa}$
Vitesse de la lumière	$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Conversions

Pression	1 bar = 10^5 Pa 1 atm = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Température	$T [\text{K}] = T [^\circ\text{C}] + 273$
Energie	1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES

SYMBOLES ET UNITÉS

Grandeur physico-chimique	Symbole	Unité
Activité de l'espèce i	a_i	-
Admittance	Y	S
Capacité	C	F
Capacité calorifique à pression constante	C_p	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
Conductivité électrique	σ	$S.cm^{-1}$
Conductance	G	S
Coefficient de diffusion	D	$cm^2.s^{-1}$
Coefficient de dilatation thermique	α	K^{-1}
Concentration de l'espèce i	$[i], C_i$	$mol.m^{-3}, mol.L^{-1}$
Constante d'équilibre	K	-
Débit	D	$L.s^{-1}$
Densité de courant (d'échange)	$i, (i_0)$	$A.m^{-2}, A.cm^{-2}$
Densité d'énergie massique	W	$J.kg^{-1}, Wh.kg^{-1}$
Densité de flux	J	$mol.s^{-1}.m^{-2}$
Différence de potentiel	$\Delta V, \Delta E$	V
Densité de puissance électrique	P	$W.cm^{-2}$
Energie d'activation	E_a	$J.mol^{-1}, eV$
Enthalpie de formation	$\Delta_f H$	$J.mol^{-1}$
Entropie de formation	$\Delta_f S$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
Enthalpie libre de formation	$\Delta_f G$	$J.mol^{-1}$
Facteur géométrique	k	m^{-1}, cm^{-1}

Grandeur physico-chimique	Symbole	Unité
Force électromotrice (fem)	ΔE	V
Fréquence	f, ν	Hz, s^{-1}
Fraction molaire	x	–
Grandeur X à l'état standard	X°	–
Impédance	Z	Ω
Inductance	L	H
Masse molaire	M	$g \cdot mol^{-1}$
Mobilité électrique	u	$cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
Mobilité électrochimique	\tilde{u}	$m^2 \cdot s^{-1} \cdot J^{-1} \cdot mol$
Nombre de transport de l'espèce i	t_i	–
Paramètre de maille	a, b, c, α , β , γ	Å
Permittivité	ϵ	$F \cdot m^{-1}$
Permittivité relative	ϵ_r	–
Potentiel électrochimique	$\tilde{\mu}$	$J \cdot mol^{-1}$
Potentiel électrostatique	ϕ	V
Potentiel chimique	μ	$J \cdot mol^{-1}$
Pression	P	Pa, bar
Pulsation	ω	$rad \cdot s^{-1}$
Puissance	P	W
Quantité d'électricité	Q	C
Résistance électrique	R	Ω
Résistivité	ρ	$\Omega \cdot cm$
Surtension	η	V
Taux de recouvrement	θ	–
Volume molaire	V_m	$m^3 \cdot mol^{-1}$

SIGLES ET ABRÉVIATIONS UTILISÉS DANS CE LIVRE

AFC	Pile à combustible alcaline (<i>Alcaline Fuel Cell</i>)
BICUVOX	Oxyde conducteur ionique de la famille des BIMEVOX
CE	Contre-Electrode
Cermet	Composite céramique-métal
CFC	Cubique à Faces Centrées
CGO	Cérine dopée au Gadolinium
CGP	Cérine dopée au gadolinium et au praséodyme
CPE	<i>Constant Phase Element</i>
Cte	Constante
ddp	Différence de potentiel
EM	Electrode de Mesure
ER	Electrode de Référence
ES	Electrolyte Solide
ET	Electrode de Travail
fem	Force électromotrice
LSCo	Cobaltite de Lanthane dopée au Strontium
LSGM	Gallate de Lanthane dopé au Strontium
LSM	Manganite de Lanthane dopé au Strontium
MIEC	Conducteur à conduction mixte ionique et électronique (<i>Mixed Ionic-Electronic Conductor</i>)

M	Masse Molaire
NAFION	Polymère conducteur protonique utilisé comme électrolyte de PEMFC
NASICON	Solution solide conductrice par ions Na ⁺ de formule NaZr ₂ Si ₂ PO ₁₂
NB	<i>Nota Bene</i>
Ni-YSZ	Cermet composé de nickel métallique et de zircone stabilisée à l'yttrium
Oh	Octaédrique (environnement)
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
POE	Poly-Oxyde d'Éthylène
RID	Reformage Interne Direct (d'un hydrocarbure)
RIP	Reformage Interne Progressif (d'un hydrocarbure)
SIC	Spectroscopie d'Impédance Complexe
SIMS	Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
Td	Tétraédrique (environnement)
TFSI	TriFluoroMethaneSulfonyl-Imide
TPN	Température et Pression Normales
V_m	Volume molaire
VTF	VOGEL-TAMMAN-FULCHER (modèle)
W	WARBURG (impédance, élément)
YSZ	<i>Ytria Stabilized Zirconia</i>

Vj ku' r ci g'kpvgpvkqpcmf 'igh'drcpm

Première partie

RAPPELS DE COURS

&

ÉNONCÉS DES EXERCICES

GLOSSAIRE

Admittance - L'admittance Y d'un circuit électrique est l'inverse de l'impédance Z de ce circuit. Elle s'exprime en siemens (S). C'est une grandeur complexe dont la partie réelle est la conductance G du circuit et la partie imaginaire est la susceptance B .

Amalgame - En chimie, un amalgame désigne un alliage métallique. Les amalgames les plus courants mettent en jeu le mercure liquide.

Angle de décentrage - Dans la représentation de NYQUIST, les figures représentatives de la variation de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle, s'apparentent à des boucles. Chaque boucle est assimilable à un arc de cercle dont le centre se situe en dessous de l'axe des abscisses. On désigne par angle de décentrage l'angle d'inflexion du demi-cercle associé à l'arc avec l'axe des réels.

BODE (représentation de) - C'est un mode de représentation de spectres d'impédance complexe qui consiste à représenter, en coordonnées logarithmiques, la variation d'une grandeur (module, argument, partie réelle ou partie imaginaire) de l'impédance d'un circuit électrique ou d'un échantillon quelconque en fonction de la pulsation. A l'inverse de la représentation de NYQUIST, cette représentation est plus utilisée par les physiciens.

Capacité théorique d'un accumulateur - La capacité théorique d'un accumulateur est la charge électrique que peut fournir cet accumulateur complètement chargé pendant un cycle complet de décharge. Elle s'exprime en Ah.

Capteur ampérométrique - Dispositif électrochimique permettant de mesurer la concentration d'une espèce chimique par la mesure d'un courant limite (d'oxydation ou de réduction). Ce capteur nécessite un fonctionnement sous débit de courant.

Capteur coulométrique - Dispositif électrochimique permettant de mesurer la concentration d'une espèce chimique par mesure de la quantité de courant.

Capteur potentiométrique - Dispositif électrochimique permettant de mesurer l'activité d'une espèce chimique par mesure d'une différence de potentiel, sous courant nul. La cellule élémentaire correspondante met en œuvre un ou plusieurs électrolytes insérés entre deux électrodes servant fréquemment de collecteurs de courant.

Catalyseur - C'est un composé chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans intervenir dans le bilan de matière de cette dernière. Il participe effectivement à certaines étapes élémentaires de cette réaction et il est régénéré à la fin de la réaction. En électrochimie, il est en contact avec le matériau d'électrode et son action engendre augmentation du courant traversant l'électrode. Il peut être

sujet à un empoisonnement par des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel. Ainsi, le monoxyde de carbone CO constitue un poison pour le platine, catalyseur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

Cermet - C'est un composite formé d'une matrice céramique et d'un métal.

Chaîne électrochimique - C'est un système constitué de deux électrodes séparées par un ou plusieurs électrolytes. Exemple : Ag/AgI/I₂.

Charge effective - C'est une charge attribuée à un élément de structure (normal ou défaut) présent dans un cristal ionique. Elle dépend de la charge réelle de l'espèce occupant un site donné et de la charge de l'espèce qui occupe normalement ce site dans le cristal ionique pur. La charge effective d'un élément de structure peut être positive, notée «•», négative, notée «'», ou nulle, notée «x». La neutralité électrique d'un cristal ionique met en jeu les charges effectives des espèces présentes.

Circuit électrique équivalent - Le circuit électrique équivalent est un modèle mathématique obtenu par association de dipôles électriques purs (R, C, L), et servant à déterminer les propriétés d'un échantillon par ajustement mathématique de ses paramètres sur des points expérimentaux. Cet ajustement peut être réalisé, par exemple, par des méthodes d'affinement par moindres carrés.

Coloration électrochimique - Changement de couleur observé lors de l'injection, sous forte polarisation, de porteurs électroniques dans un électrolyte. On l'attribue à la formation de centres colorés qui absorbent dans le visible.

Complexe (cluster) - Un complexe est une association de deux ou plusieurs défauts ioniques de charges effectives différentes. Les défauts impliqués dans la formation d'un complexe sont souvent des espèces mobiles dont le «piégeage» diminue la concentration et, par conséquent, la conductivité ionique du matériau. La formation d'un complexe est un phénomène activé que l'on observe à basse température.

Composite - C'est un matériau solide constitué de plusieurs phases non-miscibles. En mécanique, il comprend un renfort et une matrice. Les propriétés mécaniques sont assurées principalement par le renfort alors que la matrice sert de liant et de protecteur du renfort vis-à-vis de l'environnement, de la cohésion du composite et de la transmission des efforts. Le composite ainsi constitué possède des propriétés que les constituants seuls ne possèdent pas. En électrochimie des solides, un composite est constitué d'un mélange de matériau d'électrolyte et de matériau d'électrode. Il permet une transition progressive des propriétés (type de conduction, coefficient de dilatation) des constituants.

Conductivité électrique - La conductivité électrique d'un matériau est due au déplacement de charges électriques (électrons, ions) lorsque ce matériau est soumis à un gradient de potentiel chimique ou électrique. Son unité est le siemens/mètre [S.m⁻¹]. On utilise généralement le siemens/centimètre [S.cm⁻¹].

Conductivité électronique - C'est la conductivité assurée par les espèces électroniques (électrons et trous d'électrons) présentes dans un matériau. On parle respectivement de conductivité de type n ou de type p lorsque l'espèce mobile est