

# Module GMCH353 : Phénomènes électrochimiques et transport dans les solides

Session 1 (2016-2017)

Rédiger les 2 parties sur des copies séparées, aucun document autorisé, le barème est donné à titre indicatif

---

Partie 1 : S. Devautour-Vinot

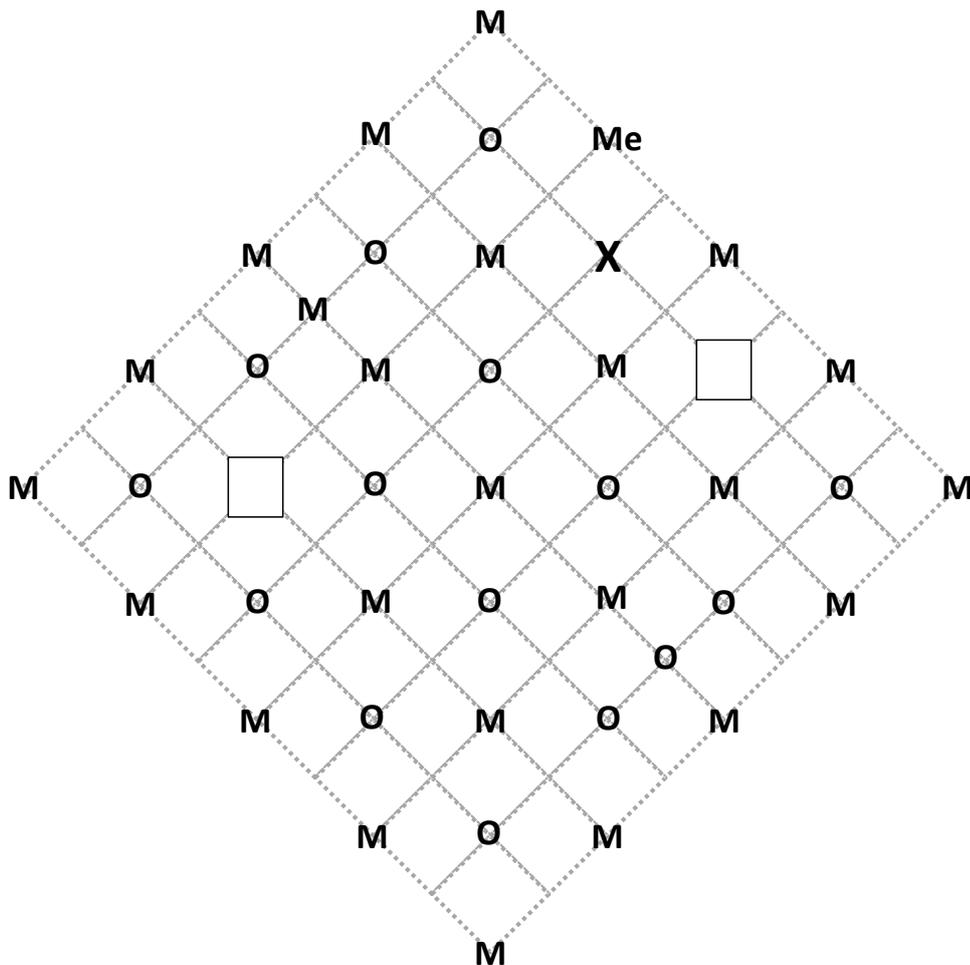
---

## 1 – Cours (4 points)

1 – Soit un cristal MO, dont les éléments de structure susceptibles d'exister sont présentés sur la figure ci-dessous. Me désigne un élément étranger trivalent introduit dans le cristal. Remettre cette figure avec la copie sur laquelle vous aurez pointé et énuméré les différents éléments de structure selon la notation de Kröger-Vink, avec leurs définitions respectives.

**Nom :**

**Prénom :**



2 - Détailler les mécanismes couramment utilisés pour décrire les propriétés de transport ionique dans les électrolytes solides cristallisés et amorphes.

**2 – Exercice (6 points) : SrZrO<sub>3</sub> conducteur protonique à haute température**

En l'absence de vapeur d'eau, SrZrO<sub>3</sub> stoechiométrique présente un désordre de Schottky.

A - Ecrire la réaction d'équilibre associée à la création de défauts ioniques et donner l'expression de la constante d'équilibre correspondante.

B - Ecrire la réaction d'équilibre associée à la création de défauts électroniques et donner l'expression de la constante d'équilibre correspondante

C - Ecrire la réaction d'équilibre avec l'oxygène présent dans la phase gazeuse environnante ainsi que l'expression de la constante d'équilibre correspondante.

On dope SrZrO<sub>3</sub> par l'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour obtenir la solution solide de formule :



D - Ecrire la réaction de dopage et l'équation d'électroneutralité.

E – En supposant que pour une teneur en dopants élevée, les défauts ioniques extrinsèques prédominent, que devient l'équation d'électroneutralité ?

F - Montrer qu'il existe alors un domaine de pression partielle en oxygène où les concentrations en défauts de structure  $[Y'_{\text{Zr}}]$ ,  $[V''_{\text{Sr}}]$ ,  $[V^4_{\text{Zr}}]$  et  $[V^{\circ\circ}_{\text{O}}]$  sont constantes.

**1 – Courbes intensité-potentiel, systèmes lents et rapides (4 points)**

La figure 1 présente un exemple de courbe intensité de courant - potentiel d'une cellule électrochimique que nous supposerons correspondre à la représentation symbolique suivante :



$U$  est la différence de potentiel entre les deux électrodes. On précise que le système mettant en jeu  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  sur Pt est rapide et que le système  $\text{H}^+/\text{H}_2$  est lent sur le mercure Hg.

Plusieurs points de fonctionnement spécifiques sont indiqués avec une numérotation de ① à ⑤.

Les différents graphes de la figure 2 représentent les courbes intensité-potentiel pour chacune des deux électrodes.

**I.a) Le but de cette partie est de compléter les différents graphes figure 2 (de ① à ⑤):**

A titre d'exemple, pour le point de fonctionnement ②, le graphe ② est complété : ce point de fonctionnement correspond à l'état « d'abandon » de la cellule, elle n'est traversée par aucun courant,  $\Delta E$  correspond à la force électromotrice, l'électrode de droite est la positive et l'électrode de gauche la négative. Il vous reste à compléter les autres graphes en répondant aux questions (i) à (v)

(i) Sur le graphe ①, reporter sur la courbe de chaque électrode le point correspondant au point de fonctionnement spécifique numéro ① de la figure 1, faire de même pour les autres graphes.

(ii) Montrer pour chaque graphe avec une flèche la différence de potentiel qui correspond, le cas échéant, à la tension  $U$  de la cellule (la direction de la flèche doit correspondre au signe, positif ou négatif, de  $\Delta E$ ).

(iii) Indiquer quelle électrode est la cathode et quelle électrode est l'anode ainsi que leur polarité (+ ou -), le cas échéant.

(iv) Donner les demi-réactions redox qui ont lieu aux deux électrodes pour chaque type de fonctionnement spécifique (écrire les réactions stœchiométriques correspondant à chacune des branches des courbes intensité-potentiel concernées) le cas échéant.

(v) Préciser pour chaque graphe le mode de fonctionnement de la cellule (spontané, forcé ou en court-circuit (c'est-à-dire  $\Delta E = 0$ )).

**I.b) On considère maintenant la cellule électrochimique suivant :**



Quelle différence fondamentale y-a-t-il par rapport au cas précédent ?

Sur les figures 3a et 3b, respectivement associées aux deux électrodes et à la cellule électrochimique complète, tracer les courbes intensité-potentiel correspondantes et préciser sur la figure 3b les points de fonctionnement correspondants aux modes (i) abandon (ii) pile à combustible (iii) électrolyseur (iv) court-circuit.

Figure 1

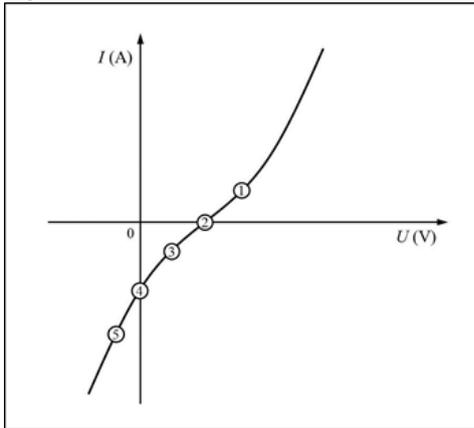


Figure 2 (à compléter)

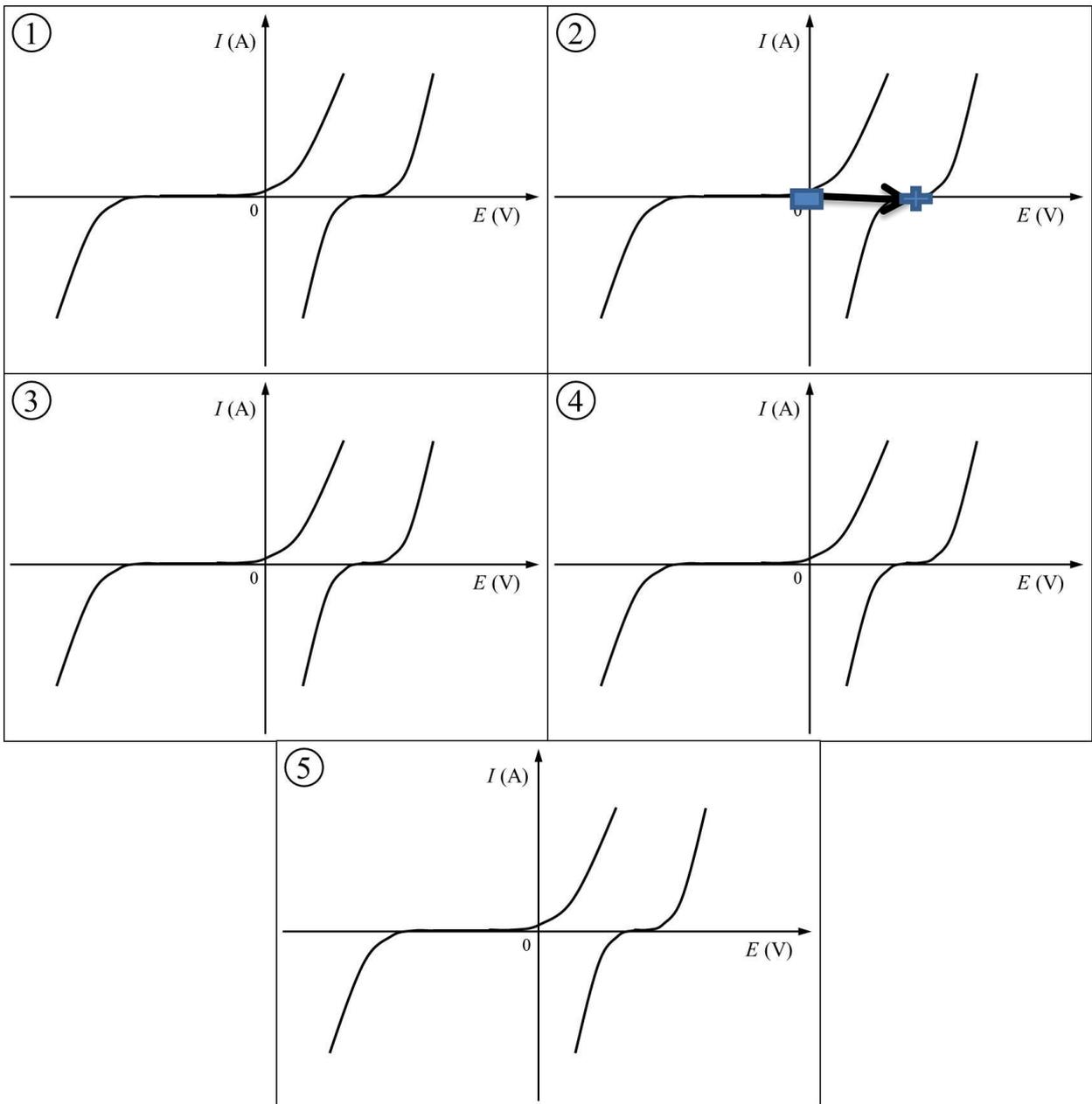
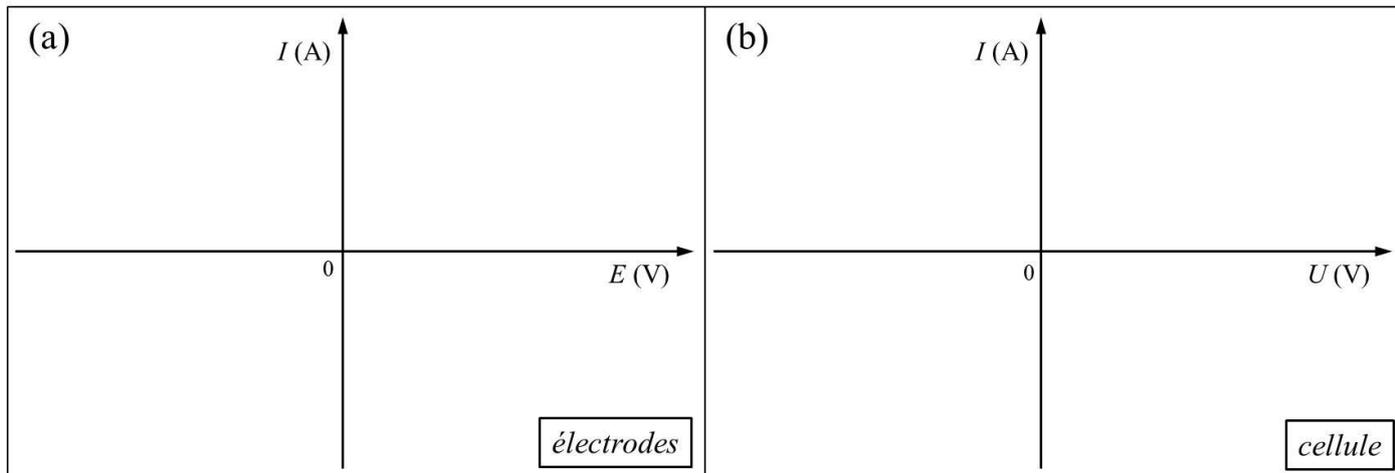


Figure 3 (à compléter)

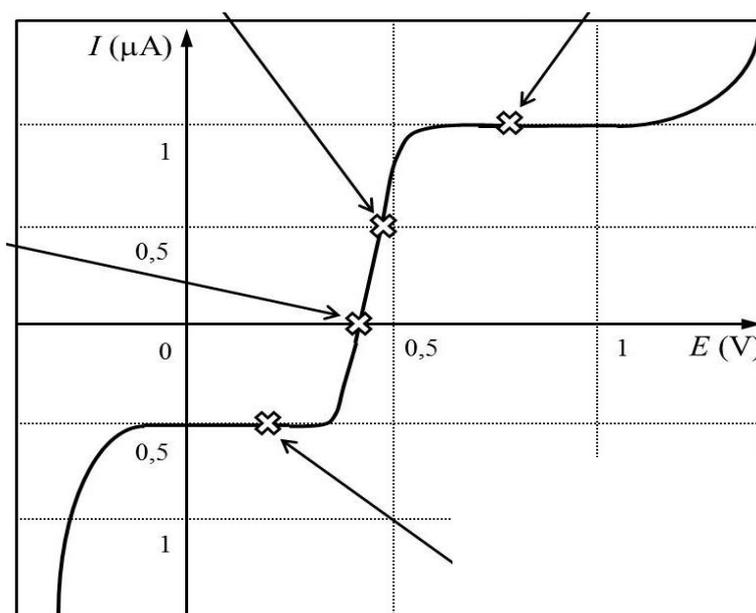


II) La figure 4 montre la courbe intensité-potential d'une solution d'acide chlorhydrique  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  désaérée contenant un mélange de  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$ . L'électrode utilisée est une électrode de platine.

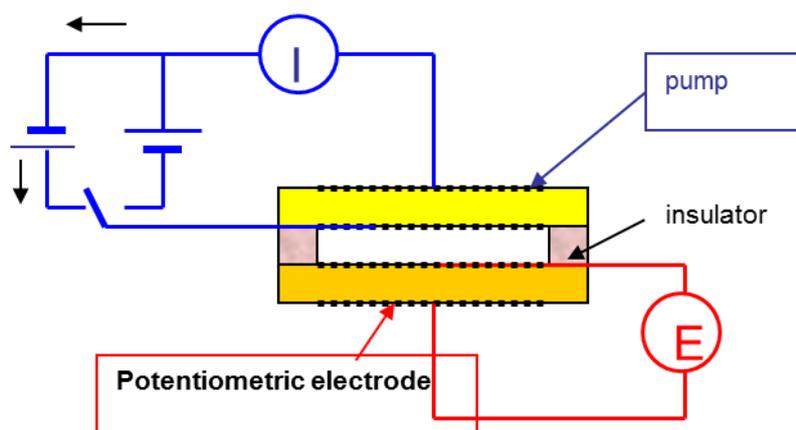
II.a) Indiquer sur le graphe les différentes demi-réactions redox associées à la présence des courants anodiques et cathodiques (écrire les réactions stœchiométriques en correspondance des branches des courbes intensité-potential concernées).

II.b) D'après l'allure de la courbe, indiquer le mécanisme limitant la vitesse des différentes réactions : mécanisme de transfert de charge ou mécanisme de transfert de matière pour les 4 points de fonctionnement identifiés sur le graphe. Justifier vos réponses.

Figure 4







$$P = I \times t \frac{RT}{4FV^{\circ}}$$