

**Exercice 1 : Réactions de dopage de MgO par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

- Ecrire la réaction de dopage de l'oxyde de magnésium MgO par l'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les 2 situations suivantes :

- L'aluminium occupe une position interstitielle
- L'aluminium se place en substitution du magnésium

- Ecrire dans les 2 cas l'équation d'électroneutralité.

Données :

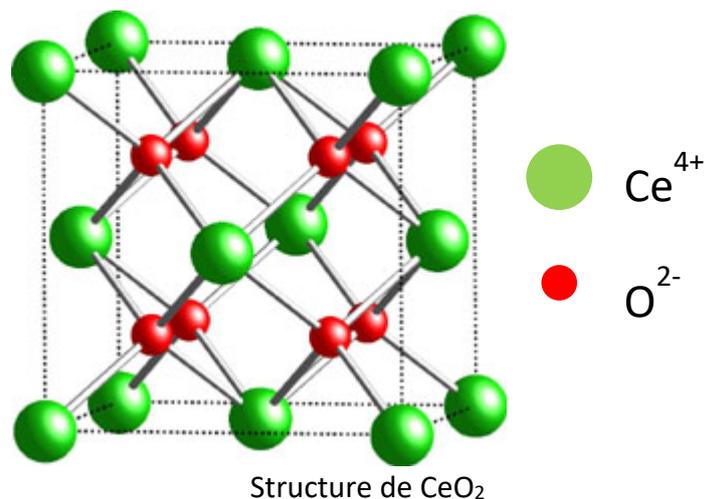
MgO cristallise dans la structure cubique type NaCl et est le siège d'un désordre intrinsèque de type Schottky prédominant.

**Exercice 2 : Calcul de concentrations en défauts**

Calculer la concentration  $C_v$  (mol.L<sup>-1</sup>) en lacunes d'oxygène dans la solution solide (CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(CaO)<sub>x</sub> avec X = 0,1.

Données :

La solution solide cristallise dans le système cubique avec une structure de type fluorine. Le paramètre de maille a est égal à 5,415 Å. Le désordre prédominant dans CeO<sub>2</sub> est de type Frenkel et le calcium se place en substitution du cérium.



### **Exercice 3 : La non stoechiométrie du monoxyde de fer**

Le monoxyde de fer est un composé non-stoechiométrique déficitaire en fer. L'analyse chimique d'un échantillon de monoxyde de fer donne une fraction molaire en fer égale à 0,4767.

- Donner 2 formules du composé susceptibles de rendre compte de cette non-stoechiométrie et les commenter par rapport au cristal parfait FeO.
- Le monoxyde de fer cristallise dans une structure cubique type NaCl. Le paramètre de maille  $a$  et la masse volumique  $\rho$  sont respectivement égales à  $4,371 \text{ \AA}^3$  et  $5,312 \text{ g.cm}^{-3}$ . Quelle est la formule à retenir pour cet oxyde ?
- Ecrire la réaction d'équilibre mettant en jeu cet oxyde et l'oxygène présent dans l'atmosphère environnante.
- Expliquer la présence de cations trivalents  $\text{Fe}^{3+}$  dans le monoxyde étudié.
- Ecrire la formule du monoxyde de fer non-stoechiométrique  $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{O}$  sous la forme  $\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_y^{3+}\text{V}_z\text{O}$  en exprimant  $x$ ,  $y$  et  $z$  en fonction de  $\alpha$ . (V désigne la lacune en fer).

#### Données :

Masses molaires :  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

### **Exercice 4 : Ecart à la stoechiométrie du fluorure de baryum $\text{BaF}_2$**

Le fluorure de baryum solide présente à haute température un désordre atomique prédominant de type Frenkel anionique. Un cristal de  $\text{BaF}_2$  est placé dans une enceinte où l'on peut faire varier la pression partielle de fluor gazeux  $\text{F}_2(\text{g})$ . On admet que l'ensemble du système est à l'équilibre thermodynamique.

- Enumérer les différents éléments de structure présents dans le cristal.
- Tracer le diagramme de Brouwer en fonction de la pression partielle en fluor en considérant successivement les domaines :
  - des fortes pressions
  - des basses pressions
  - des pressions intermédiaires, pour lesquels 2 cas sont à traiter :
    - i) prédominance des défauts ioniques avec  $K(\text{AF}) = 10^{-8}$ ,  $K_e = 10^{-17}$ ,  $K = 10^{-23}$
    - ii) prédominance des défauts électroniques avec  $K(\text{AF}) = 10^{-17}$ ,  $K_e = 10^{-8}$ ,  $K = 10^{-23}$

23

On considère que le fluor gazeux s'insère en position interstitielle.

### **Exercice 5 : Influence du facteur géométrique**

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats des mesures de spectroscopie d'impédance complexe effectuées sur plusieurs échantillons cylindriques de la solution solide  $(\text{CeO}_2)_{0,89}(\text{CaO})_{0,11}$  à  $263^\circ\text{C}$  sous air. Les valeurs correspondent à l'intersection du diagramme

d'impédance avec l'axe des réels dans la représentation de Nyquist dans le domaine des hautes fréquences.

Longueur (cm)	Diamètre (cm)	Résistance R (kΩ)
0,2	0,6	54,20
0,2	1	19,53
0,3	0,8	45,80
0,4	0,5	156,21
0,6	0,8	91,55

- Tracer la courbe de variation de R en fonction du facteur géométrique

- Etablir la loi R(k). Que peut-on en conclure ?

- En déduire la conductivité électrique de la solution solide dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus.

- Des mesures d'impédance ont été effectuées sur plusieurs échantillons cylindriques, de facteurs géométriques différents de la nouvelle solution solide  $(\text{CeO}_2)_{0.92}(\text{CaO})_{0.08}$  à 521°C sous oxygène. Les résultats ont montré que la résistance enregistrée aux basses fréquences est une fonction linéaire de l'aire S de la section cylindrique et varie avec la pression partielle en oxygène. Quelle conclusion peut-on en tirer ?

**Exercice 6 : Conductivité électronique de la solution solide  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$**

La solution solide  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$  avec  $x = 2,8 \cdot 10^{-3}$  cristallise dans le système cubique et présente une structure de type fluorine. Le désordre prédominant est de type Frenkel anionique.

- A partir des données du tableau ci-dessous, tracer en coordonnées logarithmiques la courbe de variation de la conductivité électronique en fonction de la pression partielle en oxygène. On se limitera au domaine  $10^{-5} < P(\text{O}_2) < 10^{-2}$  et on admettra que la variation de la conductivité ionique avec la pression partielle d'oxygène est négligeable. Donner également la loi de variation de  $\log(\sigma_e) = f(\log(p(\text{O}_2)))$ .

$P(\text{O}_2)$ (Bar)	1	0,21	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
$\sigma_t \times 10^3$ (S.cm <sup>-1</sup> )	1,096	1,096	1,38	1,66	1,79	2,26	3,14

- Quel type (n ou p) de conduction électronique observe-t-on dans le domaine de  $P(\text{O}_2)$  étudié ?

- Calculer pour  $P(\text{O}_2) = 10^{-4}$  Bar la conductivité électronique et le nombre de transport ionique  $t_i$ .

- En admettant que la mobilité électronique est indépendante de la pression partielle en oxygène, établir la loi de variation expérimentale ( $\sigma_e = f(p(O_2))$ ) et donner les équilibres et les relations nécessaires à établir cette loi.

**Exercice 7 : monocristal de KBr**

Un monocristal de bromure de potassium KBr pur est placé dans une atmosphère où la pression partielle en brome Br<sub>2</sub> vaut 10<sup>-10</sup> bar, quelle que soit la température. Le désordre intrinsèque prédominant dans KBr est de type Schottky. La constante d'équilibre de formation de ces défauts et les coefficients de diffusion ionique sont donnés par les expressions suivantes :

$$K(S) = K^\circ \exp\left(\frac{-2,2(\text{eV})}{kT}\right)$$

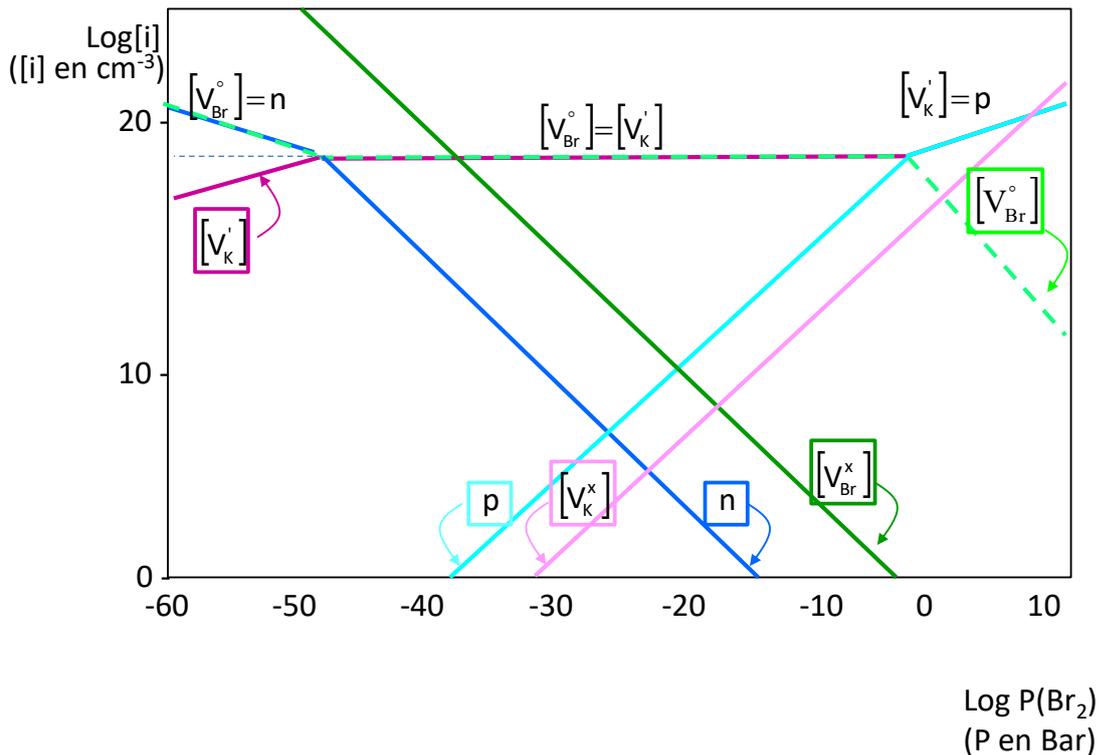
$$D_K = D_K^\circ \exp\left(\frac{-1,26(\text{eV})}{kT}\right) \text{ avec } D_K^\circ = 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{Br} = D_{Br}^\circ \exp\left(\frac{-2,61(\text{eV})}{kT}\right) \text{ avec } D_{Br}^\circ = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

- Donner les expressions littérales des conductivités ioniques partielles en fonction des paramètres figurant dans les différentes expressions précédentes. On admettra que les concentrations n et p des espèces électroniques e' et h° sont négligeables.

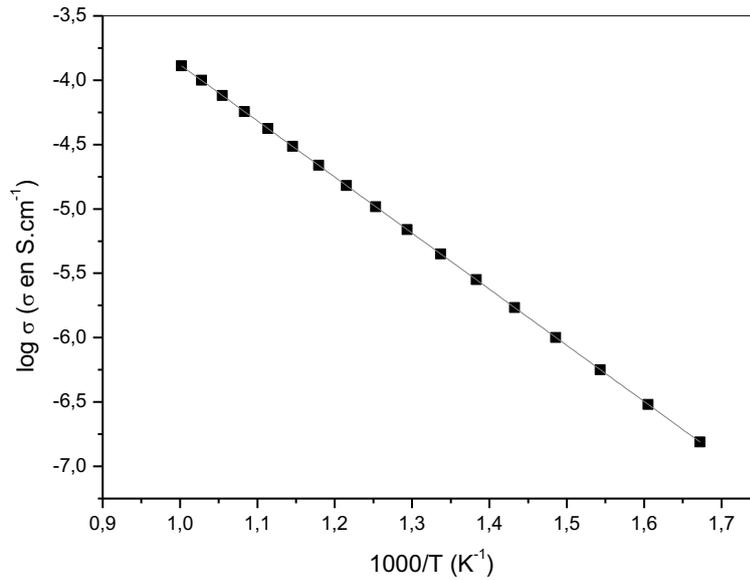
- Calculer le rapport des conductivités ioniques partielles  $\sigma_K/\sigma_{Br}$  à 627°C et en déduire le nombre de transport  $t_K$  du potassium en admettant que le nombre de transport électronique est négligeable.

- A partir du diagramme de Brouwer de KBr établi à 627°C et en posant que la mobilité électrochimique des trous d'électrons (h°) est très proche de celle des lacunes de potassium à la température donnée, évaluer l'ordre de grandeur du nombre de transport électronique  $t_{h^\circ}$ .



### Exercice 8 : Propriétés électriques du chlorure de potassium

- Ecrire la réaction de dopage de KCl par BaCl<sub>2</sub> sachant que le désordre prédominant dans KCl est la paire de Schottky et que le baryum se place en position de substitution du potassium.
- Montrer que ce dopage a pour effet d'augmenter le nombre de transport cationique  $t_+$ . On négligera la mobilité des ions Ba<sup>2+</sup>.
- La solution solide obtenue après dopage présente une structure de type NaCl. En désignant sa formule (KCl)<sub>1-x</sub>(BaCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, calculer la concentration en mol.cm<sup>-3</sup> et en mol. L<sup>-1</sup>, en lacunes de potassium [V<sub>K</sub>'] pour  $x = 1,4 \cdot 10^{-4}$ . Compte tenu de la faible valeur de  $x$ , on négligera l'influence de BaCl<sub>2</sub> sur la masse volumique et la masse molaire.
- A partir de la courbe représentée ci-dessous et en utilisant la relation de Nernst-Einstein, calculer la mobilité électrochimique et le coefficient de diffusion de V<sub>K</sub>' à 440°C.



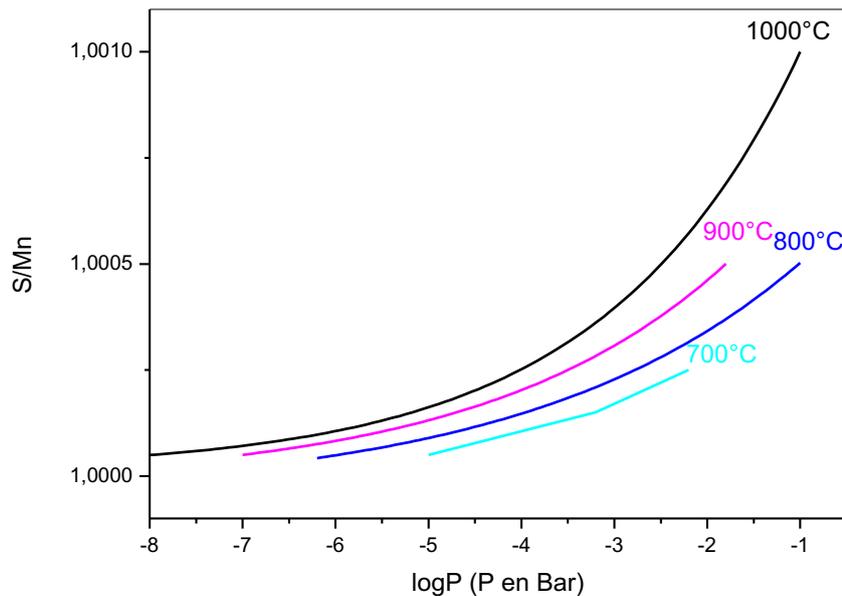
Données :

Masse volumique de KCl = 1,984 g. cm<sup>-3</sup>

Masse molaire de KCl = 74,56 g.mol<sup>-1</sup>

**Exercice 9 : Propriétés électriques du sulfure de manganèse MnS**

- Entre 600°C et 1000°C et dans le domaine de pression de soufre S<sub>2</sub> 10<sup>-10</sup>-1 bar, le sulfure de manganèse (II) MnS est un composé non stoechiométrique, selon la figure ci-dessous :



- Que peut-on dire du rapport  $\frac{\text{nombre d'atomes de S}}{\text{nombre d'atomes de Mn}}$  ? Quelles conclusions peut-on tirer quant à la nature des défauts ponctuels susceptibles d'exister dans le réseau du sulfure dans ces conditions expérimentales ?
- On attribuera à ce sulfure la formule  $\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . Quelle valeur extrême peut atteindre l'écart à la stoechiométrie ?
- Dans ces conditions expérimentales, le sulfure comporte uniquement des défauts dans le sous-réseau des cations. Quelles conclusions peut-on en tirer quant à la nature des défauts prédominants ? Inventorier tous les degrés d'ionisation possibles.
- Dans l'hypothèse de prédominance d'un degré d'ionisation  $z$  :
  - Formuler l'équilibre du cristal sous pression  $P$  de vapeur de soufre  $\text{S}_2$ .
  - Etablir le système d'équations permettant le calcul des concentrations en défauts ioniques et électroniques, de l'écart à la stoechiométrie  $x$  et de la conductivité  $\sigma$  en fonction de  $P$ . On définira par  $u_z$  la mobilité des défauts ioniques de degré d'ionisation  $z$ , par  $u_e$  la mobilité des défauts électroniques, par  $F$  la charge d'une mole d'électrons et par  $\Omega$  le volume d'une mole de sulfure.
- Dédurre du système d'équations précédent les expressions en fonction de  $P$  :
  - des concentrations en défauts ioniques de degré d'ionisation  $z$ ,
  - de l'écart à la stoechiométrie  $x$ ,
  - de la conductivité  $\sigma$ .
- Dresser un tableau synthétique des résultats obtenus suivant le degré d'ionisation  $z$  du défaut envisagé.

**Exercice 10 : (examen 2014-2015) Evolution de la concentration en défauts de structure dans le dioxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  pur en fonction de la pression partielle d'oxygène**

L'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  présente un désordre intrinsèque prédominant de type Schottky.

- Ecrire la réaction mettant en jeu le désordre de Schottky dans cet oxyde.
- Ecrire la loi de variation de la concentration du défaut cationique avec la pression partielle en dioxygène dans le domaine des très fortes pressions partielles.
- Ecrire dans ce même domaine la loi de variation de la concentration  $n$  des électrons en fonction de la pression partielle de dioxygène.

**Données :**

Aucune ionisation de défauts ne sera considérée.

**Exercice 11 : (examen 2016-2017) :  $\text{SrZrO}_3$  conducteur protonique à haute température**

En l'absence de vapeur d'eau,  $\text{SrZrO}_3$  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  $\text{SrZrO}_3$  par l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour obtenir la solution solide de formule :

$\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-0,5x}$ .

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  $[V^{\circ}_{\text{O}}]$  sont constantes.