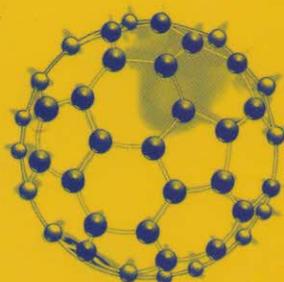
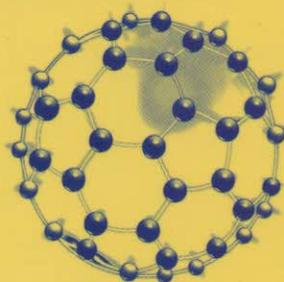


EXERCICES DE CHIMIE DES SOLIDES

Jean-Francis MARUCCO




EDP
SCIENCES

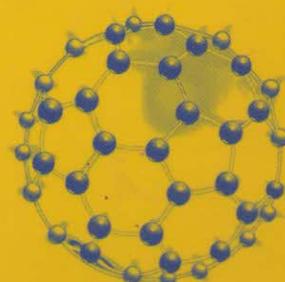


Table des matières

Avant-propos	vii
Constantes	ix
1 Propriétés atomiques et moléculaires des éléments	1
Exercice 1.1. Électronégativité de Pauling et électronégativité d'Allred et Rochow	2
Exercice 1.2. Transfert de charge dans l'iodure de baryum	6
Exercice 1.3. Énergie de stabilisation des orbitales moléculaires	8
Exercice 1.4. Effet Jahn-Teller	12
2 Structures cristallines. Énergie réticulaire	15
Exercice 2.1. Sites cristallographiques interstitiels	16
Exercice 2.2. Prévion de la structure cristalline de composés ABO_2 et ABO_3	19
Exercice 2.3. Spinelles normaux et spinelles inverses	21
Exercice 2.4. Expression de l'énergie réticulaire de Born-Landé	25
Exercice 2.5. Énergie réticulaire et stabilité du monoxyde de chrome CrO	26
Exercice 2.6. Enthalpie de formation du monofluorures de calcium CaF	29
Exercice 2.7. Énergie réticulaire et réaction chimique	31
3 Structure électronique des solides. Généralités	33
Exercice 3.1. Chaîne d'atomes et modèle de l'électron libre	34
Exercice 3.2. États d'énergie d'un solide 2D	36
Exercice 3.3. États d'énergie d'un solide 3D	37
Exercice 3.4. Vitesse d'un électron au niveau de Fermi	38
Exercice 3.5. Nombre d'atomes dans un cristal de sodium	39
Exercice 3.6. Nombre d'états occupés dans un cristal de sodium	39
Exercice 3.7. Chaîne d'atomes et zone de Brillouin	40
Exercice 3.8. Recouvrements d'orbitales d pour $k = 0$ et $k = \pi/a$	41

4	Structure électronique des solides. Oxydes	43
	Exercice 4.1. Diagramme de bandes de l'alumine Al_2O_3	44
	Exercice 4.2. Diagramme de bandes de la silice SiO_2	46
	Exercice 4.3. Diagramme de bandes des delafossites ABO_2	47
	Exercice 4.4. Diagramme de bandes du dioxyde de platine PtO_2 , de structure rutile	50
	Exercice 4.5. Structure de bandes des trioxydes et des bronzes de tungstène	51
	Exercice 4.6. Diagramme de bandes des pérovskites	53
5	Thermodynamique de l'état solide	55
	Exercice 5.1. Diagrammes d'Ellingham de systèmes d'oxydes. Application à la synthèse	56
	Exercice 5.2. Constante de la loi d'action des masses. Relation d'Ulich	64
	Exercice 5.3. Diagrammes d'Ellingham. Réduction du dioxyde de titane TiO_2	65
	Exercice 5.4. Équilibres des oxydes de fer	73
	Exercice 5.5. Solubilité de l'oxygène dans l'argent	78
	Exercice 5.6. Solutions régulières. Énergie d'interaction	82
	Exercice 5.7. Purification d'un gaz par le zirconium	85
	Exercice 5.8. Système fer-carbone. Activité du carbone	87
	Exercice 5.9. Système argent-cuivre	95
6	Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques	107
	Exercice 6.1. Défauts dans un cristal métallique	108
	Exercice 6.2. Défauts de Schottky et défauts de Frenkel dans la zircone ZrO_2	110
	Exercice 6.3. Concentration des lacunes intrinsèques dans la zirone ZrO_2	112
	Exercice 6.4. Défauts électroniques dans la zircone	114
7	Défauts ponctuels dans les solides non stœchiométriques	117
	Exercice 7.1. Non stœchiométrie du spinelle MgAl_2O_4	118
	Exercice 7.2. Défauts dans les oxydes déficitaires en oxygène	119
	Exercice 7.3. Non stœchiométrie et défauts dans le dioxyde de titane TiO_2	121
	Exercice 7.4. Défauts dans l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	125
	Exercice 7.5. Défauts interstitiels dans les oxydes déficitaires en oxygène	131
	Exercice 7.6. Défauts dans le dioxyde de niobium, conducteur et excédentaire en oxygène	133
	Exercice 7.7. Défauts dans la zircone non stœchiométrique	136

8 Substitutions dans les solides. Dopage	139
Exercice 8.1. Défaut de substitution	140
Exercice 8.2. Dioxyde de titane conducteur par substitution	143
Exercice 8.3. Substitution dans les pérovskites PZT	146
Exercice 8.4. Substitutions dans le chromite de lanthane La CrO_3	149
Exercice 8.5. Substitutions dans l'oxyde supraconducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	152
9 Énergies de formation et d'ionisation des défauts	155
Exercice 9.1. Énergie de formation des défauts intrinsèques dans l'oxyde de magnésium	156
Exercice 9.2. Enthalpie de formation des lacunes anioniques dans TiO_{2-x}	158
Exercice 9.3. Concentration électronique dans le germanium dopé par le phosphore	162
Exercice 9.4. Ionisation des défauts dans le dioxyde de titane	164
10 Notions de thermodynamique des phénomènes irréversibles	171
Exercice 10.1. Expressions de la loi d'Ohm	172
Exercice 10.2. Loi de Fourier et coefficients phénoménologiques	173
11 Transport de matière. Diffusion chimique	175
Exercice 11.1. Auto-diffusion dans le nickel	176
Exercice 11.2. Vitesse de diffusion du carbone dans l'acier	177
Exercice 11.3. Détermination du coefficient de diffusion du carbone dans l'acier	180
Exercice 11.4. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de niobium	182
12 Conductivité électrique des oxydes	185
Exercice 12.1. Classification de Zaanen, Sawatzky et Allen. Modèle de Hubbard	186
Exercice 12.2. Conductivité électronique du dioxyde de titane non stœchiométrique	191
Exercice 12.3. Conductivité électronique d'un spinelle : la magnétite Fe_3O_4	198
Exercice 12.4. Conductivité des oxydes M_2O_3	199
Exercice 12.5. Conductivité électronique pérovskites	200
Exercice 12.6. Conductivité des spinelles $(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4$	202
13 Électrochimie des solides. Conducteurs ioniques. Piles	205
Exercice 13.1. Conductivité de KCl substitué par SrCl_2 . Enthalpie de formation des défauts	206
Exercice 13.2. Piles au lithium	210

Exercice 13.3. Piles à base d'oxydes, AgI ou chalcogénures	213
Exercice 13.4. Mesure de l'activité d'un métal dans un alliage	219
Exercice 13.5. Mesure des grandeurs thermodynamiques d'un système guill métal-oxyde guill	221
Exercice 13.6. Détermination de l'enthalpie libre standard de formation d'un oxyde complexe	223
Exercice 13.7. Pile à fluorine. Détermination de l'enthalpie libre standard de formation Cu_2S	224
Exercice 13.8. Détermination des conductivités partielles dans le dioxyde de titane	226

14 Pouvoir thermoélectrique 231

Exercice 14.1. Pouvoir thermoélectrique du dioxyde de titane non stœchiométrique	232
Exercice 14.2. Pouvoir thermoélectrique du dioxyde de cérium non stœchiométrique	234
Exercice 14.3. Pouvoir thermoélectrique des spinelles mixtes (Mn, V) $_3\text{O}_4$	235
Exercice 14.4. Pouvoir thermoélectrique des spinelles mixtes (Fe, Co) $_3\text{O}_4$	236

Index 239