

0.1 Dopage

Le chrome et d'aluminium sont connus pour leur bonne résistance à l'oxydation. Ce comportement est dû à la formation à la surface de ces métaux d'une couche adhérente d'oxyde protectrice Cr_2O_3 , Al_2O_3 .

L'oxyde Cr_2O_3 en particulier est responsable du comportement "inoxydable" des aciers.

Cependant, la nature de cet oxyde est assez complexe, il peut, selon les pressions d'oxygène, montrer un comportement de semi-conducteur type p avec défaut de métal, semi-conducteur intrinsèque, et de semi-conducteur type n avec excès de métal.

En vous inspirant des exemples traités en cours et TD.. (documents autorisés)

- 1- Donner les formules de l'oxyde Cr_2O_3 sous les formes p et n.
- 2- Illustrer le dopage de l'oxyde de chrome avec l'oxyde de titane TiO_2 et expliquer dans quel cas on peut s'attendre à amélioration du comportement en oxydation de l'oxyde de chrome.

0.2 oxydation du cobalt

La figure jointe illustre la constante parabolique d'oxydation du cobalt dans l'oxygène suivant différents auteurs.

Le premier oxyde de cobalt est CoO , l'oxydation ultérieure de cet oxyde conduit à la formation d'un oxyde dit "spinelle" de formule Co_3O_4

- Déterminer l'énergie d'activation du processus de corrosion dans l'intervalle de température 950-1100 C.
- La figure montre que la constante parabolique est fonction de la pression de O_2 suivant une loi de type $y = ax^n$. Calculer l'exposant n et en déduire le type de semi-conducteur correspondant à CoO
- Expliquer brièvement la raison pour laquelle la constante parabolique devient indépendante de O_2 à partir d'une certaine pression. En déduire la nature de l'oxyde Co_3O_4
- Quels sont les défauts prédominants dans l'oxyde CoO ?
- Calculer l'enthalpie de formation de ces défauts sachant que le coefficient de diffusion de Co dans CoO est $D_{Co} = 0.0052 \exp\left(\frac{-T}{19100}\right) cm^2/s$

0.3 Diagramme de stabilité thermodynamique de Cu-O-S

Etablir le diagramme de stabilité thermodynamique du système Cu-O-S à 550 °C d'après les données suivantes :

Réactions de formation	Energies libres à 550 °C (cal/mol)
$2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$	-25600
$\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$	-19350
$2\text{Cu} + 1/2\text{S}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$	-25400
$\text{Cu} + 1/2\text{S}_2 \rightarrow \text{CuS}$	-12900
$\text{Cu} + 2\text{O}_2 + 1/2\text{S}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$	-53000

En déduire le domaine de protection du métal.
Donnée : $R = 2 \text{ cal.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

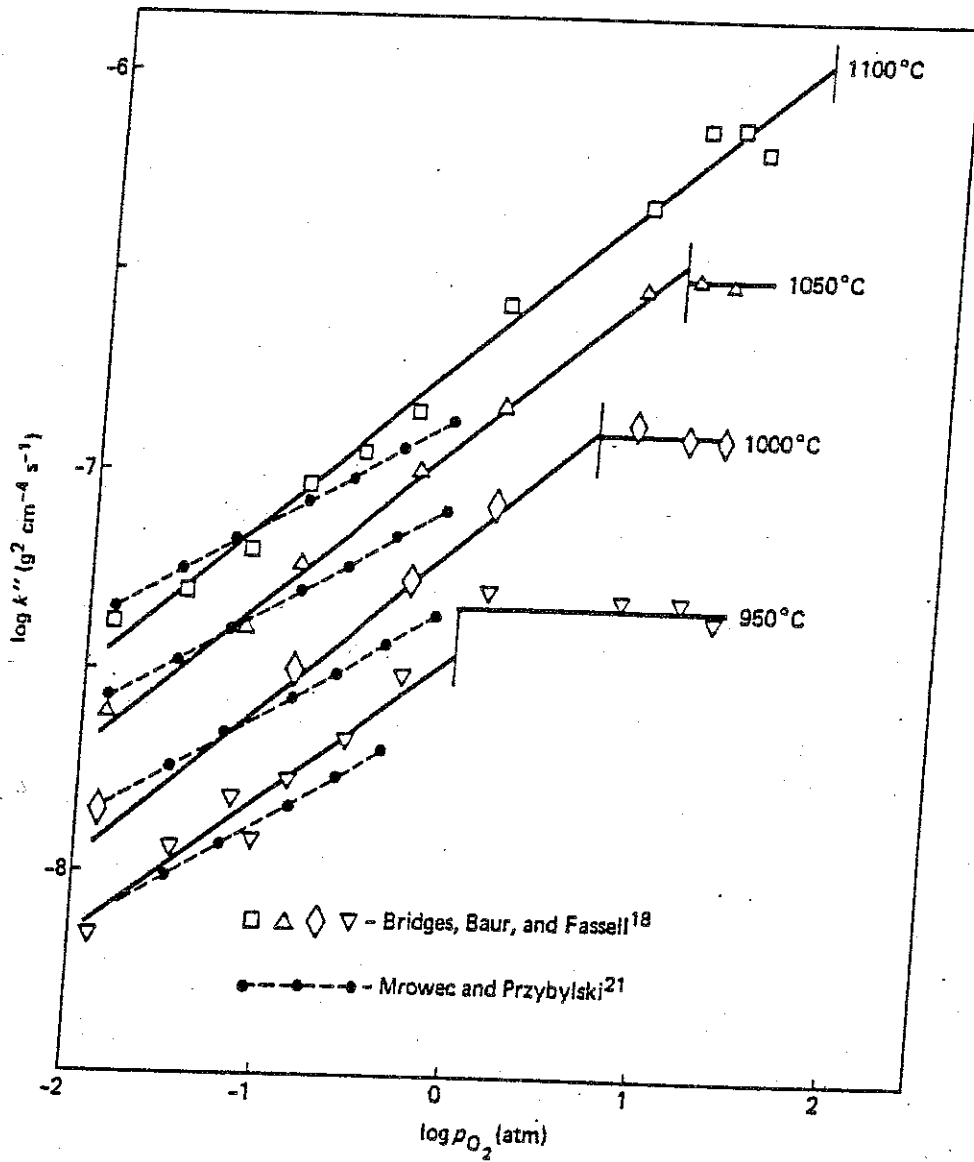


Fig. 3.11 Variation of the parabolic rate constant with oxygen partial pressure and temperature for the oxidation of cobalt, showing the results of Bridges, Baur, and Fassell¹⁸ and Mrowec and Przybylski²¹

Questions de cours (au choix) (6 points, à traiter en 30 mn)

MATERIAUX POUR LE STOCKAGE D'ENERGIE :

1. Quelles sont les deux principales problématiques liées aux besoins énergétiques actuels et futurs?
2. Citer quatre types de ressources énergétiques ?
3. Quelle est la fonction d'un générateur électrique?
4. Quelle est la principale différence entre une pile et une batterie (hors pile à combustible) ?
5. Citer les principales parties d'un générateur électrique.
6. Quel est l'intérêt d'utiliser du lithium comme matériau d'anode ?
7. Quel est l'intérêt de la représentation du diagramme de Ragone pour une pile ou une batterie?
8. Citer deux types de piles à combustible et les porteurs de charge correspondant au sein de l'électrolyte.
9. Quels types de matériaux permettent de stocker l'hydrogène?
10. Quels sont les problématiques liées au stockage de l'hydrogène d'une manière générale et spécifiquement au stockage hyperbare ?

CRYOGENIE & SUPRACONDUCTIVITE

Théorie

1. Quel phénomène rend les aciers ordinaires au carbone impropres à leur utilisation à basse température ?
2. Qu'est-ce que le R.R.R. ?
3. De quoi dépend-t-il ?
4. Qu'est-ce que le point triple ?
5. Où se situe le point triple de l'Hélium ?
6. Citer 2 fluides cryogéniques, autres que l'Hélium.
7. Quelle est la température d'ébullition de l'Hélium à pression normale ?

Applications

1. Quelles sont les trois grandeurs définissant l'état supraconducteur ?
2. Citer un matériau supraconducteur industriel.
3. Quelle évolution notable est apparue en 1986 dans le domaine de la supraconductivité ?
4. Quel est l'intérêt premier de cette découverte ?
5. Citer 2 applications (majeures) de la supraconductivité.