

CONCOURS ARTS ET MÉTIERS ParisTech - ESTP - ARCHIMEDE**Épreuve de Physique - Chimie MP****Durée 4 h**

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est autorisé.

La première partie de ce problème est consacrée à l'étude des **échanges thermiques entre un habitacle d'automobile et l'environnement extérieur**.

Elle est composée de trois sections. Les sections A et B sont consacrées à l'étude des vitrages : pertes thermiques et limitation de l'effet de serre grâce à l'utilisation de vitrages teintés. En plus des améliorations apportées par des vitrages performants, le confort des passagers d'une automobile peut être accru en l'équipant d'un dispositif de climatisation, qui fait l'objet de la section C.

La seconde partie traite de la **chimie de composés électrochromes dérivés du molybdène**, tels que ceux déposés sur les vitrages d'une automobile.

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- *les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques ;*
- *tout au long de l'énoncé, les paragraphes en italique ont pour objet d'aider à la compréhension du problème ;*
- *tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le(la) candidat(e) ;*
- *les données numériques relatives à la partie « Chimie » sont répertoriées à la fin de la seconde partie.*

Les véhicules automobiles actuellement commercialisés sont pratiquement tous équipés d'une climatisation de l'habitacle. Cet élément de confort induit un surcoût énergétique en termes de consommation en carburant. Les concepteurs de véhicules sont donc amenés à innover, en réalisant des vitrages qui participent à l'abaissement de température dans l'habitacle.

PREMIERE PARTIE

**THERMIQUE D'UN HABITACLE D'AUTOMOBILE :
VITRAGES ET CLIMATISATION**

A / Echanges thermiques à travers les vitres

1 / Vitrage simple

Une vitre plane, d'épaisseur e , de surface S et de conductivité thermique λ_v isole l'intérieur de l'extérieur d'une automobile (figure 1). Tous les transferts thermiques s'effectuent de manière unidimensionnelle, dans la direction de $\vec{e}_x$, et les effets de bord sont négligés.

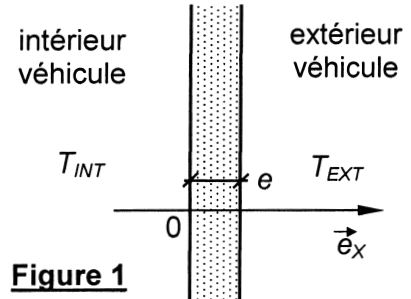


Figure 1

Le régime est stationnaire. La température de la face interne $x = 0^+$ de la vitre est notée : $T(x = 0^+) = T_0$; celle de la face externe $x = e^-$ est notée : $T(x = e^-) = T_e$.

Dans un premier temps, seuls les transferts par conduction thermique sont pris en compte. La température sur la face intérieure de la vitre est supposée égale à la température T_{INT} dans l'habitacle : $T_0 = T_{INT}$. De même, il est supposé que $T_e = T_{EXT}$. La puissance thermique $\mathcal{P}$ traversant la vitre, de l'intérieur vers l'extérieur du véhicule, s'exprime alors comme $\mathcal{P} = G^C (T_{INT} - T_{EXT}) = (T_{INT} - T_{EXT}) / R^C$, où G^C est la conductance thermique de la vitre et R^C sa résistance thermique.

A1*a. Donner les équivalents, en électricité, de $\mathcal{P}$ et de $(T_{INT} - T_{EXT})$. Rappeler l'expression de G^C , en fonction de S , e et λ_v et donner son unité (dans le système international).

T_0 n'est en réalité pas exactement égale à T_{INT} , si bien que la vitre reçoit, par conducto-convection, de la part de l'air intérieur, un flux d'énergie thermique par unité de surface $h_{INT}(T_{INT} - T_0)$. Ce flux est orienté de l'intérieur vers l'extérieur du véhicule. De même, les échanges par conducto-convection avec l'air extérieur, au niveau de la face $x = e$, se traduisent par un flux d'énergie thermique par unité de surface $h_{EXT}(T_e - T_{EXT})$, toujours orienté de l'intérieur vers l'extérieur du véhicule.

A1*b. Montrer que ce phénomène peut être pris en compte à l'aide de conductances thermiques supplémentaires G_{INT}^{CV} et G_{EXT}^{CV} , placées en série avec G^C , dont les expressions seront à préciser.

Prise en compte des échanges par rayonnement thermique : le verre est opaque pour les rayonnements électromagnétiques du domaine infrarouge (noté I.R. par la suite). Il se comporte donc comme un corps noir idéal vis-à-vis du rayonnement thermique émis à température ambiante.

A l'intérieur comme à l'extérieur de la voiture règne un rayonnement d'équilibre thermique correspondant respectivement aux températures $T_{INT} = 293 \text{ K}$ et $T_{EXT} = 308 \text{ K}$.

A1*c. Rappeler la loi de Stefan relative à la puissance surfacique, notée ϕ , rayonnée par un corps noir de température T . (La constante de Stefan-Boltzmann est notée σ)

A1*d. Exprimer la puissance thermique totale $\mathcal{P}_{INT}^R$ échangée par rayonnement au niveau de la face $x = 0$, en fonction de T_{INT} , T_0 , S et σ . La puissance thermique $\mathcal{P}_{INT}^R$ est orientée de l'intérieur vers l'extérieur du véhicule, et prend en compte aussi bien la puissance reçue par cette face de la vitre que celle qu'elle rayonne.

A1*e. Justifier, vu les valeurs de T_{INT} et T_{EXT} , que $|T_{INT} - T_0|/T_{INT}$ est petit devant 1.

En effectuant un développement limité de $(T_0/T_{INT})^4 = (1 - [T_{INT} - T_0]/T_{INT})^4$, déduire l'expression approchée : $\mathcal{P}_{INT}^R = G_{INT}^R (T_{INT} - T_0)$, où G_{INT}^R est une constante à déterminer en fonction de σ , T_{INT} et S .

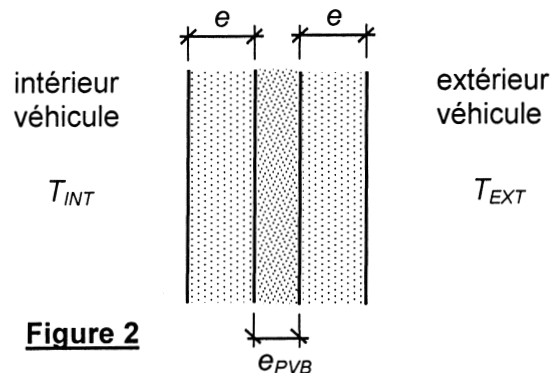
La puissance échangée par rayonnement au niveau de la face d'abscisse $x = e$, toujours orientée de l'intérieur vers l'extérieur du véhicule, est notée $\mathcal{P}_{EXT}^R$.

A1*f. Exprimer $\mathcal{P}_{EXT}^R$, puis donner son expression approchée en fonction de T_{EXT} , T_e , et d'une conductance G_{EXT}^R à préciser.

A1*g. Représenter le schéma électrique équivalent de la vitre. Y faire figurer les températures et conductances associées à tous les phénomènes de transfert thermique étudiés précédemment.

2 / Vitrage feuilleté

La majorité des pare-brise de voiture sont constitués de deux vitres épaisseur e , collées par une couche de polyvinylebutyral (PVB), d'épaisseur e_{PVB} , et de conductivité thermique λ_{PVB} (figure 2). Ces vitrages feuilletés sont moins cassants et bien adaptés à l'ajout de colorants ou de matériaux électro- ou photochromiques tels que celui étudié dans la deuxième partie (Chimie).



A2*a. Représenter le schéma électrique équivalent d'un tel vitrage feuilleté. Y faire figurer les températures T_{INT} , T_{EXT} , ainsi que les conductances associées à l'ensemble des phénomènes de transfert thermique impliqués. (la conductance de la couche de PVB est notée G_{PVB}^C).

A2*b. Déterminer l'expression de la conductance thermique totale G_{TOT} de la vitre en fonction de G^C , G_{INT}^{CV} , G_{EXT}^{CV} , G_{INT}^R , G_{EXT}^R et G_{PVB}^C .

Données numériques (pour le pare-brise uniquement, et pour un véhicule à l'arrêt) :

$S = 1,5 \text{ m}^2$	$h_{INT} = 3,6 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	$h_{EXT} = 19 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$e = 2,1 \text{ mm}$	$e_{PVB} = 0,78 \text{ mm}$	$T_{EXT} = 308 \text{ K}$ (été)
$\lambda_V = 1,0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\lambda_{PVB} = 0,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$T_{INT} = 293 \text{ K}$
		$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

A2*c. Calculer la valeur de chacune des sept conductances thermiques listées question **A2*b**. En déduire la valeur de la puissance totale $\mathcal{P}$ échangée à travers le pare-brise.

Au niveau de la face intérieure, la puissance échangée par rayonnement thermique représente une fraction $f = \mathcal{P}_{INT}^R / \mathcal{P}$ de la puissance totale $\mathcal{P}$ échangée au niveau de cette face.

A2*d. Exprimer f en fonction de G_{INT}^{CV} et G_{INT}^R , puis calculer sa valeur.

Vitrages à isolation thermique renforcée. Un revêtement réfléchissant les rayonnements I.R est maintenant déposé sur l'une des faces du vitrage. Il permet de supprimer presque totalement les échanges par rayonnement au niveau de cette face.

A2*e. Calculer numériquement la conductance totale du vitrage dans le cas d'un dépôt sur la face interne de la vitre, puis dans celui d'un dépôt sur la face externe. Préciser le cas à choisir en pratique. Interpréter brièvement ce résultat au vu des valeurs de G_{INT}^{CV} et G_{EXT}^{CV} .

B / Limitation de l'effet de serre grâce à un vitrage teinté

Le toit de certaines automobiles est ajouré et comporte une vitre. L'été, celle-ci peut être masquée par un rideau amovible situé au ras du vitrage. Ce rideau, noir, bloque le rayonnement solaire direct, mais, en conséquence, s'échauffe. Le but de cette section est de déterminer si un vitrage teinté (par exemple par effet photochromique) permet de réduire cet échauffement.

La vitre (figure 3) reçoit de l'extérieur un flux d'énergie par unité de surface noté ϕ_s ; ce flux correspond principalement au rayonnement solaire direct, dont le spectre est supposé uniquement constitué de longueurs d'onde du domaine visible. La vitre teintée est partiellement transparente pour les longueurs d'onde du domaine visible : une fraction $(1-A)$ de ϕ_s est transmise par la vitre, et une fraction A y est absorbée (le coefficient de réflexion de la vitre est supposé nul).

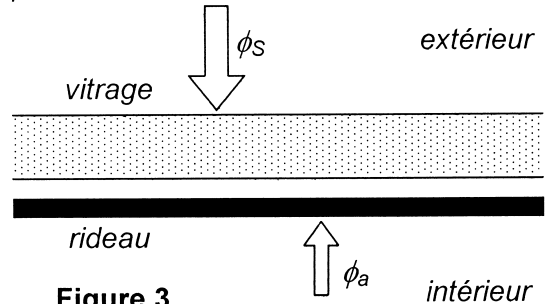


Figure 3

Elle est en revanche entièrement opaque et assimilable à un corps noir dans le domaine infrarouge. Le flux d'énergie émis par unité de surface par chaque face de la vitre est noté ϕ_v .

Le rideau est assimilé à un corps noir idéal pour toutes les longueurs d'ondes. Sa température est notée T_R . Le flux d'énergie émis par unité de surface par chaque face du rideau est noté ϕ_R . Il reçoit de l'habitacle de la voiture un flux d'énergie par unité de surface ϕ_a .

Les échanges thermiques par convection et conduction sont négligeables devant les échanges radiatifs. Le régime est stationnaire.

- B1.** Préciser le domaine de longueurs d'ondes (infrarouge ou visible) correspondant au rayonnement émis par le rideau. Reproduire sommairement la figure 3, et y représenter les différents flux rayonnés.
En exploitant la stationnarité du régime pour la vitre, puis pour le rideau, établir deux équations reliant ϕ_R , ϕ_v , A , ϕ_s , et ϕ_a .
- B2.** En déduire les expressions de ϕ_R et de ϕ_v en fonction de A , ϕ_s et ϕ_a .
Vérifier que $\phi_R + \phi_v = \phi_s + \phi_a$ et l'interpréter simplement.
Déterminer si la puissance rayonnée par le rideau vers l'intérieur de la voiture est augmentée ou diminuée par l'utilisation d'un vitrage teinté.
- B3.** Déterminer l'expression de T_R et calculer sa valeur pour $A = 0,00$ et $A = 0,60$.
Données : $\phi_s = 900 \text{ W.m}^{-2}$, $\phi_a = 400 \text{ W.m}^{-2}$, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$.
- B4.** En s'inspirant des questions précédentes, déterminer l'expression du flux ϕ_0 qui pénètre à l'intérieur de la voiture en l'absence de rideau, en fonction de ϕ_s , ϕ_a et A .
Vérifier, littéralement ou numériquement, que $\phi_0 > \phi_R$.
Conclure sur les avantages et inconvénients du rideau.

C / Climatisation de l'habitacle

Outre les améliorations apportées par des vitrages modernes, un dispositif de climatisation permet d'accroître le confort des passagers d'une automobile. Plus de 80 % des automobiles neuves commercialisées en France en 2010 étaient équipées d'un tel dispositif.

Celui-ci est principalement composé d'un compresseur A, de deux échangeurs (un condenseur B et un évaporateur D) et d'un robinet de laminage C (figure 4).

Entraîné par le moteur de la voiture, le compresseur aspire le fluide réfrigérant à basse pression et à l'état de vapeur (état 1), et le refoule à haute pression, toujours à l'état de vapeur (état 2). Le fluide traverse ensuite le condenseur où, au contact thermique de l'air extérieur, il se condense entièrement (état 3).

La pression du fluide est ensuite abaissée jusqu'à l'état 4 par son passage par le robinet de laminage. Dans l'évaporateur, au contact de l'air contenu dans l'habitacle, le fluide s'évapore entièrement pour retourner à l'état 1. Le cycle réalisé est représenté schématiquement sur la figure 5.

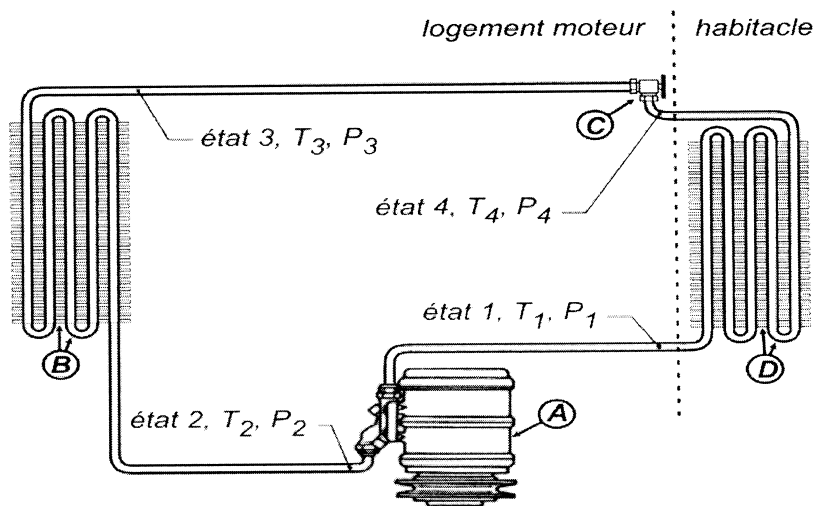


Figure 4

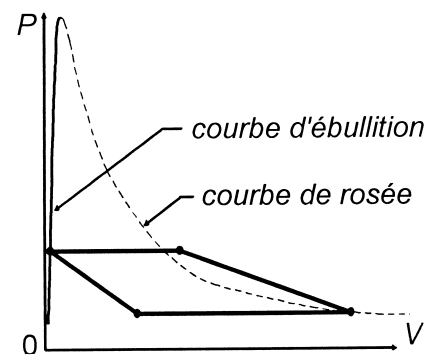


Figure 5

Le dispositif permet de maintenir la température de l'air de l'habitable à $T_F = 20^\circ\text{C}$. La température de l'air extérieur est prise égale à $T_C = 35^\circ\text{C}$ (l'été).

Le fluide frigorigène subissant le cycle est du tétrafluoroéthane. Il s'agit d'un corps pur, et non d'un mélange. Sa pression de vapeur saturante, pour la gamme de températures allant de -10°C à 80°C , est donnée par : $P_V = \exp(10,77 - 2644/T)$, avec P_V en bar et T en kelvin.

A l'état de vapeur, le fluide est assimilé à un gaz parfait idéal, de masse molaire $M = 102 \text{ g.mol}^{-1}$, de capacité thermique massique à pression constante $c_p = 0,86 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, d'exposant adiabatique $\gamma = c_p/c_v = 1,12$. La constante des gaz parfaits vaut $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1 / Analyse du cycle

C1*a. Reproduire sommairement la figure 5 sur la copie. Numéroté les points correspondant aux états 1 à 4, et indiquer le sens de parcours du cycle.

Pour assurer un échange thermique efficace dans le condenseur et l'évaporateur, un écart ΔT de 10°C est nécessaire, en valeur absolue, entre la température de l'air et celle du fluide frigorigène.

C1*b. Expliquer brièvement pourquoi il est nécessaire que $T_1 < T_F$ et $T_3 > T_C$, où T_1 est la température du fluide dans l'état 1 (en sortie de l'évaporateur), et T_3 dans l'état 3 (en sortie du condenseur). Calculer numériquement T_1 et T_3 .

Exprimer T_4 , la température en entrée de l'évaporateur, en fonction de T_1 .

C1*c. Calculer numériquement la pression P_3 du fluide dans l'état 3 et P_4 dans l'état 4.

2 / Compression

Le compresseur fonctionne de manière cyclique. Chaque cycle comprend trois phases, comme le montre la figure 6 ci-dessous :

- phase a : aspiration d'une masse m de fluide, à la pression P_1 et à la température T_1 ;
- phase b : compression de cette même masse de fluide jusqu'à la pression P_2 ;
- phase c : refoulement.

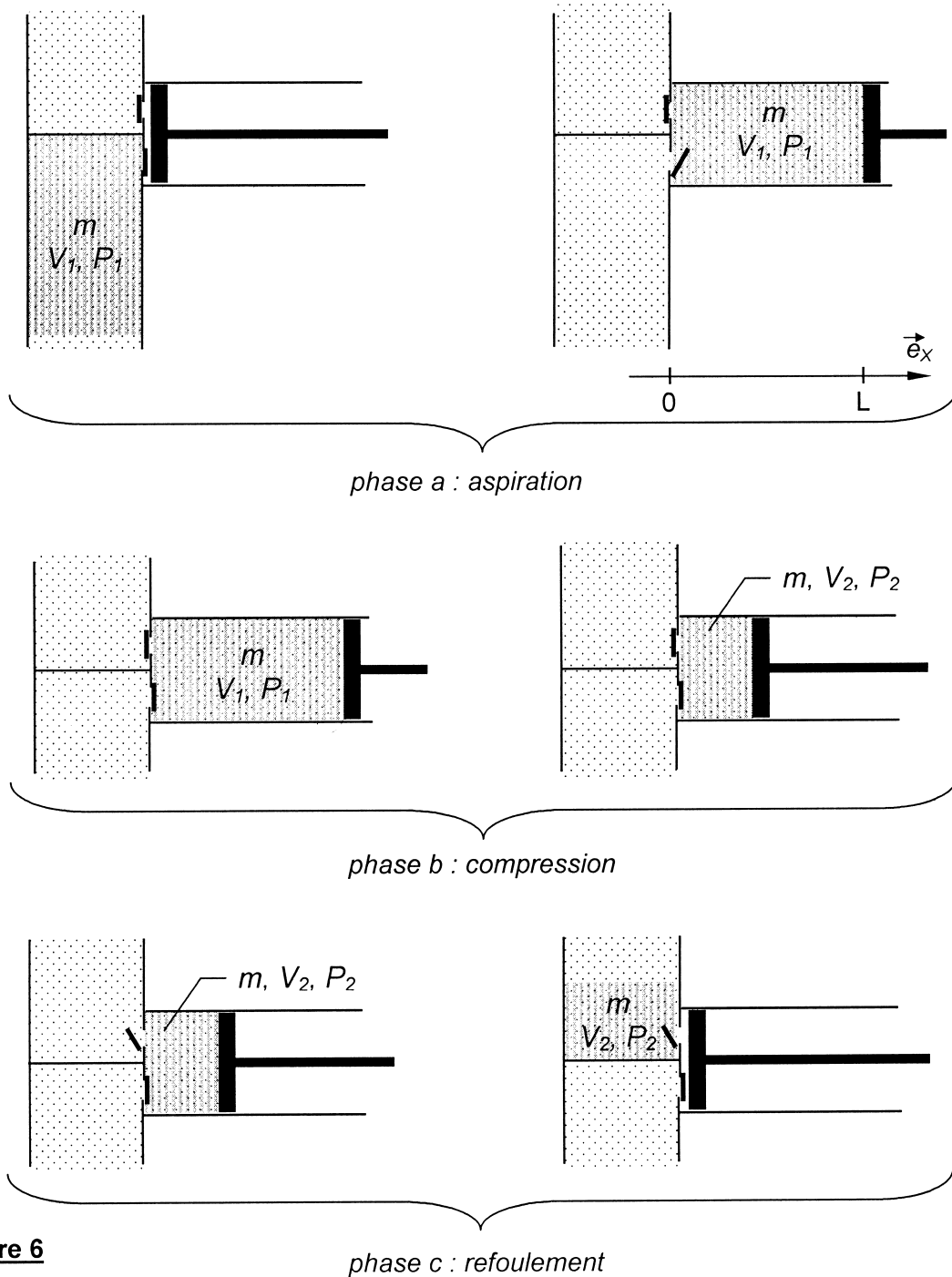


Figure 6

La volume de la masse m de fluide est noté V_1 en entrée du compresseur, et V_2 en sortie. Son énergie interne est notée U_1 en entrée et U_2 en sortie. Toutes les transformations sont adiabatiques. La section du piston est notée S .

La compression est supposée réversible dans un premier temps.

C2*a. Tracer l'allure de la pression $P(x)$ exercée par le fluide sur le piston, en fonction de sa position x au cours du cycle. (*Aucun calcul n'est demandé*)

C2*b. Déterminer l'expression :

- du travail W_c fourni par le piston pendant la phase de refoulement c ,
- du travail W_a fourni (algébriquement) par le piston pendant la phase a ,
- du travail W_b fourni par le piston pendant la phase b , en fonction de U_1 et U_2 .

Exprimer finalement le travail total W_{TOT} fourni par le compresseur au cours d'un cycle, en fonction de H_1 et H_2 .

Ce travail est noté W_{IDEAL} lorsque la compression est réversible.

C2*c. Exprimer W_{IDEAL} en fonction de m , c_p , γ , T_1 , et du rapport P_2/P_1 .

En réalité, la compression est adiabatique mais brutale : le piston exerce sur le fluide une pression P_2 pendant toute la phase de compression.

C2*d. Tracer l'allure de la pression $P(x)$ exercée par le piston, pour l'ensemble du cycle. Le travail total fourni au cours du cycle par le compresseur est noté W_{REEL} . Comparer graphiquement W_{REEL} et W_{IDEAL} .

C2*e. Montrer que W_{REEL} s'exprime comme $W_{REEL} = \frac{m}{M} R T_1 \cdot f(P_2/P_1)$, où $f(P_2/P_1)$ est une fonction à préciser, dépendant uniquement du rapport P_2/P_1 .

C2*f. Comparer, par un raisonnement sans calcul, la température à la fin de la compression brutale avec celle à la fin de la compression supposée réversible. Pour quelles raisons serait-il intéressant de réaliser une compression moins brutale ?

La durée d'un aller-retour du piston est notée τ , si bien que W_{REEL} s'exprime comme $W_{REEL} = \mathcal{P}_{REEL} \tau$, où $\mathcal{P}_{REEL}$ est la puissance mécanique fournie par le compresseur. Par ailleurs, $m = D \tau$, où D est le débit massique du fluide circulant dans la climatisation. L'étude de l'évaporateur permet de montrer qu'un débit massique $D = 0,015 \text{ kg.s}^{-1}$ est nécessaire pour prélever une puissance $\mathcal{P}_U = 2,0 \text{ kW}$ à l'air de l'habitable. Enfin, l'analyse de la partie C1 a permis de montrer que le rapport P_2/P_1 vaut 2,8.

C2*g. Déterminer l'expression puis la valeur de $\mathcal{A}_{IDEAL}$ et de $\mathcal{P}_{REEL}$.

La combustion complète du type d'essence utilisée dans le moteur de la voiture dégage une énergie thermique de 35 MJ.L^{-1} . Le rendement global du moteur thermique de la voiture, des transmissions mécaniques et du mécanisme du compresseur vaut 10 %.

C2*h. Calculer la valeur de la sur-consommation de carburant, en L.h^{-1} , liée au fonctionnement spécifique de cette climatisation.

C2*i. En réalité, le compresseur ne comporte pas un seul grand piston, mais plusieurs petits. Dans quel but ?

3 / Efficacité de la climatisation

C3*a. Définir l'efficacité e_{REEL} de cette climatisation, et justifier, en quelques mots, le bien fondé de cette définition.

Rappel : l'efficacité e d'une climatisation fonctionnant entre deux thermostats de température T_C (source chaude) et T_F (source froide) est nécessairement inférieure à e_{CARNOT} :

$$e \leq e_{CARNOT} = T_F / (T_C - T_F).$$

- C3*b** Rappeler les deux équations à partir desquelles la relation ci-dessus se démontre (la démonstration n'est pas demandée).
- C3*c** Calculer les valeurs de e_{REEL} (compression adiabatique brutale), e_{IDEAL} (compression adiabatique et réversible) et e_{CARNOT} pour cette climatisation. Commenter. Faire la liste des causes d'irréversibilité pour le cycle réalisé dans ce climatiseur.

DEUXIEME PARTIE

COMPOSES ELECTROCHROMIQUES DERIVES DU MOLYBDENE

Les dispositifs électrochromiques capables de moduler la réflexion ou la transmission de la lumière peuvent équiper les pare-brise et toits d'automobile. Ils utilisent le changement réversible de couleur obtenu par oxydoréduction d'un matériau d'électrode dont la forme oxydée et la forme réduite sont de couleurs différentes. A côté du trioxyde de tungstène WO_3 , se développe actuellement le trioxyde de molybdène MoO_3 , notamment pour les applications dans le secteur de l'habitat automobile. La partie active des vitrages est un film mince (épaisseur $0,3 \mu\text{m}$) réalisé par dépôt en phase vapeur sur la plaque de verre.

D / Elaboration de MoO_3

1 / Grillage du sulfure de molybdène

Le molybdène et ses dérivés sont extraits de la molybdénite MoS_2 . Après concassage, broyage puis enrichissement par flottation (pour éliminer les concentrés de cuivre et de tungstène), le minerai est grillé à l'air dans un réacteur (l'eau est évaporée et le soufre est éliminé sous forme de SO_2), selon la réaction :



- D1*a.** A l'aide des données thermodynamiques fournies en annexe, calculer l'enthalpie standard de la réaction [1] à 298 K puis à 700 K.
(pour simplifier, les capacités thermiques molaires à pression constante demeureront constantes dans le domaine de température considéré)

- D1*b.** Quelle est la caractéristique de cette réaction de grillage ?

L'opération de grillage est réalisée en partant d'un mélange stoechiométrique de MoS_2 et d'air (renfermant 20 % de dioxygène et 80 % de diazote), initialement à 298 K.

- D1*c.** Quelle est la température maximale finale T_f atteinte par le mélange, compte tenu de la chaleur dégagée par le grillage isobare de MoS_2 à 700 K ?

L'oxyde MoO_3 est ensuite purifié par voie humide à l'aide de NH_4OH afin d'éliminer Cu, Ni et W sous forme de sulfures. Comme le procédé de dépôt électrochimique ultérieur, à partir d'une phase vapeur, nécessite l'utilisation de poudre métallique pure de molybdène, il convient au préalable de réduire l'oxyde.

2 / Réduction du trioxyde de molybdène

La réduction de l'oxyde MoO_3 en métal Mo est réalisée grâce au dihydrogène dans un four : H_2 (très pur et très sec) circule à contre-courant sur des nacelles recouvertes de poudres de MoO_3 . L'ensemble est à la pression atmosphérique $P = p^\circ = 1 \text{ bar}$. Les opérations de réduction sont réalisées entre 700 et 1300 K (domaine de températures pour lequel le métal et l'oxyde sont solides, non miscibles) en deux étapes successives.

Autour de 800 K, le dihydrogène réduit tout d'abord MoO_3 en MoO_2 .

D2*a. Ecrire cette réaction de réduction, notée [2], pour laquelle l'enthalpie libre standard s'exprime en fonction de la température selon : $\Delta_r G_2^0(T) = -85600 - 26,7.T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$, puis calculer la constante d'équilibre de cette réaction K_2^0 à 800 K.

D2*b. Préciser, en se servant de l'affinité chimique, si la réduction démarre instantanément ou non. Sachant qu'au départ N moles de MoO_3 ont été introduites dans les nacelles, déterminer le nombre de moles n_1 de dihydrogène nécessaires pour réduire la totalité de MoO_3 .

La deuxième étape est réalisée à plus haute température, vers 1000 K.

D2*c. Ecrire la réaction de réduction, notée [3], de MoO_2 en Mo , pour laquelle l'enthalpie libre standard s'exprime en fonction de T selon : $\Delta_r G_3^0(T) = 105300 - 98,6.T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$, puis calculer la constante d'équilibre de cette réaction K_3^0 à 1000 K.

D2*d. Montrer, en exprimant l'affinité de la réaction [3], que cette seconde étape ne peut démarrer dès la fin de la réduction de MoO_3 en MoO_2 .
En déduire le nombre de moles n_2 de dihydrogène nécessaires pour assurer le démarrage de cette seconde réduction. (*Toute considération cinétique sera négligée*)

D2*e. Déterminer, en utilisant le tableau d'avancement de la réaction, le nombre de moles n_3 de dihydrogène nécessaires pour réduire la totalité de MoO_2 en Mo .

D2*f. En déduire le nombre total de moles de dihydrogène $n(\text{H}_2)$ nécessaires à la réduction de MoO_3 , sachant qu'une masse de 3 tonnes de MoO_3 a été déposée sur les nacelles.

D2*g. Quel traitement le dihydrogène excédentaire doit-il subir avant d'être réinjecté dans le réacteur ?

E / Etude du trioxyde de molybdène MoO_3

1 / Etude structurale

Le trioxyde de molybdène présente à l'état solide une structure assimilable à une structure cubique, dans laquelle les atomes de molybdène occupent les sommets et ceux d'oxygène sont positionnés au milieu de chaque arête.

E1*a. Représenter (vue perspective ou cavalière) la maille de MoO_3 ; préciser le nombre d'atomes de chaque espèce appartenant en propre à cette maille.

E1*b. Exprimer puis calculer le paramètre a de la maille, sachant que la masse volumique de MoO_3 s'élève à 4690 kg.m^{-3} .

E1*c. Décrire le polyèdre formé par les oxygène autour du molybdène ; est-il régulier ?

E1*d. Déterminer $R(\text{Mo})$, le rayon de l'atome de molybdène en supposant le contact Mo/O réalisé sur chaque arête, sachant que l'oxygène, pour ce type de coordination a pour rayon $R(\text{O}) = 130 \text{ pm}$. Sachant que dans les tables, $R(\text{Mo})$ est de l'ordre de 73 pm, discuter de la nature de la liaison chimique dans MoO_3 .

La compacité de cette structure est de l'ordre de 56 %.

- E1*e.** Déterminer puis calculer le rayon maximum $R(M^+)$ d'un cation métallique de type M^+ pouvant s'insérer, soit en F, le centre d'une face soit en C, le centre du cube, sans provoquer de déformation de la maille.
- E1*f.** Quel est le nombre maximal d'ions lithium Li^+ , pour lequel $R(Li) = 60 \text{ pm}$, pouvant s'insérer dans MoO_3 afin de donner une structure dite bronze de molybdène, de formule $LiMoO_3$?

2 / Propriétés électrochromiques

Les films de MoO_3 sont déposés par pulvérisation cathodique dans une atmosphère oxydante (dioxygène + argon) à partir d'une cible métallique en molybdène ; à la fin de l'opération, le mélange gazeux subit une réduction par $LiBH_4(g)$ pour obtenir Li_xMoO_3 . A l'état MoO_3 , le film est transparent (jaune très pâle) tandis qu'à l'état Li_xMoO_3 (avec $0 < x < 1$) le film devient bleu.

- E2*a.** Préciser le nombre d'oxydation du molybdène dans MoO_3 puis dans $LiMoO_3$. A quoi attribuez-vous ce changement de couleur ?
- E2*b.** En supposant qu'une fraction x d'ions Mo change de valence, écrire la formule de la forme réduite bleue. Proposer la réaction d'oxydoréduction entre la forme incolore et la forme colorée, tout en préservant la neutralité électrique globale du matériau.
- E2*c.** Par quel mécanisme (ou par quel dispositif annexe) cette neutralité peut-elle être assurée ? La réversibilité du phénomène est-elle envisageable ?

DONNEES NUMERIQUES

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : O : 16,0 ; Mo : 95,9 ; S : 32,1

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K :

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ$) en kJ.mol^{-1}	Entropie molaire standard à 298 K (S°) en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	Capacité thermique molaire à pression constante (C_p^0) en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$Mo_{(s)}$	0	28,7	24,1
$MoS_{2(s)}$	- 235,1	62,6	63,5
$MoO_{2(s)}$	- 588,9	46,3	56,0
$MoO_{3(s)}$	- 745,1	77,7	75,0
$H_{2(g)}$	0	130,6	28,8
$O_{2(g)}$	0	250,0	29,4
$N_{2(g)}$	0	191,5	29,1
$SO_{2(g)}$	- 296,8	248,1	39,9
$H_2O_{(g)}$	- 241,8	188,8	33,6

FIN DE L'EPREUVE