

Centrale – Supélec 2005 MP

Partie I - Le trioxyde de tungstène WO_3 : structure et propriétés optiques ; élaboration de la poudre de tungstène métallique

I.A - Étude structurale

I.A.1.a)

W : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$.

I.A.1.b)

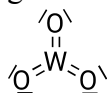
C'est un métal de transition, situé sous le chrome et le molybdène.

I.A.1.c)

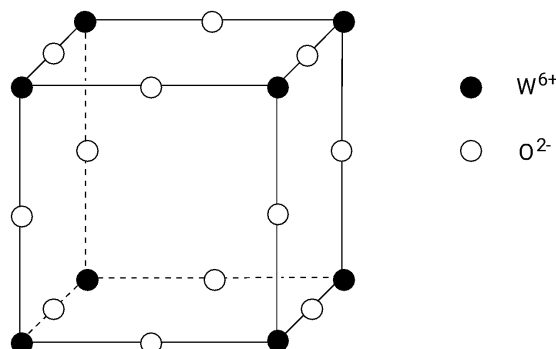
On peut facilement arracher les six électrons de valence $5d^4 6s^2$ pour obtenir W^{6+} .

I.A.2)

WO_3 : molécule trigonale plane. Angle OWO : 120° .



I.A.3.a)



Dans chaque maille : huit ions W^{6+} communs à huit mailles = un ion W^{6+}
douze ions O^{2-} communs à quatre mailles = trois ions O^{2-}

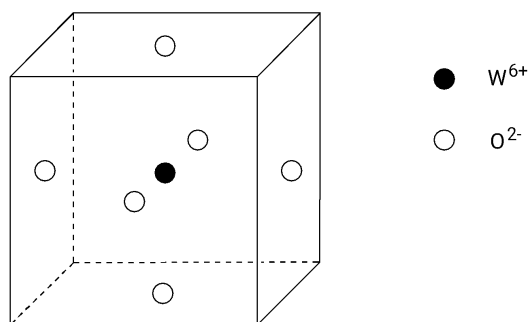
La stœchiométrie est donc vérifiée.

I.A.3.b)

Au voisinage d'un ion W^{6+} : six ions O^{2-} formant un octaèdre autour de W^{6+} .

Au voisinage d'un ion O^{2-} : deux ions W^{6+} , chaque ion O^{2-} appartient donc à deux octaèdres.

D'où une autre maille possible : cube, W^{6+} en son centre, un ion O^{2-} au centre de chaque face.



I.A.3.c)

Si anions et cations sont tangents, $a = 2(r_+ + r_-) = 388 \text{ pm}$.

$$C = \frac{4 \left[\frac{4}{3} \pi r_+^3 + 8 \left(\frac{4}{3} \pi r_-^3 \right) \right]}{a^3} \approx 0,18$$

La compacité est alors : , la structure est très peu compacte.

On appelle r_c le rayon d'un site au centre du cube. Le contact avec l'ion O^{2-} le plus

proche donne : $r_c \approx r_- \approx a \frac{\sqrt{2}}{2}$, d'où $r_c = 142 \text{ pm}$.

On appelle r_f le rayon d'un site au centre d'une face. Le contact avec l'ion O^{2-} le plus

proche donne : $r_f \approx r_- \approx \frac{a}{2}$, d'où $r_f (= r_+) = 62 \text{ pm}$.

Tous ces cations s'insèrent donc dans le site au centre du cube, car le site au centre de la face est trop petit pour accueillir Li^+ , Na^+ et K^+ .

I.B - Propriétés optiques des bronzes de tungstène : électrochromisme

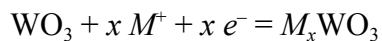
I.B.1)

Pour chaque cation introduit, un ion W^{6+} doit être réduit : il ne peut donc pas y avoir plus d'ions introduits que d'ions W^{6+} , donc $x_{max} = 1$.

I.B.2)

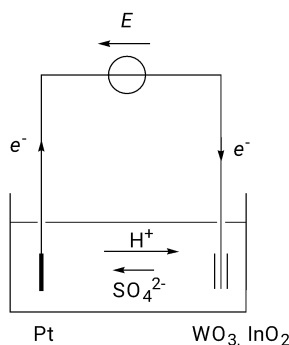
Dans le visible, le bronze de tungstène absorbe surtout dans le rouge et l'orangé (longueurs d'onde élevées du visible), il est de la couleur complémentaire de la couleur absorbée : bleu.

I.B.3)



La fraction d'ions W^{6+} réduits est donc x .

I.B.4.a)



I.B.4.b)

Cathode (électrode $\text{WO}_3, \text{InO}_2$) : $\text{WO}_3 + x \text{M}^+ + x \text{e}^- = \text{M}_x\text{WO}_3$ Anode (Pt) : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

I.B.5.a)

$$n_1 = \text{quantité d'ions } \text{W}^{6+} \text{ réduits en } \text{W}^{5+} : n_1 \square \frac{QS}{F}$$

$$n_2 = \text{quantité initiale d'ions } \text{W}^{6+} : n_2 \square \frac{\square IS}{M}$$

$$x \square \frac{n_1}{n_2} \square \frac{QM}{\square IF}$$

D'où

I.B.5.b)

On constate que pour $Q > Q_{\text{lim}} \approx 25 \text{ mC.cm}^{-2} = 250 \text{ C.m}^{-2}$, l'absorbance n'évolue plus, donc on n'insère plus de cation dans la structure.

I.B.5.c)

En fait, seulement 50 % de la charge est effectivement utile. D'où :

$$x_{\text{lim}} \square 0,50 \frac{Q_{\text{lim}} M}{\square IF} \square 0,45$$

et le bronze a donc pour formule $\text{H}_{0,45}\text{WO}_3$.

I.B.5.d)

La quantité de W^{6+} est proportionnelle à la charge délivrée par le générateur, donc, en vertu de la loi de Beer-Lambert, l'absorbance doit aussi être proportionnelle à cette charge : on observe bien une évolution linéaire pour les faibles valeurs de Q , mais une importante déviation pour les valeurs élevées de Q , la loi de Beer-Lambert est donc mise en défaut dans ce domaine ($Q \geq 8 \text{ mC.cm}^{-2}$).

I.B.6.a)

L'électrolyte solide évite les phénomènes de corrosion... et les fuites. Ce solide doit être bien transparent, le plus léger possible et assurer un bon déplacement des ions.

I.B.6.b)

Le platine est opaque et coûteux. Afin de ne pas gêner l'observation du changement de couleur de l'incolore au bleu lors de la réduction de la plaque électroactive, on ne choisira évidemment pas WO_3 ou MoO_3 pour l'autre électrode, qui subira le changement de couleur inverse lors de son oxydation. Le meilleur choix semble donc être IrO_x , qui deviendra aussi bleu lors de son oxydation : les changements de couleur des deux plaques seront ainsi coopératifs.

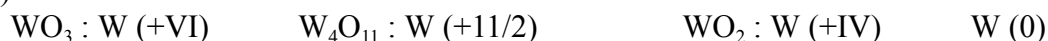
I.B.6.c)

$$\square t \square \frac{Q_{\text{lim}} S}{I} \square 12,5 \text{ s}$$

Ce système est évidemment très lent, il ne paraît pas raisonnable de devoir attendre 12,5 s pour que le rétroviseur s'adapte à l'entrée de la voiture dans un tunnel. Pour la même raison de lenteur, ces systèmes ne peuvent pas remplacer des systèmes où la vitesse d'affichage doit être grande (montre, calculettes).

I.C - Élaboration de la poudre de tungstène métallique

I.C.1.a)



Chaque étape est bien une réduction puisque le nombre d'oxydation du tungstène diminue.

I.C.1.b)

W_4O_{11} peut aussi s'écrire $(\text{W}^{6+})_2(\text{W}^{5+})_2(\text{O}^{2-})_{11}$, il contient donc des ions W^{5+} et il est logique qu'il soit bleu.

I.C.2.a)

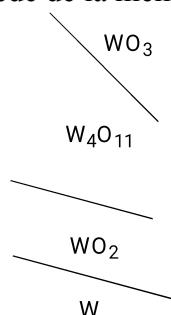
D'après le document 5, les valeurs des quotients de réaction $p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2)$ à l'équilibre sont différentes, par conséquent, ces équilibres ne peuvent être observés simultanément et ils sont donc successifs.

I.C.2.b)

Pour $\text{WO}_3 / \text{W}_4\text{O}_{11}$ (réaction (1)), si on se situe au-dessus de la droite (1), alors :

$$Q = p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2) > K_1^\circ = Q_{\text{eq}},$$

l'affinité de (1) est négative, et l'espèce stable est donc WO_3 . La forme oxydée est au-dessus de la droite et on procède de la même façon pour les autres équilibres.



I.C.3.a)

$$K_3 = \frac{p(\text{H}_2\text{O})^2}{p(\text{H}_2)^2} \quad \text{donc} \quad \log K_3 = 2 \log \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \quad \text{et} \quad \ln K_3 = 2 \ln 10 \log \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$$

$$\Delta_r G_3 = 2RT \ln 10 \log \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = 42,5 \cdot 10^3 - 32,3 T$$

d'où

$$\text{Or } \Delta_r S_3 = - \frac{d \Delta_r G_3}{dT} \quad \text{donc } \Delta_r S_3^\circ = 32,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ (faible valeur absolue car il y a)}$$

$$\text{autant de gaz de part et d'autre de l'équilibre) et } \Delta_r H_3^\circ = 42,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (positive donc réaction endothermique).}$$

I.C.3.b)

$\log K_3^\circ = -5,55 \cdot 10^{-2}$ donc $K_3^\circ = 0,88$: l'équilibre n'est pas très déplacé dans le sens de la consommation de H_2 .

I.C.3.c)

Par le même raisonnement qu'en I.C.2.b), il faut que $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$ soit supérieur à 1,07 pour que la réaction se produise dans le sens souhaité : il est donc préférable que le dihydrogène soit en large excès et la technique à contre courant permet d'utiliser un mélange réactionnel encore riche en dihydrogène (pas encore consommé par les réductions précédentes de WO_3 puis W_4O_{11}).

À cette température, les deux premières réactions sont moins contraignantes pour le rapport $p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$: il doit être supérieur à 0,58 pour (2) et à 0,06 pour (1). Cette technique, si elle est valable pour (3) est donc *a fortiori* valable pour (1) et (2).

Le dihydrogène en excès doit être purifié (élimination d'eau, par exemple en diminuant la température pour condenser l'eau) avant d'être réinjecté, le plus exempt d'eau possible.