

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.

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'habacle automobile. La partie active des vitrages est un film mince (épaisseur $0,3 \mu m$) 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 $R(O) = 130 \text{ pm}$. Sachant que dans les tables, $R(Mo)$ 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 Li_xMoO_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 :

Élément 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

$\text{SO}_{2(g)}$	- 296,8	248,1	39,9
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	- 241,8	188,8	33,6

FIN DE L'EPREUVE