

PHYSIQUE-CHIMIE

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

L'élément tungstène de symbole W (de son ancien nom wolfram) est toujours combiné à l'élément oxygène dans ses minerais. La plupart des traitements de ces minerais aboutissent à l'obtention du trioxyde de tungstène (VI) de formule WO_3 . Ce problème s'intéresse à cet oxyde car, d'une part il présente des propriétés optiques particulières, d'autre part c'est à partir de cet oxyde que se fait ensuite l'élaboration du métal tungstène.

De nombreuses questions sont indépendantes. Certaines données numériques sont regroupées à la fin du sujet.

I.A - Étude structurale

I.A.1) L'élément tungstène a pour numéro atomique $Z = 74$.

- Donner la configuration électronique d'un atome de tungstène à l'état fondamental.
- À quelle famille appartient-il ?
- Justifier sa grande facilité à former l'ion W^{6+} .

I.A.2) Donner la formule de Lewis et la géométrie de la molécule de trioxyde de tungstène gazeux WO_3 . On précisera la valeur de l'angle OWO (W est l'atome central).

I.A.3) Le trioxyde de tungstène solide est, en première approximation, un oxyde ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets de la maille et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes. On note a le paramètre de maille.

- Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.
- Quelle est la coordinence de l'ion tungstène (par rapport à l'ion oxyde) et le nom du polyèdre de coordination de cet ion ? Quelle est la coordinence de l'ion oxyde (par rapport à l'ion tungstène) ? En déduire le nombre de polyèdres auxquels appartient chaque ion oxyde. Représenter une nouvelle maille déduite de celle du I.A.3-a par une translation $(a/2, a/2, a/2)$ et proposer une autre description simple de la structure.
- On admet une tangence anion-cation. Calculer la compacité du cristal WO_3 . Conclure.

Le centre du cube et le milieu des faces de la maille dessinée au I.A.3-a sont vides. Calculer le rayon maximal des cations M^+ qui pourraient s'insérer dans

Filière MP

ces deux sites sans déformation de la structure. On observe expérimentalement que les cations M^+ avec $M = H, Li, Na, K$ peuvent s'insérer dans le cristal et qu'ils s'insèrent tous dans le même type de site. En déduire le type de site occupé.

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

L'insertion de cations M^+ , avec $M = H, Li, Na, K$, dans les sites du cristal d'oxyde WO_3 de couleur jaune très pâle, assimilé à *incolore* dans la suite du problème, conduit à la formation de composés de formule M_xWO_3 appelés « bronzes de tungstène » et de couleur *bleue foncée*. Pour préserver la neutralité électrique du matériau cette insertion de cations doit s'accompagner d'une insertion d'électrons qui induisent la réduction d'une fraction d'ions tungstène W^{6+} en ions W^{5+} .

I.B.1) D'après la description de la structure de l'oxyde WO_3 décrite dans le I.A.3, quelle est la valeur maximale théorique x_{max} que peut prendre x ?

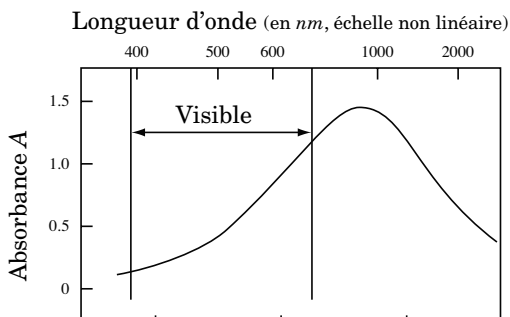
I.B.2) Le document 1 donne le spectre d'absorption d'un bronze de tungstène. Montrer qu'il y a cohérence avec la couleur bleue.

I.B.3) Écrire la demi-équation rédox relative au couple WO_3/M_xWO_3 . Quelle est la fraction d'ions tungstène W^{6+} réduits en ions W^{5+} ?

I.B.4) Un film mince d'oxyde WO_3 , de masse molaire M , d'épaisseur $l = 80 \text{ nm}$, de surface S , de masse volumique $\mu = 7200 \text{ kg.m}^{-3}$, est déposé sur une couche d'un corps transparent susceptible

d'apporter des électrons (par exemple de l'oxyde d'indium InO_2 dopé à l'étain) déposé lui-même sur une lame de verre transparente. Cet ensemble, qui constitue une première électrode, plonge dans un électrolyte susceptible de fournir des ions M^+ , par exemple les ions H^+ d'une solution d'acide sulfurique. Une lame

Document 1

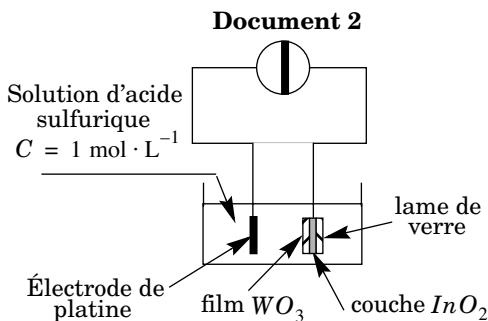


Spectre d'absorption d'un bronze de tungstène de composition $H_{0,17}WO_3$ en film mince

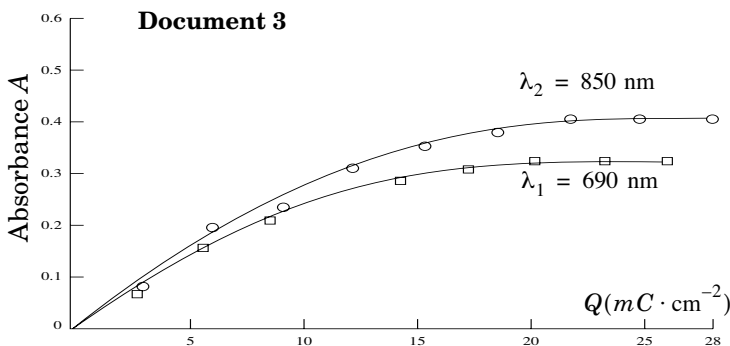
de platine plonge également dans la solution et constitue une deuxième électrode. Enfin, un générateur de courant est branché aux bornes de cette cellule (voir document 2).

En choisissant le sens du branchement du générateur, on peut imposer la réduction de l'oxyde de tungstène en bronze de tungstène ou le phénomène inverse. *Le changement de couleur renversible associé est appelé « électrochromisme ».*

- Reproduire simplement le schéma en précisant le sens du branchement du générateur qui permet d'observer le changement de couleur du film d'oxyde de tungstène : jaune pâle (« incolore ») → bleu foncé. On précisera également le sens du mouvement de tous les porteurs de charge dans la cellule.
- Écrire les réactions électrochimiques qui se produisent aux deux électrodes.



I.B.5) On cherche maintenant la valeur maximale limite x_{lim} que peut atteindre x dans cette expérience. Pour cela, on exploite le document 3 donnant l'absorbance A du film d'oxyde de tungstène à



deux longueurs d'onde différentes en fonction de la charge Q délivrée par le générateur par unité de surface d'électrode (A est sans unité, Q est en $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$). On simplifiera le modèle en supposant que la couleur bleue est attribuée exclusivement à la présence des ions W^{5+} .

- En supposant, dans un premier temps, que toute la charge surfacique Q est impliquée dans le processus d'insertion, exprimer x en fonction de Q , des données du texte et de la constante de Faraday F .
- À partir du document, montrer que le processus d'insertion est limité. Évaluer la charge Q_{lim} correspondante.

c) En réalité l'hypothèse du I.B.5-a n'est valable qu'au début de l'insertion. Ensuite des réactions parasites consomment de la charge. Des expériences complémentaires montrent que 50% de la charge est consommée par ces réactions parasites au cours de la totalité de l'insertion. En déduire la valeur limite x_{lim} et la formule du bronze formé.

d) Montrer que, au début du phénomène d'insertion ($Q \leq 8 \text{ mC.cm}^{-2}$), la loi de Beer-Lambert $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C_{w5+}$ ($\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ et C_{w5+} est la concentration molaire des ions W^{5+} dans l'oxyde) est vérifiée aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 pour le film d'oxyde solide, comme pour une solution. Au-delà, la loi de Beer-Lambert est-elle mise en défaut ?

I.B.6) On cherche à concevoir un dispositif optique, dit dynamique, dont on pourrait moduler la transmission de la lumière par électrochromisme selon les besoins : vitrages de fenêtres (adaptation selon le temps...), rétroviseurs (adaptation pour éviter un éblouissement...).

a) On choisit plutôt un autre électrolyte, toujours transparent, mais solide : pourquoi ? Y-a-t-il cependant un inconvénient ?

b) On supprime également la plaque de platine : pourquoi ? On la remplace par une autre électrode électrochrome. Le document 4 propose quelques exemples de matériaux : lequel vous paraît le plus judicieux pour cette deuxième électrode ? Pourquoi ?

Document 4:		
Changement de couleur de quelques matériaux électrochromes		
Matériau électrochrome	Forme oxydée	Forme réduite
WO_3	jaune très pâle	bleu
MoO_3	-id-	-id-
V_2O_5	jaune	vert
IrO_x	bleu noir	incolore
$Ni(OH)_2$	jaune brun	incolore
Diphthalocyanine de lutécium	vert	rouge

c) En supposant que la cinétique du processus électrochrome est limitée par les échanges électrochimiques et en gardant pour simplifier la valeur de Q_{lim} déterminée en I.B.5-b, calculer la durée Δt nécessaire au changement de couleur maximal du vitrage dynamique d'un rétroviseur de surface $S = 0,5 \text{ dm}^2$, ali-

menté par une batterie délivrant un courant d'intensité constante $I = 0,1 \text{ A}$. Faire un commentaire. Expliquer pourquoi un tel système, bien que très confortable pour l'œil, ne peut pas encore remplacer les cristaux liquides dans les systèmes d'affichage des montres ou des calculatrices.

I.C - Élaboration de la poudre de tungstène métallique

La réduction du trioxyde de tungstène

WO_3 par le dihydrogène est le procédé le plus utilisé pour élaborer la poudre de tungstène métallique avec un haut degré de pureté. Soin et précision sont nécessaires à l'élaboration d'un métal très pur aux qualités physiques et mécaniques exceptionnelles.

En effet, le tungstène est, parmi les métaux, celui

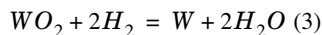
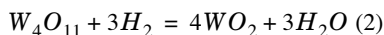
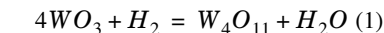
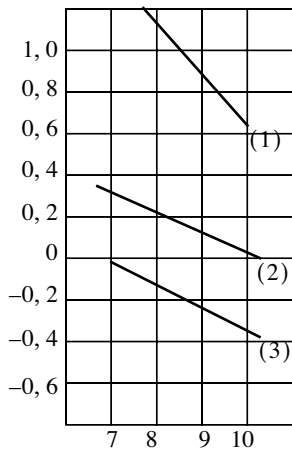
qui a la température de fusion la plus élevée : $t_f = 3400^\circ \text{ C}$. D'autre part il est très dur, ductile, très dense, bon conducteur de l'électricité... Il est utilisé dans la fabrication de filaments pour lampes à incandescence, de fils pour les fours électriques, de pointes pour les contacts électriques, dans les tubes à rayons X, dans les outils de coupe, dans la fabrication d'alliage, etc...

La réduction de l'oxyde WO_3 en métal tungstène W se fait par l'intermédiaire de deux oxydes W_4O_{11} , de couleur bleue, et WO_2 , de couleur marron, selon les trois équations-bilan équilibrées :



Les opérations se produisent dans un four électrique dit « à passage » dans lequel on observe un double mouvement : le dihydrogène, très pur et très sec à

Document 5



$$(1) \quad \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{2468}{T} + 3,15$$

avec $(2) \quad \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{817}{T} + 0,880$

$$(3) \quad \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{1111}{T} + 0,845$$

l'entrée, en gros excès, passe à contre-courant sur la matière première disposée dans des nacelles métalliques qui circulent en sens inverse. Les réactions se font sous la pression atmosphérique assimilée à $P = 1 \text{ bar}$. Les contraintes thermodynamiques et cinétiques conduisent à mener les opérations entre 700 et 1200°C . Dans ce domaine de température, le métal et ses oxydes sont tous solides et non miscibles. Le dihydrogène et l'eau sont considérés comme des gaz parfaits. Le document 5 donne un diagramme d'équilibre de ce système dans le domaine de température cité ci-dessus. On appliquera l'approximation d'Ellingham.

I.C.1)

- Calculer les nombres (degrés) d'oxydation du tungstène dans le métal et ses oxydes. Justifier que chaque étape est bien une réduction par le dihydrogène.
- D'après l'étude du I.B, faire un commentaire sur la couleur de l'oxyde W_4O_{11} .

I.C.2)

- Dans le domaine de température proposé, les équilibres sont-ils successifs ou simultanés ? Justifier la réponse.
- Reproduire simplement le diagramme sur la copie et noter les domaines d'existence de chaque solide, après avoir justifié leurs positions respectives.

I.C.3) On s'intéresse à la dernière étape uniquement, c'est-à-dire la réaction (3) : $WO_2 + 2H_2 = W + 2H_2O$, menée à $t = 1000^\circ\text{C}$ ($T = 1273\text{K}$).

- Évaluer, dans le domaine de température proposé, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^\circ(T)$, l'enthalpie standard $\Delta_r H_3^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S_3^\circ$ de la réaction (3). Commenter le signe de $\Delta_r H_3^\circ$ et la faible valeur de $\Delta_r S_3^\circ$.
- Calculer la constante d'équilibre K_3° à $t = 1000^\circ\text{C}$ ($T = 1273\text{K}$). Commenter sa valeur numérique.
- Donner une condition sur le rapport des pressions partielles en dihydrogène et vapeur d'eau pour que la réaction se produise dans le sens souhaité. Justifier alors l'intérêt de l'excès en dihydrogène et de la technique dite à contre-courant. Cette conduite opératoire convient-elle également aux deux réactions précédentes ? Quel traitement doit subir le dihydrogène en excès après chaque passage dans le four et avant d'y être réinjecté ?

Données :

Numéros atomiques : O : 8 ; W : 74 .

Masses molaires atomiques ($g \cdot mol^{-1}$) : O : 16 ; W : 184 .

Rayons ioniques(pm) : H^+ : 10^{-5} ; Li^+ : 78 ; Na^+ : 98 ; K^+ : 133 ; O^{2-} : 132 ; W^{6+} : 62 .

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Masse volumique de l'eau à 25°C : $\mu_{eau} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$.

Partie II - Couplage des phénomènes de conduction thermique et électrique en régime linéaire. Étude d'un réfrigérateur à effet Peltier

La but de cette partie est de montrer que, dans certaines circonstances expérimentales, le passage d'un courant électrique (c'est-à-dire un flux de charges) peut donner lieu à un flux thermique (sans rapport avec l'effet Joule), et qu'inversement, l'établissement d'un gradient de température peut provoquer l'apparition d'un courant électrique ou d'une différence de potentiel : c'est ce qu'on appelle les effets thermoélectriques. Une application importante d'un de ces effets, l'effet Peltier, est la réfrigération de circuits électroniques ou optoélectroniques. Les trois sous-parties II.A, II.B et II.C sont très largement indépendantes.

II.A - Forces thermodynamiques

II.A.1) Cas de la conduction thermique pure

Soit un barreau cylindrique homogène et isotrope, d'axe Ox , de section Σ , parcouru par un flux thermique parallèlement à son axe. On donne la conductivité thermique λ du milieu, supposée constante. On se place en régime stationnaire. On suppose le problème unidimensionnel ; on note $T(x)$ la température en un point du barreau, d'abscisse x .

Soit $\vec{j}_q = j_q(x)\vec{e}_x$ le vecteur densité de courant thermique au sein du milieu.

a) Comment faire *expérimentalement* pour que le problème soit bien unidimensionnel ? Montrer que j_q est uniforme dans le barreau.

b) Montrer que l'entropie échangée par la tranche comprise entre les sections d'abscisses x et $x + dx$ avec l'extérieur entre les instants t et $t + dt$ vaut :

$$\delta S_e = \left[\frac{j_q}{T(x)} - \frac{j_q}{T(x+dx)} \right] \Sigma dt.$$

En déduire que l'entropie créée par unité de temps et de volume de matériau s'écrit :

$$\sigma = j_q \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T} \right) = \vec{j}_q \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Quelle est la dimension de σ ? Quel en est le sens physique ? Que peut-on dire du signe de σ ?

L'entropie créée par unité de temps et de volume σ s'écrit donc :

$$\sigma = \vec{j}_q \cdot \vec{\varphi}_q \text{ avec } \vec{\varphi}_q = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right).$$

$\vec{\varphi}_q$ est la « force thermodynamique » de conduction thermique.

c) Le barreau a pour longueur $L = 10 \text{ cm}$, et est constitué de cuivre, de conductivité thermique $\lambda = 400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ses extrémités sont maintenues aux températures $T(x=0) = 293 \text{ K}$ et $T(x=L) = 273 \text{ K}$.

Calculer numériquement σ au milieu du barreau.

II.A.2) *Cas de la conduction électrique pure.* Le même barreau est maintenant parcouru par un courant électrique de vecteur densité de courant $\vec{j}_e = j_e(x)\vec{e}_x$ supposé uniforme sur une section droite du barreau (comme précédemment, on suppose le problème unidimensionnel). On donne la conductivité électrique γ du milieu supposée uniforme. On se place en régime stationnaire. On note $\vec{E} = E(x)\vec{e}_x$ le champ électrique dans le conducteur et $V(x)$ le potentiel électrostatique. La température T est supposée uniforme au sein du barreau.

a) Montrer que j_e est uniforme dans tout le conducteur.

b) Calculer la puissance cédée par le champ \vec{E} à la tranche de conducteur comprise entre les sections d'abscisses x et $x+dx$. En déduire l'expression de σ , entropie créée par unité de temps et de volume.

c) Mettre σ sous la forme $\sigma = \vec{j}_e \cdot \vec{\varphi}_e$ où

$$\vec{\varphi}_e = \frac{-\vec{\nabla}V}{T}$$

est la force thermodynamique de conduction électrique.

d) Le barreau conducteur est parcouru par un courant de 100 mA ; sa section vaut $\Sigma = 1 \text{ mm}^2$. Il est constitué de cuivre de conductivité électrique $\gamma = 5,9 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. La température du barreau vaut $T = 293 \text{ K}$.

Calculer numériquement σ .

Lorsque le milieu est simultanément le siège de phénomènes de conduction électrique et de conduction thermique, on admet que l'entropie créée par unité de temps et de volume de matériau s'écrit :

$$\sigma = \vec{j}_q \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \vec{j}_e \cdot \frac{-\vec{\nabla}V}{T}$$

On parle alors de couplage thermoélectrique. Il est à noter que ce résultat est absolument non trivial, contrairement à ce que l'on pourrait penser.

II.B - Théorie de la réponse linéaire d'Onsager

À l'équilibre thermodynamique, les vecteurs densités de courant \vec{j}_q et \vec{j}_e sont nuls; la température T et le potentiel V sont uniformes et constants dans le temps; les forces thermodynamiques

$$\vec{\varphi}_q = \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \text{ et } \vec{\varphi}_e = \frac{-\vec{\nabla}V}{T} \text{ sont donc nulles à l'équilibre.}$$

Pour qu'il y ait transport de chaleur ou de charges, il faut donc être hors-équilibre : les forces thermodynamiques $\vec{\varphi}_q$ et $\vec{\varphi}_e$ ne sont alors plus nulles.

Si l'on n'est pas trop loin de l'équilibre, les densités de courant \vec{j}_q et \vec{j}_e dépendent linéairement des forces thermodynamiques $\vec{\varphi}_q$ et $\vec{\varphi}_e$ selon les relations phénoménologiques : $\vec{j}_q = L_{qq}\vec{\varphi}_q + L_{qe}\vec{\varphi}_e$ et $\vec{j}_e = L_{eq}\vec{\varphi}_q + L_{ee}\vec{\varphi}_e$, avec la relation dite d'Onsager $L_{qe} = L_{eq}$. Les coefficients L_{qq} , L_{ee} , et L_{qe} sont des coefficients phénoménologiques. Ceci constitue la théorie de la réponse linéaire mise au point par le physicien norvégien Lars Onsager en 1931, Prix Nobel de chimie en 1968.

On se propose dans cette partie de calculer les coefficients d'Onsager en fonction des données expérimentales dont on dispose sur le milieu étudié :

- sa conductivité thermique λ ;
- sa conductivité électrique γ ;
- son pouvoir thermoélectrique ε défini à courant électrique nul (c'est-à-dire pour $\vec{j}_e = \vec{0}$) par la relation $\vec{\nabla}V = -\varepsilon \cdot \vec{\nabla}T$.

II.B.1) Citer et énoncer au moins une loi phénoménologique linéaire figurant à votre programme.

II.B.2)

a) En vous plaçant dans le cas d'un champ de température uniforme, exprimer L_{ee} en fonction de γ et T .

b) En vous plaçant à courant électrique nul, donner une relation entre $\varepsilon, L_{qe}, L_{ee}, T$ d'une part, et une relation liant $\varepsilon, \lambda, L_{qq}, L_{ee}$ et T , d'autre part.

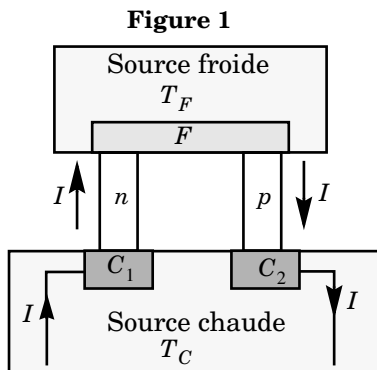
c) En déduire l'expression de \vec{j}_q et \vec{j}_e en fonction de $\lambda, \varepsilon, \gamma, T, \vec{\nabla}T$ et $\vec{\nabla}V$. En déduire finalement la relation :

$$\vec{j}_q = -\lambda \cdot \vec{\nabla}T + \varepsilon T \cdot \vec{j}_e. \quad (4)$$

Commenter. On supposera cette relation valable dans toute la suite.

II.B.3) *Effet Peltier*. On considère un « module à effet Peltier » constitué comme suit (figure 1) :

deux barreaux cylindriques semi-conducteurs n et p sont reliés d'une part à une source froide de température T_F par l'intermédiaire d'une plaque métallique F (dont la température vaut T_F), et d'autre part à une source chaude de température T_C , par l'intermédiaire de deux conducteurs dénommés C_1 et C_2 ; les jonctions $n-F$ et $F-p$ sont à la température T_F ; les jonctions



$C_1 - n$ et $p - C_2$ sont toutes deux à la température T_C . Les parois latérales des deux barreaux semi-conducteurs sont supposées adiabatiques.

On suppose le problème unidimensionnel au sein de chaque barreau. L'ensemble est parcouru par un courant électrique I permanent délivré par un générateur. On note ε_n et ε_p les pouvoirs thermoélectriques des semi-conducteurs n et p .

a) On ne s'intéresse pour le moment qu'au terme $\varepsilon T \cdot \vec{j}_e$ de l'équation (4).

Montrer que la puissance algébriquement reçue par la source froide par l'intermédiaire des deux jonctions $n - F$ et $F - p$ s'écrit : $\mathcal{P}_P^F = (\varepsilon_n - \varepsilon_p) T_F I$. Le passage du courant I du semi-conducteur n au semi-conducteur p , les deux jonctions $n - F$ et $F - p$ étant à la même température, provoque donc un transfert thermique : c'est l'effet Peltier. On appellera \mathcal{P}_P^F « puissance thermique Peltier » algébriquement fournie à la source froide.

b) On suppose $\varepsilon_n - \varepsilon_p < 0$. Quel est le rôle de l'élément à effet Peltier précédemment étudié ? Que se passe-t-il si l'on inverse le sens du courant ? Quel cas vous semble le plus intéressant sur le plan pratique ?

II.C - Étude d'un réfrigérateur à effet Peltier

On souhaite réaliser, à l'aide du module à effet Peltier de la figure 1, un réfrigérateur. On suppose négligeable la résistance électrique de la plaque F . **Les hypothèses de stationnarité et de géométrie unidimensionnelle sont conservées.**

II.C.1) On néglige, pour le moment, l'effet Joule (conductivité électrique grande) ainsi que les pertes par conduction thermique dans les semi-conducteurs n et p (conductivité thermique faible) ; cela implique notamment la relation : $\vec{j}_q = \varepsilon T \cdot \vec{j}_e$ au sein de chaque semi-conducteur, au voisinage des jonctions.

a) Calculer la puissance thermique Peltier \mathcal{P}_P^C fournie à la source chaude. En déduire la puissance électrique \mathcal{P}_e fournie par le générateur au module à effet Peltier en fonction de $\varepsilon_n, \varepsilon_p, T_F, T_C$ et I .

b) On donne les valeurs numériques suivantes :

$$\varepsilon_p = 200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}; \varepsilon_n = -190 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}; T_F = 273\text{K}; T_C = 293\text{K} \text{ et } I = 5\text{A}.$$

Calculer numériquement \mathcal{P}_P^F et \mathcal{P}_e .

c) Montrer que le module à effet Peltier se comporte comme un générateur de tension continue dont on précisera la force électromotrice U ainsi que la résistance interne r ; représenter son schéma électrique équivalent. Calculer numériquement U .