



COMPOSÉS ÉLECTROCHROMIQUES DÉRIVÉS DU MOLYBDÈNE

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'habitacle 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.

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 :



1*a. A l'aide des données thermodynamiques fournies en annexe, calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction de la réaction [1] à 298 K.

1*b. Quelle est la caractéristique thermique de cette réaction de grillage ?

1*c. Justifier le signe de $\Delta_r S^{\circ}_1$.

L'opération de grillage est réalisée en partant d'un mélange stœchiométrique de MoS_2 et d'air (renfermant 20 % de dioxygène et 80 % de diazote), initialement à 700 K.

1*d. 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, et H_2O est gazeux) en deux étapes successives.

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

2*a. Ecrire cette réaction de réduction, notée [2], avec un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour $MoO_2(s)$. Calculer son enthalpie standard de réaction, puis son entropie standard de réaction. Exprimer son enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_2^{\circ}(T)$ en fonction de la température. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction K_2° à 800 K.

2*b. Montrer, en se servant de l'enthalpie libre de réaction, que la réduction peut démarrer dès l'introduction des premières traces de H_2 . Sachant qu'au départ N moles de MoO_3 ont été introduites dans les nacelles, déterminer en fonction de N et K_2° le nombre de moles n_{1min} de dihydrogène à partir duquel la réaction est totale, avec disparition du solide MoO_3 . Pour $n_1 > n_{1min}$, quel est le nombre de moles de H_2O formées par cette réaction [2] ?

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

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



Montrer que les équilibres [2] et [3] ne peuvent être simultanés (et sont nécessairement succés)

2*e. Une fois la réaction [2] totalement déplacée dans le sens direct, quel est (en fonction de N) le nombre minimal n_{2min} de moles de dihydrogène à ajouter pour assurer le démarrage de la réaction [3] ? (Toute considération cinétique sera négligée).

2*f. Déterminer, en utilisant le tableau d'avancement de la réaction, le nombre de moles n_{3min} de dihydrogène nécessaires au minimum pour que la réaction [3] de réduction de MoO_2 en Mo soit totale.

2*g. En déduire le nombre total de moles de dihydrogène $n(H_2)$ nécessaires à la réduction de MoO_3 , sachant qu'une masse de 3 tonnes de MoO_3 a été déposée sur les nacelles.

DONNEES NUMERIQUES

Données numériques générales :

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

$M_{Mo} = 95,9 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	Enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$) en kJ.mol^{-1}	Entropie molaire standard (S°) en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	Capacité thermique molaire à pression constante (C_p°) 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

Pb n°2 : Conversion de puissance

Partie I) Commande par un hacheur d'un moteur à courant continu

Soit un moteur à courant continu assimilé à une association en série d'une résistance R et d'une source de tension E . Pour alimenter le moteur à courant continu à partir d'une source (batteries) délivrant une tension continue fixe E_0 , on réalise le montage à deux interrupteurs K_1 et K_2 de la figure 3. Une bobine d'inductance L est placée en série avec le moteur. La résistance de la bobine est négligée.

Les interrupteurs K_1 et K_2 sont supposés idéaux.

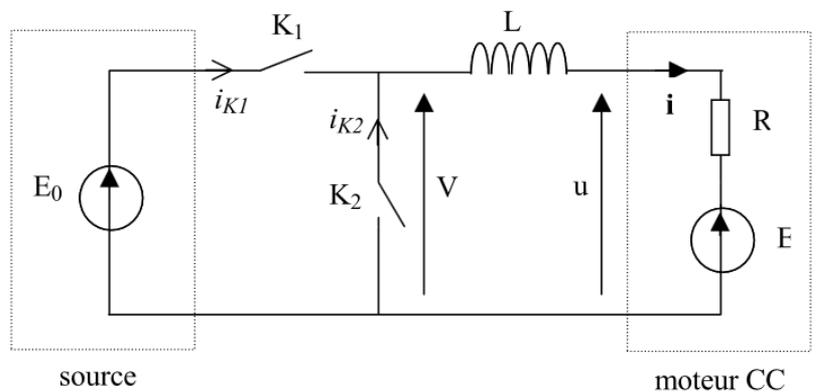


Figure 3

1. Qu'est-ce qu'un interrupteur idéal ?
2. Quel est le rôle de la bobine d'inductance L dans ce montage ?



éciser les états de fonctionnement autorisés pour les interrupteurs K_1 et K_2 compte tenu de la nature de la source et de la charge du hacheur (on justifiera en rappelant les règles d'association des sources auxquelles il faut faire référence).

4. On considère dans tout ce qui suit un fonctionnement en régime périodique établi de période T . On considérera de plus que la résistance R de l'induit est négligeable et que la f.é.m E est positive, que $E_0 > 0$, et que $i(t) > 0$ à tout instant.

L'oscillogramme de la figure 4 fournit un relevé de tensions effectué alors que la source E_0 fournit une puissance $P = 3,0$ kW.

La voie 1 représente la tension V .

La voie 2 représente la tension obtenue par une sonde de courant : cette tension est proportionnelle à l'intensité i du courant traversant le moteur (sensibilité de la sonde : 1,0 Volt par ampère).

Base de temps : 10 μ s par carreau

Voie 1 : - mode DC
- 20 V par carreau

Voie 2 (entre les deux curseurs figurant en pointillés) :
- mode AC
- 0,10 V par carreau

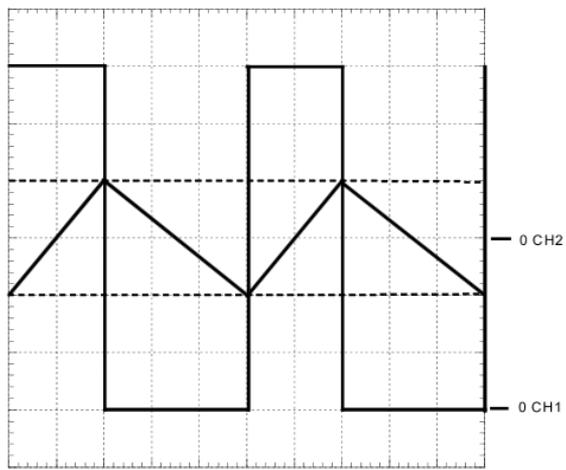


Figure 4

On s'intéresse au **fonctionnement sur une période** entre les instants 0 et T . On note αT l'instant de commutation à partir duquel la tension V vaut 0 ($V = 0$ pour $\alpha T \leq t < T$).

5. Représenter le circuit électrique (comprenant le moteur à courant continu) qui équivaut au montage de la figure 3 dans chaque phase de fonctionnement ($0 \leq t < \alpha T$ d'une part et $\alpha T \leq t < T$ d'autre part).
6. Ecrire les équations d'évolution $i(t)$ de l'intensité du courant en fonction du temps (on notera I_m et I_M les valeurs minimale et maximale de i) :
 - a) pour $0 \leq t < \alpha T$
 - b) pour $\alpha T \leq t < T$
7. Représenter rapidement, sur des figures distinctes, les graphes de i_{K1} et i_{K2} en fonction du temps.
8. Déduire de l'oscillogramme de la figure 4 et des conditions de réalisation de l'essai correspondant :
 - a) la valeur de E_0 .
 - b) La valeur de α correspondant à l'essai réalisé.
 - c) La valeur de E correspondant à l'essai réalisé.
 - d) La valeur de L .
 - e) La valeur moyenne $\langle i_{K1} \rangle$ du courant débité par la source E_0 .
 - f) La valeur moyenne $\langle i \rangle$ du courant circulant dans l'induit.



Partie II) Onduleur : Raccordement d'une éolienne au réseau électrique

Le rotor de l'éolienne est relié mécaniquement au rotor d'une machine à courant continu, utilisée en génératrice. Sa force électromotrice est notée E . Il s'agit d'une machine à courant continu à aimants permanents.

9.) Quel est le lien entre E et la vitesse angulaire ω du rotor ?

Dans toute la suite, la force électromotrice E est supposée constante.

L'onduleur, décrit dans cette partie, est un dispositif électrique asservi en fréquence destiné à produire, à partir de cette tension constante E , un courant électrique alternatif susceptible d'être injecté dans le réseau de transport du courant industriel.

L'onduleur est constitué de la source de tension continue parfaite de force électromotrice E positive et de quatre interrupteurs K_n , avec $n \in \{1,2,3,4\}$, commandés électroniquement à partir d'une tension de commande U_{cm} non représentée sur le schéma. La sortie de l'onduleur est connectée à une charge se comportant comme une source parfaite de courant i_s (voir figure 1), ce courant étant une fonction continue du temps.

La commande des interrupteurs doit permettre d'imposer aux bornes de la charge une tension U_s prenant alternativement les valeurs E et $-E$.

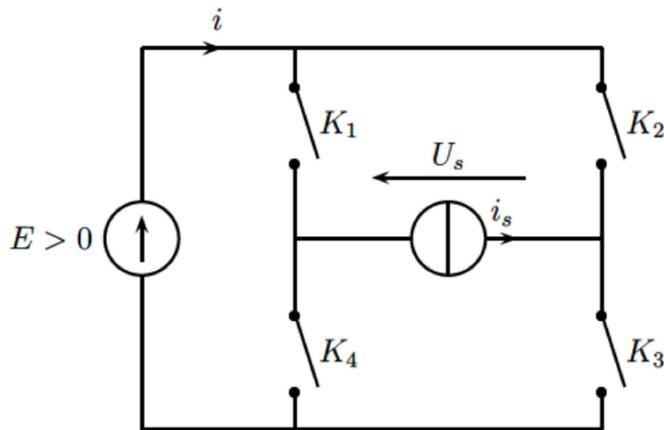


FIGURE 1 – Onduleur de tension à deux niveaux.

10.) Rappeler les définitions d'une source de tension continue parfaite et d'une source de courant continue parfaite.

Que signifie qu'une source de courant est réversible en tension ? Est-elle alors réversible en puissance ?

11.) On rappelle qu'un interrupteur est dit « fermé » quand il permet le passage du courant et « ouvert » quand il l'empêche. Compte-tenu de la nature de la source de tension E et de la nature de la charge, quelles sont les contraintes d'ouverture et de fermeture des interrupteurs K_n (on attend une justification) ? Compléter le tableau suivant avec les mots « ouvert » ou « fermé ».

	K_1	K_2	K_3	K_4
$U_{cm} > 0$	fermé	ouvert		
$U_{cm} < 0$	ouvert	fermé		

En déduire la valeur de U_s selon que $U_{cm} > 0$ ou $U_{cm} < 0$.

12.) La tension de commande U_{cm} est générée par le montage de la figure 2, dans lequel l'amplificateur linéaire intégré est idéal. La tension U_0 est constante telle que $U_0 \in [-U_h; U_h]$, où $U_h > 0$. La tension $U_p(t)$, appelée porteuse, est T_p -périodique et en dents de scie (suite de rampes montantes). Justifier que l'amplificateur fonctionne en régime de saturation en tension (on note V_{sat} l'amplitude de la tension de sortie dans ce cas).

13.) On choisit $U_0 \geq 0$. Reproduire l'allure de la courbe représentant la tension $U_p(t)$ et ajouter la courbe représentant $U_{cm}(t)$ aux bornes de la charge en fonction du temps. Préciser la valeur de sa période T_s .

14.) Sur une période T_s de U_s , on note t_1 la durée où $U_s > 0$. Représenter $U_s(t)$ sur une période T_s , en faisant apparaître t_1 . Le rapport cyclique est défini par $\alpha = \frac{t_1}{T_s}$. Exprimer la valeur moyenne $\langle U_s \rangle$ de U_s en fonction de α et E , puis en fonction de U_0 , E et U_h . Quelles doivent être les valeurs de α et U_0 si on veut que U_s ait une moyenne nulle ? On se placera dans ce cas dans la suite.

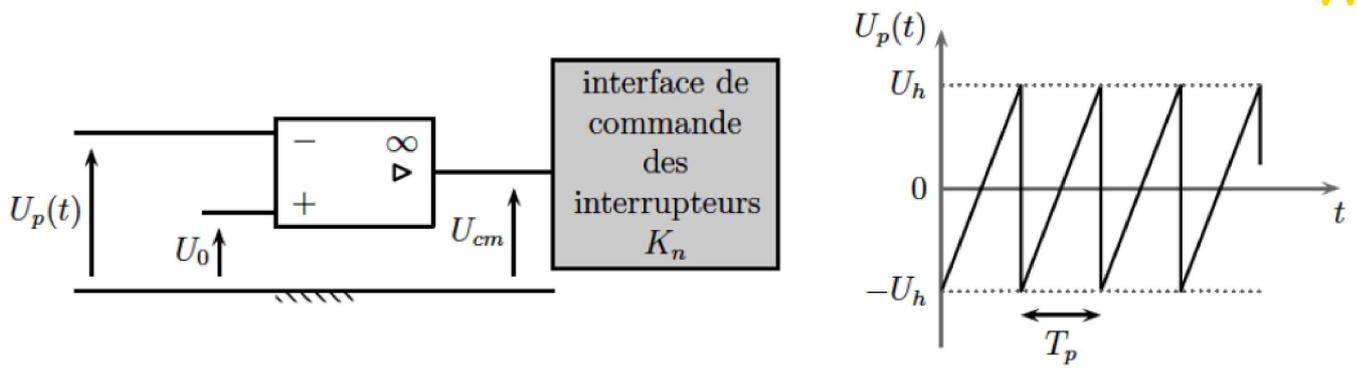


FIGURE 2 – Circuit générant la tension $U_{cm}(t)$.

15.) Le développement en série de Fourier de la tension $U_s(t)$ ainsi générée s'écrit :

$$U_s(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2E}{n\pi} [1 - (-1)^n] \sin(n\omega_s t) \quad \text{avec} \quad \omega_s = \frac{2\pi}{T_s}$$

Représenter graphiquement le spectre en amplitude de cette tension. Ce spectre est-il satisfaisant en vue d'un raccordement de U_s au réseau de distribution électrique? Si ce n'est pas le cas, quels en sont les défauts?

16.) La charge est à présent constituée d'une bobine d'inductance L en série avec une résistance R . On pose $\tau = \frac{L}{R}$. On étudie le régime T_p -périodique établi du montage. On note $-I$ la valeur de i_s à $t = 0$ et $+I$ sa valeur à $t = \frac{T_p}{2}$. Exprimer $i_s(t)$ pour $t \in [0; T_p/2]$ et pour $t \in [T_p/2; T_p]$ en fonction de t , E , R , I , T_p et τ . En déduire l'expression de I en fonction de E , R , T_p et τ .

17.) Représenter les chronogrammes de i_s et i .

18.) Dans la pratique, l'onduleur qui alimente la charge {résistance + bobine} est réalisé avec le montage de la figure 3. Les interrupteurs commandés K_n sont des transistors idéaux unidirectionnels et le circuit contient également quatre diodes idéales D_n . Sur la figure de la question précédente donnant les chronogrammes de i_s et i , identifier plusieurs phases de fonctionnement et indiquer pour chacune d'elle quels sont les interrupteurs qui permettent le passage effectif du courant.

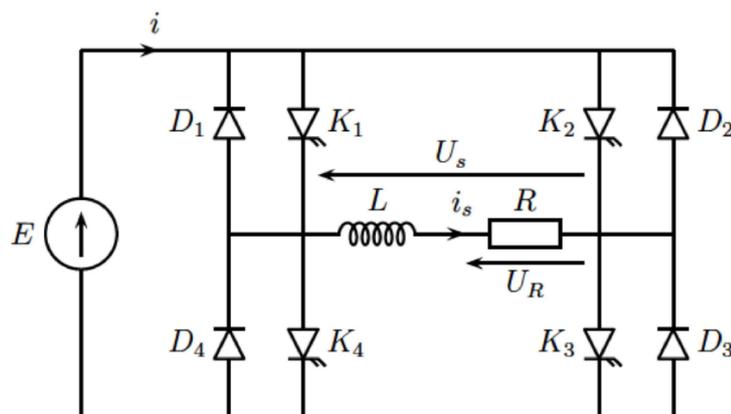


FIGURE 3 – Réalisation pratique d'un onduleur de tension à deux niveaux.

19.) Le rôle de la bobine est d'effectuer un filtrage. Les grandeurs soulignées désignent les grandeurs complexes associées aux grandeurs réelles sinusoïdales de pulsation temporelle notée ω . Déterminer la fonction de transfert complexe $\underline{H} = \frac{\underline{U}_R}{\underline{U}_s}$ de la branche {bobine + résistance} et faire apparaître dans son expression une pulsation caractéristique, notée ω_c , à exprimer en fonction de τ . Donner l'expression du facteur d'amplification $G(\omega) = |\underline{H}|$ et du déphasage $\phi(\omega)$ associés à \underline{H} .

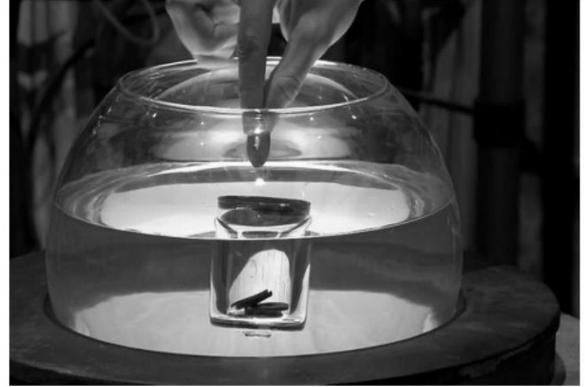
20.) Donner le développement en série de Fourier de $U_R(t)$. En quoi le spectre en amplitude de la tension U_R est-il meilleur que celui de U_s pour un éventuel raccordement au réseau de distribution électrique?

Pb n°3 : Statique des fluides

Une épreuve de Fort Boyard

Après avoir récupéré suffisamment de clés, les candidats se rendent au Conseil pour y affronter les Maîtres du temps dans plusieurs duels afin de récupérer un maximum de temps dans la salle du trésor. L'un de ces duels est baptisé l'aquarium (figure 5).

Dans ce duel, le candidat et le Maître du temps ajoutent chacun à leur tour un boyard (une pièce) dans un verre, initialement vide, flottant dans un aquarium. Le premier à faire couler le verre a perdu.



On suppose que :

- le bocal est suffisamment profond pour que le verre puisse couler intégralement ;
Figure 5 - Duel de l'aquarium
- le verre reste au centre du bocal et ne touche jamais les bords ;
- le verre, de masse M , est cylindrique de hauteur h et de base circulaire d'aire S ;
- le fond du verre reste toujours horizontal (il ne peut pas s'incliner comme sur la figure 5);
- les pièces ont une masse m et sont toutes horizontales, empilées les unes sur les autres au fond du verre, bien alignées (pas comme sur la figure 5).

Le système ainsi modélisé est représenté figure 6 (avec $n = 3$ pièces).

Données numériques :

- masse du verre : $M = 125$ g;
- surface de la base du verre : $S = 2,0 \cdot 10^{-3}$ m²;
- hauteur du verre : $h = 10$ cm;
- masse d'une pièce : $m = 10$ g;
- épaisseur d'une pièce : $e = 2,0$ mm;
- masse volumique de l'eau : $\mu = 1,0 \cdot 10^3$ kg · m⁻³.

Q1. Sachant que le Maître du temps joue en premier, qui remporte le duel ? S'agissant d'une question de type "résolution de problème", un raisonnement détaillé et rigoureux est attendu. Tout élément de raisonnement correct, même partiel, sera récompensé.

Q2. Exprimer, puis calculer la variation d'altitude Δz du sommet de la pile de pièce par rapport à la surface de l'eau lors de l'ajout d'une pièce. Le sommet de la pile est-il monté ou descendu?

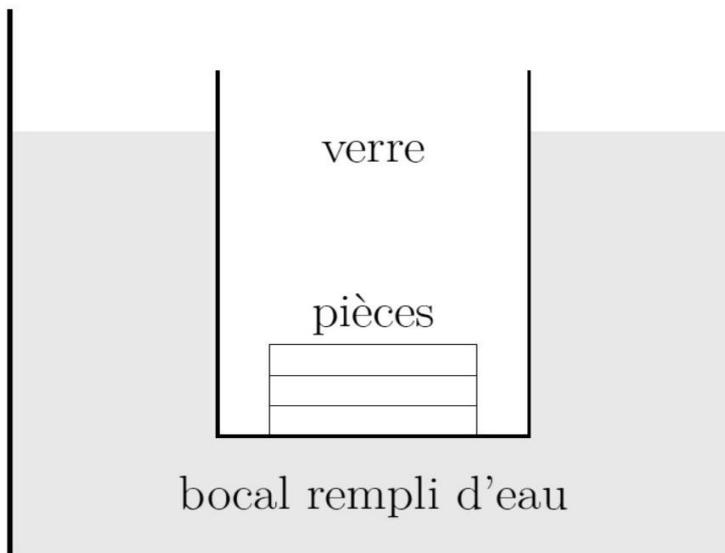


Figure 6 - Schéma du système avec 3 pièces