

DM n° 3

À rendre le vendredi 7 novembre 2025

Partie I — Étude d'un onduleur MLI (Centrale PSI 2025)

On s'intéresse à un vélo hybride qui associe des supercondensateurs, pour une récupération rapide de l'énergie, à une petite batterie lithium-ion de 80 Wh (650 grammes) pour améliorer l'autonomie. En ville, l'autonomie de ce vélo est celle d'un vélo classique doté d'une batterie de 400 Wh. Le vélo est équipé de roues de 26 pouces (rayon $R_r = 0,35$ m).

L'articulation entre les supercondensateurs et la batterie lithium-ion du vélo hybride est présenté figure I-1.

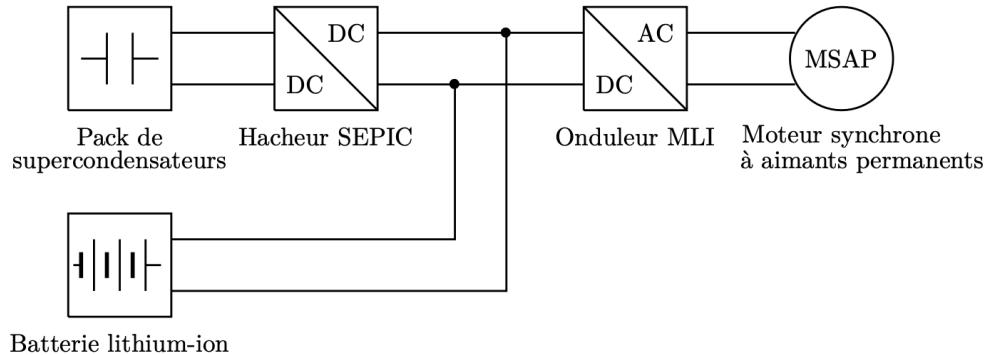


FIGURE I-1 – Onduleur MLI

Le moteur est alimenté par un onduleur à commande MLI (modulation de largeur d'impulsion). Nous simplifierons l'étude de l'onduleur par le schéma monophasé de la figure I-1. La charge est constituée d'une des phases du stator du moteur.

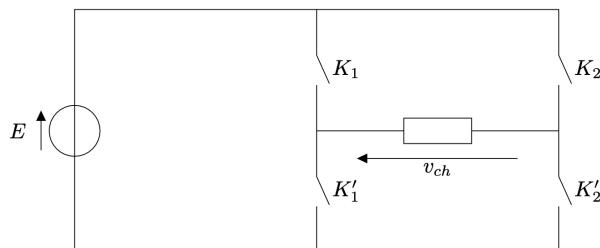


FIGURE I-2 – Schéma de fonctionnement du vélo hybride

Le fonctionnement des interrupteurs permet d'obtenir, aux bornes de la charge, la tension $v_{ch}(t) = v_{ch,\gamma_0}(t)$ en forme de créneaux à paliers nuls, représentée sur la figure I-3. Ici, le but est que le signal $v_{ch}(t)$ s'approche au mieux d'un signal sinusoïdal.

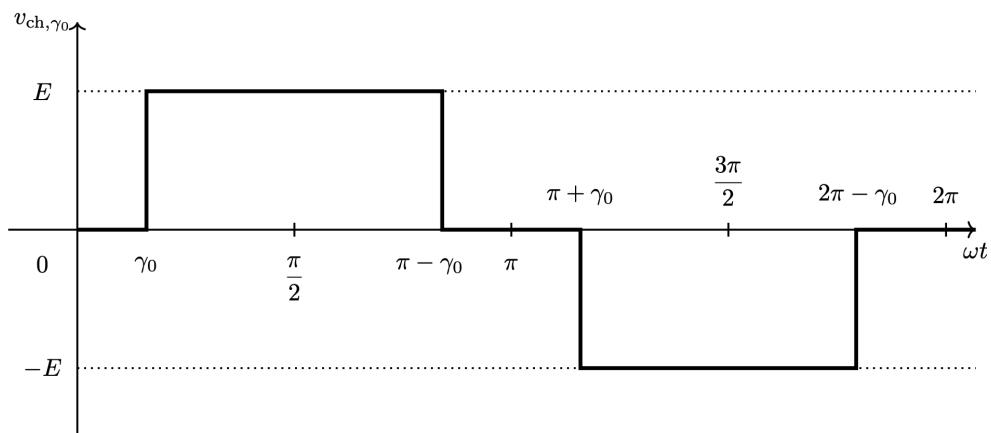


FIGURE I-3 – Signal de base

Le développement en série de Fourier du signal $v_{ch,\gamma_0}(t)$, de période $T = \frac{2\pi}{\omega}$, est donné par

$$v_{ch,\gamma_0}(t) = \frac{4E}{\pi} \sum_{p=0}^{+\infty} b_{2p+1} \sin[(2p+1)\omega t] \quad \text{avec} \quad b_{2p+1} = \frac{1}{2p+1} \cos[(2p+1)\gamma_0] \quad \text{et} \quad \gamma_0 = 2\pi \frac{t_0}{T}.$$

Q 1. Présenter sous forme d'un tableau, les séquences possibles des états des interrupteurs K_1 , K_2 , K'_1 et K'_2 dans cet ordre, permettant d'obtenir $v_{\text{ch}}(t)$. Les états ouvertes ou fermés seront systématiquement notés 0 ou 1. Sur une période T , la durée totale de fermeture, ou d'ouverture, de chacun des interrupteurs est $\frac{T}{2}$.

On définit le taux global de distorsion harmonique par

$$\tau_H = \frac{\sqrt{V^2 - V_f^2}}{V_f}$$

où V est la valeur efficace du signal $v_{\text{ch}}(t)$ et V_f celle du fondamental.

Q 2. Quelle valeur de t_0 permet d'éliminer l'harmonique de rang 3 ($p = 1$)? Exprimer alors V et V_f en fonction de E et γ_0 puis calculer numériquement le taux de distorsion.

Ce taux de distorsion est trop important pour éliminer les à-coups dans le pédalier du vélo. Il est alors nécessaire d'éliminer davantage d'harmoniques du signal $v_{\text{ch}}(t)$. On adopte la commande représentée sur la figure I-4.

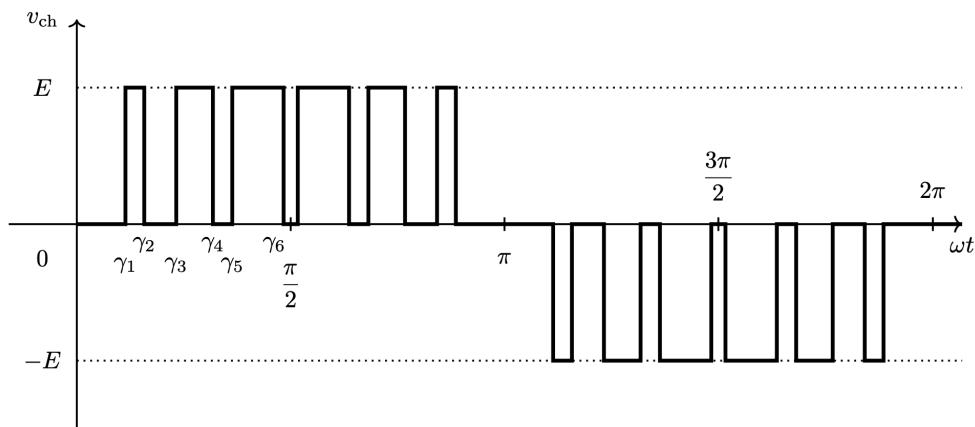


FIGURE I-4 – Commande optimisée d'alimentation

On souhaite fixer la valeur efficace de $v_{\text{ch}}(t)$ à $V = \frac{E}{\sqrt{2}}$ et faire en sorte que le premier harmonique non nul après le fondamental ($p = 0$) soit celui de rang 13 ($p = 6$).

Q 3. Exprimer $v_{\text{ch}}(t)$ comme une combinaison linéaire des $v_{\text{ch},\gamma_i}(t)$, i allant de 1 à 6.

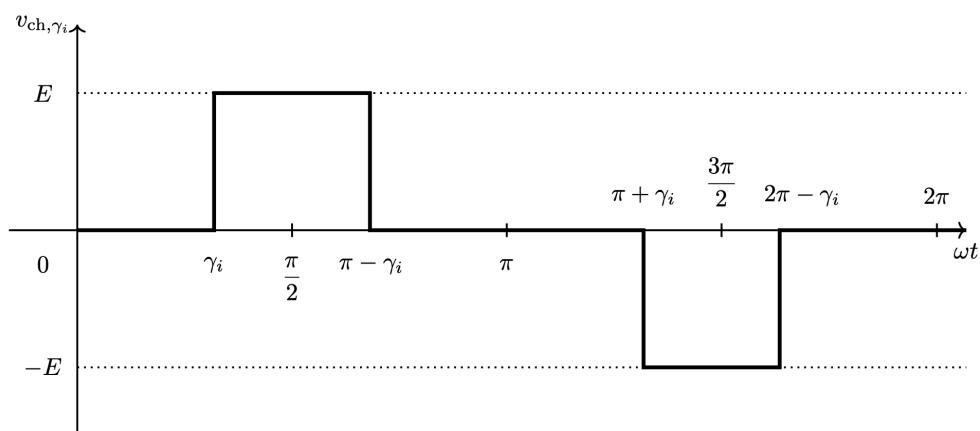


FIGURE I-5 – Signal $v_{\text{ch},\gamma_i}(t)$

Q 4. Montrer qualitativement que l'on peut choisir les 6 paramètres $\gamma_{i=1,\dots,6}$ pour que l'harmonique de rang 13 soit le premier non nul et que $V = \frac{E}{\sqrt{2}}$. Écrire explicitement le système vérifié par les γ_i sans chercher à le résoudre.

Partie II — Chimie et céramique (Mines PSI 2025)

L'usage de la calculatrice est interdit.

Essayez de jouer le jeu, d'autant que cette année la calculatrice devrait être interdite à CCINP...

Il existe trois grandes classes de matériaux : les métaux et leurs alliages, les polymères organiques et les céramiques. Ces dernières sont des matériaux minéraux non métalliques qui peuvent être catégorisées en traditionnelles ou techniques. Les céramiques techniques et plus particulièrement les céramiques non-oxydes, telles que le nitride de bore (BN), le carbure ou nitride de silicium (SiC ou Si_3N_4), ou le carbure de zirconium (ZrC) présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes pour des applications hautes performances.

1 — Le nitride de bore

Le nitride de bore (BN) peut être obtenu après traitement thermique d'un précurseur nommé le polyborazylène, obtenu par polymérisation d'un monomère cyclique, la borazine, de formule $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. Les atomes de bore et d'azote forment de manière alternée un cycle à six chaînons. Le nitride de bore peut cristalliser selon une structure de type blende : les atomes de bore décrivent une structure CFC dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'azote.

Q 1. Donner le nombre d'électrons de valence des éléments bore, azote et hydrogène.

Q 2. Dessiner la structure de Lewis de la borazine.

Q 3. Quelle est la géométrie autour des atomes de bore et d'azote ?

Q 4. Quelle est du bore ou de l'azote l'élément le plus électronégatif ? Justifier votre réponse.

Q 5. Dessiner la maille de nitride de bore (les atomes de bore seront représentés par un disque et ceux d'azote par une croix). Quelle est la nature des liaisons entre les atomes ?

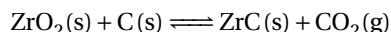
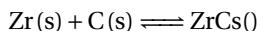
Q 6. Déterminer le nombre d'atomes par maille pour chaque élément ainsi que leur coordinence, dont on précisera la définition.

Q 7. Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille, sachant que les atomes de bore et d'azote sont en contact mais pas les atomes de bore entre eux.

Q 8. Déterminer la masse volumique ρ du nitride de bore.

2 — Le carbure de zirconium

La carbure de zirconium est une céramique ultraréfractaire, ultradure de formule chimique ZrC(s). Il peut être préparé en utilisant une « voie poudre » à haute température par réaction entre le zirconium Zr(s) et le carbone C(s) via une synthèse autopropagée (*self-propagating high-temperature synthesis*), mais également par réduction, par le carbone, de la zircone, ou dioxyde de zirconium ZrO_2 (t), selon les voies de synthèse suivantes :



Le diagramme potentiel-pH du zirconium (*E-pH*) a été déterminé en se limitant aux espèces Zr(s), $\text{ZrO}_2\text{(s)}$, $\text{Zr}^{4+}\text{(aq)}$ et $\text{HZrO}_3^-\text{(aq)}$ (figure I-6).

Q 9. Indiquer le nombre d'oxydation du zirconium dans chacune des quatre espèces Zr(s), $\text{ZrO}_2\text{(s)}$, $\text{Zr}^{4+}\text{(aq)}$ et $\text{HZrO}_3^-\text{(aq)}$ (l'oxygène et l'hydrogène sont dans leur état d'oxydation classique dans ces espèces).

Q 10. Attribuer, en le justifiant, les différents domaines de prédominance ou d'existence (numérotés de A à C, figure I-6) parmi les espèces considérée.

Q 11. Quelle concentration c_0 de tracé a été utilisée pour établir ce diagramme ?

La droite de la frontière entre les domaines A et C a pour équation $E = a + bpH$.

Q 12. Par le calcul (et non par lecture sur la figure I-6), déterminer la valeur du coefficient b .

Q 13. Quel serait le pH associé à la frontière verticale entre les espèces $\text{HZrO}_3^-\text{(aq)}$ et $\text{ZrO}_2\text{(s)}$? Conclure sur l'absence d'une des espèces de ce diagramme *E-pH*.

Q 14. Donner les relations $E = f(\text{pH})$ des couples de l'eau, après avoir indiqué les demi-équations rédox correspondantes (les pressions des gaz seront supposées égales à la pression standard P°).

Q 15. Le zirconium Zr(s) est-il stable en présence d'eau ? Justifier, et écrire le cas échéant toutes les équations de réaction possibles.

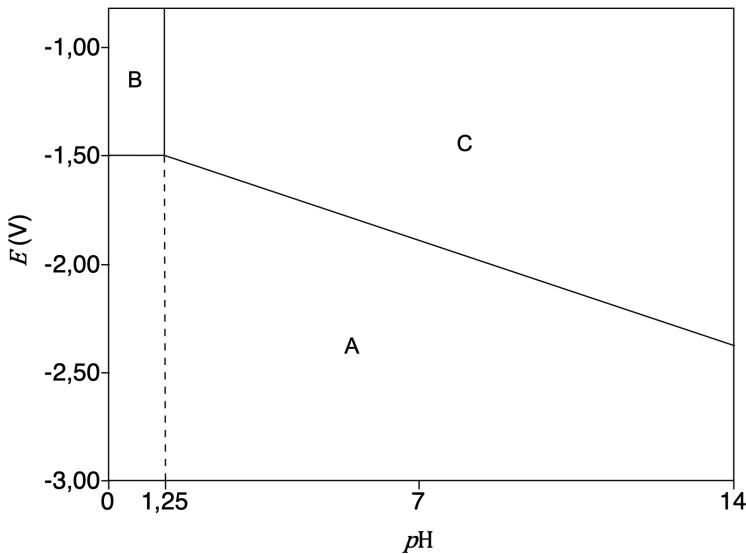
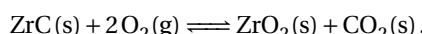


FIGURE I-6 – Le diagramme a été tracé à 298 K et sous 1 bar en solution aqueuse, en prenant les concentrations des espèces en solution égales à c_0

3 — Oxydation du carbure de zirconium

Le carbure de zirconium peut être oxydé en présence d'oxygène, selon la réaction suivante :



- Q 16.** Indiquer, en le justifiant, le caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
- Q 17.** Calculer l'entropie standard de réaction et justifier qualitativement son signe.
- Q 18.** Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction à 300 K dans le cadre de l'approximation de Ellingham.
- Q 19.** Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction à 300 K. La réaction peut-elle être considérée comme totale?
- Q 20.** Préciser, en justifiant la réponse, le sens de variation de la constante d'équilibre K° avec la température.
- Q 21.** Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre d'oxydation du carbure de zirconium? Justifier votre réponse.
- Q 22.** Conclure quant aux conditions opératoires optimales pour cette réaction.

Annexes

Constantes usuelles et approximation de calcul

Constante d'Avogadro : $N_A \approx 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

On considérera $\sqrt{2} \approx 10/7$; $\sqrt{3} \approx 7/4$ et $\frac{RT}{F} \times \ln x \approx 0,06 \times \log x$ à 298 K.

Masses molaires et rayons atomiques

$M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{B}) = 11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{N}) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$r_{\text{B}} = 85 \text{ pm}$; $r_{\text{N}} = 65 \text{ pm}$.

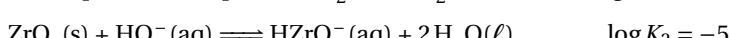
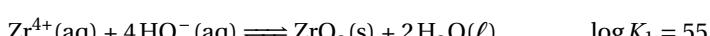
Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 et à 25 °C

$\text{Zr}^{4+}(\text{aq})/\text{Zr(s)} : E^\circ = -1,44 \text{ V}$;

$\text{O}_2\text{(g)}/\text{H}_2\text{O}(\ell) : E^\circ = 1,23 \text{ V}$;

$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{(g)} : E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

Constantes d'équilibre à 25 °C



Données thermodynamiques

Les grandeurs sont considérées indépendantes de la température.

Espèce	ZrC(s)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	ZrO ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-200	0	-400	-1100
S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	30	200	210	50

Classification périodique

1 H															2 He		
3 Li	4 Be																
11 Na	12 Mg																
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
119 Uue																	
	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			