BANQUE PT
PHYSIQUE & TECHNOLOGIE

Épreuve de physique-chimie

Durée 2h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

AVERTISSEMENT

La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à **encadrer les résultats de leurs calculs**.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.

- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est interdit.

- Remplir sur chaque copie en MAJUSCULES toutes vos informations d'identification : nom, prénom.

- Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.

- Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance

Questions de cours (indépendantes)

1. Rappeler la définition de l'enthalpie, et démontrer que pour une transformation monobare (ou isobare), la variation d'enthalpie est égale aux transferts thermiques entrant dans le système.
2. Rappeler la définition de l'enthalpie libre G, puis démontrer qu'une transformation spontanée d'un système à l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur fait forcément décroitre G.
3. À partir d'une identité thermodynamique sur l'énergie interne, exprimer la différentielle de l'entropie $dS(T, V)$ d'un système constitué de n mol de gaz parfait. Déterminer alors la variation d'entropie associée à un doublement de son volume, la température restant constante.

Exercice de chimie : Réaction chimique simple et état final

Un des isotopes de l'élément carbone a pour représentation ${}^{12}_{6}C$.

4. Donner la signification de chacun des nombres accolés ci-dessus au symbole C, pour cet isotope.
5. Donner la masse molaire de cet élément. Donner l'ordre de grandeur de la taille de l'atome de carbone.

On considère la réaction de combustion de l'éthanol C_2H_5O dans le dioxygène, qui produit du CO_2 et de l'eau. On suppose que tous les composés sont sous forme gazeuse.

6. Écrire et équilibrer la réaction chimique correspondante.
7. Dans le milieu réactionnel, on introduit en quantités équimolaires n_0 mol d'éthanol et n_0 mol de dioxygène. Écrire le tableau d'avancement et déterminer l'état final, en supposant la réaction totale.
8. À l'instant initial, la pression était P_i. Sachant que le milieu réactionnel est de volume invariable, déterminer la pression en fin de réaction.

Exercice de thermodynamique : un ballon d'eau chaude mal isolé

On considère un ballon d'eau chaude rempli de $m_{eau} = 200$ kg d'eau (à la pression atmosphérique P_{ext}). L'eau y est chauffée par une résistance $R = 1000\ \Omega$, alimentée par un générateur d'intensité délivrant $i_0 = 1$ A. Le ballon est mal calorifugé, si bien qu'on doit prendre en compte l'échange thermique avec l'extérieur. On modélise le transfert thermique avec l'extérieur par la loi :

$$\phi_{th} = h\,S\,(T - T_{ext}) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} h \rightarrow \text{coefficient "conducto-convectif"} \\ S \rightarrow \text{surface totale du ballon} \\ T\ /\ T_{ext} \rightarrow \text{température de l'eau / de l'extérieur} \end{cases}$$

La surface du ballon est $S = 3\ m^2$, et on considère connu le coefficient h.

9. Indiquer l'unité du coefficient « conducto-convectif » h.
10. À l'instant $t = 0$, la température de l'eau est $T_{ext} = 20°C$. On allume le générateur. Etablir l'équation différentielle (sous forme canonique) régissant l'évolution de la température de l'eau en fonction du temps.
11. Déterminer l'évolution de la température de l'eau en fonction du temps. La représenter sur un graphique, en précisant l'expression de la valeur limite (on suppose que l'eau n'atteint pas l'ébullition).
12. Etablir la condition sur h permettant au ballon d'amener l'eau à $100°C$ (une valeur numérique approximative est attendue).
13. A $t = 0$, on suppose que l'eau est à $100°C$ et que le générateur est en marche (et on suppose toujours les transformations isobares). Déterminer l'expression de $m(t)$, la masse d'eau évaporée à l'instant t. En déduire l'expression du temps nécessaire à l'ébullition totale du contenu du ballon (on ne cherchera pas de valeur numérique).

Exercice (à entamer en dernier) : Étude d'un cycle de Carnot avec un gaz de Van der Waals

L'objet de ce problème est d'étudier un moteur thermique fonctionnant au moyen d'un fluide effectuant des cycles de Carnot entre deux sources de températures T_c et T_f avec $T_c > T_f$. Ceux-ci sont composés :

- d'une compression isotherme $A \rightarrow B$ à température T_f ;
- d'une adiabatique $B \rightarrow C$;
- d'une détente isotherme $C \rightarrow D$ à température T_c ;
- d'une adiabatique $D \rightarrow A$.

Toutes ces transformations seront considérées comme **réversibles**. On prendra $V_A = 1$ L, $V_B = 0{,}1$ L, $T_f = 400$ K, $T_c = 800$ K. Le nombre de moles effectuant le cycle est $n_0 = 0{,}04$ mol. On prendra $R = 8{,}31\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$ et le coefficient de Laplace est noté γ.

On considère que le cycle est réalisé avec un gaz qu'on modélise comme un **gaz de Van der Waals.** Le gaz de Van der Waals obéit à l'équation d'état suivante :

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

14. Sachant que l'unité de P, V, T, n sont les mêmes que dans la loi des gaz parfaits, déterminer l'unité des coefficients a et b.

On introduit le coefficient calorimétrique l défini par $l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. Dans la suite, on admettra que les transferts de chaleur prennent désormais la forme $\delta Q = nC_V\,dT + l\,dV$ (pour une transformation infinitésimale réversible) où C_V est la capacité thermique molaire à volume constant d'un **gaz parfait**.

15. Déterminer l'expression de l pour un gaz de Van der Waals. Donner l'unité de l, et expliquer brièvement sa signification physique. Ce coefficient est-il usuellement positif ou négatif ? Justifier.
16. En utilisant l'expression ci-dessus pour δQ, déterminer l'expression de la différentielle de l'énergie interne, notée $dU(T, V)$.
17. En déduire la capacité thermique à volume constant du gaz de Van der Waals. Commenter le résultat.
18. En déduire l'expression de l'énergie interne $U(T, V)$ à une constante près (on pourra prendre pour référence un état supposé connu $U(T_0, V_0) = U_0$)
19. En rappelant l'expression du second principe pour une transformation réversible infinitésimale, déterminer également l'expression de la variation d'entropie dS, puis de l'entropie $S(T, V)$, à une constante près.
20. En utilisant la question précédente, déterminer les équations qui permettraient de calculer V_C à partir de V_B (et par un raisonnement analogue, V_D à partir de V_A). On ne demande pas de développer le calcul.

Une résolution numérique est nécessaire pour calculer ces deux valeurs. On trouve $V_C = 0{,}9777 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^3}$ et $V_D = 0{,}8728 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^3}$.

21. Déterminer l'expression du transfert thermique Q_{CD} reçu sur l'isotherme à température T_c.
    En déduire sans calcul l'expression de Q_{AB}.
22. Quelle est la variation d'énergie interne du gaz sur un cycle ? En déduire le travail total reçu par le fluide au cours d'un cycle (on essaiera de simplifier l'expression au maximum, en faisant apparaitre Q_{CD}).
23. Rappeler l'expression du rendement pour un cycle moteur. Déterminer l'expression du rendement de ce cycle, noté η_{VdW}. Comparer ce résultat au rendement η_{GP} qui aurait été obtenu avec un gaz parfait.