

Isabelle Côte | Nicolas Sard

PHYSIQUE CHIMIE

BCPST 2

EXERCICES
INCONTOURNABLES

3^e édition

DUNOD

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

© Dunod, 2023

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-085946-7

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Sommaire

Avant-propos

Partie 1 : Énergie : conversions et transferts

1 Second principe de la thermodynamique	11
2 Description des systèmes fermés de composition variable	25
3 Principes de la thermodynamique et transformations chimiques	37
4 Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire	59

Partie 2 : Ondes et signaux

5 Filtrage linéaire d'un signal	77
6 Interaction lumière-matière	95

Partie 3 : Mouvements et interactions

7 Énergie d'un point matériel	107
8 Oscillateurs mécaniques	117
9 Phénomènes de tension superficielle	137
10 Description des écoulements de fluide	145
11 Fluides parfaits en écoulement	153
12 Fluides réels en écoulement	169

Partie 4 : Phénomènes de transport

13 Conduction thermique	187
--------------------------------	------------

Partie 5 : Transformations de la matière : évolution temporelle d'un système

14 Mécanismes réactionnels	207
-----------------------------------	------------

Partie 6 : Transformations de la matière en solution aqueuse

15 Complexation - Décomplexation	229
16 Précipitation - Solubilisation	249
17 Oxydoréduction	273

Partie 7 : Transformations de la matière en chimie organique

18 Réaction acido-basique. Substitution nucléophile	293
19 Élimination	305
20 Addition nucléophile suivie ou non d'élimination	315
21 Synthèse	339

Fiches spectroscopiques

Avant-propos

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de BCPST 2 et a pour but de les aider à préparer à la fois les écrits et les oraux des concours BCPST.

Les exercices s'inspirent de sujets de concours. La plupart ont été adaptés pour respecter l'esprit du programme de BCPST 2 en vigueur. Nous avons choisi de proposer des exercices de difficultés variées (allant d'une étoile pour les classiques à trois étoiles pour les plus délicats). Nous avons également choisi de rédiger les corrigés de façon très détaillée, afin de bien mettre en avant la démarche scientifique attendue. Dans quelques exercices, un programme Python est à compléter, le lecteur pourra y accéder en ligne grâce au lien suivant : <https://www.dunod.com/ean/9782100850655>.

Cet ouvrage a été organisé en suivant les thèmes du bulletin officiel : E (énergie : conversions et transferts), S (ondes et signaux), M (mouvements et interactions), T (phénomènes de transport) et C (constitution et transformation de la matière). Nous avons découpé chaque thème en plusieurs chapitres qui respectent la progression du bulletin officiel, excepté pour les chapitres de transformation de la matière en chimie organique. Pour la chimie organique, les chapitres proposés assurent une continuité avec le programme de première année : réaction acido-basique et substitution nucléophile, élimination, addition nucléophile suivie ou non d'élimination et synthèse organique.

Les tableaux donnés au début des chapitres donnent des capacités exigibles du programme officiel ainsi que d'autres capacités que nous avons jugées nécessaires pour aborder sereinement les écrits et oraux des concours. Pour les chapitres de chimie organique, ont été ajoutés entre parenthèses et en italique les items du bulletin officiel.

Nos conseils pour travailler les exercices :

- lire l'énoncé dans son intégralité, noter les termes qui paraissent importants et repérer les données de l'énoncé ;
- faire appel au cours ou aux fiches de cours pour les définitions, raisonnements, lois semblant être utiles à la résolution ;
- sans utiliser le corrigé proposé, chercher à répondre aux questions, il peut être utile de revenir plus tard sur certaines questions en cas de difficulté ;
- confronter les réponses données au corrigé, en profiter pour s'appropriier le raisonnement correct et pour comprendre les éventuelles erreurs commises.

Travailler un exercice n'est pas une tâche aussi simple qu'il n'y paraît. C'est un travail de longue haleine mais qui est toujours payant.

En fin d'ouvrage, vous trouverez une table infrarouge et une table RMN.

Nous tenons à remercier Magali Vasset pour le passage en L^AT_EX ainsi que Nicolas Clatin pour sa relecture avisée.

Pour bien utiliser cet ouvrage :



: Signale une proposition de rédaction.



: Met en avant un piège ou une erreur à éviter.

Remarque : Donne des précisions supplémentaires.

Bon travail, bon courage et bonne chance pour les concours !

Les Auteurs

L'accès aux compléments en ligne se fait à partir de la page de présentation de l'ouvrage sur le site Dunod.



<https://dunod.com/EAN/9782100850655>

« La chance ne sourit qu'aux esprits bien préparés. » Louis Pasteur

Partie 1

Énergie : conversions et transferts

Second principe de la thermodynamique

Capacités à acquérir	Exercices
Exploiter l'expression de la variation d'entropie.	Tous
Fournir un bilan d'entropie.	Tous
Utiliser les grandeurs molaires ou massiques.	Tous

Données pour tous les exercices : Pour un gaz parfait G.P., la variation d'entropie au cours d'une transformation menant le gaz d'un état initial (P_i, V_i, T_i) vers un état final (P_f, V_f, T_f) peut s'écrire de deux façons différentes :

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{ou} \quad \Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

où C_v est la capacité thermique à volume constant du gaz parfait et C_p la capacité thermique à pression constante.

Pour une phase condensée incompressible indilatable P.C.I.I., la variation d'entropie au cours d'une transformation au cours de laquelle la température passe de T_i à T_f s'écrit :

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

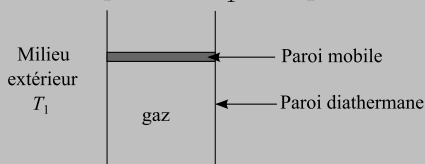
où C est la capacité thermique de la P.C.I.I.

Exercice 1.1 : Détente isotherme et détente de Joule–Gay-Lussac (CCP) *

Détente isotherme :

On enferme un gaz supposé parfait (n moles) dans une enceinte diathermane (permettant les échanges thermiques) dont une paroi horizontale (piston), de masse négligeable, est mobile verticalement sans frottement. On note C_{vm} la capacité thermique molaire à volume constant du gaz.

La température T_1 du milieu extérieur est constante. L'extérieur se comporte comme un thermostat. À l'état initial, le gaz est caractérisé par une pression P_1 , un volume V_1 et une température T_1 et la paroi est bloquée.

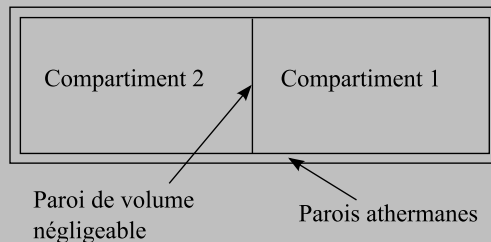


On débloque la paroi et on la déplace de manière réversible jusqu'à une position telle que le volume V'_1 offert au gaz soit $V'_1 = 2V_1$, et on la bloque à nouveau.

1. Déterminer la pression P'_1 du gaz dans l'état final en fonction de P_1 .
2. Exprimer l'entropie d'échange $S_{1,\text{éch}}$ en fonction de n et R .
3. Quelle est l'expression de la variation d'entropie ΔS_1 au cours de cette transformation ?
4. En déduire l'entropie d'irrégularité (ou entropie créée) $S_{1,c}$ au cours de cette transformation. Commenter.

Détente de Joule–Gay-Lussac :

On considère un cylindre indéformable à parois athermanes (ne permettant pas les échanges thermiques) divisé intérieurement en deux compartiments de volumes identiques par une paroi de volume négligeable. Les n moles de gaz parfait se trouvent dans le compartiment 2, le compartiment 1 étant vide.



À l'état initial, le gaz est caractérisé par une pression P_2 , une température T_2 et occupe un volume V_2 .

On ôte alors la séparation et le gaz parfait occupe la totalité du cylindre. L'enlèvement de la séparation se fait sans travail.

5. En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer la variation d'énergie interne ΔU_2 du gaz au cours de cette transformation. En déduire la température T'_2 puis la pression P'_2 dans l'état final d'équilibre.
6. Déterminer la variation d'entropie ΔS_2 pour cette transformation. Que vaut l'entropie d'échange $S_{2,\text{éch}}$ pour cette transformation ? En déduire l'expression de l'entropie créée $S_{2,c}$.
7. Comparer la variation d'entropie ΔS_2 au cours de cette transformation à la variation d'entropie ΔS_1 de la détente isotherme de la partie précédente. Commenter.



1. Le récipient contenant le gaz étant fermé, la quantité de matière de gaz est constante. D'après la loi des gaz parfaits :

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P'_1 V'_1}{RT'_1}$$

La transformation est isotherme (la température extérieure est constante et la transformation est réversible donc la température du système est égale à la température extérieure), on obtient : $P'_1 = P_1 \frac{V_1}{V'_1} = \frac{P_1}{2}$.

2. Au cours d'une transformation élémentaire, $\delta S_{1,\text{éch}} = \frac{\delta Q_1}{T_1}$, où T_1 est la température du milieu extérieur (thermostat).

L'entropie échangée est donc égale à :

$$S_{1,\text{éch}} = \int \delta S_{1,\text{éch}} = \frac{1}{T_1} \int \delta Q_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

Faisons appel au premier principe pour exprimer Q_1 :

$$\Delta U_1 = W_1 + Q_1$$

Le gaz étudié est parfait ($dU_1 = nC_{vm}dT_1$) et la transformation est isotherme ($dT_1 = 0$), on a $\Delta U_1 = 0$, ce qui conduit à :

$$Q_1 = -W_1$$

Exprimons W_1 . La transformation est réversible donc le travail élémentaire s'écrit :

$$\delta W_1 = -PdV$$

Le gaz est parfait : $P = \frac{nRT_1}{V}$. Intégrons :

$$W_1 = - \int_{V_1}^{2V_1} \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{2V_1} \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \left(\frac{2V_1}{V_1} \right)$$

$$W_1 = -nRT_1 \ln(2)$$

On en déduit $Q_1 = nRT_1 \ln(2)$ et :

$$S_{1,\text{éch}} = nR \ln 2$$

3. Utilisons l'expression donnée en début de chapitre pour les gaz parfaits avec $T_f = T_i$ et $V_f = 2V_i$:

$$\Delta S_1 = C_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln 2$$

4. D'après le second principe de la thermodynamique pour la transformation :

$$\Delta S_1 = S_{1,\text{éch}} + S_{1,c}$$

On a donc $S_{1,c} = \Delta S_1 - S_{1,\text{éch}} = 0$. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse d'un déplacement réversible de la paroi.

5. On applique le premier principe de la thermodynamique au système fermé {compartiment 1 + compartiment 2} contenant le gaz.

$$\Delta U_2 = W_2 + Q_2$$

Or le système est indéformable donc $dV = 0$:

$$W_2 = - \int_{EI}^{EF} P_{\text{ext}} dV = 0$$

Remarque : Un autre raisonnement consiste à choisir comme système le gaz. Ainsi, l'extérieur est constitué de vide et donc, quand la paroi est retirée, $P_{\text{ext}} = 0$ et donc le travail est nul.



De plus le cylindre est calorifugé d'où $Q_2 = 0$ (détente adiabatique).

Par conséquent : $\Delta U_2 = 0$, c'est-à-dire que l'énergie interne initiale est égale à l'énergie interne finale.

Le gaz étant parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, la température initiale est donc égale à la température finale : $\Delta U_2 = 0$ entraîne $T'_2 = T_2$.

L'équation d'état des gaz parfaits donne pour l'état initial $P_2 V_2 = nRT_2$ et pour l'état final $P'_2 V'_2 = nRT_2$.

En faisant le rapport membre à membre et avec $V'_2 = V_1 + V_2 = 2V_2$, nous trouvons : $\frac{P'_2 \times 2V_2}{P_2 V_2} = 1$ d'où :

$$P'_2 = \frac{P_2}{2}$$

6. On reprend la démarche de la question 3 pour exprimer la variation d'entropie :

$$\Delta S_2 = C_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln 2$$

L'entropie échangée est égale à : $S_{2,\text{éch}} = \int \delta S_{2,\text{éch}} = \int \frac{\delta Q_2}{T_{\text{ext}}} = 0$ car la détente est adiabatique.

D'après le second principe de la thermodynamique pour la transformation :

$$\Delta S_2 = S_{2,\text{éch}} + S_{2,c}$$

Donc $S_{2,c} = \Delta S_2 - S_{2,\text{éch}} = \Delta S_2 = nR \ln 2 > 0$: la transformation est irréversible.

7. On constate que $\Delta S_1 = \Delta S_2$. Dans les deux cas, les états initial et final sont identiques : la variation d'entropie (paramètre d'état) ne dépend pas de la façon dont la transformation conduit le système de l'état initial à l'état final.

Exercice 1.2 : Détente d'un gaz parfait (CCSup) *

Une mole de dioxygène, considéré comme un gaz parfait, se trouve à la pression $P = 2$ bar et à la température $T = 280$ K. On lui fait subir une brusque détente dans l'atmosphère de pression supposée constante $P_0 = 1$ bar.

On donne $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et la capacité thermique molaire à volume constant : $C_{vm} = \frac{5}{2}R$.

1. Par quel(s) qualificatif(s), parmi les suivants, peut-on qualifier la transformation que subit la mole de dioxygène ? On justifiera la réponse.

Réversible	Irréversible	Isotherme	Adiabatique
Isobare	Monobare	Isochore	

2. Par application du premier principe de la thermodynamique, déterminer la valeur de la température atteinte par le gaz à la fin de la détente. On remarquera que $P = 2P_0$.

3. Exprimer et calculer la variation d'entropie du gaz au cours de cette transformation.
4. Exprimer l'entropie échangée au cours de la transformation
5. Exprimer l'entropie créée.



1. La transformation subie par le gaz est brutale donc irréversible. On peut également la considérer adiabatique car elle est rapide et les transferts thermiques n'ont pas le temps de s'effectuer. Elle est de plus monobare, la pression atmosphérique restant constante.

2. Appliquons le premier principe de la thermodynamique au gaz :

$$\Delta U = W + Q$$

Pour un gaz parfait, $dU = nC_{vm}dT$ donc $\Delta U = \frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T)$.

La transformation est irréversible : $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$ et monobare : $\delta W = -P_0dV$ et donc $W = -P_0(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$.

La transformation est adiabatique donc $Q = 0$. Le premier principe permet ainsi d'écrire :

$$\frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T) = -P_0(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$$

Appliquons l'équation d'état des gaz parfaits dans les états initial et final : $PV_{\text{ini}} = nRT$ et $P_0V_{\text{fin}} = nRT_{\text{fin}}$.

$$\begin{aligned} \frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T) &= -P_0V_{\text{fin}} + P_0V_{\text{ini}} \\ \frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T) &= -nRT_{\text{fin}} + nRT\frac{P_0}{P} \\ \frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T) &= -nRT_{\text{fin}} + \frac{1}{2}nRT \\ \left(\frac{5}{2} + 1\right)nRT_{\text{fin}} &= \left(\frac{1}{2} + \frac{5}{2}\right)nRT \\ \frac{7}{2}T_{\text{fin}} &= \frac{6}{2}T \\ T_{\text{fin}} &= \frac{6}{7}T = 240 \text{ K} \end{aligned}$$

3. Utilisons l'expression donnée en début de chapitre pour les gaz parfaits :

$$\Delta S = nC_{vm} \ln \frac{T_{\text{fin}}}{T} + nR \ln \frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{ini}}}$$

D'après la loi des gaz parfaits, $PV_{\text{ini}} = nRT$ et $P_0V_{\text{fin}} = nRT_{\text{fin}}$ donc $\frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{ini}}} = \frac{T_{\text{fin}}}{T} \times \frac{P}{P_0} = \frac{6}{7} \times 2 = \frac{12}{7}$.

$$\Delta S = \frac{5}{2} \times 8,3 \times \ln \frac{6}{7} + 8,3 \times \ln \frac{12}{7} = 1,3 \text{ J.K}^{-1}$$

4. La transformation est adiabatique donc l'entropie échangée est $S_e = 0$.

5. D'après le second principe de la thermodynamique,

$$\Delta S = S_e + S_c$$

Donc $S_c = \Delta S - S_e = \Delta S = 1,3 \text{ J.K}^{-1}$.

S_c est positive, ce qui traduit bien l'irréversibilité de la transformation.

Exercice 1.3 : Bilan d'entropie pour une phase condensée (Agro-Véto) *

Un demi-kilogramme d'eau est initialement à la température $\theta_I = 17^\circ\text{C}$ et on veut l'amener à ébullition, c'est-à-dire à la température $\theta_F = 100^\circ\text{C}$. Pour cela, on utilise comme source de chaleur une plaque électrique dont la température est maintenue fixe à $\theta_P = 227^\circ\text{C}$. On néglige les pertes thermiques.

1. Rappeler la valeur usuelle de la capacité thermique massique de l'eau liquide. On considèrera cette valeur constante par la suite.
2. Quel transfert thermique Q faut-il fournir à l'eau pour réaliser le chauffage ?
3. Quelle est l'entropie échangée S_e par l'eau au cours de cette évolution ?
4. Quelle est la variation d'entropie ΔS de l'eau ?
5. Exprimer l'entropie créée S_c au cours du chauffage.
6. Comment évolue S_c quand θ_P augmente ? Commenter.
7. Le constructeur de la plaque électrique précise que la consommation électrique est de 1 kW. Sachant que la transformation étudiée a duré 5 minutes et 20 secondes, quel est le rendement de l'opération ?



1. La capacité thermique massique de l'eau liquide vaut usuellement : $c_e = 4185 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

2. On va appliquer le premier principe : $dU = \delta W + \delta Q$.

L'eau liquide est une phase condensée incompressible indilatable donc $dV = 0$ et ainsi $\delta W = 0$. Par ailleurs, nous avons $dU = C_e dT$, C_e étant la capacité thermique de la phase condensée.

Le premier principe permet alors d'écrire le transfert thermique nécessaire pour élever sa température de dT : $dU = \delta Q = mc_e dT$.

Intégrons : $Q = mc_e (T_F - T_I) = mc_e (\theta_F - \theta_I)$.

$$Q = 0,5 \times 4185 \times (100 - 17) = 174 \cdot 10^3 \text{ J} = 174 \text{ kJ}$$

Remarque : Une différence de températures prend la même valeur que les températures s'expriment en $^\circ\text{C}$ ou en K.



3. Exprimons l'entropie d'échange : $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_P}$, où T_P est la température de la plaque en kelvins.

Remarques :

- Dans cet exercice, la source de chaleur est la plaque.

- Pour un système, $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_c}$, où T_c est la température de contact. Dans le cas d'une source de chaleur idéale, la température de contact est la température de la source T_{ext} . On utilise ainsi : $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$. Pour obtenir l'entropie échangée, on intègre en ne sortant de l'intégrale que les grandeurs qui demeurent constantes au cours de la transformation.



$$S_e = \int \delta S_e = \frac{1}{T_P} \int \delta Q$$

L'entropie échangée est donc égale à : $S_e = \frac{Q}{T_P} = \frac{mc_e(\theta_F - \theta_I)}{T_P}$.

$$S_e = \frac{174 \cdot 10^3}{227 + 273} = 348 \text{ J.K}^{-1}$$



Au dénominateur, la température doit rester en kelvins.



4. Utilisons l'expression donnée en début de chapitre pour l'eau liquide qui est une P.C.I.I. : $\Delta S = mc_e \ln \frac{T_F}{T_I}$

$$\Delta S = 0,5 \times 4185 \times \ln \frac{373}{290} = 527 \text{ J.K}^{-1}$$



Les températures doivent s'exprimer en kelvins.



5. D'après le second principe de la thermodynamique, $\Delta S = S_e + S_c$.

$$\text{Donc } S_c = \Delta S - S_e = mc_e \ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{mc_e(\theta_F - \theta_I)}{T_P} \quad (1)$$

$$S_c = 527 - 348 = 179 \text{ J.K}^{-1}$$

6. D'après la formule (1), si T_P augmente, S_c augmente également.

En prenant constantes les autres grandeurs, S_c varie en $-\frac{1}{T_P}$. Si T_P augmente, $\frac{1}{T_P}$ diminue et $-\frac{1}{T_P}$ augmente.

L'entropie créée traduit l'irréversibilité d'une transformation. Une plaque plus chaude entraîne une irréversibilité plus grande.

Remarque : La réversibilité thermique est impossible à atteindre : lorsque l'on met en contact un corps froid et un corps chaud, si l'on attend suffisamment longtemps, ils se retrouvent à la même température. Si l'on rompt le contact, ils ne reviennent pas à leurs températures initiales !

Pour s'approcher de la réversibilité thermique, il faudrait que ces deux corps soient à des températures très voisines, ce qui n'est pas le cas quand on augmente la température de la plaque.



7. Le rendement de l'opération se définit par : $\frac{Q}{\mathcal{P}_{\text{elec}} \Delta t}$ où Q est le transfert thermique reçu par l'eau pendant la durée de l'opération et $\mathcal{P}_{\text{elec}} \Delta t$ est l'énergie électrique fournie à la plaque.

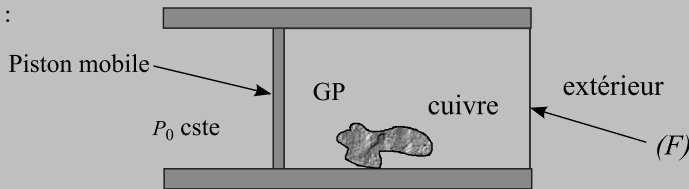
De façon générale, rendement = $\frac{\text{grandeur utile}}{\text{grandeur dépensée}}$.

$$\frac{Q}{P_{\text{elec}} \Delta t} = \frac{174}{1 \times (5 \times 60 + 20)} = 0,54$$

Seulement 54% de l'énergie électrique sert à chauffer l'eau.

Exercice 1.4 : Mélange gaz/solide (CCSup) *

Le système étudié, constitué de n moles d'air assimilé à un gaz parfait et d'une masse m de cuivre solide, est contenu dans un cylindre schématisé sur la figure suivante :



On précise que :

- le piston est mobile sans frottement, les autres parois sont fixes ;
- les éléments grisés sont athermanes (c'est-à-dire imperméables aux transferts thermiques), tandis que la paroi (F) permet ces transferts.

Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- gaz : capacité thermique molaire à volume constant $C_{vm} = \frac{5}{2}R$; capacité thermique molaire à pression constante $C_{pm} = \frac{7}{2}R$; $n = 1,00 \text{ mol}$;
- cuivre : capacité thermique massique : $c = 385 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $m = 269 \text{ g}$;
- P_0 est constante ; les valeurs des capacités thermiques sont ici indépendantes de la température.

On notera $C' = nC_{pm} + mc$.

La température extérieure étant restée très longtemps égale à T_0 , le fond (F) du cylindre est mis en contact avec une source (ou thermostat) à la température T_1 ; on laisse le système atteindre l'équilibre. Le volume V occupé par le gaz subit une diminution relative de 5 % à partir de la valeur initiale V_0 .

1. Déterminer la température Celsius finale si $\theta_0 = 27^\circ\text{C}$.
2. Exprimer la variation d'entropie du système en fonction des températures et de C' .
3. Exprimer l'entropie d'échange en fonction des températures et de C' .
4. En déduire l'expression de l'entropie créée en fonction des températures et de C' .
5. Faire l'application numérique et conclure.



1. Dans l'état initial, le système est en équilibre mécanique au niveau du piston mobile (la pression du système est égale à la pression extérieure P_0) et il est en équilibre thermique au niveau du fond (F) (la température du système est égale à la température extérieure T_0). Le gaz est parfait :

$$P_0 V_0 = nRT_0 \quad (1)$$

Dans l'état final, le système est en équilibre mécanique au niveau du piston mobile (la pression du système est égale à la pression extérieure P_0) et il est en équilibre thermique au niveau du fond (F) (la température du système est égale à la température extérieure T_1). Le gaz est parfait :

$$P_0 V_1 = nRT_1 \quad (2)$$

Faisons le rapport membre à membre de (1) et de (2) : $\frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0}$. La température finale est donnée par :

$$T_1 = T_0 \frac{V_1}{V_0}$$

Le volume subit une diminution relative de 5 % donc $V_1 = 95 \% V_0 = 0,95V_0$.

$$T_1 = (27 + 273) \times 0,95 = 285 \text{ K}$$



Bien laisser la température en kelvins.



La température finale est donc $\theta_1 = 12^\circ\text{C}$

2. L'entropie étant additive : $\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{Cu}}$.

Exprimons les variations d'entropie en utilisant les expressions données en début de chapitre pour un gaz parfait et pour une phase condensée (le cuivre) :

$$\Delta S_{\text{gaz}} = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

$$\Delta S_{\text{Cu}} = mc \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

La transformation mène le système {gaz+cuivre} de l'état (T_0, P_0) à l'état (T_1, P_0) :

$$\Delta S_{\text{gaz}} = nC_{pm} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{Cu}} = mc \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

$$\Delta S = (nC_{pm} + mc) \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) = C' \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

3. D'après le second principe, l'entropie d'échange s'écrit ici : $S_e = \frac{Q}{T_1}$.

Il nous faut exprimer Q .

Le système subit une transformation monobare (la pression extérieure est constante) et la pression initiale du système est égale à sa pression finale

(P_0). Donc le transfert thermique reçu par le système est égal à la variation d'enthalpie : $Q = \Delta H$.

Le système est composé de gaz parfait et de cuivre. L'enthalpie est une fonction d'état additive donc $H = H_{\text{gaz}} + H_{\text{Cu}}$.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{gaz}} + \Delta H_{\text{Cu}}$$

Le gaz est parfait donc $dH_{\text{gaz}} = nC_{pm}dT$ et $\Delta H_{\text{gaz}} = nC_{pm}(T_1 - T_0)$.

Le cuivre est une phase condensée donc :

$$dH_{\text{Cu}} = mcdT \quad \text{et} \quad \Delta H_{\text{Cu}} = mc(T_1 - T_0)$$

Nous en déduisons : $\Delta H = (nC_{pm} + mc)(T_1 - T_0) = C'(T_1 - T_0)$.

$$Q = C'(T_1 - T_0)$$

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = \frac{C'(T_1 - T_0)}{T_1}$$

4. Le second principe : $\Delta S = S_e + S_c$ permet d'exprimer l'entropie créée : $S_c = \Delta S - S_e$.

$$S_c = \Delta S - S_e = C' \left(\ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) - \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right)$$

5. Faisons l'application numérique :

$$S_c = \left(1,00 \times \frac{7}{2} + 0,269 \times 385 \right) \times \left(\ln \frac{285}{300} - \frac{12 - 27}{285} \right) = 0,178 \text{ J.K}^{-1}$$

$S_c > 0$: la transformation est irréversible.

Exercice 1.5 : Variation d'entropie au cours d'une fusion **

Un calorimètre de capacité thermique $K = 160 \text{ J.K}^{-1}$ contient 300 g d'eau à 20°C . On y ajoute rapidement de la glace sèche à 0°C qui fond entièrement. À l'équilibre, la température est de 8°C et la masse du calorimètre a augmenté de 46,2 g.

On note ℓ_{fus} la chaleur latente massique (ou enthalpie massique) de fusion de l'eau à 0°C .

1. Rappeler la valeur usuelle utilisé pour la capacité thermique massique c de l'eau liquide.

2. Par un bilan énergétique approprié, exprimer puis calculer la chaleur latente de fusion de l'eau, en J.g^{-1} .

3. Exprimer la variation d'entropie lors de la fusion d'une masse m de glace à la température de fusion T_{fus} .

4. On revient à la transformation subie par l'ensemble {calorimètre+eau+glace}. Exprimer puis calculer la variation d'entropie de l'ensemble. En déduire l'entropie créée et conclure.