

# BCPST

## 2<sup>e</sup> année

*Lionel Vidal  
Elsa Choubert  
Thierry Finot  
Julien Gérard  
Marie-Laure Kaiser-Lavielle  
David Legrand  
Nicolas Tancrez  
Marc Venturi*

**PRÉPAS SCIENCES**

COLLECTION DIRIGÉE PAR **BERTRAND HAUCHECORNE**

# PHYSIQUE CHIMIE

- Objectifs
- Cours résumé
- Méthodes
- Vrai/faux, erreurs classiques
- Exercices de base et d'approfondissement
- Résolutions de problèmes, activités numériques
- Sujets de concours (écrits, oraux)
- Corrigés détaillés et commentés

**NOUVEAUX  
PROGRAMMES!**



# ■ ■ Résumé de cours

## ■ Deuxième principe de la thermodynamique

### □ Énoncé

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive  $S$  appelée **entropie**, dont la variation se décompose en un terme d'échange  $\delta_e$  et un terme de création  $\delta_c$ .

Pour une transformation globale entre deux états I et F, le deuxième principe de la thermodynamique s'écrit donc  $\Delta S = \delta_e + \delta_c$  avec :

- $\delta_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_{th,i}}$  où  $Q_i$  est le transfert thermique reçu par le système au contact d'un thermostat de température  $T_{th,i}$  ;
- $\delta_c \geq 0$ , l'égalité  $\delta_c = 0$  correspondant au cas d'une transformation réversible.

⇒ **Méthode 1.2.** Calcul de l'entropie créée en raisonnant sur l'Univers  
et **Méthode 1.3.** Calcul de l'entropie créée en raisonnant sur un sous-système donné

Les grandeurs  $S$ ,  $\delta_e$  et  $\delta_c$  s'expriment en  $J \cdot K^{-1}$  dans le système international d'unités.

### □ Cas d'un système isolé

Pour un système isolé, il ne peut y avoir d'échange d'entropie donc  $\Delta S = \delta_c \geq 0$ . Ainsi, l'entropie d'un système isolé (en particulier l'entropie de l'Univers) ne peut pas décroître : elle croît jusqu'à une valeur maximale correspondant à l'équilibre.

## ■ Variation d'entropie de quelques systèmes caractéristiques

### □ Gaz parfait

Pour un gaz supposé parfait,

$$S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln T + nR \ln V + \text{cte} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln T - nR \ln P + \text{cte} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln P + \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln V + \text{cte} \quad \text{et :}$$

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{V_F}{V_I} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{P_F}{P_I} + \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{V_F}{V_I} \quad \text{si } \gamma = \text{cte} .$$

### □ Phase condensée idéale

Pour une phase condensée idéale (incompressible et indilatable) telle que  $C = \text{cte}$  :

$$S = C \ln T + \text{cte} \quad \text{et} \quad \Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I} .$$

## □ Thermostat

En notant  $Q_{\text{th}}$  le transfert thermique reçu algébriquement par le thermostat :  $\Delta S_{\text{th}} = \frac{Q_{\text{th}}}{T_{\text{th}}}$ .

⇒ Méthode 1.1. Calcul d'une variation d'entropie pour différents corps

## ■ Entropie massique et entropie molaire

À partir de l'entropie  $S$ , on construit les grandeurs intensives suivantes :

- l'entropie *molaire* :  $S_{\text{m}} = S/n$  (unité SI :  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- l'entropie *massique* :  $s = S/m$  (unité SI :  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

## ■ Interprétation statistique de l'entropie

À un état macroscopique donné, ou **macroétat**, peut correspondre un nombre  $\Omega$  d'états microscopiques, ou **microétats**. Seuls les macroétats étant accessibles à la mesure, l'entropie constitue une mesure indirecte du *manque d'information* (sur les microétats du système), ou encore du *désordre* microscopique. L'entropie peut être définie par la formule de Boltzmann :

$$S = k_{\text{B}} \ln \Omega \quad \text{avec } k_{\text{B}} = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ la constante de Boltzmann.}$$

# ■ ■ Méthodes

## □ Méthode 1.1. Calcul d'une variation d'entropie pour différents corps

- Déterminer les grandeurs d'état du système à l'équilibre initial et final.
- Utiliser la relation fournie pour la variation d'entropie  $\Delta S$  du système étudié.

⇒ Exercices 1.1 à 1.7

Calculons par exemple la variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une détente dans un compartiment vide d'une enceinte calorifugée et indéformable (détente de Joule et Gay-Lussac), qui le fait passer d'un volume initial  $V_1$  à un volume final  $V_2 > V_1$ .

Appliquons le premier principe au système {gaz + vide} au repos macroscopique :  $\Delta U_\Sigma = W + Q$ . Les parois de l'enceinte sont rigides : le travail des forces de pression est donc nul, soit  $W = 0$ . Ces dernières étant aussi calorifugées, la transformation est adiabatique :  $Q = 0$ . Dans ce cas, on a  $\Delta U_\Sigma = 0$ . Or, par extensivité de l'énergie interne,  $U_\Sigma = U + U_{\text{vide}}$ . Comme  $U_{\text{vide}} = 0$ , on en déduit  $\Delta U = 0$ . Comme l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, on en déduit que la température  $T_2$  du gaz en fin de détente est égale à la température  $T_1$  du gaz en début de détente, soit  $T_2 = T_1$ .

Les variables d'état connues au début et à la fin de la transformation sont le volume et la température. On choisit donc la variation d'entropie sous la forme  $\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

Comme  $T_2 = T_1$ , on en déduit  $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

## □ Méthode 1.2. Calcul de l'entropie créée en raisonnant sur l'Univers

- Déterminer l'état final et calculer la variation d'entropie (voir méthode 1.1) de chaque sous-système subissant une transformation.
- L'entropie étant une fonction d'état extensive, en sommant les variations d'entropie précédentes, on obtient la variation d'entropie  $\Delta S_{\text{Univers}}$  de l'Univers. Compte tenu du caractère isolé de ce dernier, on en déduit  $\mathfrak{S}_c = \Delta S_{\text{Univers}}$ .

⇒ Exercices 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7

Calculons l'entropie créée lors de la mise en contact d'un solide de température initiale  $T_1$  et de capacité thermique  $C$  avec un thermostat de température  $T_2$ .

À l'équilibre thermique, le solide a atteint la température  $T_2$  du thermostat (constante par définition). Le système {solide + thermostat} étant isolé par construction, la variation d'entropie de l'ensemble correspond à  $\Delta S_{\text{Univers}} = \mathfrak{S}_c$ .

La variation d'entropie du solide est  $\Delta S_{\text{solide}} = C \ln \frac{T_2}{T_1}$ . La variation d'entropie du thermostat est

$\Delta S_{\text{thermostat}} = \frac{Q_{\text{thermostat}}}{T_2} = \frac{-Q_{\text{solide}}}{T_2}$ . Or, d'après le premier principe appliqué à une phase condensée idéale,  $Q_{\text{solide}} = \Delta U_{\text{solide}} = C(T_2 - T_1)$  d'où  $\Delta S_{\text{thermostat}} = -\frac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$ .

Finalement,  $\mathfrak{S}_c = \Delta S_{\text{Univers}} = \Delta S_{\text{solide}} + \Delta S_{\text{thermostat}}$  soit  $\mathfrak{S}_c = C \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$ .

Vérifions que cette expression est bien positive ou nulle. En posant  $x = \frac{T_1}{T_2}$ , on a  $\mathfrak{S}_c = C(-\ln x + x - 1) = C f(x)$ . L'étude du tableau de variation montre que la fonction  $f(x)$  possède un minimum nul en  $x=1$ . Pour  $x \neq 1$ , on a bien  $\mathfrak{S}_c > 0$  comme prévu par le second principe (et pour  $x=1$ , soit  $T_1 = T_2$ , il ne se passe rien !).

### □ Méthode 1.3. Calcul de l'entropie créée en raisonnant sur un sous-système donné

- Déterminer l'état final et calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  (voir méthode 1.1) d'un des sous-systèmes subissant une transformation.
- Déterminer son entropie échangée  $\mathfrak{S}_e$  et en déduire l'entropie créée par la relation  $\mathfrak{S}_c = \Delta S - \mathfrak{S}_e$ .

⇒ Exercices 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7

Reprenons l'exemple de la méthode précédent, et calculons par cette nouvelle méthode l'entropie créée lors de la mise en contact d'un solide, de température initiale  $T_1$  et de capacité thermique  $C$ , avec un thermostat de température  $T_2$ .

La variation d'entropie du solide est  $\Delta S_{\text{solide}} = C \ln \frac{T_2}{T_1}$ . Au cours de la transformation, il échange

avec le thermostat une entropie  $\mathfrak{S}_e = \frac{Q}{T_2}$ . Or le premier principe appliqué au solide considéré

comme une phase condensée idéale ( $dV=0$ ) s'écrit  $\Delta U = Q$ . Le solide est en équilibre thermique avec le thermostat à la fin de la transformation donc  $\Delta U = C(T_2 - T_1)$ . On en déduit

$\mathfrak{S}_e = \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$  soit finalement  $\mathfrak{S}_c = \Delta S - \mathfrak{S}_e = C \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$ .

On trouve bien le même résultat avec les deux méthodes 1.2 et 1.3. On pourra donc utiliser indifféremment l'une ou l'autre pour déterminer une entropie créée.

## ■ ■ Vrai/Faux

- |   | Vrai                     | Faux                     |
|---|--------------------------|--------------------------|
| 1. Une transformation quasi-statique est toujours réversible.   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 2. Une transformation réversible est forcément quasi-statique.  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 3. Une transformation adiabatique et réversible est isentropique, quelle que soit la nature du système.   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 4. La variation d'entropie d'un système dépend du chemin suivi pour effectuer la transformation.  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 5. L'entropie d'un système subissant une transformation irréversible augmente.  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 6. L'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître.   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 7. L'entropie échangée $\mathcal{S}_e$ est une fonction d'état.   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 8. On ne connaît pas <i>a priori</i> le signe de l'entropie échangée $\mathcal{S}_e$ .  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 9. L'entropie d'une phase condensée idéale de capacité thermique constante ne dépend que de la température.   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 10. Pour une transformation cyclique au cours de laquelle le système échange de l'énergie sous forme de transferts thermiques $Q_1$ et $Q_2$ uniquement avec deux thermostats de températures respectives $T_1$ et $T_2$ , l'inégalité $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$ est vérifiée. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

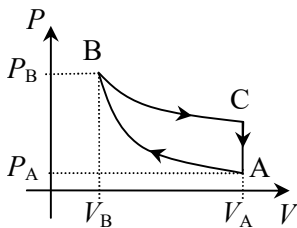
# ■ ■ Énoncé des exercices

## □ Exercice 1.1. Transformation monobare

Un récipient, muni d'un piston mobile de masse négligeable pouvant se déplacer sans frottement, contient un gaz parfait occupant initialement un volume  $V_1 = 10,0 \text{ L}$  à la température  $T_1 = 373 \text{ K}$ . Les parois du récipient ainsi que le piston sont calorifugés. La pression qui s'exerce sur le piston vaut initialement  $P_1 = 1,00 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ . On donne  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Exprimer la quantité de matière  $n$  de gaz contenue dans le récipient. La calculer numériquement.
2. La contrainte qui maintient le piston en équilibre est supprimée, de sorte que la pression qui s'exerce sur lui tombe brutalement à la valeur  $P_2 = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  correspondant à la pression atmosphérique du lieu. Le gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre caractérisé par les valeurs respectives  $T_2$  et  $V_2$  de la température et du volume.
  - a) Exprimer et calculer numériquement  $T_2$  et  $V_2$  pour une capacité thermique à volume constant  $C_V = 5nR/2$ .
  - b) Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S$  du gaz. La calculer numériquement.
  - c) Établir l'expression de l'entropie créée  $\mathfrak{S}_c$  au cours de la transformation et la calculer numériquement. Quelle est la cause de l'irréversibilité ?

## □ Exercice 1.2. Étude d'un cycle



Un gaz parfait de quantité de matière constante et caractérisé par un rapport  $\gamma = C_P/C_V = 1,4$  parcourt le cycle ci-contre, constitué des transformations suivantes :

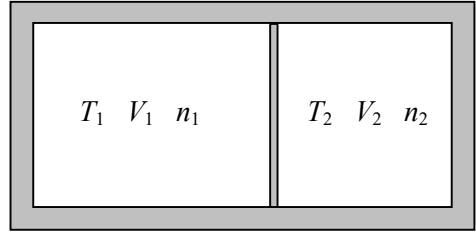
- AB : isentropique ;
- BC : isotherme réversible ;
- CA : isochore et monotherme (température extérieure  $T_A$ ).

On donne  $P_A = 1,0 \text{ bar}$ ,  $V_A = 500 \text{ cm}^3$ ,  $T_A = 100 \text{ K}$ ,  $T_B = 300 \text{ K}$ .

1. Établir les relations  $P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma$  et  $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$ . En déduire les valeurs numériques de  $P_B$ ,  $V_B$  et  $P_C$ .
2. Exprimer et calculer numériquement les variations d'entropie  $\Delta S_{BC}$ ,  $\Delta S_{CA}$  ainsi que l'entropie créée  $\mathfrak{S}_{cCA}$  au cours de la transformation CA.

### □ Exercice 1.3. Mélange de gaz parfaits

Une enceinte aux parois rigides et calorifugées est séparée en deux compartiments par une paroi également calorifugée et de volume négligeable. Un même gaz parfait, de coefficient  $\gamma$  constant, occupe les deux compartiments. On note  $T_1, V_1, n_1$  et  $T_2, V_2, n_2$  respectivement les températures, volumes et quantités de matière dans chacun des compartiments à l'état d'équilibre initial. La paroi séparant les deux compartiments est alors supprimée.



1. Déterminer l'expression de la température finale  $T_f$  du mélange des deux gaz une fois le nouvel état d'équilibre atteint. Que vaut la pression finale  $P_f$ ? On supposera ce mélange idéal, de telle sorte qu'il se comporte également comme un gaz parfait.
2. Exprimer la variation d'entropie  $\Delta S_\Sigma$  du système constitué par le mélange des deux gaz.
3. Déterminer l'entropie créée  $\mathfrak{S}_c$  au cours de la transformation. Expliquer en quoi le résultat obtenu dans le cas particulier où  $n_1 = n_2 = n$ ,  $T_1 = T_2$  et  $V_1 = V_2$  pourrait sembler paradoxal.

### □ Exercice 1.4. Entrée d'air dans une bouteille\*

Une bouteille rigide de volume  $V_1$  possède des parois calorifugées, et elle est fermée par un bouchon également calorifugé ; elle est initialement vide. L'air qui l'environne est à la pression  $P_0$  et à la température  $T_0$  ; on le considère comme un gaz parfait de coefficient  $\gamma$  constant. On enlève le bouchon et la bouteille se remplit très rapidement d'air ; dès que l'air n'entre plus, on rebouche la bouteille. On notera  $V_0$  le volume occupé *initialement* par l'air qui est entré dans la bouteille.

1. Représenter sur un schéma l'état initial, un état intermédiaire et l'état final, en précisant bien le système étudié.
2. Pourquoi peut-on considérer la transformation comme adiabatique ? Déterminer alors l'état final de l'air dans la bouteille, notamment sa température finale  $T_1$ .
3. Déterminer l'entropie créée, et préciser la cause de cette création d'entropie.

### □ Exercice 1.5. Contact thermique entre deux solides

Deux solides  $S_1$  et  $S_2$  de capacités thermiques respectives  $C_1$  et  $C_2$  et de températures initiales  $T_{01}$  et  $T_{02}$  sont mis en contact. Des parois rigides et athermanes isolent l'ensemble de l'extérieur.

1. Déterminer l'expression de la température finale  $T_f$  du système  $\Sigma$  constitué par la réunion des deux solides.
2. Pour simplifier, on suppose que  $C_1 = C_2 = C$ . Exprimer la variation d'entropie  $\Delta S_\Sigma$  du système global, ainsi que l'entropie créée  $\mathfrak{S}_c$  au cours de la transformation. Commenter.



### □ Exercice 1.6. Effet Joule\*

Un conducteur ohmique de résistance  $R = 20,0 \Omega$ , parcouru par un courant d'intensité constante  $I = 10,0 \text{ A}$ , est plongé dans une masse  $m_e = 500 \text{ g}$  d'eau pendant un intervalle de temps  $\Delta t = 30,0 \text{ s}$ . On note  $\Sigma$  le système constitué par la réunion de l'eau et du conducteur ohmique. On donne : masse du conducteur  $m_c = 200 \text{ g}$ ; capacité thermique massique du conducteur  $c_c = 0,385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ; capacité thermique massique de l'eau  $c_e = 4,19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .



1. La température de l'ensemble est maintenue constante à  $T_0 = 290 \text{ K}$  par contact avec un thermostat.

a) Exprimer et calculer numériquement la variation d'entropie de  $\Sigma$  ainsi que l'entropie créée.

b) Quelle est la cause physique d'irréversibilité ?

2. Partant d'une température  $T_0 = 290 \text{ K}$ , on plonge le système  $\Sigma$  dans un calorimètre aux parois athermanes, et de capacité calorifique négligeable.

a) Exprimer et calculer numériquement la température finale du système  $\Sigma$  au bout de la même durée.

b) Calculer la variation d'entropie de  $\Sigma$  ainsi que l'entropie créée. Faire l'application numérique.

### □ Exercice 1.7. Contact avec une suite de $N$ thermostats\*\*

On désire porter progressivement un solide, de capacité thermique  $C$ , de la température  $T_0$  à la température  $T_F > T_0$ . Pour réaliser cette transformation, le solide est mis successivement en contact avec  $N$  thermostats de températures  $T_k$  en progression arithmétique :

$$T_k = T_0 + k \frac{T_F - T_0}{N} \quad \text{avec } k = 1, 2, \dots, N.$$

1. a) Déterminer l'entropie créée  $\mathfrak{S}_c^k$  au cours du  $k$ -ième contact, correspondant au passage du solide de la température  $T_{k-1}$  à la température  $T_k$ .

b) On pose  $\varepsilon_k = \frac{T_k - T_{k-1}}{T_k}$ . Donner une expression approchée de  $\mathfrak{S}_c^k$  dans l'hypothèse  $\varepsilon_k \ll 1$ .

2. Exprimer l'entropie créée  $\mathfrak{S}_c$  à l'issue des  $N$  contacts en utilisant une somme sur  $k$ . Quel résultat obtient-on en faisant tendre  $N$  vers l'infini ? Commentaires.