

**Exercice 1** *Petit tour des entropies créées et de l'irréversibilité*

Considérons un système fermé, sans réaction chimique pouvant échanger du travail et/ou de la chaleur avec l'environnement. Le système est à  $p$  et  $T$ , l'environnement à  $p^{\text{ext}}$  et  $T^{\text{ext}}$ . On rappelle que

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S$$

s'écrit, en multipliant par  $dt$ ,

$$dS = \delta S^{\text{échangée}} + \delta S^{\text{créée}}.$$

$I_S = I_Q/T$  dans le cas réversible et  $I_Q/T^{\text{ext}}$  dans le cas irréversible deviennent respectivement  $\delta S^{\text{échangée}} = \delta Q/T$  et  $\delta S^{\text{échangée}} = \delta Q/T^{\text{ext}}$ .

1. Montrer que dans le cas d'un transfert réversible de travail et irréversible de chaleur,

$$\delta S^{\text{échangée}} = \frac{\delta Q}{T^{\text{ext}}} < \frac{\delta Q}{T}.$$

Vérifier la cohérence du résultat en considérant le sens des échanges de chaleur dans les deux cas,  $T > T^{\text{ext}}$  et  $T < T^{\text{ext}}$ .

2. Dans le cas d'un échange réversible de chaleur, mais irréversible de travail, calculer  $\delta S^{\text{créée}}$  en fonction des pressions et de  $dV$  ET  $T$  et vérifier son signe.
3. On considère maintenant un système fermé qui subit une transformation infinitésimale d'un état initial  $i$  vers un état final  $f$ , à la température  $T$ . En utilisant deux chemins, un réversible et un irréversible, montrer que la chaleur échangée dans le cas réversible est supérieure à la chaleur échangée dans le cas irréversible, et que le travail échangé dans le cas réversible est inférieur au travail échangé dans le cas irréversible. Compléter les ... par « plus » ou « moins ».
  - Si  $\delta Q > 0$  le système reçoit ... de chaleur dans le cas réversible.
  - Si  $\delta Q < 0$  le système donne ... de chaleur dans le cas réversible.
  - Si  $\delta W > 0$  le système reçoit ... de travail dans le cas réversible.
  - Si  $\delta W < 0$  le système donne ... de travail dans le cas réversible.

**Exercice 2** *Cycle de Carnot*

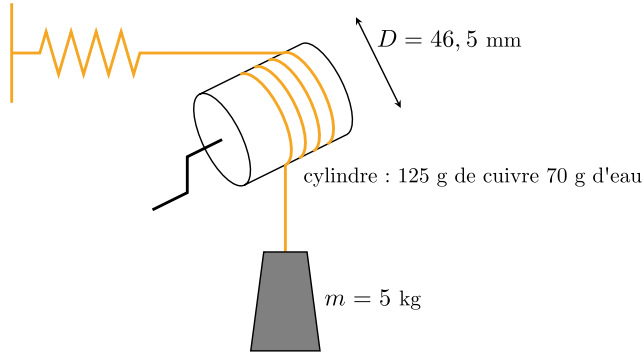
Un cycle de Carnot est une transformation cyclique, réversible d'un système fermé, constitué de deux adiabatiques et deux isothermes à des températures différentes : une plus haute  $T_h$  et une plus basse  $T_b$ . C'est un cycle modèle très utilisé pour analyser le fonctionnement théorique des machines thermiques. On considère  $n$  moles de gaz parfait auquel on fait subir un cycle de Carnot tel que  $W_{\text{cycle}} < 0$  (on appelle un tel cycle « cycle moteur »).

1. Représenter le cycle dans un diagramme  $(p, V)$  en appelant A, B, C et D les quatre points du cycle tels que A soit à  $T_h$  et ait le volume le plus faible.
2. Calculer le travail reçu par le gaz pour chacune des transformations en fonction de  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $T_h$  et  $T_b$ ,  $V_A$  et  $V_B$  étant le volume du gaz dans les états A et B respectivement.
3. Calculer la chaleur  $Q$  reçue par le gaz pour chacune des transformations. (Rappel : pour un gaz parfait,  $U = cnRT$ .)
4. Que vaut  $\Delta S$  pour chacune des transformations ? Quel est le signe des courants d'entropie ?

*Remarque* : ce cycle est intéressant : il n'échange de la chaleur qu'avec deux sources, à température fixe, appelées thermostats.

### Exercice 3 Équivalence Joule-calorie

L'expérience de Joule permet de vérifier l'équivalence travail mécanique/chaleur. On considère le dispositif suivant, vu en cours :



Lorsque l'on fait  $N = 50$  tours de manivelle à vitesse angulaire constante la température augmente de  $\Delta T = 1,1$  K. On considère qu'il n'y a pas de dilatation (volume constant). Lorsque l'on tourne la manivelle assez rapidement, le ressort qui maintient le dispositif se détend, indiquant que tout le moment du poids de la masse accrochée est compensé par le moment des forces de frottements.

Le lien entre chaleur reçue par un solide et variation de sa température est donnée par  $\delta Q = mc_V^* dT$  avec  $c_V^*$  capacité calorifique massique. et  $m$  masse de l'objet.

1. Calculer le rapport entre le travail mécanique fourni par l'opérateur et la chaleur qui permettrait une augmentation de température de  $\Delta T$  du système. Commenter.
2. Calculer le taux de production d'entropie en fonction de  $M$ ,  $g$ ,  $R$ ,  $T$  et la vitesse angulaire  $\omega$ . *Données* : capacités calorifiques massiques à volume constant de l'eau  $c_{V,\text{eau}}^* = 4,2$  kJ/(K kg) et du cuivre  $c_{V,\text{Cu}}^* = 0,38$  kJ/(K kg).

### Exercice 4 $U$ fonction de $T$ et $V$

Établir l'expression de la différentielle de l'énergie interne  $dU(S(T, V), V)$ , comme une fonction de la température et du volume. Dans le cas d'un gaz parfait,  $pV = NRT$ , montrer que  $dU$  est proportionnelle à  $dT$ .

### Exercice 5 Détente de Joule-Thomson

$N = N_1 + N_2$  moles de gaz sont détendues à travers une paroi fixe, rigide, poreuse qui maintient la pression  $p_1$  à gauche et  $p_2$  à droite dans un cylindre fermé par deux pistons. Le cylindre est adiabatiquement fermé. Le gaz est initialement entièrement à gauche, et à la fin de la transformation, il est entièrement à droite. Le travail mécanique est réversible. Le système est représenté sur la Fig. 1

1. Montrer que la transformation est isenthalpique.
2. On définit  $C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$  appelée capacité calorifique à pression constante.

Exprimer le « coefficient de Joule-Thomson »  $\frac{\partial T(H, p)}{\partial p}$  en fonction de  $C_p$ ,  $T$ ,  $\frac{\partial V(T, p)}{\partial T}$  et  $V$ .

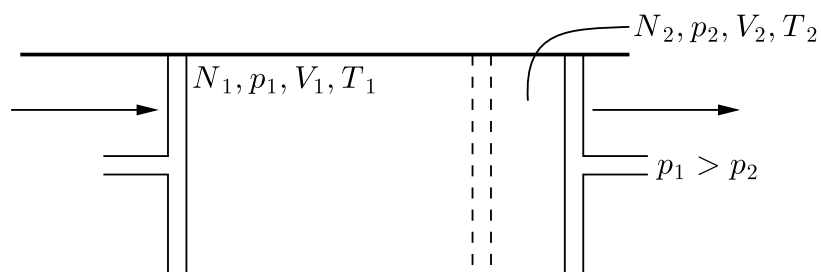


FIGURE 1 – Système de l'exercice.

3. Pour un gaz parfait, montrer que ce coefficient est nul. Que peut-on en conclure sur la température finale ?
4. Calculer l'entropie créée dans la transformation dans le cas d'un gaz parfait en fonction des pressions  $p_1$  et  $p_2$  et de  $N$ .