

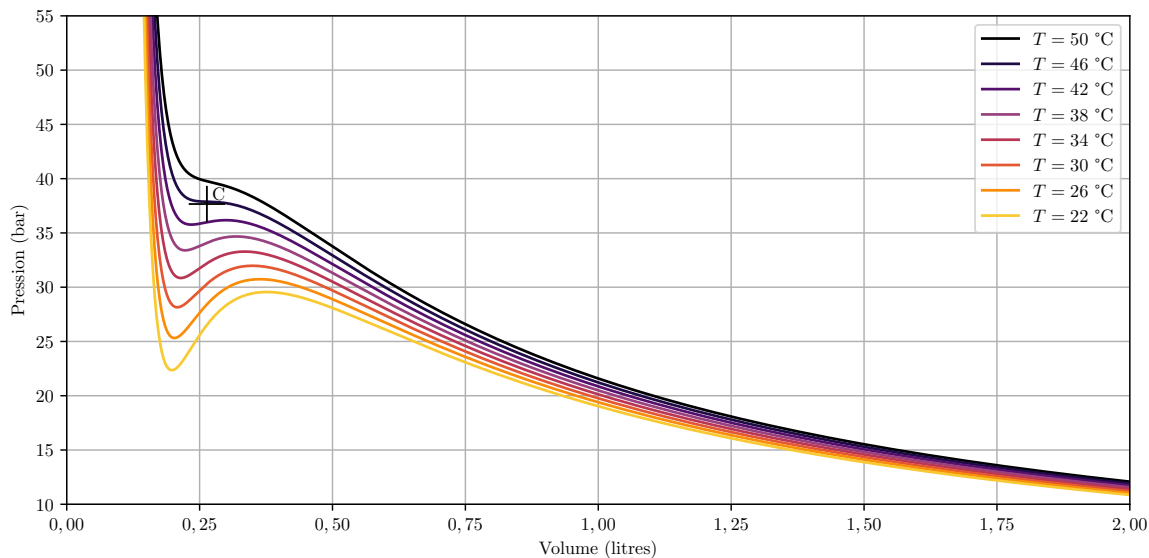
### Exercice 1 *Piston avec frottements secs*

On considère un cylindre muni en son sommet d'un piston mobile de masse et capacité calorifique négligeables et d'aire  $A$ . Le piston frotte sur les parois du cylindre avec une force de frottement sec  $F$ . Le cylindre contient une mole de gaz parfait, initialement au volume  $V_0$ . On le comprime de manière très lente et isotherme à  $V_1 = V_0/2$ ,  $T = T_0$ .

1. Déterminer la relation entre la pression  $p$  à l'intérieur cylindre et la pression extérieure  $p_{\text{ext}}$ .
2. Calculer le travail  $W$  et la chaleur  $Q$  reçus par le système.
3. Calculer  $\Delta S$  sur la transformation, ainsi que  $S^{\text{créée}}$ .

### Exercice 2 *Gaz de van der Waals et coordonnées réduites*

Lorsque l'on trace les isothermes pour l'équation d'état de van der Waals pour un gaz donné (*i.e.*  $a$  et  $b$  fixées) — comme ci-dessous pour  $N = 1$  mol d'hexafluorure de soufre  $\text{SF}_6$  — on s'aperçoit qu'une des isothermes présente un point d'inflexion, signifiant qu'en ce point la dérivée première *et* la dérivée seconde par rapport à  $V$  de  $p$  sont nulles. Comme  $N = 1$  mol, le volume est égal au volume molaire :  $V = v$ . On appelle ce point C, point critique. Ce point est donc lié à une température, appelée température critique  $T_c$ , une pression critique  $p_c$  et un volume molaire critique  $v_c$ .



1. Déterminer  $T_c$ ,  $p_c$  et  $v_c$  en fonction de  $a$  et  $b$ , paramètres de l'équation d'état de van der Waals.
2. Réécrire l'équation d'état du gaz de van der Waals en coordonnées réduites  $T_r = T/T_c$ ,  $p_r = p/p_c$  et  $v_r = v/v_c = V/V_c$ .

### Exercice 3 *Courbure des potentiels thermodynamiques*

En raisonnant sur un système fermé, et en utilisant les relations

$$C_p \geq C_V \geq 0, \quad \kappa_S \geq 0, \quad \text{et} \quad \kappa_T \geq 0,$$

montrer que les potentiels thermodynamiques  $F$ ,  $H$ , et  $G$  sont des fonctions convexes de leurs variables d'état extensives  $S$  et  $V$  et concaves de leurs variables d'état intensives  $T$  et  $p$ .

**Exercice 4** *Coordonnées  $(T, S)$*

On considère une mole d'air, que l'on considère comme un gaz parfait de coefficient adiabatique  $\gamma$  et chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  connus.

1. Soit une transformation réversible faisant passer cette mole d'air de l'état 1, défini par  $(p_1, T_1)$ , à l'état 2, défini par  $(p_2, T_2)$ . Calculer  $\Delta S_{12}$  pour cette transformation.
2. La transformation de l'état 1 à l'état 2 est maintenant irréversible. Que vaut  $\Delta S$  ?

Nous allons maintenant introduire un nouveau type de diagramme, pendant du diagramme  $(p, V)$ . Il s'agit du diagramme  $(T, S)$  dans lequel on représente la température en fonction de l'entropie.

3. On part de l'état 1 pour arriver à un état  $(p, T)$ . Quelle est la forme d'une isobare en coordonnées  $(T, S)$  (diagramme représentant la température en fonction de l'entropie) ? Montrer que pour une température donnée, toutes les isobares ont la même pente. Que peut-on en conclure pour la représentation schématique des isobares en coordonnées  $(T, S)$  ?
4. Représenter dans le diagramme  $(T, S)$  deux isobares  $p_1$  et  $p_2$  avec  $p_2 > p_1$ .
5. Représenter sur le diagramme une compression adiabatique réversible amenant le gaz de  $(p_1, T_1)$  à la pression  $p_2$ .
6. Représenter sur le diagramme une transformation adiabatique *irréversible* amenant le gaz de  $(p_1, T_1)$  à  $p_2$ .

**Exercice 5** *Joule-Thomson sur un gaz de van der Waals*

On reprend la détente de Joule-Thomson réalisée dans l'exercice 4 de la série 4, mais cette fois on l'applique à un gaz de van der Waals caractérisé par les paramètres  $a$  et  $b$ . On a vu que pour le gaz parfait  $\frac{dT}{dp} = 0$ . Ici, pour la même détente, pour un gaz de VdW, nous allons calculer  $\frac{dT}{dV}$  et montrer que ce n'est pas nul pour le gaz de van der Waals, et calculer la température  $T_0$  pour laquelle cette dérivée change de signe. Qu'arrive-t-il au gaz si on le détend alors qu'il est déjà à une température inférieure à  $T_0$  ?