

EXERCICES

CORRIGES

LES

SOLUTIONS

Exercice 1

- a- rappelez la définition de l'énergie, et énoncez quelques formes d'énergie
- b- énoncez les quatre principes de la Thermodynamique, et explicitez chacun d'entre eux
- c- rappelez la définition d'un système thermodynamique, et celle d'un système thermodynamique isolé, fermé, ou ouvert.

Réponse :

- a- définition de l'énergie, et énoncez quelques formes d'énergie

La chaleur (Q) : Un système ne contient pas de chaleur, il en échange avec l'extérieur ! On voit bien ce que représente la température. On voit moins bien ce que représente la chaleur. Lorsque deux systèmes sont mis en contact (un nageur dans un lac), ils n'échangent pas de la température, mais de la chaleur ! Le lac pompe la chaleur du nageur et réciproquement. La chaleur est une énergie qui peut être transmise d'un corps à l'autre. Au niveau microscopique, la chaleur est la conséquence de l'agitation des atomes et des molécules (mouvement brownien).

Le travail : Un système ne contient pas de travail, il en échange avec l'extérieur ! La chaleur permet de mettre des objets en mouvement. Comme dans le cas d'une locomotive à vapeur : la chaleur apportée par la combustion du charbon permet de chauffer l'eau qui finit par se vaporiser. La pression monte dans la « phase » vapeur toujours alimentée en chaleur par le foyer. Les molécules d'eau s'agitent encore et heurtent la paroi du piston : elles exercent sur lui une force F. F est égale au produit de la pression par la surface sur laquelle elle s'applique : $F = P \times S$. Cette force F permet le déplacement du piston d'une distance dx.

L'énergie du système (U)

La variation d'énergie ΔU d'un système est la somme du transfert des énergies entre lui et l'extérieur, exprimées sous formes : de chaleur Q et du travail W

$$\Delta U = W + Q$$

L'énergie totale U du système reste constante si le système est en équilibre avec le milieu extérieur.

Le travail W est l'énergie dépensée lors du déplacement d'une force.
(Le travail n'est pas une **fonction d'état**: c'est une **grandeur de transfert**.)

La chaleur Q est l'énergie qui coule des objets chauds vers les objets froids.

Définition de l'énergie :

«l'énergie est la capacité à produire du travail»

L'énergie se manifeste sous différentes formes:

- thermique,
- mécanique,
- nucléaire,
- chimique,
- électrique,

Chaque forme d'énergie peut être transformée en une autre forme:

- Une centrale électrique thermique transforme de l'énergie chimique en électrique
- Une voiture transforme d l'énergie chimique en mécanique
- Etc ...

□ Principes

- Principe Zéro : la notion d'équilibre thermique
- 1^{er} Principe : le caractère conservatif de l'énergie
- 2^{ème} Principe : la notion d'irréversibilité et le concept d'entropie
- 3^{ème} Principe : les propriétés de la matière au voisinage du zéro absolu

□ Approche

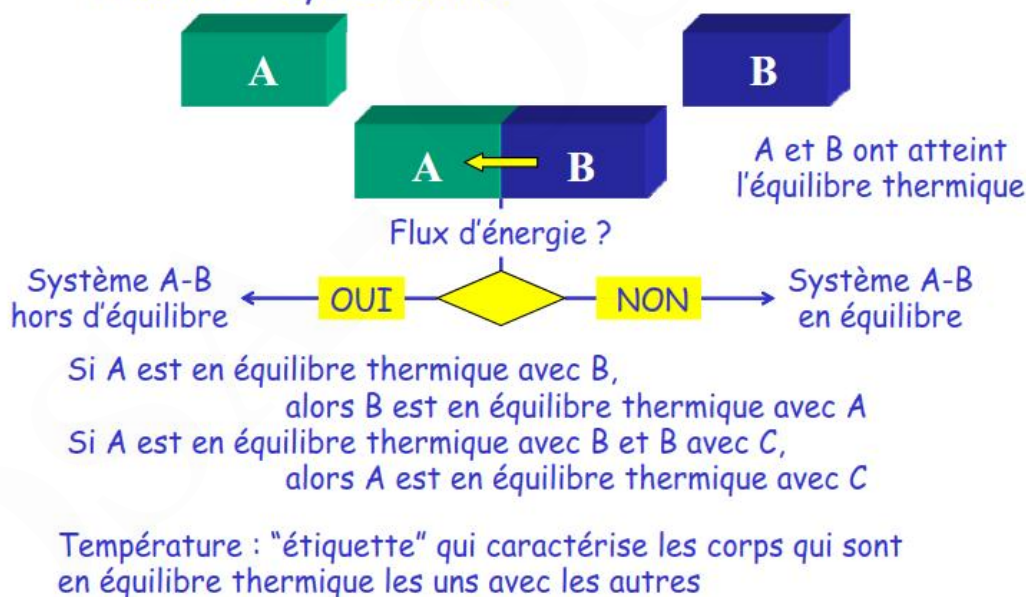
- macroscopique
- microscopique

Principe zéro de la thermodynamique

Deux systèmes qui sont en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux. Pour pouvoir dire si deux systèmes seront ou non en équilibre thermique s'ils sont mis en contact, il est nécessaire d'introduire une variable d'état dont la coïncidence des valeurs permet de définir l'équilibre thermique. Cette variable est appelée **température**. Le principe zéro permet d'instaurer des témoins de température (les thermomètres) et permet par la suite de définir la température absolue en Kelvin nécessaire pour définir l'entropie.

Principe zéro

- Soient 2 systèmes A et B isolés qui sont mis en relation → système A-B



Première principe de la thermodynamique (James Joule en 1843): principe de conservation de l'énergie.

Au cours d'une transformation l'énergie n'est ni créée ni détruite : elle peut être convertie d'une forme en une autre (travail, chaleur) mais la quantité totale d'énergie reste invariable.

Le premier principe de la thermodynamique

Le premier principe dit justement que l'énergie totale U d'un système fermé (le gaz contenu dans la pompe) est constante (s'il est en équilibre avec l'extérieur). L'énergie change de forme,

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ». Lavoisier

$$\Delta U = W + Q$$

Deuxième principe de la thermodynamique (Sadi Carnot en 1824):

C'est un des principes de la physique les plus intéressants dans le sens où il cache de nombreuses implications. Il est au premier abord difficile à comprendre à cause de la notion d'**entropie** qui n'est pas facile à appréhender mais on l'entend souvent de la manière vulgarisée suivante :

« *Le désordre d'un système isolé ne peut qu'augmenter dans le temps* »

L'entropie d'un système est en quelque sorte son **désordre**. Si tous les atomes d'un gaz bougent lentement, il y a peu de chocs entre eux et l'entropie sera alors faible (et le gaz sera froid). Au contraire, si tous les atomes d'un gaz bougent rapidement, les chocs entre eux sont nombreux et l'entropie est grande (et le gaz sera chaud). On considère ici des systèmes isolés, c'est-à-dire qui n'échangent ni matière ni énergie avec l'extérieur (donc pas de chaleur non plus).

Le second principe stipule donc que toutes les transformations que peut subir un système isolé génèrent de l'entropie (du désordre) et que cette grandeur ne peut donc qu'augmenter dans le temps. Ceci veut dire que pour créer de l'ordre (faire baisser l'entropie), un agent extérieur doit forcément intervenir.

Une des conséquences importantes de ce principe est que toutes les transformations que peut subir un système isolé ne peuvent se dérouler que **dans un sens précis** en suivant « *la flèche du temps* ». Les transformations sont ainsi qualifiées d'**irréversibles** dans le temps car génératrices d'entropie. Quelques exemples de transformations irréversibles évidentes dans la vie quotidienne :

- Lorsque l'on mélange du sirop dans un verre d'eau, jamais le sirop et l'eau ne vont complètement se re-séparer spontanément dans le verre.
- Lorsque l'on mélange de l'eau chaude et de l'eau froide dans un verre, jamais l'eau chaude et l'eau froide ne vont complètement se re-séparer spontanément dans le verre.
- Si un verre tombe par terre et se casse, jamais il ne se reconstituera par lui-même.

Second principe

□ Sens d'évolution d'un système

dans un système isolé, une transformation se fait spontanément dans le sens qui fait augmenter l'entropie, puisque cette évolution conduit à l'état le plus probable

□ Entropie

- Notions intuitives

Evolution spontanée d'un système

- chaleur passe spontanément du corps chaud au corps froid
càd : l'énergie tend à se disperser
- gaz se détend spontanément en occupant le volume accessible
càd : la matière tend à se désordonner

évolution spontanée vers un état plus probable

Remarque

toute propriété macroscopique observée correspond à un très grand nombre d'états microscopiques = désordre

Troisième principe de la thermodynamique (principe de Nernst en 1906): Au zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$), tous les corps purs cristallisés ont une entropie nulle

Le troisième principe de la thermodynamique complète le précédent :

il peut également être défini de la manière suivante: lorsque le zéro absolu est atteint, 0 degré Kelvin, tout processus d'un système physique s'arrête et lorsque atteint le zéro absolu, l'entropie atteint une valeur minimale et constante.

Troisième principe

□ Le troisième principe stipule

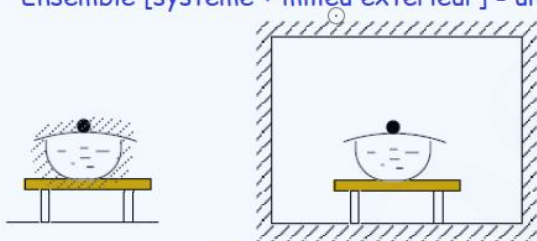
A la température de 0K, l'entropie des corps purs parfaitement cristallins est nulle

- En fait, à 0K :
 - les mouvements moléculaires s'arrêtent
 - les molécules se rangent parfaitement

c- systèmes thermodynamiques

□ Notion de système

- Système = ensemble d'objets ou de substances qui :
appartiennent à un domaine de l'espace
sont soumises à l'étude
- Ce qui n'est pas le système constitue le milieu extérieur.
- Ensemble [système + milieu extérieur] = univers

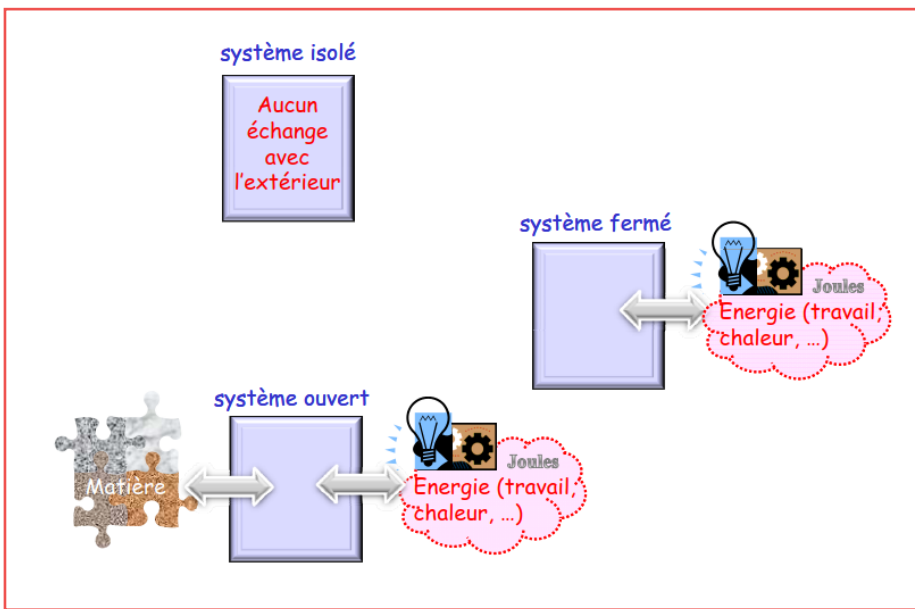


il est impossible d'élaborer un raisonnement thermodynamique sans d'abord parfaitement définir un système.

- Selon la nature des échanges → différents types de systèmes

- système isolé : pas d'échange avec l'extérieur (ni énergie, ni matière)
exemple : ampoule scellée (isolée thermiquement) impossible
- système fermé : pas d'échange de matière avec l'extérieur
exemple : circuit fluide d'un réfrigérateur
- système ouvert : échange de matière et d'énergie avec l'extérieur
exemple : cellule vivante

SYSTEME	NATURE DE L'ECHANGE	
	MATIERE	ENERGIE
Isolé	non	non
Fermé	non	oui
Ouvert	oui	oui



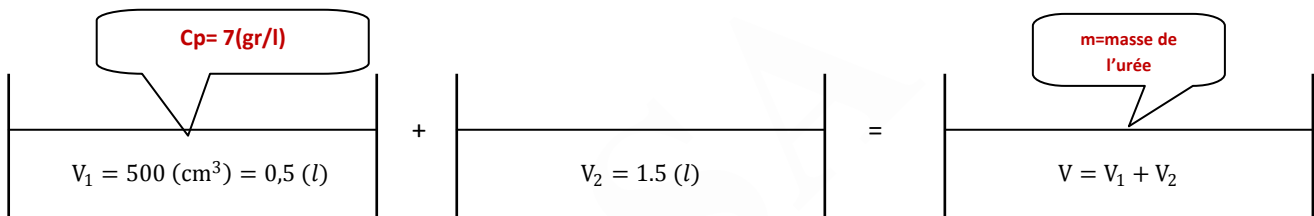
Exercice 2

soit un mélange de 500 cm^3 d'une solution d'urée (7 g/l) avec 1,5 litres d'eau pure. Que vaut la concentration molaire ainsi que la fraction molaire de la nouvelle solution ?

[Données : $M_{urée} = 60 \text{ g/mol}$; $M_{eau} = 18 \text{ g/mol}$]

Réponse :

a- concentration molaire :



Calcul de la masse d'urée dans le volume V_1 :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ l} \rightarrow 7 \text{ (gr)} \\ 0,5 \text{ l} \rightarrow m \end{array} \right\} \rightarrow m = 3,5 \text{ g}$$

Calcul du volume total ; $v = v_1 + v_2$ $V = 0,5 + 1,5$ $V = 2 \text{ l}$

La concentration molaire de la nouvelle solution : $C_M = \frac{n}{V}$ $C_M = \frac{\frac{m}{M}}{V}$ $C_M = \frac{\frac{3,5 \text{ (gr)}}{60 \text{ (gr/mol)}}}{2 \text{ l}}$ $C_M = 0,03 \text{ (mol/l)}$

b- fraction molaire :

$\rho_{eau} = 1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ donc pour $V = 2 \text{ litres} = 2000 \text{ cm}^3$ on a 2000 gr

$$f_u = \frac{n_u}{n_u + n_e} \quad f_u = \frac{\frac{m_u}{M_u}}{\frac{m_u}{M_u} + \frac{m_e}{M_e}} \quad f_u = \frac{\frac{3,5}{60}}{\frac{3,5}{60} + \frac{2000}{18}} \quad f_u = 5,2 \cdot 10^{-4} \quad f_u = 5,2 \cdot 10^{-2} \%$$

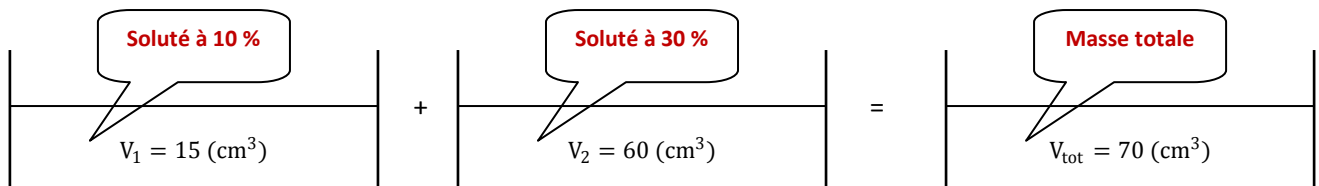
Exercice 3

Un expérimentateur mélange 15 ml de soluté à 10% avec 60 cm^3 de soluté à 30% de glucose.

a- que vaut la concentration pondérale C_p de ce mélange ?

b- que vaut la concentration molaire de ce mélange ? on donne : $M_{glucose} = 180 \text{ g/mole}$

Réponse :



On considère que la solution est aqueuse : $\rho_{eau} = 1 \left(\frac{g}{cm^3} \right)$ donc pour $V_1 = 15 \text{ cm}^3$ on a 15 gr et pour $V_2 = 60 \text{ cm}^3$ on a 60 gr.

Calcul de la masse de soluté dans 15 (cm^3) (donc 15 gr) de solution à 10% :

Solution à 10 % donc on peut écrire :

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ (gr) de solution} \rightarrow 10 \text{ (gr) de soluté} \\ v_1 = 15 \text{ (gr) de solution} \rightarrow x \text{ (gr) de soluté} \end{array} \right\} \rightarrow x = \frac{10 \times 15}{100} \quad x = 1,5 \text{ (gr)}$$

Calcul de la masse de soluté dans 60 (cm^3) de solution à 30 % :

Solution à 30 % on peut écrire :

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ (gr) de solution} \rightarrow 30 \text{ (gr) de soluté} \\ v_2 = 60 \text{ (gr) de solution} \rightarrow y \text{ (gr) de soluté} \end{array} \right\} \rightarrow y = \frac{30 \times 60}{100} \quad y = 18 \text{ (gr)}$$

$$\text{La concentration pondérale de la solution est : } C_P = \frac{x+y}{V_1+V_2} \quad C_P = \frac{1,5+18}{(15+60) \times 10^{-3}} \quad C_P = \frac{16 \text{ (gr)}}{75 \times 10^{-3} \text{ (l)}} \\ C_P = 260 \text{ (gr/l)}$$

$$\text{On a } C_P = M \cdot C_M$$

$$C_M = \frac{C_P}{M} \quad C_M = \frac{260}{180} \quad C_M = 1,44 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$$

Exercice 4 :

Un expérimentateur plonge 12 g d'urée (CON_2H_4) dans un litre d'eau pure.

a- que vaut la concentration molaire C_M d'urée ?

b- que vaut la concentration pondérale C_P ?

c- que vaut la concentration molale ?

d- quelle est la concentration osmolaire ? quelle est la concentration ionique ?

Réponse :

a) Concentration molaire : $M_{\text{Urée}} = 60 \text{ gr/mol}$

$$C_M = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{volume du solvant}} = \frac{n}{V}$$

$$C_M = \frac{\frac{m}{M}}{V} \quad C_M = \frac{\frac{12 \text{ (gr)}}{60 \left(\frac{\text{gr}}{\text{mole}} \right)}}{1 \text{ l}} \quad C_M = 0,2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$$

b) Concentration pondérale : $C_P = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{volume du solvant}} = \frac{m}{V}$

$$C_P = \frac{m}{V} \quad C_P = \frac{12}{1} \quad C_P = 12 \left(\frac{\text{gr}}{\text{l}} \right)$$

c) Concentration molale : $C_m = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{masse du solvant}} = \frac{n}{m_0}$

La masse volumique de l'eau est : $\rho_{eau} = 1 \left(\frac{\text{Kg}}{\text{l}} \right)$ donc 1 l d'eau est égal à 1 kg

$$C_m = \frac{\frac{m}{M}}{m_0} \quad C_m = \frac{\frac{12 \text{ (gr)}}{60 \left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right)}}{1 \text{ kg}} \quad C_m = 0,2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{Kg}} \right)$$

d) 1-la concentration osmolaire : on a $C_M^O = i \times C_M$

Le coefficient de dissociation est : $i = 1 + \alpha \times (v - 1)$

L'urée étant neutre donc $\alpha = 0$ donc $i=1$ par suite on a :

$$C_M^O = 1 \times C_M \quad C_M^O = 0,2 \left(\frac{\text{osmol}}{l} \right)$$

2- la concentration ionique : elle est donnée par : $C_i = v \alpha C_M$

L'urée étant neutre $\alpha = 0$ donc $C_i = 0$

Exercice 5 :

Soient deux solutions de même concentration pondérale $C_P = 0,1 \text{ g/l}$. La première est une solution de sucre (eau + saccharose) et la seconde une solution de sel (eau + NaCl). Dans cette dernière, la dissociation de NaCl est supposée totale. ($M_{\text{sucre}} = 342,3 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g/mol}$)

a- déterminez les concentrations molaires de ces solutions.

b- quelle est l'osmolarité de la solution de sel ?

Réponse :

a) calcul de la concentration molaire de ces deux solutions :

i. Solution de saccharose

$$\text{On a } C_P = M \cdot C_M$$

$$C_M = \frac{C_P}{M} \quad C_M = \frac{0,1}{342,3} \quad C_M = 2,9 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{l} \right)$$

ii. solution de sodium (NaCl) : $C_M = \frac{C_P}{M} \quad C_M = \frac{0,1}{58,5} \quad C_M = 1,7 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{l} \right)$

b) calcul de la concentration osmolaire de la solution de sel: on a $C_M^O = i \times C_M$

Le coefficient de dissociation est : $i = 1 + \alpha \times (v - 1)$

Le NaCl se dissocie totalement donc $\alpha = 1$



Le nombre d'ions donnés par une seule molécule dissociée est $v = 2$

$$i = 1 + \alpha \times (v - 1) \quad \text{alors } i = 1 + 1 \times (2 - 1)$$

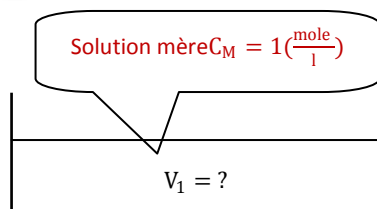
Donc $i=2$ par suite on a :

$$C_M^O = 2 \times C_M \quad C_M^O = 2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-3} \quad C_M^O = 3,4 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{osmoles}}{l} \right)$$

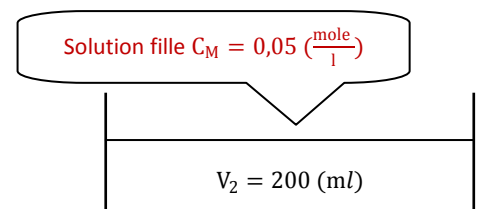
Exercice 6 :

On souhaite préparer une solution S2 d'acide chlorhydrique de concentration $C_2=0,05 \text{ mol/L}$ et de volume $V=200 \text{ mL}$ à partir d'une solution S1 d'acide chlorhydrique de concentration $C_1=1 \text{ mol/L}$. Quel volume de solution S1 doit-on prélever ?

Réponse :



$$\text{on a } C_M = \frac{n}{V} \quad n = C_M \cdot V$$



Le nombre de moles n contenues dans la solution préparée S2 est le même que celui contenu dans le volume prélevé de la solution S1

$$(C_{M1}) \cdot (V_1) = (C_{M2}) \cdot (V_2) \quad (V_1) = \frac{(C_{M2}) \cdot (V_2)}{(C_{M1})} \quad (V_1) = \frac{0,05 \times 200}{1} \quad (V_1) = 10 \text{ ml}$$

Exercice 7 :

Soit 10 g de NaCl plongés dans 800 ml d'eau pure. Le taux de dissociation de ce soluté est de 90 %.

a- que vaut la molarité C_M (mol/l) ?

b- que vaut la molalité C_m (mol/kg) ?

c- que vaut l'osmolarité de la solution ?

d- que vaut le titre de la solution ?

Réponse:

a- la concentration molaire : $C_M = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{volume du solvant}} = \frac{n}{V}$

$$C_M = \frac{\frac{m}{M}}{V} \quad C_M = \frac{\frac{10(\text{gr})}{58,5(\frac{\text{gr}}{\text{mole}})}}{0,8 \text{ l}} \quad C_M = 0,21 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$$

b- Concentration molale : $C_m = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{masse du solvant}} = \frac{n}{m_0}$

La masse volumique de l'eau est : $\rho_{\text{eau}} = 1 \left(\frac{\text{kg}}{\text{l}} \right)$ donc 0,8 l d'eau est égal à 0,8 kg

$$C_m = \frac{\frac{m}{M}}{m_0} \quad C_m = \frac{\frac{10(\text{gr})}{58,5(\frac{\text{gr}}{\text{mol}})}}{0,8 \text{ kg}} \quad C_m = 0,21 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)$$

b- calcul de la concentration osmolaire de la solution : on a $C_M^O = i \times C_M$

Le coefficient de dissociation est : $i = 1 + \alpha \times (v - 1) \quad \alpha = 0,9$



Le nombre d'ions donnés par une seule molécule dissociée est $v = 2$

$$i = 1 + \alpha \times (v - 1) \quad \text{alors} \quad i = 1 + 0,9 \times (2 - 1)$$

donc $i=1,9$ par suite on a : $C_M^O = 1,9 \times C_M \quad C_M^O = 1,9 \cdot 0,21 \quad C_M^O = 0,4 \left(\frac{\text{osmoles}}{\text{l}} \right)$

d-le titre de la solution ?

Le titre de la solution est donné par : $T = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse de la solution}} \quad T = \frac{m_0}{m_0 + m}$

$$T = \frac{10}{10 + 800} \quad T = 1,23 \%$$

Exercice 8 :

Un expérimentateur prépare une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) en plongeant 4,5 g de H_2SO_4 dans 0,5 litre d'eau pure. Le soluté se dissocie totalement. ($M=98 \text{ g/mol}$)

a- déterminez la concentration pondérale, la molarité et l'osmolarité.

b- déterminez la molalité et l'osmolalité.

c- déterminez l'ionarité.

Réponse:

a- la concentration pondérale, la molarité et l'osmolarité

❖ calcul de la concentration pondérale.

$$C_P = \frac{m}{V} \quad C_P = \frac{4,5 \text{ (gr)}}{0,5 \text{ (l)}} \quad C_P = 9 \left(\frac{\text{gr}}{\text{l}} \right)$$

❖ Calcul de la molarité.

On a $C_P = M \cdot C_M$

$$C_M = \frac{C_P}{M} \quad C_M = \frac{C_P}{M} \quad C_M = \frac{9 \left(\frac{\text{gr}}{\text{l}} \right)}{98 \text{ (gr/mole)}} \quad C_M = 0,09 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$$

❖ Calcul de l'osmolarité : on a On a $C_M^O = i \times C_M$

Le coefficient de dissociation est : $i = 1 + \alpha \times (\nu - 1)$

Dissociation est totale donc $\alpha = 1$



Le nombre d'ions donnés par une seule molécule dissociée est $\nu = 3$

$$i = 1 + \alpha \times (\nu - 1) \quad \text{alors} \quad i = 1 + 1 \times (3 - 1)$$

$$\text{donc } i=3 \text{ par suite on a : } C_M^O = 3 \times C_M \quad C_M^O = 3 \cdot 0,09 \quad C_M^O = 0,27 \left(\frac{\text{osmoles}}{\text{l}} \right)$$

b- la molalité et l'osmolalité :

$$\text{❖ Calcul de molalité : } C_m = \frac{n}{m_0} \quad C_m = \frac{(n/M)}{m_0} \quad C_m = \frac{(4,5/98)}{0,5} \quad C_m = 0,09 \left(\frac{\text{mol}}{\text{Kg}} \right)$$

❖ Calcul de la concentration osmolale.

$$C_m^O = i \times C_m \quad \text{avec } i=3 \quad C_m^O = 3 \times 0,09 \quad C_m^O = 0,27 \left(\frac{\text{osmoles}}{\text{kg}} \right)$$

a- Calcul de l'ionarité : elle est donnée par : $C_i = \alpha \times \nu \times C_M$ $C_i = 3 \cdot 1 \cdot 0,09$ $C_i = 0,27 \left(\frac{\text{ion gr}}{\text{l}} \right)$

Exercice 9 :

Soit un individu de 75 kg qui doit recevoir une substance analgésique par voie intraveineuse (il sera supposé que cette substance sera diffusée dans la totalité de l'organisme) à raison de 4 mg par kg. Quel doit être le volume à injecter s'il s'agit d'une solution à 15 % en masse de soluté?

Réponse:

Calcul de la masse à injecter :

$$m = (\text{dose par kg}) \times (\text{masse du corps}) \quad m = 4 \cdot 75 \quad m = 300 \text{ mg} \quad m = 0,3 \text{ g}$$

Solution à 15 % donc on peut écrire :

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ (gr) de solution} \rightarrow 15 \text{ (gr) de soluté (substance analgésique)} \\ M \rightarrow 0,3 \text{ (gr) de soluté (substance analgésique)} \end{array} \right\} \rightarrow M = \frac{0,3 \times 100}{15}$$

$$M = 2 \text{ (gr) de solution}$$

Le volume à injecter : La solution étant une solution aqueuse :

$$\rho_{\text{eau}} = 1 \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right), \quad 2 \text{ g d'eau ont un volume de 2 ml} \quad \text{donc } V = 2 \text{ ml}$$