

# Devoir Surveillé 1

**L'emploi des calculatrices personnelles est interdit.**

## Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions et d'y répondre dans l'ordre sur sa copie.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

ATTENTION : - La rédaction doit être faite à l'encre noire ou bleue. Les couleurs doivent être réservées à l'encadrement des résultats et/ou les schémas.  
 - Les encres vertes et violettes sont interdites.  
 - Sont interdits également : les stylos plumes, les correcteurs type « Typex » ou « blanco », les stylos à friction.

Aide aux applications numériques		
$296,8 + 219,0 - 120,4 - 11,7 = 383,7$	$\frac{1,17}{1,161} = 1,01$	$1,5 \times 2,052 = 3,078$
$248,2 + 66,5 + 10,1 - 91,2 - 307,8 = -74,2$	$\frac{3,837}{2,603} = 1,474$	$\frac{1}{\sqrt{3}} = 0,58$
$-3,837 + 1,273 \times 0,742 = -2,89$	$\frac{4,810}{5,96} = 0,807$	$\frac{1}{\sqrt{12}} = 0,29$
$\exp\left(\frac{289}{8,31 \times 1,273}\right) = 7,5 \cdot 10^{11}$	$\frac{4,810}{2,072} = 2,32$	$\frac{4,19 \times 2,2}{7,28} = 1,27$
$4,58 + 3,99 + 6 \times 2,91 = 26,03$	$\frac{2,32}{5,96} = 0,390$	$\frac{2 \times 4,60}{1,1350 \times 1,48} = 9,50$
$5,41 - 8,73 \times 2,21 = -13,88$	$\frac{2 \times 4,60}{1,1350 \times 1,48} = 5,48$	$\exp\left(\frac{138,8 \cdot 10^3}{8,31 \times 873}\right) = 2,0 \cdot 10^8$
$3,9 \times 5,73 - 23,2 = -0,853$	$3,9 \times 5,58 - 23,2 = -1,48$	

## I) Chasse au plomb

Ce sujet s'intéresse à des aspects de sécurité d'un usage particulier, très répandu dans le monde, du métal plomb Pb. La partie I s'intéresse à un procédé chimique de fabrication du plomb à partir du minerai. La partie II étudie l'élaboration physique de la « grenaille » de plomb. La partie III s'intéresse à une utilisation de la grenaille de plomb en TP.

Les données utiles sont placées en en-tête de chaque partie. À l'intérieur de chaque partie, de nombreuses questions sont aussi indépendantes les unes des autres. Le candidat peut utiliser une formule donnée dans l'énoncé, sans l'avoir démontrée, pour continuer à répondre aux questions posées dans la suite du sujet.

### I.1) Obtention du plomb à partir du minerai

Le plomb peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb appelé galène.

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse volumique du plomb solide :  $\rho = 11\,350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Températures de fusion sous une pression de 1 bar :

	Pb	PbO	PbS
$T_f \text{ (K)}$	596	1161	1387

Données thermodynamiques à 298 K : enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^0$  et entropie molaire standard  $S_m^0$

Composé	Pb <sub>(s)</sub>	PbO <sub>(s)</sub>	PbS <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	C <sub>(s)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
$S_m^0 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2

Enthalpie standard de fusion du plomb : à 596 K,  $\Delta_{fus} H^0(\text{Pb}) = 4,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de fusion du monoxyde plomb : à 1161 K,  $\Delta_{fus} H^0(\text{PbO}) = 11,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 1273 K : capacités thermiques molaires isobares en

	PbS <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	PbO <sub>(l)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$C_{p,m}^0 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	49,5	29,4	45,8	39,9	29,1

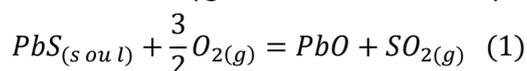
On supposera que l'on se place dans l'approximation d'Ellingham pour toutes les réactions chimiques envisagées. Les phases solides sont non miscibles.

#### Document 1. Données

La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb.

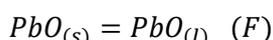
#### Grillage du sulfure de plomb

Le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation (1) se produit :



- 1) Justifier pourquoi l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^0$  et l'entropie standard  $\Delta_r S_1^0$  de la réaction (1) sont différentes pour  $T > 1161 \text{ K}$  et  $T < 1161$ .

On peut écrire la réaction de fusion de PbO sous la forme :



- 2) Exprimer l'enthalpie standard  $\Delta_{fus} H^0(\text{PbO})$  de la réaction (F) en fonction de  $\Delta_f H^0(\text{PbO}_{(s)})$  et  $\Delta_f H^0(\text{PbO}_{(l)})$ . En déduire la valeur de  $\Delta_f H^0(\text{PbO}_{(l)})$ .
- 3) Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^0$  de la réaction (1) à une température supérieure à  $T > 1161 \text{ K}$ .
- 4) La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

5) Justifier comment évolue l'équilibre (1) si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.

On admet que l'on peut retrouver l'entropie standard  $\Delta_{fus}S^0(PbO)$  de la réaction (F) par la formule :

$$\Delta_{fus}S^0(PbO) = \frac{\Delta_{fus}H^0(PbO)}{T_f(PbO)}$$

6) Calculer l'entropie standard  $\Delta_rS_1^0$  de la réaction (1) à une température supérieure à  $T > 1161 K$ .

7) Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

8) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_rG_1^0(T)$  de la réaction en fonction de la température  $T$  pour le domaine  $T > 1161 K$ .

9) Calculer la constante d'équilibre  $K_1^0$  de la réaction à 1273 K. Conclure.

10) Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de la pression partielle des gaz et de la pression standard  $P^0$ .

11) Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de la pression  $P$  exprimée en bar, de la pression standard  $P^0$  et des quantités de matière  $n$  pour  $O_{2(g)}$ ,  $n'$  pour  $SO_{2(g)}$  et  $N$  pour la totalité des gaz.

12) Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?

13) On utilise de l'air pour effectuer la réaction. La présence de diazote favorise-t-elle la réaction à température et pression fixées ? Pourquoi pensez-vous que les industriels prennent de l'air plutôt que du dioxygène pur ?

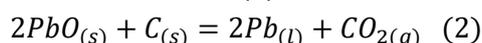
Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air (proportion molaire : 20 % de dioxygène  $O_{2(g)}$  et 80 % de diazote  $N_{2(g)}$ ), sont portés à 1273 K pour réagir entre eux. Le caractère rapide de la réaction totale permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

14) En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à 1273 K ? Pourrait-on réaliser le grillage ?

15) On ne peut pas baisser la température de réaction en dessous de 950 °C sinon le phosphate de plomb, qui se forme simultanément, ne serait pas décomposé. On ne peut donc travailler qu'entre 950 °C et 1114 °C. Pourquoi se positionne-t-on plutôt du côté bas du domaine ?

### Réduction du monoxyde de plomb

Elle est réalisée par du carbone à 873 K, selon la réaction (2) :



16) D'après les tables thermodynamiques, l'enthalpie libre standard  $\Delta_rG_2^0(T)$  de la réaction (2) en fonction de la température, pour une température supérieure à la température de fusion du plomb liquide, vaut :

$$\Delta_rG_2^0(T) = 54,1 - 0,221T \text{ en } kJ.mol^{-1}$$

Calculer la constante d'équilibre  $K_2^0$  de la réaction à 873 K. Conclure.

## I.2) Obtention de la grenaille de plomb

Le référentiel terrestre est supposé galiléen.

Accélération de la pesanteur :  $\vec{g} = -g\vec{k}$  avec  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$

Masse molaire du plomb atomique :  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique du plomb solide :  $\rho = 11\,350 \text{ kg.m}^{-3}$

Température de fusion du plomb sous une pression de 1 bar :  $T_f(\text{Pb}) = 323 \text{ }^\circ\text{C}$

Température de fusion de l'antimoine sous une pression de 1 bar :  $T_f(\text{Sb}) = 630 \text{ }^\circ\text{C}$

Température de sublimation de l'arsenic sous une pression de 1 bar :  $T_f(\text{As}) = 614 \text{ }^\circ\text{C}$

Enthalpie standard de fusion du plomb à  $323^\circ\text{C}$  :  $\Delta_{fus}H^0(\text{Pb}) = 4,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Tension superficielle d'une interface plomb solide/plomb liquide :  $\sigma_{sl} = 460 \text{ mN.m}^{-1}$

### Document 2. Données

La grenaille de plomb a été produite de manière artisanale puis industriellement, à partir de la fin du XIXe siècle jusqu'à très récemment, dans des « tours à plomb ». La surfusion du plomb, comme celle de nombreux métaux, est facile à obtenir : le plomb peut rester liquide jusqu'à 50 degrés en dessous de sa température de fusion.

Le plomb était monté au sommet de la tour sous forme de lingots, puis fondu sur place dans un petit four (mélangé, pour le durcir, à une certaine quantité d'arsenic et d'antimoine ; en général 8 % environ de la masse). On le faisait s'écouler du haut de la tour à travers une grille calibrée, ce qui permettait d'obtenir de fines gouttelettes de plomb qui s'arrondissaient et pré-durcissaient durant leur chute. Elles terminaient leur course dans un bassin d'eau de refroidissement.

Selon Georges Martineau (l'un des derniers fondeurs de plomb de chasse en France), les ouvriers commençaient leur journée à 4 h 30 du matin, en allumant un grand feu sous une cuve métallique pouvant contenir une tonne de plomb. Ce plomb était monté jusqu'au sommet de la tour sous forme de lingots ou « saumons » (à Angers, il s'agissait de saumons de 50 kg provenant de la Société minière métallurgique Penarroya), mais des déchets de plomb (tuyauteries récupérées) étaient parfois ajoutés. À une température supérieure à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  environ, le plomb fondait (en produisant des vapeurs nocives, dispersées par l'aération de la tour) surmonté d'une "peau" flottante d'oxydes.

G. Martineau précise que le plomb liquide virait au blanc, puis au bleu. On pouvait alors y ajouter de la poudre d'antimoine puis d'arsenic pour le durcir. Le plomb était alors versé à la louche sur des tamis (passoires) correspondant au diamètre de grain souhaité (12 tailles de grains possibles à Angers où 6 tonnes de grenaille étaient ainsi produites par jour).



Tour à plomb de l'Usine Métaeurop-Nord (démolie en 2006) où ont été fabriquées des dizaines de milliards de billes de grenaille de plomb de chasse.

Des fenêtres et un fort courant d'air ascendant permettaient l'évacuation de la chaleur et une aération de l'air vicié contenant les vapeurs nocives de plomb.

En bas, des employés (à la main au début, puis à l'aide de machines) triaient ensuite les billes de plomb (parfois sur un miroir pour mieux distinguer d'éventuelles imperfections), les malaxaient avec du graphite dans un tonneau pour les noircir et limiter leur vitesse d'oxydation (ou le risque que les billes en vieillissant s'agglomèrent entre elles dans la cartouche). Le graphite pouvant en outre jouer un rôle de lubrifiant dans le canon du fusil.

La grenaille de plomb était ensuite mise en colis pour être utilisée à l'encartouchage chez un fabricant de cartouches ou un armurier, ou directement vendu à des chasseurs (on fabriquait autrefois souvent ses cartouches soi-même).

Les tours à plomb industrielles sont hautes de plusieurs dizaines de mètres, de section ronde ou carrée.

### Document 3

On étudie ici cet ancien procédé dont s'inspire largement le procédé contemporain.

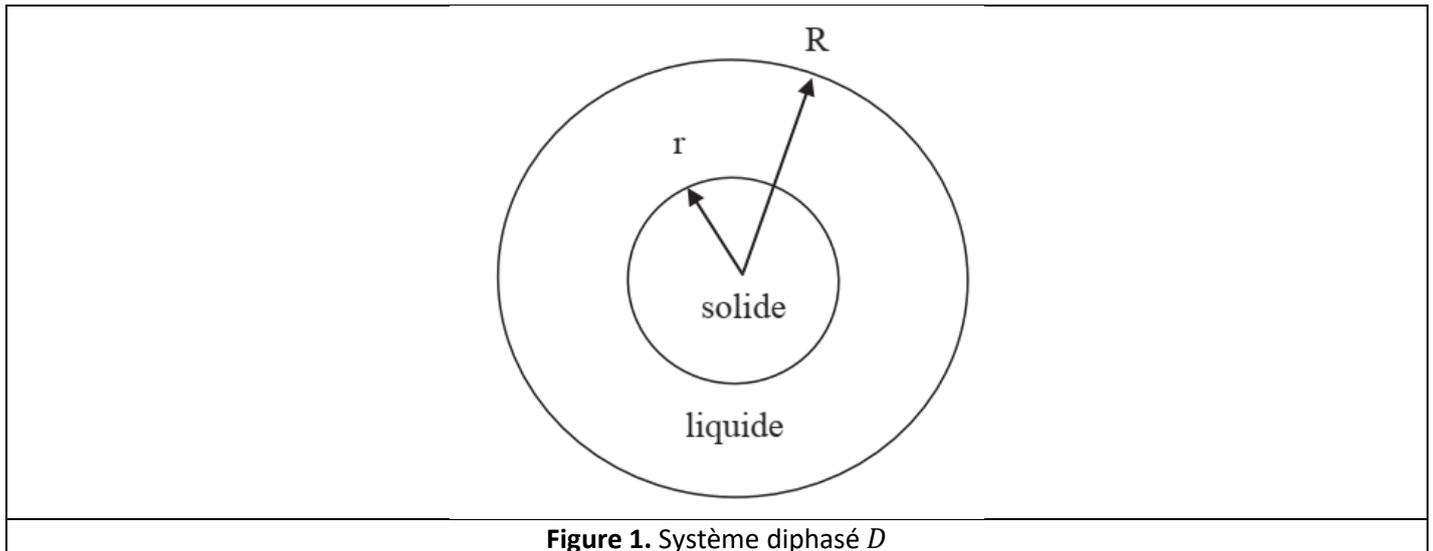
**17)** Commenter la valeur de la température à laquelle sont portés les lingots et les déchets de plomb.

**18)** On incorpore au plomb de l'antimoine et de l'arsenic. Quel le rôle de ces éléments ?

Quel est l'état physique des deux éléments ajoutés dans le plomb fondu ?

Ces éléments, introduits en poudre, servent également de germes de cristallisation. En effet le plomb fondu pur ne peut recristalliser sans la présence d'une graine solide qui peut être une graine solide de plomb ou une impureté solide. C'est ce point que nous allons examiner.

Considérons le système  $D$ , de masse  $m$ , constitué d'une graine solide sphérique de plomb de rayon  $r$ , entourée d'une pellicule sphérique de plomb liquide, à la température  $T < T_{fusion}$  et à la pression  $P = P^0 = 1 \text{ bar}$ , représenté sur la Figure 1.



**Figure 1.** Système diphasé  $D$

L'enthalpie libre d'un tel système peut se mettre sous la forme :

$$G = g_s^0 \frac{4}{3} \pi r^3 \rho + g_l^0 \left( m - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \right) + \sigma_{sl} 4\pi r^2$$

où  $g_s^0$  et  $g_l^0$  sont respectivement les enthalpies libres standard massiques du plomb solide et du plomb liquide,  $r$  est le rayon de la graine solide et  $R$  est le rayon du système. On note  $\sigma_{sl}$  l'énergie interfaciale (ou tension superficielle) de l'interface solide/liquide. Cela signifie qu'à la température  $T$  et à la pression  $P$ , un opérateur qui augmente réversiblement de  $ds$  l'aire de l'interface solide/liquide doit fournir au système un travail  $\delta W_{op} = \sigma_{sl} ds$ . On néglige la variation éventuelle du rayon  $R$ , c'est-à-dire que l'on considère les masses volumiques des deux phases quasiment égales et on néglige la différence de pression entre le système et l'extérieur et entre les différentes parties du système.

### Critère d'évolution

**19)** Rappeler l'expression du premier principe de la thermodynamique lors d'une transformation finie, puis sous forme infinitésimale pour un système fermé immobile. On définira tous les termes.

**20)** Rappeler l'expression du deuxième principe de la thermodynamique lors d'une transformation finie, puis sous forme infinitésimale pour un système fermé immobile. On définira tous les termes.

On considère un système ( $\Sigma$ ) fermé qui peut échanger de l'énergie avec l'extérieur  $E$ . L'extérieur constitue un thermostat de température  $T$  et impose sa pression  $P$ . On suppose que les causes d'irréversibilité ne proviennent ni d'un déséquilibre thermique ni d'un déséquilibre mécanique entre  $\Sigma$  et  $E$  ( $T(\Sigma) = T = cte$  et  $P(\Sigma) = P = cte$ ). Pour s'adapter à ces contraintes, on a défini la fonction d'état enthalpie libre  $G$ .

**21)** Rappeler la définition de l'enthalpie libre.

**22)** Montrer que la différentielle  $dG$  peut s'exprimer sous la forme :

$$dG = \delta W^* + VdP - T\delta S_{cr\acute{e}e} - SdT$$

où  $\delta W^*$  est le travail autre que celui de pression et  $\delta S_{cr\acute{e}e}$  le terme d'entropie crée.

**23)** En déduire que le critère d'évolution spontanée (c'est-à-dire sans travail autre que celui de forces de pression) de ce système, qui évolue de manière isobare et isotherme, entre deux   tats d'équilibre voisins, est  $dG \leq 0$ .

**24)** On dit que l'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique pour les transformations isothermes, isobares et spontanées. Expliquez.

###   quilibre entre le plomb solide et le plomb liquide

On considère l'équilibre entre phases condensées liquide et solide :

$$Pb_{(s)} = Pb_{(l)} \quad (3)$$

**25)** Donner la définition du potentiel chimique d'un constituant  $A_i$ . On notera  $n_i$  sa quantité de matière.

On suppose que  $T = T_f$  ( $T_f$  température de fusion).

**26)** Que vaut  $dG$  à l'équilibre chimique ? En utilisant l'identité d'Euler, en déduire que :

$$\mu_s(T, P) = \mu_l(T, P)$$

où  $\mu_s(T, P)$  représente le potentiel chimique du  $Pb_{(s)}$  à une température et une pression fixée et  $\mu_l(T, P)$  celui du  $Pb_{(l)}$ .

**27)** Exprimer les potentiels chimiques  $\mu_s(T, P)$  et  $\mu_l(T, P)$  en fonction des potentiels chimiques standard  $\mu_s^0(T)$  du  $Pb_{(s)}$  et  $\mu_l^0(T)$  du  $Pb_{(l)}$ .

**28)** Quelle relation existe-t-il entre les enthalpies libres standard massiques  $g_s^0$  et  $g_l^0$     cette température ?

**29)** On appelle  $\Delta_{fus}G^0(Pb)$  l'enthalpie libre standard de la réaction de fusion du plomb (3). L'exprimer en fonction de  $\mu_s^0(T)$  et  $\mu_l^0(T)$ , puis en fonction de  $g_s^0$  et  $g_l^0$ .

**30)** Que vaut  $\Delta_{fus}G^0(Pb)$  à l'équilibre ? En déduire l'expression de l'entropie standard de la réaction de fusion  $\Delta_{fus}S^0(Pb)$ . La calculer numériquement.

On suppose que  $T < T_f$ . On ne se trouve donc plus à l'équilibre.

**31)** Montrer que  $g_s^0 - g_l^0$  peut se mettre sous la forme :

$$g_s^0 - g_l^0 = -\frac{\Delta_{fus}H^0(Pb)}{M(Pb)} \left(1 - \frac{T}{T_f}\right)$$

**32)** Donner l'expression numérique de  $g_s^0 - g_l^0$  fonction de  $T$  en supposant que l'enthalpie standard de changement d'état et l'entropie standard de changement d'état ne dépendent pas de la température dans le domaine de températures considérées.

**33)** Tracer l'allure de la courbe  $g_s^0 - g_l^0$  en fonction de  $T$ , notée courbe (1).

###   volution du système : germination

**34)** Donner l'expression de  $G(r)$  pour  $T = T_f$  en fonction de  $g_l^0$ ,  $\sigma_{sl}$  et  $r$ . Exprimer  $dG$ .

**35)** Comment varie alors le rayon  $r$  ? On dit que la cristallisation n'est pas possible. Expliquer.

**36)** Donner l'allure de  $G(r)$  pour  $T < T_f$  en fonction de  $g_l^0$ ,  $\sigma_{sl}$ ,  $r$ ,  $\Delta_{fus}H^0(Pb)$ ,  $M(Pb)$ ,  $T$ ,  $T_f$  et  $\rho$ . Exprimer  $dG$ .

**37)** Montrer qu'il n'est pas possible dans ce cas de déduire de  $dG$  l'évolution de  $r$ .

**38)** En utilisant le critère (obtenu en **Q23**)  $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial r}\right) dr \leq 0$ , on montre que la cristallisation ne va avoir lieu que si  $T < T_f$ . Trouver alors que le rayon du germe solide doit être supérieur à une valeur minimale  $r_{min}$  critique que l'on calculera en fonction de  $g_s^0$ ,  $g_l^0$ ,  $\sigma_{sl}$  et  $\rho$ .

**39)** Application numérique :   valuer le rayon critique de la graine solide à 285   C, 300   C et 323   C.

**40)** Expliquer pourquoi il ne peut y avoir cristallisation sans germe solide. Quel est alors le rôle de l'antimoine et de l'arsenic, outre le rôle de durcisseur ?

41) En utilisant la courbe (1), montrer que la cristallisation sera d'autant plus facile que la température  $T$  est inférieure à  $T_f$  (situation dite de « surfusion »). Commenter la courbe de solidification du plomb de la Figure 2.

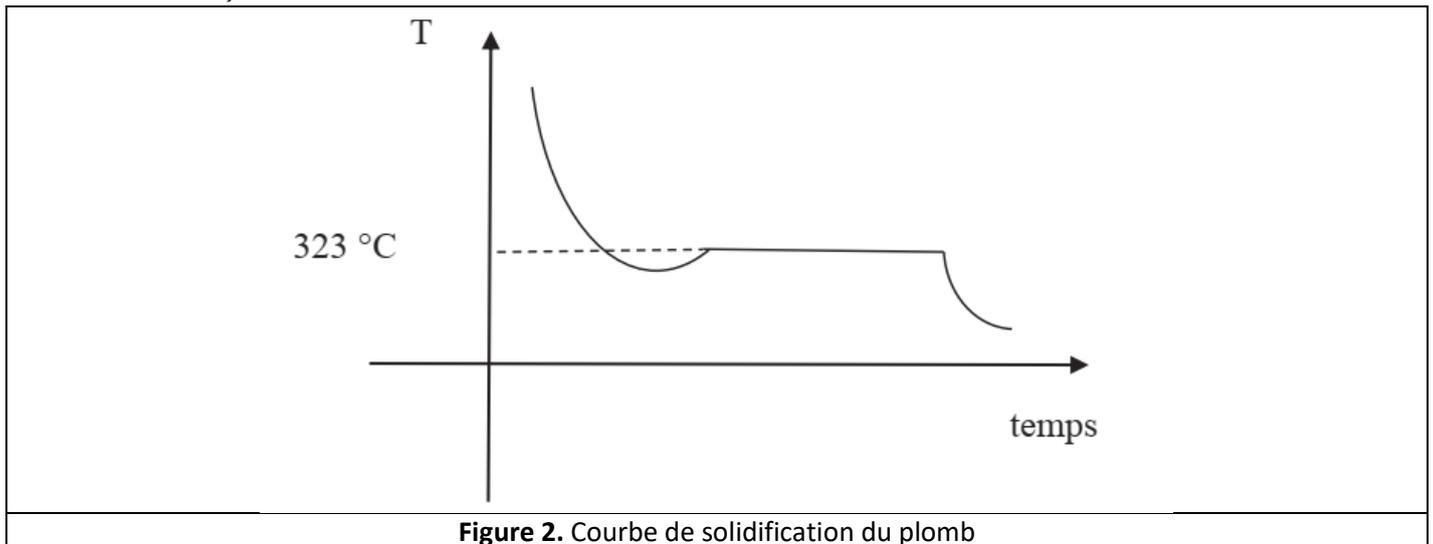


Figure 2. Courbe de solidification du plomb

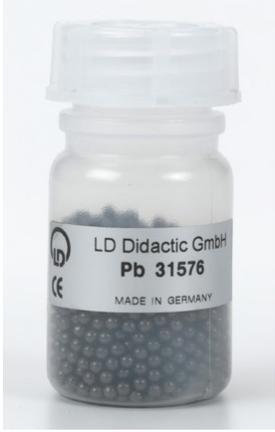
### I.3) Détermination de la capacité thermique de la grenaille de plomb

Capacité thermique massique du plomb solide :  $c_{Pb,th} = 129 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_{eau} = 4,19 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

#### Document 4. Données

Il est possible de commander de la grenaille de plomb pour des besoins pédagogiques. Elle arrive sous forme d'une petite fiole comme celle en Figure 3. On se propose alors de déterminer la capacité thermique du plomb contenue dans ces billes à l'aide d'un calorimètre et de matériel classique d'un laboratoire de chimie, listé dans le tableau 1.

	Calorimètre à vase Dewar de masse équivalente en eau $m_K = 20 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$
	Thermomètre, $-10^\circ\text{C}$ à $110^\circ\text{C}$ , gradué tous les $0,1^\circ\text{C}$
	Balance de laboratoire, $610 \text{ g}$ , précise à $0,1 \text{ g}$
	Un bain thermostaté à $T_1 = 100^\circ\text{C}$
	Masse $m_2 = 180 \text{ g}$ d'eau à température ambiante à $T_2 = 25^\circ\text{C}$
<p><b>Figure 3.</b> Echantillon de <math>m_1 = 200 \text{ g}</math> de grenaille de plomb (billes de <math>3 \text{ mm}</math> de diamètre)</p>	<p><b>Tableau 1.</b> Liste du matériel à disposition pour les besoins de l'expérience (en plus de la grenaille de plomb)</p>

42) Proposer un protocole pour mesurer la capacité thermique du plomb.

La température finale du mélange d'une masse  $m_2$  d'eau et d'une masse  $m_1$  de plomb est de  $T_f = 27,2^\circ\text{C}$ .

43) En déduire l'expression de la capacité thermique  $c_1$  du plomb solide en fonction de  $c_{eau}$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_K$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_f$ . Un raisonnement justifié et détaillé est attendu. Faire l'application numérique.

44) Quelles sont les grandeurs d'influence ? Donner leur incertitude-type en justifiant.

Pour connaître l'incertitude-type sur la valeur de  $c_1$ , on procède à une évaluation de type B à l'aide d'une simulation de Monte Carlo. Le document 5 donne le programme utilisé.

45) Que fait-on des lignes 36 à 42 ?

46) La Figure 4 donne l'histogramme en sortie du programme Python. Expliquez son allure.

En sortie du programme, on obtient :

`c1_moyenne= 0.1264179687437996`

`u(c1)= 0.0014569410271955635`

`z-score= 1.772227707232946`

47) Donner alors la valeur mesurée de  $c_1$ , ainsi que son incertitude-type  $u(c_1)$ .

48) Exprimer la variation d'entropie  $\Delta S_1$  du système {plomb} pour cette opération.

49) Exprimer la variation d'entropie  $\Delta S_2$  du système {eau+calorimètre} pour cette opération.

50) Exprimer la variation d'entropie  $\Delta S_{tot}$  du système total pour cette opération.

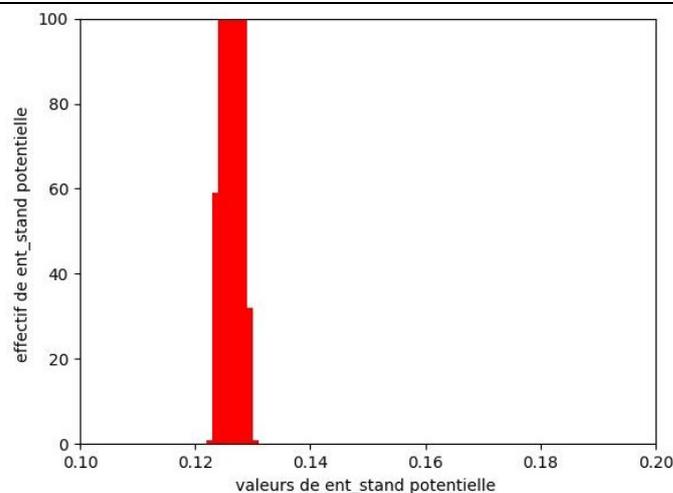
51) Mettre une croix en bas de la deuxième page de votre copie.

```

13 import numpy as np
14 import matplotlib.pyplot as plt
15 import random
16 import statistics
17
18
19 u_T1=0.029
20 u_T2=0.029
21 u_Tf=0.029
22 T1_mesure=273.15+100
23 T2_mesure=273.15+25
24 Tf_mesure=273.15+27.2
25
26 u_m1 = 0.00029
27 u_m2 = 0.00029
28 u_mk = 0.001
29 m1 = 0.2
30 m2 = 0.18
31 mk = 0.02
32
33 c_eau=4.180
34 c1_theo=0.129
35
36 T1=np.random.uniform(T1_mesure-u_T1,T1_mesure+u_T1 ,1000)
37 T2=np.random.uniform(T2_mesure-u_T2,T2_mesure+u_T2 ,1000)
38 Tf=np.random.uniform(Tf_mesure-u_Tf,Tf_mesure+u_Tf ,1000)
39
40 m1=np.random.uniform(m1-u_m1,m1+u_m1 ,1000)
41 m2=np.random.uniform(m2-u_m2,m2+u_m2 ,1000)
42 mk=np.random.uniform(mk-u_mk,mk+u_mk ,1000)
43
44
45 c1=c_eau*(m2+mk)*(Tf-T2)/(-m1*(Tf-T1))
46
47 nb=100
48 plt.hist(c1, bins=nb, range=(0.1,0.2), color='red')
49 plt.axis([0.1,0.2, 0,100])
50 plt.xlabel("valeurs de ent_stand potentielle ")
51 plt.ylabel("effectif de ent_stand potentielle ")
52
53 c1_moyenne=np.mean(c1)
54 u_c1=np.std(c1)
55 z_score=abs((c1_moyenne-c1_theo)/u_c1)
56 print("ent_stand_moyenne= ", c1_moyenne)
57 print("u(ent_stand)=",u_c1)
58 print("z-score=",z_score)
59

```

**Document 5.** Programme Python pour réaliser une simulation de Monte Carlo



**Figure 4.** Histogramme en sortie du programme du document 5