

E.C.E.

1. Le système est la solution et la partie intérieure du calorimètre. La réaction transforme une partie de l'énergie potentielle chimique en agitation thermique : la température augmente. Si l'ensemble est parfaitement isolé et rigide, il n'échange ni travail ni transfert thermique avec l'extérieur ; l'énergie interne totale se conserve, mais ses contributions microscopiques se redistribuent.
2. Pour chaque réactif,

$$n = cV = 1,0 \times 50,0 \times 10^{-3} = 0,050 \text{ mol.}$$

Les réactifs sont en proportions stœchiométriques, donc $\xi_f = 0,050 \text{ mol}$ et

$$E_{\text{chim,lib}} = 0,050 \times 57,3 \times 10^3 = 2865 \text{ J.}$$

En négligeant le calorimètre,

$$\Delta T_{\text{mod}} = \frac{E_{\text{chim,lib}}}{C_{\text{sol}}} = \frac{2865}{418} = 6,85 \text{ }^\circ\text{C.}$$

3. Le tableau donne $\theta_{\text{max}} = 25,5 \text{ }^\circ\text{C}$, donc $\Delta T_{\text{mes}} = 25,5 - 19,0 = 6,5 \text{ }^\circ\text{C}$. La formule fournie conduit à

$$u(\Delta T) = \sqrt{0,1^2 + 0,1^2} = 0,14 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Après arrondi par excès :

$$\Delta T_{\text{mes}} = 6,5 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Avec les valeurs non arrondies,

$$z = \frac{|6,50 - 6,85|}{0,14} = 2,5 > 2.$$

La mesure n'est donc pas compatible avec le modèle qui néglige la capacité thermique du calorimètre.

4. Une partie de l'énergie chauffe la paroi intérieure, l'agitateur et la sonde. En les incluant dans le modèle :

$$C_{\text{cal}} = \frac{E_{\text{chim,lib}}}{\Delta T_{\text{mes}}} - C_{\text{sol}} = \frac{2865}{6,5} - 418 = 23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

La formule fournie donne

$$u(C_{\text{cal}}) = \frac{2865}{6,5^2} \times 0,14 = 9,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Avec la règle d'arrondi de **04**, on écrit $C_{\text{cal}} = 20 \pm 10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. La précision reste limitée, mais l'effet du calorimètre n'est pas négligeable.

Programmation Python

1. L'enceinte est **fermée** (V fixé) et **thermostatée** (T fixée) : l'équation d'état se réduit alors à $P = \frac{RT}{V} n_{\text{gaz}}$, une **proportionnalité** entre P et n . Si V ou T variaient, la pression mélangerait deux effets et ne compterait plus les moles.
2. $n_{\text{O}_2} = dP \cdot V / (R \cdot T)$ puis $n_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_0 - 2 \cdot n_{\text{O}_2}$ (deux moles d'eau oxygénée consommées par mole de dioxygène formé).
3. Le script affiche : temps de demi-réaction : environ 300 s — la moitié de l'eau oxygénée a disparu en cinq minutes.
4. Réaction totale : $n_{\text{O}_2, \infty} = n_0/2 = 5,0 \times 10^{-3}$ mol, d'où une surpression finale
$$\Delta P = \frac{n RT}{V} = \frac{5,0 \times 10^{-3} \times 8,31 \times 298}{2,50 \times 10^{-4}} = 4,95 \times 10^4 \text{ Pa} = 495 \text{ hPa}$$
 : la pression tend vers $1013 + 495 \simeq 1508$ hPa. La dernière mesure (1478 hPa à $t = 1200$ s) s'en approche — la réaction n'est pas tout à fait finie.

Exercices

Corrigé de l'exercice 1 — Le ballon-sonde

1. Conversions : $P_1 = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_1 = 288 \text{ K}$. $n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{1,013 \times 10^5 \times 5,0}{8,31 \times 288} = 2,1 \times 10^2 \text{ mol}$.
2. $V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{212 \times 8,31 \times 223}{2,65 \times 10^4} = 15 \text{ m}^3$ — le ballon **triple** de volume : gonflé à bloc au sol, il éclaterait en route. On le lance flasque pour lui laisser la place de gonfler.
3. En montant, P extérieure continue de chuter : le ballon gonfle jusqu'à ce que la tension de l'enveloppe dépasse sa résistance — elle éclate. (La température, elle, cesse de baisser dans la stratosphère : c'est bien la pression qui mène le jeu.)
4. À 10 km, la pression est quatre fois moindre : les molécules sont plus éloignées, leur volume propre et leurs interactions comptent encore moins (§4) — les hypothèses du gaz parfait sont mieux satisfaites.

Corrigé de l'exercice 2 — La pompe à chaleur

1. Reçus par le fluide : $W > 0$ (le compresseur le comprime), $Q_{\text{froid}} > 0$ (il absorbe dehors en s'évaporant), $Q_{\text{chaud}} < 0$ (il cède aux radiateurs en se condensant).
2. Même état au départ et à l'arrivée du tour : U est une fonction d'état, donc $\Delta U = 0$. Premier principe : $0 = W + Q_{\text{froid}} + Q_{\text{chaud}}$, d'où

$$|Q_{\text{chaud}}| = W + Q_{\text{froid}} :$$

l'énergie cédée à la source chaude dépasse l'énergie électrique fournie au compresseur ; la différence est prélevée à la source froide.

3. $|Q_{\text{chaud}}| = \text{COP} \times W$: avec 2,0 kW fournis, les radiateurs reçoivent 8,0 kW. Les 6,0 kW de différence sont prélevés à la source froide, par exemple l'air ou le sol.

4. **Non.** Un rendement compare la sortie à **tout** ce qui entre : ici $8,0/(2,0 + 6,0) = 1$ — rien n'est créé. Le COP ne compare la sortie utile qu'au travail fourni au compresseur : il peut donc dépasser 1 sans violer la conservation de l'énergie.
5. Le §6 dit : **spontanément**, du chaud vers le froid. Ici rien n'est spontané : le compresseur fournit continuellement le travail W . (Et dans le détail, chaque transfert local respecte la règle : le fluide de l'évaporateur est **plus froid** que l'air extérieur, celui du condenseur **plus chaud** que les radiateurs ; le compresseur établit ces écarts de température.)

Corrigé de l'exercice 3 — La bouilloire

1. Système : l'eau. Le courant électrique ne traverse pas sa frontière : il traverse la résistance. L'eau reçoit de la résistance chaude un transfert thermique $Q_{\text{rés}} > 0$ et en cède à la bouilloire, à la vapeur et à l'air, $Q_{\text{env}} < 0$.
2. $\Delta U = m c \Delta T = 1,0 \times 4185 \times 80 = 3,35 \times 10^5$ J. Dans le modèle $\eta = 1$, toute l'énergie électrique finit dans l'eau : $\Delta t = \frac{\Delta U}{\mathcal{P}} = \frac{3,35 \times 10^5}{2,0 \times 10^3} = 167 \text{ s} = 2,8 \text{ min}$.
3. $E_{\text{élec}} = \mathcal{P} \Delta t = 2,0 \times 10^3 \times 192 = 3,84 \times 10^5$ J. Le rendement global vaut

$$\eta = \frac{\Delta U_{\text{eau}}}{E_{\text{élec}}} = \frac{3,35 \times 10^5}{3,84 \times 10^5} = 0,87.$$

Environ 87 % de l'énergie électrique augmente donc l'énergie interne de l'eau ; les $4,9 \times 10^4$ J restants chauffent la bouilloire, la vapeur et l'environnement.

4. Vaporiser 1,0 kg exige $Q = m L_{\text{vap}} = 2257$ kJ — presque **sept fois** les 335 kJ de la chauffe. Une bouilloire ne se vide donc pas immédiatement après l'ébullition. Cependant, une fois l'eau évaporée, la température de la résistance peut augmenter rapidement : un dispositif d'arrêt automatique reste indispensable.

Corrigé — Question de réflexion — Le café refroidi

Le premier principe est une **comptabilité** : il vérifie que rien ne se crée ni ne se perd, et le film inverse du café respecterait cette comptabilité à la perfection. S'il ne se produit jamais, c'est que la nature obéit à une **seconde** règle, qui ne parle pas de quantité mais de **sens** : les transferts spontanés ont une direction — du chaud vers le froid, de l'ordonné vers le désordonné — et ne reviennent pas en arrière d'eux-mêmes. Le premier principe dit ce qui est *possible* ; il manque une loi qui dise ce qui est *probable*. Elle existe, elle fonde le sens du temps des machines thermiques — et elle dépasse le programme de terminale.

Corrigé — Problème de Fermi — Le souffle

Estimations raisonnables : le volume d'une inspiration au repos est de l'ordre d'un demi-litre, et une mole de gaz occupe environ 25 L à température ambiante. La quantité de matière inspirée vaut donc environ 2×10^{-2} mol, soit l'ordre de grandeur

$$n \sim 10^{-2} \text{ mol}.$$

Le nombre d'Avogadro est de l'ordre de $N_A \sim 10^{24} \text{ mol}^{-1}$. Ainsi

$$N = n N_A \sim 10^{-2} \times 10^{24} = 10^{22} \text{ molécules.}$$

Une inspiration contient donc de l'ordre de 10^{22} molécules d'air.