Problème n°1 : Synthèse industrielle du butadiène.

Le buta-1,3-diène, de formule brute C_4H_6, est une matière première de la synthèse du caoutchouc. Parmi les produits de raffinage du pétrole obtenus par craquage catalytique et par vapocraquage, se trouve une "fraction C4" qui contient environ 50% de butane et 50% de butène. La déshydrogénation catalytique de cette "fraction C4" conduit au butadiène.

I. *Déshydrogénation du butane en butène :*

La déshydrogénation du butane en butène se fait suivant la réaction équilibrée :

C_4H_{10} (g) = C_4H_8 (g) + H_2 (g)   (1)

1°) A partir des enthalpies standards de formation et des entropies standards des corps en présence (voir données), calculer pour la réaction (1) :

a) $\Delta_r H_1^0$ **b)** $\Delta_r S_1^0$ **c)** $\Delta_r G_1^0$ à 873 K.

2°) Calculer la constante de l'équilibre de la réaction (1) à 873 K.

3°) On suppose qu'initialement, il n'y a que du butane. À l'équilibre chimique, calculer le taux de conversion α du butane en butène sous la pression totale de 100 kPa, à 873 K (on rappelle que ce taux est le nombre de moles de butane ayant réagi sur le nombre de moles initial de butane).

II. *Déshydrogénation du butène en butadiène :*

La déshydrogénation du butène en butadiène se fait suivant la réaction équilibrée :

C_4H_8 (g) = C_4H_6 (g) + H_2 (g)   (2)

L'étude de cet équilibre (2) à 873 K, sous la pression totale de 100 kPa, avec du butène pur, montre que le taux de conversion du butène en butadiène à l'équilibre chimique est de 30%.

4°) Calculer la constante de l'équilibre (2) à 873 K.

5°) Calculer le taux de conversion du butène sous une pression totale de 10 kPa lorsqu'on part du butène pur.

6°) Industriellement, le butène pur est mélangé au départ à 20 fois son volume de vapeur d'eau sèche (dans les mêmes conditions de pression et température). L'ensemble passe sur un catalyseur à base de phosphate de calcium et de nickel. La pression dans le réacteur est de 20 kPa, la température est de 873 K. Calculer dans ces conditions le taux de conversion du butène

Données :

Corps pur	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})
H_2 (g)	0	130,6
C_4H_{10} (g)	-126,18	310,2
C_4H_8 (g)	-0,125	305,7
C_4H_6 (g)	110,2	278,8
H_2O (g)	-241,9	188,7
O_2 (g)	0	205

R = 8,32 J.K^{-1}.mol^{-1}.

Problème n°2 : Statique des fluides

Partie A

1°) Donner la définition de la poussée d'Archimède.

2°) Enoncer le théorème d'Archimède (dans un référentiel galiléen) pour un objet entouré de fluides au repos.

Un récipient cylindrique circulaire en verre de rayon $R = 2{,}00$ cm contient un glaçon de volume $V_0 = 15{,}0$ cm^3, et de l'eau liquide. La hauteur initiale de l'eau dans le verre est $h_0 = 10{,}0$ cm (cf figure

1). La masse volumique de l'eau liquide est $\mu_e = 1000\ \mathrm{kg.m^{-3}}$ et celle de la glace est $\mu_{gl} = 920\ \mathrm{kg.m^{-3}}$. L'eau liquide et l'eau solide du glaçon sont pures. Il n'y a aucune évaporation pendant l'expérience. La pression dans l'air est notée P_a, et supposée uniforme.

3°) On note V_{im} le volume de la partie immergée du glaçon, et $V_{ém}$ celui de sa partie émergée.

a) Effectuer un bilan des actions mécaniques extérieures qui s'appliquent au glaçon.
b) Exprimer puis calculer le volume immergé V_{im} du glaçon en $\mathrm{cm^3}$.

4°) Le glaçon fond et la hauteur d'eau finale dans le verre est h_1.

a) Exprimer la masse m_{gl} du glaçon avant qu'il ne fonde.
b) Exprimer le volume V_0' d'eau liquide engendrée par la fonte du glaçon, en fonction de V_0, μ_{gl}, et μ_e.
c) Comparer V_0' au volume V_{im} qu'avait la partie immergée du glaçon.
d) Déterminer $h_1 - h_0$,
e) Exprimer puis calculer la masse totale, m, de l'ensemble initial (eau liquide + glaçon).

5°) L'eau liquide est remplacée par de l'eau liquide salée, de masse volumique $\mu_{es} = 1030\ \mathrm{kg.m^{-3}}$. Le glaçon est le même (eau pure) qu'avant. La hauteur initiale de l'eau salée dans le verre est h_0. On laisse le glaçon fondre. La hauteur d'eau finale dans le verre est h_2.

a) Au moyen d'un raisonnement qualitatif, comparer h_2 à h_1.
b) Exprimer puis calculer $h_2 - h_0$.

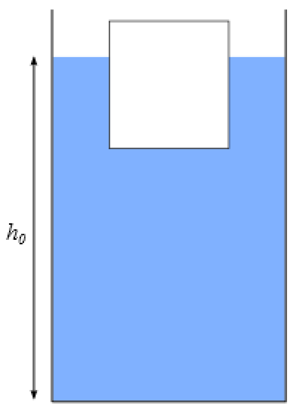


figure 1

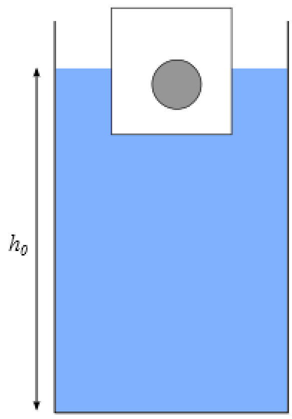


figure 2

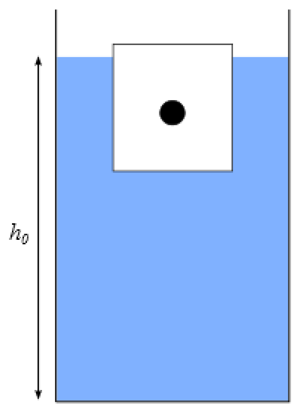


figure 3

6°) On remet de l'eau pure liquide dans le récipient et le glaçon initial est remplacé par un glaçon contenant une petite bille de bois, de masse volumique $\mu_b = 500\ \mathrm{kg.m^{-3}}$, et de volume $V_b = 5{,}00\ \mathrm{cm^3}$ (cf figure 2). Le volume total (glace + bille) reste égal à $V_0 = 15{,}0\ \mathrm{cm^3}$.

a) Exprimer la masse m_c de ce glaçon « composite », formé de glace et d'eau.
b) On note V_e le volume émergé du glaçon composite. Exprimer la force de poussée d'Archimède agissant sur ce glaçon composite, en fonction notamment de V_0 et V_e.
c) Déterminer le pourcentage du volume émergé par rapport à V_0.
d) La hauteur d'eau finale dans le verre est h_3. Déterminer $h_3 - h_0$ (en réfléchissant bien, il y a très peu de calculs à effectuer).

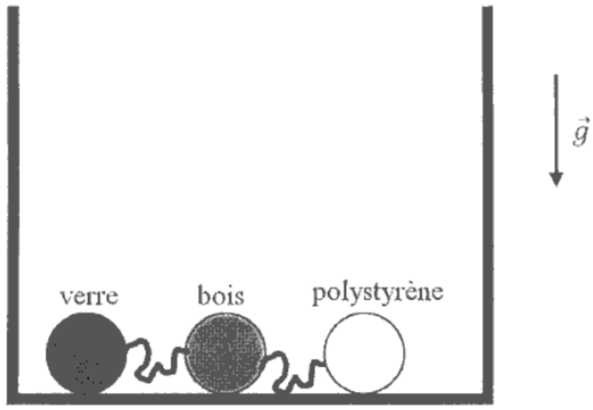
7°) On met à nouveau de l'eau pure liquide dans le récipient, et le glaçon initial est remplacé par un glaçon contenant une petite bille d'aluminium, de masse volumique $\mu_a = 2700\ \mathrm{kg.m^{-3}}$, et de volume V_a (figure 3). Le volume total (glace + bille) reste égal à $V_0 = 15{,}0\ \mathrm{cm^3}$. Déterminer la valeur maximale $V_{a\,max}$ du volume de la bille d'aluminium pour que le glaçon ne coule pas.

Partie B

On place dans un récipient trois billes, de rayon $R = 1{,}0$ cm (le même pour les trois), reliées entre elles par des fils de longueur $L = 2{,}0$ cm (cf figure). On admet que ces fils n'exercent des forces sur les billes que s'ils sont verticaux et tendus.

La première est en verre, de densité $d_v = 2{,}0$. La seconde est en bois, de densité $d_b = 0{,}60$, et la troisième en polystyrène, de densité $d_p < 0{,}50$.

On rappelle que la densité d'un solide est le rapport de sa masse volumique à celle de l'eau.



8°) On introduit de l'eau dans le verre jusqu'à une hauteur de $h_1 = 1{,}0$ cm au-dessus du fond.
On note $g = 9{,}8\ \mathrm{m.s^{-2}}$ la norme du champ de pesanteur, $\mu_e = 1{,}0.10^3\ \mathrm{kg.m^{-3}}$ la masse volumique de l'eau, et V le volume des billes.

a) Pour une bille de densité d, de volume V, en notant α le rapport de son volume immergé sur son volume V, exprimer son poids, puis la force de poussée d'Archimède qui s'exerce sur elle.
b) En déduire la résultante $\vec{F}_1$ de ces deux forces.
c) Quelle doit être la différence d'altitude entre les centres de deux billes (de rayon R) pour que le fil (de longueur L) qui les relie soit vertical et tendu ?
d) Combien de billes parmi les trois continueront à toucher le fond ? Et s'il y en a : lesquelles ?

9°) On ajoute de l'eau dans le verre jusqu'à une hauteur de $h_2 = 5{,}0$ cm au-dessus du fond.
Y aura-t-il un, ou des fils tendu(s) ? Si oui le(s)quel(s) ? Représenter schématiquement la situation (en plaçant un v, un b et un p à l'intérieur de chaque cercle pour repérer respectivement les billes en *verre*, en *bois*, et en *polystyrène*) et exprimer littéralement les normes des tensions dans le(s) fil(s) tendu(s).

10°) On ajoute de l'eau dans le verre jusqu'à une hauteur de $h_3 = 7{,}0$ cm au-dessus du fond.

a) Y aura-t-il un, ou des fils tendu(s) ? Si oui le(s)quel(s) ? Représenter schématiquement la situation.
b) Donner l'expression de la norme de la tension, T'_{b-v} du fil entre la bille en bois et celle en verre.
c) Exprimer la force vectorielle $\vec{F}$ exercée par le fond du récipient sur la bille de verre, en fonction de μ_e, V, d_b, d_v, et $\vec{g}$.

11°) On ajoute de l'eau dans le verre jusqu'à une hauteur de $h_4 = 10{,}0$ cm au-dessus du fond.
Plus aucune des billes ne touche le fond.

a) Représenter schématiquement la situation.
b) Quelle inégalité doit vérifier la densité d_p du polystyrène pour que cette situation soit possible ? Donner la nouvelle expression de la norme de la tension, T'_{b-v} du fil entre la bille en bois et celle en verre).

12°) Dans le cas où $d_p = 0{,}10$, déterminer le pourcentage du volume de la bille de polystyrène qui est émergé, ainsi que la norme de la tension du fil entre la bille de polystyrène et la bille de bois.