Problème n°1 : Synthèse industrielle du butadiène.

I. *Déshydrogénation du butane en butène :*

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

a) D'après la loi de Hess, $\Delta_r H_1^0 = -\Delta_f H^0(\mathrm{C_4H_{10}}, g) + \Delta_f H^0(\mathrm{C_4H_8}, g) + \Delta_f H^0(\mathrm{H_2}, g)$

Numériquement, $\Delta_r H_1^0 = -(-126{,}18) + (-0{,}125) + 0 = 126\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

b) Par propriété de l'entropie standard de réaction, $\Delta_r S_1^0 = -S^0(\mathrm{C_4H_{10}}, g) + S^0(\mathrm{C_4H_8}, g) + S^0(\mathrm{H_2}, g)$

D'où $\Delta_r S_1^0 = -310{,}2 + 305{,}7 + 130{,}6 = 126{,}1\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

c) Par définition de l'enthalpie libre standard de réaction, $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0$.

Donc à $T = 873$ K, $\Delta_r G_1^0 = 16{,}0\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$

2°) Par définition de la constante de l'équilibre, pour la réaction (1) à 873 K, $K_1^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^0(T)}{RT}\right)$,

donc $K_1^0(873) = 0{,}111$.

3°) Pour calculer le taux de conversion du butane en butène, on commence par faire un bilan de matière :

C_4H_{10} (g)	=	C_4H_8 (g)	+	H_2 (g)	$n_{tot\ gaz}$
n_1		0		0	n_1
$n_1 - \xi_1$		ξ_1		ξ_1	$n_1 + \xi_1$

Le taux est $\alpha_1 = \frac{\xi_1}{n_1}$. Notons P la pression totale de 100 kPa, et T =873 K, la température.

À l'équilibre, d'après la loi d'action des masses, $K_1^0(T) = \frac{\left(\frac{\xi_1}{n_1+\xi_1}\frac{P}{P^0}\right)\left(\frac{\xi_1}{n_1+\xi_1}\frac{P}{P^0}\right)}{\left(\frac{n_1-\xi_1}{n_1+\xi_1}\frac{P}{P^0}\right)}$, c'est-à-dire $K_1^0(T) = \frac{\xi_1^2\left(\frac{P}{P^0}\right)}{(n_1-\xi_1)(n_1+\xi_1)}$,

ou encore $K_1^0(T) = \frac{\xi_1^2\left(\frac{P}{P^0}\right)}{(n_1-\xi_1)(n_1+\xi_1)}$.

Puis en divisant partout par n_1, $K_1^0(T) = \frac{\alpha_1^2\left(\frac{P}{P^0}\right)}{(1-\alpha_1)(1+\alpha_1)}$. Et puisque $P = P^0$, $K_1^0(T) = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2}$.

On en déduit : $\frac{1}{\alpha_1^2} - 1 = \frac{1}{K_1^0}$, puis $\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_1^0}{1+K_1^0}}$. Numériquement, $\alpha_1 = 0{,}316$.

II. *Déshydrogénation du butène en butadiène :*

4°)

C_4H_8 (g)	=	C_4H_6 (g)	+	H_2 (g)	$n_{tot\ gaz}$
n_2		0		0	n_2
$n_2 - \xi_2$		ξ_2		ξ_2	$n_2 + \xi_2$

Le taux est $\alpha_2 = \frac{\xi_2}{n_2}$.

À l'équilibre, en procédant comme à la question précédente, on a $K_2^0(T) = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2^2}$.

Numériquement, $K_2^0(T) = \frac{0{,}30^2}{1-0{,}30^2} = \frac{0{,}090}{0{,}91} = 0{,}099$

<u>Remarque</u> : on pouvait aussi passer par les valeurs du tableau et on trouvait $K_2^0 = 0{,}0655$.

5°) On reprend la loi d'action de masse, cette fois avec une pression totale P, différente de la pression standard :

$K_2^0(T) = \frac{\alpha'^2_2\left(\frac{P}{P^0}\right)}{\left(1-\alpha'^2_2\right)}$, d'où $\frac{1}{\alpha'^2_2} - 1 = \frac{P}{P^0 K_2^0}$, puis $\alpha'_2 = \sqrt{\frac{P^0 K_2^0}{P+P^0K_2^0}}$. Numériquement, $\alpha'_2 = 0{,}705$

<u>Remarque</u> : avec l'autre méthode ($K_2^0 = 0{,}0655$) on trouvait $\alpha'_2 = 0{,}629$.

6°)

C_4H_8 (g)	=	C_4H_6 (g)	+	H_2 (g)	H_2O (g)	$n_{tot\ gaz}$
n''_2		0		0	$20n''_2$	$n''_2 + 20n''_2$
$n''_2 - \xi''_2$		ξ''_2		ξ''_2	$20n''_2$	$21n''_2 + \xi''_2$

Le taux est $\alpha''_2 = \frac{\xi''_2}{n''_2}$. On écrit la loi d'action des masse :

$$K_2^0(T) = \frac{\left(\frac{\xi''_2}{21n''_2+\xi''_2}\frac{P''}{P^0}\right)\left(\frac{\xi''_2}{21n''_2+\xi''_2}\frac{P''}{P^0}\right)}{\left(\frac{n''_2-\xi''_2}{21n''_2+\xi''_2}\frac{P''}{P^0}\right)} = \frac{(\xi''_2)^2}{(21n''_2+\xi''_2)(n''_2-\xi''_2)}\frac{P''}{P^0} = \frac{(\alpha''_2)^2}{(21+\alpha''_2)(1-\alpha''_2)}\frac{P''}{P^0},$$

d'où $-(\alpha''_2)^2 - 20\alpha''_2 + 21 = \frac{P''}{K_2^0P^0}(\alpha''_2)^2$, puis $\left(\frac{P''}{K_2^0P^0}+1\right)(\alpha''_2)^2 + 20\alpha''_2 - 21 = 0$.

Discriminant : $\Delta = 400 + 84 \times \left(\frac{P''}{K_2^0P^0}+1\right) = 400 + 84 \times \left(\frac{0{,}20}{0{,}090}\times 0{,}91 + 1\right) > 0$.

Il vient $\alpha''_2 = \frac{-20 \pm\sqrt{\Delta}}{2\left(\frac{P''}{K_2^0P^0}+1\right)}$. On ne garde que la solution qui a un sens chimique, à savoir la solution positive,

d'où $\alpha''_2 = \frac{-20+\sqrt{\Delta}}{2\left(\frac{P''}{K_2^0P^0}+1\right)} = 0{,}92$.

Problème n°2 : d'après ENAC 2010 et 2013

Partie A

1°) La poussée d'Archimède est la résultante des forces de pression exercées sur un objet immobile par l'ensemble des fluides au repos qui l'entourent.

2°) Théorème d'Archimède : Dans un référentiel galiléen, la poussée d'Archimède est verticale ascendante, et égale à l'opposé du poids du fluide déplacé.

3°)

a) Le glaçon est soumis à son poids $\mu_{gl} V_0 \vec{g}$ et à la poussée d'Archimède $-\mu_e V_{im} \vec{g}$

b) A l'équilibre, d'après le théorème de la résultante dynamique appliquée au glaçon dans le référentiel terrestre, supposé galiléen s'écrit : $\mu_{gl} V_0 \vec{g} - \mu_e V_{im} \vec{g} = \vec{0}$, d'où $V_{im} = V_0 \frac{\mu_{gl}}{\mu_e}$. Numériquement, $V_{im} = 15 \frac{920}{1000} = 13{,}8 \text{ cm}^3$.

4°)

a) Avant qu'il ne fonde, la masse du glaçon est $m_{gl} = \mu_{gl} V_0$

b) Une fois fondu, sa masse (qui n'a pas changé) est $m_{gl} = \mu_e V_0'$, d'où $V_0' = \frac{\mu_{gl} V_0}{\mu_e}$.

c) On voit que $V_0' = V_{im}$, ce qui est bien connu et signifie que l'eau liquide du glaçon fondu va exactement occuper le volume immergé qu'avait le glaçon.

d) D'où $h_1 - h_0 = 0$.

e) Par conséquent, la masse totale, m, de l'ensemble initial (eau liquide + glaçon), qui est la même que la masse finale d'eau liquide est $m = \mu_e \pi R^2 h_0 = 0{,}126 \text{ kg}$.

5°) a) Qualitativement, la poussée d'Archimède exercée par l'eau salée sera supérieure à celle de l'eau pure, donc le volume immergé V_{im}' du glaçon sera plus faible. Du coup, quand il sera transformé en eau liquide, celle-ci occupera un volume supérieur à celui de la partie immergée du glaçon, ce qui fera un surplus d'eau liquide, et $h_2 > h_1$.

b) Quantitativement, par prolongement du calcul du 1°), $V'_{im} = V_0 \frac{\mu_{gl}}{\mu_{es}}$. Une fois fondu, le glaçon occupe toujours un volume d'eau liquide $V_0' = \frac{\mu_{gl} V_0}{\mu_e}$. Le surplus de volume, par rapport au « trou » V'_{im} à boucher est $V_0' - V'_{im}$; et cela va engendrer un surplus de hauteur de liquide $h_2 - h_0 = \frac{V_0' - V'_{im}}{\pi R^2} = \frac{\mu_{gl} V_0}{\pi R^2} \left(\frac{1}{\mu_e} - \frac{1}{\mu_{es}} \right)$.

Numériquement, c'est très peu : $h_2 - h_0 = 0{,}320 \text{ mm}$.

6°) a) $m_c = \mu_{gl}(V_0 - V_b) + \mu_b V_b$

b) $\vec{\pi}_A = -\mu_e (V_0 - V_e) \vec{g}$.

c) On applique le TRD au glaçon « composite » dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen :

$\mu_{gl}(V_0 - V_b) \vec{g} + \mu_b V_b \vec{g} - \mu_e (V_0 - V_e) \vec{g} = \vec{0}$, d'où $\mu_{gl}(V_0 - V_b) + \mu_b V_b - \mu_e (V_0 - V_e) = 0$

puis $V_e = V_0 \left(1 - \frac{\mu_{gl}}{\mu_e}\right) + V_b \left(\frac{\mu_{gl} - \mu_b}{\mu_e}\right)$, et $\frac{V_e}{V_0} = \left(1 - \frac{\mu_{gl}}{\mu_e}\right) + \frac{V_b}{V_0} \left(\frac{\mu_{gl} - \mu_b}{\mu_e}\right)$. Numériquement, $\frac{V_e}{V_0} = 22\%$.

d) Ici, on est tenté de partir dans des gros calculs pour se rendre compte à la fin que le résultat est simple donc il y a forcément une solution simple ! Le problème serait en effet le même si on formait un glaçon de volume non pas V_0 mais $(V_0 - V_b)$, et qu'on déposait à la surface de l'eau d'une part ce plus petit glaçon, et d'autre part la bille de bois (voir **démo*** plus bas). Et quand le glaçon a fondu, il occupe exactement la partie immergée de son volume lorsqu'il était solide (cf 1°). Et la bille de bois trempe dans l'eau, après la fonte comme avant la fonte. En conséquence, le niveau du liquide ne bouge pas !! $h_3 - h_0 = 0$.

démo* : imaginons qu'on n'ait au départ que le glaçon de volume $(V_0 - V_b)$, qui flotte à la surface de l'eau. On dépose la bille de bois au-dessus du glaçon, celui-ci s'enfonce d'un volume ΔV, qui permet de compenser le poids du glaçon. Et une fois la glace fondue, la bille flotte à la surface de l'eau, et y occupe le même volume ΔV (puisque ce volume pris sur l'eau équilibre son poids). Donc le problème est le même que si, au départ, la bille est à côté du glaçon.

7°) On note V''_{im} le volume immergé du nouveau glaçon « composite » et on lui applique le TRD au dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen : $\mu_{gl}(V_0 - V_a) \vec{g} + \mu_a V_a \vec{g} - \mu_e V''_{im} \vec{g} = \vec{0}$,

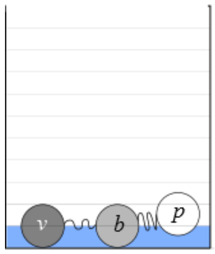
d'où $\mu_{gl}(V_0 - V_a) + \mu_a V_a = \mu_e V''_{im}$ puis $V''_{im} = \frac{\mu_{gl}(V_0 - V_a) + \mu_a V_a}{\mu_e}$. Le glaçon ne coule pas si $V''_{im} < V_0$, c'est-à-dire si $\mu_{gl}(V_0 - V_a) + \mu_a V_a < \mu_e V_0$, d'où la valeur maximale : $V_{a\,max} = \frac{\mu_e - \mu_{gl}}{\mu_a - \mu_{gl}} V_0$.

Numériquement, $V_{a\,max} = 0{,}674 \text{ cm}^3$.

Partie B

8°) a) Pour une sphère de volume V et de densité d, le poids est $d \mu_e V \vec{g}$ et la poussée d'Archimède est $-\mu_e \alpha V \vec{g}$.

b) $\vec{F}_1 = d \mu_e V \vec{g} - \mu_e \alpha V \vec{g} = \mu_e V (d - \alpha) \vec{g}$.



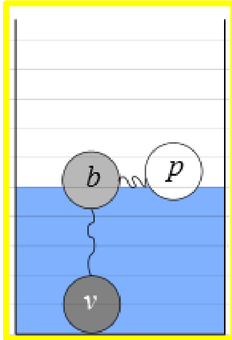
c) Un fil n'est tendu que s'il est vertical et si la différence d'altitude des centres des sphères auxquelles il est attaché, est égale à $L + 2R = 4{,}0$ cm.

d) À la force $\vec{F}_1$ s'ajoute éventuellement celle exercée par le fond du récipient si la sphère repose dessus, et une force de tension d'un fil si l'un des fils au moins est tendu.

Dans le cas où la hauteur d'eau est $h_1 = 1{,}0$ cm, aucun fil ne peut être tendu.

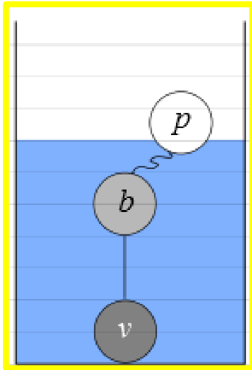
Supposons toutes les sphères posées au fond, donc $\alpha = 0{,}50$ et étudions pour chacune si la situation est possible.

- Pour la sphère en verre, $d_v - 0{,}50 = 1{,}5$ donc $\mu_e V(d_v - \alpha)\,\vec{g}$ est vers le bas ; elle est posée au fond.
- Pour celle en bois, $d_b - 0{,}50 = 0{,}10$ donc $\mu_e V(d_b - \alpha)\,\vec{g}$ est vers le bas ; elle est posée au fond.
- Pour celle en polystyrène, $d_p - 0{,}50 < 0$ donc $\mu_e V\left(d_p - \alpha\right)\vec{g}$ serait vers le haut, ce qui n'est pas possible car le fond ne peut pas exercer sur la sphère une force vers le bas pour compenser ; elle n'est donc pas posée au fond.



9°) On a vu à la question précédente que la bille de polystyrène est soulevée par l'eau dès $h = h_1$. Celle de verre reste au fond même si totalement recouverte d'eau, tant qu'aucun fil ne la soulève. Celle de bois se soulève dès que 60% de volume est immergé, donc pour h compris entre 1 cm et 2 cm. Quand la hauteur d'eau atteint $h_2 = 5{,}0$ cm, la sphère en polystyrène flotte, celle en bois aussi. Le fil entre les sphères de polystyrène et de bois n'est donc pas tendu. Supposons que le fil reliant celle en bois à celle en verre ne soit pas tendu non plus. La bille en bois est donc soumise à $\mu_e V(d_b - \alpha_b)\,\vec{g}$, où α_b représente la proportion de son volume immergé.

À l'équilibre, on a donc $\alpha_b = d_b = 0{,}60$. Donc le centre de la sphère en bois est sous la surface libre de l'eau. Ce centre est donc à une distance du fond inférieure à h_2. Donc la distance entre le dessous de la sphère en bois et le dessus de celle en verre est inférieure à $h_2 - 3R = 2$ cm. La supposition était bonne : le fil reliant la sphère en bois à celle en verre n'est pas tendu.



10°) a) Pour $h_3 = 7{,}0$ cm, la sphère de bois ne flotte plus ; elle est tirée sous l'eau par celle en verre. Donc le fil verre-bois est tendu.

Mais le fil entre les sphères de bois et de polystyrène n'est pas tendu. En effet, si celle en verre est posée au fond, le sommet de celle en bois est à $2R + L + 2R$ =6 cm du fond. Il reste 1 cm d'eau au-dessus, ce qui est moins que la longueur du second fil. Et si celle en verre n'est pas posée au fond, le fil p-b a encore moins de raison d'être tendu. Voir schéma ci-contre.

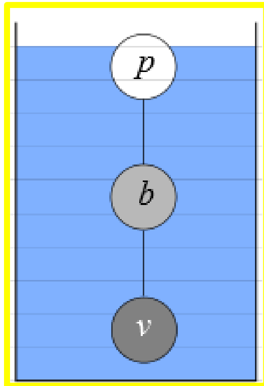
b) Pour calculer la tension T'_{b-v}, on isole la sphère en bois, entièrement immergée, à l'équilibre :

$\mu_e V(d_b - 1)\,\vec{g} + \overrightarrow{T'_{v-b}} = \vec{0}$, d'où la norme $T'_{b-v} = \left\|\overrightarrow{T'_{v-b}}\right\| = \mu_e V g(1 - d_b)$, puisque $d_b < 1$.

c) On isole ensuite la bille de verre, à l'équilibre, en appelant comme dans l'énoncé $\vec{F}$ la force exercée par le fond sur elle :

$\mu_e V(d_v - 1)\,\vec{g} + \overrightarrow{T'_{b\to v}} + \vec{F} = \vec{0}$, soit $\mu_e V(d_v - 1)\,\vec{g} - \overrightarrow{T'_{v\to b}} + \vec{F} = \vec{0}$,

d'où $\mu_e V(d_v - 1)\,\vec{g} + \mu_e V(d_b - 1)\,\vec{g} + \vec{F} = \vec{0}$, puis $\vec{F} = \mu_e V(2 - d_v - d_b)\vec{g}$.



11°) Pour $h_4 = 10{,}0$ cm

a) Le schéma est ci-contre.

b) Si la bille de verre touche le fond, toutes les sphères sont entièrement recouvertes d'eau. La condition pour que ce ne soit pas possible est que la somme des forces de pesanteur et de poussées d'Archimède qui agissent sur l'ensemble des 3 sphères soit dirigée vers le haut.

Cette somme est : $\mu_e V\left(d_v + d_b + d_p - 3\right)\vec{g}$.

Elle est vers le haut pour $d_v + d_b + d_p - 3 < 0$, soit $d_p < 0{,}4$.

Et, en isolant la bille de verre et en lui appliquant le théorème de la résultante dynamique dans le référentiel terrestre supposé galiléen, on obtient $\overrightarrow{T'_{b\to v}} = \mu_e V(1 - d_v)\,\vec{g} = -\mu_e V\,\vec{g}$.

D'où $\left\|\overrightarrow{T'_{b\to v}}\right\| = \mu_e V(1 - d_v)\,g = \mu_e V g$.

12°) Pour $d_p = 0{,}1$, la bille de verre ne touche pas le fond. Il y a donc une fraction γ seulement de la sphère de polystyrène immergée. On isole l'ensemble des 3 sphères et le TRD traduisant l'équilibre s'écrit : :

$\mu_e V\left(d_v + d_b + d_p - 2 - \gamma\right)\vec{g} = \vec{0}$, d'où $\gamma = d_v + d_b + d_p - 2$.

Numériquement, $\gamma = 2 + 0{,}6 + 0{,}1 - 2 = 0{,}7$.

Donc le pourcentage du volume de la bille de polystyrène émergé est : $P\,\%_e = 30\%$

On isole à présent l'ensemble des sphères en verre et en bois :

$\mu_e V(d_v + d_b - 2)\,\vec{g} + \overrightarrow{T'_{p\to b}} = \vec{0}$, d'où $\overrightarrow{T'_{p\to b}} = \mu_e V(2 - d_v - d_b)\,\vec{g} = -0{,}6\mu_e V\,\vec{g}$.

$T'_{b-p} = 0{,}6\mu_e V g$