



Étude d'un cryostat

Un cryostat est un appareil destiné à maintenir une température très basse dans une enceinte par circulation d'un gaz liquéfié. Il comporte un bloc en laiton dans lequel circule un courant de diazote. Le diazote, aspiré par une pompe, entre liquide dans le cryostat et ressort à l'état gazeux. Le bloc en laiton est isolé de l'extérieur par un vase de Dewar et ainsi, le bloc de laiton et le diazote contenu à l'intérieur du cryostat forment un système thermiquement isolé.

On supposera que la pression du diazote reste voisine de 1 bar dans tout le dispositif. On donne

- température d'ébullition du diazote sous 1 bar : $T_0 = -195\text{ °C}$;
- chaleur latente massique de vaporisation du diazote à T_0 : $L = 199\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- capacité thermique massique à pression constante du diazote gazeux supposée indépendante de la température : $c_p = 1,05\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- masse volumique du diazote liquide à T_0 : $\mu = 0,808\text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- capacité massique du laiton, supposée constante : $c = 0,33\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- masse du bloc de laiton : $M = 10\text{ kg}$.

Le diazote entre à l'état liquide dans le cryostat et ressort gazeux à la température T_0 avec un débit massique permanent noté D_m ; la température initiale du laiton vaut $T_1 = 20\text{ °C}$. À l'intérieur du cryostat, le diazote ne reçoit aucun autre travail que celui des forces de pression et le conduit dans lequel il circule autorise les échanges thermiques avec le laiton. Dans toute la suite, on négligera les variations d'énergie cinétique et potentielle.

1. Effectuer un bilan d'énergie entre les instants t et $t + dt$ sur le diazote compris entre l'entrée et la sortie du cryostat.
2. Faire de même en prenant cette fois pour système le bloc de laiton.
3. En déduire que la température dans le laiton varie selon l'expression $T = T_1 - \alpha t$ où α est une constante positive à exprimer en fonction de D_m , L , M et c .
4. Quelles sont la masse et le volume d'azote liquide nécessaires pour faire passer la température du laiton de T_1 à $T_2 = T_0$? Application numérique.
5. Reprendre les questions précédentes en supposant que le diazote sort du cryostat non pas à T_0 , mais à la température $T(t)$ du laiton. On supposera néanmoins que l'écoulement du diazote reste quasi permanent. Déterminer, dans ces conditions, le nouveau volume de diazote liquide nécessaire pour que la température du laiton passe de T_1 à T_2 .

Dimérisation du butadiène

1. Donner la formule développée du buta-1,3-diène. Proposer des formes mésomères sachant qu'on observe que cette molécule est plane.
2. Le butadiène noté B , se dimérise en phase gazeuse pour donner le vinylcyclohexène noté B_2 , selon la réaction $2B \rightarrow B_2$.

Une étude expérimentale menée à 326 °C donne les variations en fonction du temps de pression totale P du mélange réactionnel gazeux dans un réacteur fermé de volume constant V :

t (min)	0	3,25	6,12	14,30	29,18	49,50	68,05	90,05	119,00	135,72
P (bar)	0,84239	0,82440	0,80853	0,76788	0,71363	0,66391	0,63259	0,60420	0,57688	0,56355

Par ailleurs, d'autres expériences montrent que le temps de demi-réaction varie lorsque la quantité de matière initiale varie.

- a. Exprimer à l'instant t , la concentration $[B]$ en fonction de P , $P_0 = P(t = 0)$, R et T .
- b. Montrer simplement que l'ordre de la réaction par rapport au butadiène ne peut être égal ni à 0, ni à 1.
- c. Montrer qu'une cinétique d'ordre 2 est compatible avec le tableau de valeurs expérimentales. En déduire la valeur de la constante de vitesse.