

1 1) $\Delta_r H = -92 \text{ kJ}$: réaction **exothermique** thermodynamiquement favorisée par les **faibles températures**.
 $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -2$: réaction thermodynamiquement favorisée par les **hautes pressions**.

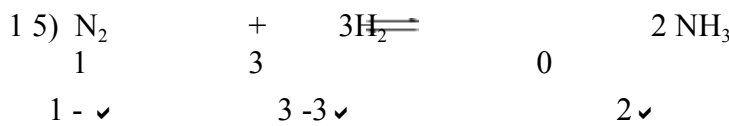
1 2) Température : compromis cinétique/thermodynamique. Pression : difficultés de mise en œuvre des trop grandes pressions.

1 3) $\Delta_r S = -198 \text{ J.K}^{-1}$ $\ln K = -\Delta_r G^0 / RT$ $K = 2,01 \cdot 10^{-4}$

1 4 a) $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ $K \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 = \frac{x_3^2}{x_1 x_2^3}$

1 4 b) $2 \frac{dx_3}{x_3} - \frac{dx_1}{x_1} - 3 \frac{dx_2}{x_2} = 0$ et $dx_1 + dx_2 + dx_3 = 0$ donc $dx_3 = 0$ si $x_2 = 3 x_1$

Si les réactifs sont introduits dans la proportion $3 \text{ H}_2 + \text{N}_2$, cette proportion, qui correspond à x_3 maximal est conservée.

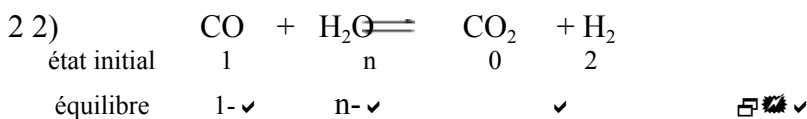


$K \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 = \frac{x_3^2}{x_1 x_2^3} = \frac{(4-2\alpha)^2 4 \alpha^2}{27(1-\alpha)^4}$ d'où $\alpha = 1 - \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{P}{P^0} \sqrt{\frac{27}{16} K}}}$ $723\text{K} \rightarrow \alpha = 0,65$

1 6) NON. un catalyseur agit sur la cinétique et non sur l'équilibre thermodynamique.

1 7) La durée du séjour ne permet pas d'atteindre l'équilibre.

2 1) $\Delta_r H = -35 \text{ kJ}$ $\Delta_r S = 172 \text{ J.K}^{-1}$ $\ln K = 25$: réaction totale. Le nickel est un catalyseur.



$K = \frac{\alpha (2+\alpha)}{(1-\alpha)(n-\alpha)}$ soit $n = 78,9$ moles de H_2O pour convertir une mole de CO à 99%.

2 3) $[\text{CO}_2] = 10^{-7,6} [\text{HCO}_3^-] = 10^{-11,3} [\text{CO}_3^{2-}]$ d'où $P_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ bar}$ (!) CO_2 est inexistant.

2 4) 2 moles de soude pour une mole de CO_2 soit pour 3 moles de H_2 : 0,67 mole de soude pour une mole de H_2 .

2 5) Par condensation.

2 6) 1 mole de $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}$ mole de $\text{O}_2 \rightarrow 3 \text{ H}_2$. Il faut donc, à l'entrée, les proportions : $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. (L'air doit être suroxygéné).

3 1) Cinétique : Les conditions sur la température et sur la présence du catalyseur ne sont réalisées que dans le réacteur.

3 2) A la sortie du condenseur, NH_3_{gaz} est en équilibre avec $\text{NH}_3_{\text{liquide}}$: $P_{\text{NH}_3} = 8,6 \text{ bar} \Rightarrow x_{3\text{E}} = 8,6/400 = 0,021$

$P_{\text{H}_2} = 3 P_{\text{N}_2}$ en tout point, donc, les gaz étant parfaits : $P_{\text{N}_2} = 97,8 \text{ bars}$ et $P_{\text{H}_2} = 293,6 \text{ bars} \Rightarrow x_{1\text{E}} = 0,245$ $x_{2\text{E}} = 0,734$

3 3 a) 1000 tonnes/jour $\rightarrow \dot{m} = 1,47 \text{ ms}$

3 3 b) En régime permanent, il se produit 1 mole de NH_3 pendant Δt . Le taux de conversion étant de 0,2 :
 $1 = 2 \times 0,2 n_{\text{N}_2} = 0,4 n_{\text{N}_2}$ soit 2,5 moles de N_2 et donc 7,5 moles de H_2
 Connaissant les titres en E : $n_{\text{NH}_3} = 2,5 \times 8,6 / 97,8$ soit 0,22 mole de NH_3

3 3 c) $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$
 $\begin{matrix} 2,5 & 7,5 & 0,22 \\ 2 & 6 & 1,22 \end{matrix}$ car $\checkmark \bullet 0,2$ En F : 2 moles de N_2 , 6 moles de H_2 et 1,22 mole de NH_3 .

3 3 d) Le mélange de 10,22 moles entre D et E passe de 20°C à 370°C .
 Le mélange de 9,22 moles passe, entre F et G et dans le même temps de 450°C à T_G
 D'où $T_G = (450 - 350 \frac{10,22}{9,22})^\circ\text{C}$ soit $T_G : 62^\circ\text{C}$

3 3 e) Le régime étant permanent, il entre 0,5 mole de N_2 et 1,5 mole de H_2

3 3 f) On mélange 2 moles de gaz à 100°C avec 9,22 moles à 62°C . $T_C : (2 \times 100 + 9,22 \times 62) / 11,22 = 68,8^\circ\text{C}$

3 4) Dans le condenseur pendant Δt :

11,22 moles de gaz se refroidissent de $68,8^\circ\text{C}$ à 20°C : $\dot{Q}_1 H = 11,22 \times 30 \times 48,8 = 16,5 \text{ kJ}$

1 mole de NH_3 se condense : $\dot{Q}_2 H = 20 \text{ kJ}$

L'eau reçoit 36,5 kJ, ce qui correspond à une masse de $36,5 / 30 / 4,2 = 0,29 \text{ kg}$ pendant Δt

D'où le débit : $0,29 / 1,47 \cdot 10^{-3} = 200 \text{ litres/s}$

4 1) Si le réacteur est adiabatique :

$$\frac{1}{2} \dot{Q}_r H + 9,22 C_p (T'_F - T_E) = 0 \quad \text{d'où } T'_F = 536^\circ\text{C}$$

La température étant plus élevée, le taux de conversion doit avoir changé. On peut supposer que le choix de 450° correspond à un optimum ; si la température de sortie est plus grande, le taux de conversion est plus faible.

4 2) Bilan enthalpique pour le réacteur pendant Δt : $\frac{1}{2} \dot{Q}_r H + 9,22 C_p (T_F - T_E) + m \dot{Q}_h = 0$

$\dot{Q}_h$ est la variation d'enthalpie massique de l'eau : $\dot{Q}_h = (164 \times 4,2 + 1,64 \cdot 10^3 + 136 \times 30 / 18) \text{ kJ.kg}^{-1} = 2,55 \cdot 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$$m = 9,36 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \quad \text{Débit : } 6,37 \text{ kg.s}^{-1}$$

$$5 1) \dot{Q}_h H_{\text{mol}} = W_{u \text{ mol}} + Q_{\text{mol}}$$

$$5 2) \text{ Evolution isentropique : } T'_B = T_A 400^{2/7} \quad T'_B = 1660 \text{ K} \quad W_{u \text{ mol}} = C_p \dot{Q}_h T = 39 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Beaucoup trop chaud $\Rightarrow$ problèmes techniques et puissance du compresseur plus grande.

$$5 3) C_p \dot{Q}_h T = W_{u \text{ mol}} + Q_{\text{mol}} \Rightarrow |\mathcal{P}_{\text{th}}| = \mathcal{P}_u - C_p \dot{Q}_h \frac{D_0 (T_B - T_A)}{M_{\text{NH}_3}} \quad |\mathcal{P}_{\text{th}}| = 13,4 \cdot 10^3 \text{ kW}$$

$$6 1) x_{\text{max}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0,45$$

6 2) Pendant la durée Δt , l'eau reçoit par transfert thermique une énergie : $Q = \lambda \frac{1}{2} \dot{Q}_r H - 9,22 C_p (T_F - T_E)$

$$\mathcal{P} = x_{\text{max}} \frac{Q}{\tau} \bullet \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \frac{1}{\tau} \left(- \frac{\Delta_r H}{2} - 9,22 C_p (T_F - T_E) \right) \quad \mathcal{P} = 7,3 \cdot 10^3 \text{ kW}$$

6 3 a) Supposons que la vapeur reste sèche : $T_4 = \frac{T_3}{20^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = 286\text{K}$; T_4 serait alors inférieure à la température d'équilibre liquide/vapeur. L'état final est donc un mélange liquide/vapeur .

équilibre sous 1 bar $\Rightarrow T_4 = 373\text{ K}$

$$6\ 3\ b) \quad s_{\text{mol}} = C_p \ln \frac{T_4}{T_3} - R \ln \frac{P_4}{P_3} = 14,8\text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad s_0 = s_{\text{mol}} / M_{\text{eau}} = 822\text{ J. K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$6\ 3\ c) \quad s = 0 = s_0 - (1-x) l_v / T_4 \Rightarrow x = 0,86(4)$$

$$6\ 3\ d) \quad h_{\text{mol}} = C_p (T_4 - T_3) - (1-x) L_{v\text{ mol}} \quad \text{avec } L_{v\text{ mol}} = M l_v = 40,7\text{ kJ.mol}^{-1} \quad h_{\text{mol}} = -14,5\text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$6\ 3\ e) \quad \mathcal{P} = |h_{\text{mol}}| \times \text{débit molaire en eau} = \frac{\Delta_3^4 H_{\text{mol}} x \text{ débit massique en eau}}{\text{masse molaire}} \quad \mathcal{P} = 5,1.10^3\text{ kW}$$

6 3 f) liquide incompressible et de faible volume massique. Si T est constante $h = \frac{\Delta P}{\rho}$ est négligeable.