

### Distribution de l'eau

## 1 — Pertes de charge dans les conduites

### 1.1 Fluide en écoulement homogène incompressible laminaire

#### 1.1.1 Que devient la relation de Bernoulli d'un fluide visqueux en régime laminaire stationnaire ?

1. Définitions :

**Écoulement parfait** : on néglige tout phénomène dissipatif, en particulier la viscosité.

**Écoulement homogène incompressible** : la masse volumique du fluide est constante et uniforme.

**Écoulement stationnaire** : les champs eulériens ne dépendent pas du temps.

2. Le premier principe s'écrit, pour un système ouvert :

$$\Delta h + \Delta e_c + \Delta(gz) = w_u + q.$$

Considérons le système ouvert compris entre deux sections 1 et 2 d'un mince tube de courant.

Dans le cas d'un écoulement parfait, on a  $q = 0$  et  $w_u = 0$ .

L'enthalpie massique étant donné par

$$h = u + \frac{p}{\rho},$$

le premier principe s'écrit

$$\Delta \left( u + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} + gz \right) = 0.$$

Dans le cas d'un écoulement parfait, l'énergie interne massique est constante, donc  $\Delta u = 0$ .

On a donc le long d'une ligne de courant.

$$\frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} + gz = C(\mathcal{L})$$

ce qui traduit la conservation de l'énergie interne massique des particules de fluide lors de l'écoulement.

Comme  $\rho$  est constante dans tout le fluide dans le cas d'un écoulement homogène incompressible, on en déduit en multipliant par  $\rho$  la conservation de l'énergie volumique les long d'une ligne de courant

$$e_T = p + \frac{\rho v^2}{2} + \rho g z.$$

La charge est reliée à l'énergie volumique par

$$H = \frac{e_T}{\rho g}.$$

3. Dans le cas de l'écoulement laminaire d'un fluide réel, **l'hypothèse d'un écoulement parfait est inenvisageable dans la couche limite.**

4. Dans le cas d'un écoulement visqueux, on a  $w_u \neq 0$ , égal au travail massique des forces visqueuse, et le premier principe s'écrit

$$\Delta \left( u + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} + gz \right) = w_u = \int_A^B \vec{f}_{m,visc} \cdot d\vec{\ell}$$

en notant  $\vec{f}_{m,visc}$  la densité massique de force de viscosité. En divisant par  $\rho$  pour se ramener à des grandeurs volumiques, on a donc

$$\Delta e_T = \int_A^B \vec{f}_{visc} \cdot d\vec{\ell}$$

soit

$$e_T(B) - e_T(A) = \int_A^B \vec{f}_{visc} \cdot d\vec{\ell}.$$

5. D'après la relation établie à la question 2, le résultat précédent s'écrit

$$H(B) - H(A) = \frac{1}{\rho g} \int_A^B \vec{f}_{visc} \cdot d\vec{\ell}.$$

Avec  $\vec{f}_{visc} = \eta \Delta \vec{v}$ , on en déduit l'expression de la perte de charge le long de la ligne de courant

$$\Delta H = H(B) - H(A) = \frac{\eta}{\rho g} \int_A^B \Delta \vec{v} \cdot d\vec{\ell}.$$

### 1.2 Écoulement de Poiseuille

6. L'écoulement étant incompressible, on a

$$\text{div } \vec{v} = \frac{\partial v}{\partial x} = 0.$$

Le champ des vitesses est donc indépendant de  $x$  :  $\vec{v} = v(r) \vec{e}_x$ .

7. La perte de charge étant uniforme le long de la conduite, on a pour une longueur  $dx$  de conduite

$$dH = \frac{\partial H}{\partial x} dx = -a dx.$$

La relation établie à la question 5 s'écrit alors

$$dH = \frac{\eta}{\rho g} \Delta v dx$$

d'où

$$\frac{\eta}{\rho g} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dv}{dr} \right) = -a$$

soit

$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{dv}{dr} \right) = -\frac{\rho g a}{\eta} r.$$

Une première intégration conduit à

$$r \frac{dv}{dr} = -\frac{\rho g a}{2\eta} r^2 + A,$$

soit

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{\rho g a}{2\eta} r + \frac{A}{r}.$$

Comme  $\frac{dv}{dr}$  doit rester fini en  $r = 0$ , on a  $A = 0$  :

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{\rho g a}{2\eta} r.$$

On en déduit

$$v(r) = -\frac{\rho g a}{4\eta} r^2 + B.$$

La condition  $v(r_0) = 0$  donne

$$v(r) = -\frac{\rho g a}{4\eta} r^2 + \frac{\rho g a}{4\eta} r_0^2,$$

d'où

$$v(r) = v_{\max} \left( 1 - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right) \quad \text{avec} \quad v_{\max} = \frac{\rho g a}{4\eta} r_0^2.$$

8. Le débit volumique s'écrit

$$Q = U \pi r_0^2 = \int_0^{r_0} v(r) 2\pi r dr$$

d'où

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{\pi r_0^2} 2\pi v_{\max} \int_0^{r_0} \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) r dr = \frac{2v_{\max}}{r_0^2} \left( \frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4r_0^2} \right) \\ &= \frac{2v_{\max}}{r_0^2} \frac{r_0^4}{2}. \end{aligned}$$

On a donc

$$U = \frac{v_{\max}}{2}.$$

On en déduit

$$v(r) = 2U \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)$$

soit

$$v(r) = \frac{2Q}{\pi r_0^2} \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right).$$

9. On a

$$U = \frac{\rho g a D^2}{8\eta} \frac{D^2}{4} = \frac{4Q}{\pi D^2}$$

d'où

$$a = \frac{128\eta Q}{\rho g \pi D^4}.$$

Avec  $H = z = \frac{p}{\rho g} + \frac{v^2}{2g}$ , comme  $z$  et  $v$  sont constants, la surpression est donnée par

$$\Delta H = \frac{\Delta p}{\rho g}$$

soit

$$\Delta p = \rho g \Delta H = \rho g a L.$$

**Huile SAE30**

On calcule

$$a = \frac{128 \times 0,17 \times 30 \times 10^{-3}}{880 \times 9,8 \times \pi \times (0,2)^4}$$

soit  $a = 1,5 \times 10^{-2}$ .

La surpression vaut alors

$$\Delta p = 880 \times 9,8 \times 1,5 \times 10^{-2} \times 50$$

soit  $\Delta p = 6,5 \times 10^3 \text{ Pa}$ .

Le nombre de Reynolds de cet écoulement est donné par

$$\text{Re} = \frac{\rho U D}{\eta} = \frac{4\rho Q}{\pi \eta D}.$$

On calcule

$$\text{Re} = \frac{4 \times 880 \times 30 \times 10^{-3}}{\pi \times 0,17 \times 0,2} = 990$$

soit  $\text{Re} \approx 10^3$ , compatible avec un **écoulement laminaire**.

**Eau**

On calcule

$$\text{Re} = \frac{4 \times 1,0 \times 10^3 \times 30 \times 10^{-3}}{\pi \times 1,0 \times 10^{-3} \times 0,2} = 1,9 \times 10^5$$

soit  $\text{Re} \approx 2 \times 10^5$  : l'écoulement est **turbulent**.

## 2 Fluide visqueux homogène incompressible en régime turbulent

### 2.1 Charge moyenne dans une section à symétrie de révolution

10. L'énergie cinétique traversant une section pendant  $dt$  dans le cas de l'écoulement réel est

$$\delta E_{c, \text{réelle}} = \iint_{\text{section}} \frac{1}{2} \rho v^2(r) \times v(r) dS dt$$

où  $v(r) dS dt$  est le volume de fluide traversant la section pendant  $dt$ . On en déduit la puissance cinétique

$$P_{c, \text{réelle}} = \frac{\delta E_{c, \text{réelle}}}{dt} = \frac{\rho}{2} \iint_{\text{section}} v^3(r) dS.$$

Dans le cas de l'écoulement uniforme, le volume de fluide traversant la section pendant  $dt$  est  $US dt$ ; il transporte l'énergie cinétique

$$\delta E_{c, \text{uniforme}} = \frac{1}{2} \rho U^2 \times US dt,$$

d'où

$$P_{c, \text{uniforme}} = \frac{\rho}{2} U^3 S.$$

Le coefficient de Coriolis est alors donné par

$$\alpha = \frac{\frac{\rho}{2} \iint_{\text{section}} v^3(r) dS}{\frac{\rho}{2} U^3 S},$$

soit

$$\alpha = \frac{1}{U^3 S} \iint_{\text{section}} v^3(r) dS.$$

11. Le débit volumique élémentaire est donné par

$$dQ = v(r) dS.$$

La charge moyenne s'écrit

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \iint_{\text{section}} \left( z + \frac{p}{\rho g} + \frac{v^2(r)}{2g} \right) \frac{v(r) dS}{Q} \\ &= \iint_{\text{section}} \left( z + \frac{p}{\rho g} \right) \frac{v(r) dS}{Q} + \frac{1}{Q} \iint_{\text{section}} \frac{v^3(r)}{2g} dS \end{aligned}$$

On a d'une part

$$\begin{aligned} \iint_{\text{section}} \left( z + \frac{p}{\rho g} \right) \frac{v(r) dS}{Q} &= \left( z + \frac{p}{\rho g} \right) \frac{1}{Q} \iint_{\text{section}} v(r) dS \\ &= \left( z + \frac{p}{\rho g} \right) \frac{1}{Q} \times Q = z + \frac{p}{\rho g}. \end{aligned}$$

D'autre part comme  $Q = US$ ,

$$\begin{aligned} \frac{1}{Q} \iint_{\text{section}} \frac{v^3(r)}{2g} dS &= \frac{1}{2g} \frac{1}{US} \iint_{\text{section}} v^3(r) dS = \frac{1}{2g} \frac{1}{US} \alpha U^3 S \\ &= \frac{\alpha U^2}{2g}. \end{aligned}$$

On en déduit

$$\bar{H} = z + \frac{p}{\rho g} + \alpha \frac{U^2}{2g}.$$

12. Pour l'écoulement uniforme, on a

$$\alpha_{\text{uniforme}} = \frac{1}{U^3 S} \iint_{\text{section}} U^3 dS = \frac{1}{U^3 S} \times U^3 S$$

soit  $\alpha_{\text{uniforme}} = 1$ .

Pour l'écoulement de Poiseuille, on a

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Poiseuille}} &= \frac{1}{U^3 S} \int_0^{r_0} v_{\text{max}}^3 \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)^3 2\pi r dr \\ &= \frac{1}{U^3 S} 8U^3 2\pi \int_0^{r_0} \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)^3 r dr = \frac{16\pi}{\pi r_0^2} \int_0^{r_0} \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)^3 r dr. \end{aligned}$$

Pour éviter un fastidieux développement du terme à intégrer, posons  $u = 1 - \frac{r^2}{r_0^2}$ . On a  $du = -\frac{2r dr}{r_0^2}$  et l'intégrale s'écrit

$$\int_0^{r_0} \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)^3 r dr = -\frac{r_0^2}{2} \int_1^0 u^3 du = \frac{r_0^2}{2} \frac{1}{4} = \frac{r_0^2}{8}.$$

On en déduit

$$\alpha_{\text{Poiseuille}} = \frac{16}{r_0^2} \times \frac{r_0^2}{8}$$

soit  $\alpha_{\text{Poiseuille}} = 2$ .

13. Dans le cas de régimes turbulents, les valeurs du coefficient de Coriolis se rapprochent d'un écoulement uniforme, que l'on aurait avec un fluide parfait.

## 2.2 Rugosité, diagramme de Moody

14. L'écoulement de Poiseuille est caractérisé par une perte de charge linéique uniforme

$$\frac{\partial H}{\partial x} = -a = -\frac{\Delta \bar{H}_l}{L}.$$

On a donc

$$\Delta \bar{H}_l = aL \quad \text{avec} \quad a = \frac{4\eta v_{\text{max}}}{\rho r_0^2} = \frac{4\eta 2U}{\rho g D^2/4} = \frac{32\eta U}{\rho g D^2}.$$

On a donc

$$\Delta \bar{H}_l = \frac{32\eta UL}{\rho g D^2} = \frac{L}{D} \frac{U^2}{2g} \frac{64\eta}{\rho DU}.$$

Le nombre de Reynolds étant donné par

$$\mathcal{R}e = \frac{\rho DU}{\eta},$$

on a

$$\Delta \bar{H}_l = \frac{L}{D} \frac{U^2}{2g} \frac{64}{\mathcal{R}e} = f \left( \mathcal{R}e, \frac{\varepsilon}{D} \right) \frac{L}{D} \frac{U^2}{2g}$$

avec

$$f \left( \mathcal{R}e, \frac{\varepsilon}{D} \right) = \frac{64}{\mathcal{R}e}.$$

L'écoulement de Poiseuille est laminaire, avec une vitesse nulle au contact de la paroi, quel que soit l'état de surface de la paroi. La rugosité n'est pas prise en compte pour établir le champ des vitesses; il est prévisible que le coefficient de perte de charge correspondant ne dépende pas de cette rugosité.

15. La vitesse moyenne est reliée au débit selon

$$U = \frac{4Q}{\pi D^2}.$$

Le nombre de Reynolds s'écrit alors

$$\mathcal{R}e = \frac{4\rho Q}{\pi \eta D}.$$

Pour l'écoulement considéré, on a  $\mathcal{R}e = 1,9 \times 10^5$ .

La perte de charge moyenne s'écrit de même

$$\Delta \bar{H}_l = f \left( \mathcal{R}e, \frac{\varepsilon}{D} \right) \frac{L}{D} \frac{1}{2g} \frac{16Q^2}{\pi^2 D^4} = f \left( \mathcal{R}e, \frac{\varepsilon}{D} \right) \frac{8Q^2 L}{\pi^2 g D^5}.$$

**Fonte neuve :** la rugosité relative est  $\varepsilon/D = 2 \times 10^{-3}$ . On lit sur le diagramme de Moody  $f = 2,45 \times 10^{-2}$ . On en déduit  $\Delta \bar{H}_l = 48$  m.

**Fonte corrodée :** la rugosité relative est  $\varepsilon/D = 6 \times 10^{-3}$ . On lit sur le diagramme de Moody  $f = 3,25 \times 10^{-2}$ . On en déduit  $\Delta \bar{H}_l = 63$  m.

**Fonte déposée :** la rugosité relative est  $\varepsilon/D = 8 \times 10^{-3}$ . On lit sur le diagramme de Moody  $f = 3,55 \times 10^{-2}$ . On en déduit  $\Delta \bar{H}_l = 69$  m.

État de la conduite	Perte de charge moyenne
Fonte neuve	$\Delta \bar{H}_l = 48$ m
Fonte corrodée	$\Delta \bar{H}_l = 63$ m
Fonte déposée	$\Delta \bar{H}_l = 69$ m

### 2.3 Pertes singulières

16. La perte de charge singulière s'écrit

$$\Delta \bar{H}_s = K \frac{U^2}{2g} = \frac{K}{2g} \frac{16Q^2}{\pi^2 D^4} = \frac{8KQ^2}{\pi^2 g D^4}.$$

Pour l'écoulement considéré, on calcule

$$\Delta \bar{H}_s = 9,3 \times 10^{-3} \text{ m}.$$

Pour la fonte neuve, la perte de charge régulière linéique est

donnée par

$$\frac{\Delta \bar{H}_l}{L} = \frac{48}{8345} = 5,8 \times 10^{-3}.$$

Partant de

$$\Delta \bar{H}_s = L_{\text{éq}} \frac{\Delta \bar{H}_l}{L}$$

on en déduit la longueur de conduite équivalente au coude :

$$L_{\text{éq}} = 1,6 \text{ m}.$$

## 2 — Point de fonctionnement hydraulique d'une installation

### 1 Caractéristiques hydrauliques d'une pompe centrifuge

17. Le premier principe « industriel » s'écrit, en négligeant les variations d'énergie cinétique et d'enthalpie du fluide

$$D_m \Delta e_p = P_h,$$

où  $D_m = \rho Q_p$  est le débit massique du fluide.

Pour une élévation  $H_{mt}$  du fluide, la variation d'énergie potentielle volumique est

$$\Delta e_p = g H_{mt}.$$

On en déduit

$$P_h = \rho Q_p g H_{mt}$$

qui est bien l'expression proposée.

18. On lit sur le diagramme un débit  $Q_p = 237 \text{ USgpm}$ , soit

$$Q_p = 15 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

On lit la hauteur manométrique  $H_{mt} = 1080 \text{ ft}$  soit

$$H_{mt} = 329,4 \text{ m}.$$

La puissance hydraulique est alors donnée par

$$P_h = \rho g H_{mt} Q_p = 1 \times 10^3 \times 9,8 \times 329,4 \times 15 \times 10^{-3}$$

soit  $P_h = 48,4 \text{ kW}$ .

► La puissance hydraulique donnée après la figure 3 est  $P_h = 63,7 \text{ hp}$ , soit avec la conversion donnée  $125 \text{ hp} = 93,2 \text{ kW}$  une puissance  $P_h = 47,5 \text{ kW}$ ; cette valeur est cohérente avec celle calculée d'après les courbes du graphique.

On lit le rendement (*efficiency*) sur la figure 3 pour le débit correspondant au point F :  $R = 68,5 \% = 0,685$ .

On en déduit la puissance mécanique à fournir  $P_m = P_h / R$ ,

soit  $P_m = 70,7 \text{ kW}$ .

### 2 Point de fonctionnement hydraulique et consommation électrique

19. Un débit de  $2600 \text{ m}^3$  par jour correspond à  $Q_p = 30 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} = 450 \text{ USgpm}$ .

Cette valeur n'est pas accessible par une seule pompe d'après les données de la figure 3. Le débit en fonctionnement optimal est de l'ordre de  $250 \text{ USgpm}$ . **Deux pompes** suffisent pour obtenir le débit souhaité.

Pour que les débits s'ajoutent, les pompes doivent être **montées en parallèle** (en série, elles seraient traversées par le même débit!).

20. La hauteur manométrique  $H_{mt}$  se compose d'une part du dénivelé  $\Delta z = 767 - 502 = 265 \text{ m}$  nécessaire pour envoyer l'eau dans le Château d'Eau, et d'autre part de la perte de charge régulière  $\Delta \bar{H}_l$  :

$$\Delta H_{mt} = \Delta \bar{H}_l + \Delta z.$$

— On calcule  $\Delta H_{mt}$  pour les différents états de la canalisation en utilisant les valeurs de  $\Delta \bar{H}_l$  calculée dans la partie précédente;

— On lit sur le diagramme la valeur de  $Q_p$  sur la courbe  $H_{mt}(Q_p)$ .

#### Fonte neuve

On a  $\Delta \bar{H}_l = 48 \text{ m}$ , d'où  $\Delta H_{mt} = 313 \text{ m}$  soit  $\Delta H_{mt} = 1026 \text{ ft}$

On lit alors  $Q_p = 260 \text{ USgpm}$  soit  $Q_p = 16,4 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### Fonte corrodée

On a  $\Delta \bar{H}_l = 63 \text{ m}$ , d'où  $\Delta H_{mt} = 328 \text{ m}$  soit  $\Delta H_{mt} = 1075 \text{ ft}$

On lit alors  $Q_p = 240 \text{ USgpm}$  soit  $Q_p = 15,1 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### Fonte déposée

On a  $\Delta \bar{H}_l = 69 \text{ m}$ , d'où  $\Delta H_{mt} = 334 \text{ m}$  soit  $\Delta H_{mt} = 1095 \text{ ft}$

On lit alors  $Q_p = 230 \text{ USgpm}$  soit  $Q_p = 14,5 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

21. Pour chaque état de la canalisation :

— on calcule  $P_h = \rho g H_{mt} Q_p$  à partir des valeurs de  $H_{mt}$  et  $Q_p$  calculées précédemment;

— on lit le rendement  $R$  sur la courbe  $R(Q_p)$ ;

— on en déduit la puissance mécanique à fournir  $P_m = P_h / R$ ;

— on trouve alors la puissance électrique consommée  $P_{\text{élec}} = P_m / 0,8$ .

#### Fonte neuve

On calcule  $P_h = 50,3 \text{ kW}$ . On lit  $R = 69 \%$  d'où  $P_m = 73 \text{ kW}$ .

On a alors  $P_{\text{élec}} = 91 \text{ kW}$ .

#### Fonte corrodée

On calcule  $P_h = 48,5 \text{ kW}$ . On lit  $R = 68,5 \%$  d'où  $P_m = 71 \text{ kW}$ .

On a alors  $P_{\text{élec}} = 89 \text{ kW}$ .

#### Fonte déposée

On calcule  $P_h = 47,5 \text{ kW}$ . On lit  $R = 68 \%$  d'où  $P_m = 70 \text{ kW}$ .

On a alors  $P_{\text{élec}} = 87 \text{ kW}$ .

Le vieillissement de la canalisation se traduit par une augmentation de la hauteur manométrique  $H_{mt}$ , mais par une diminution du débit; l'effet global est une légère diminution de la puissance hydraulique nécessaire.

Le rendement énergétique global  $P_h/P_{\text{élec}}$  varie faiblement, de 55 % à 54 %.

Dans un premier temps, les pompes sont entraînées par des moteurs asynchrones dont le rendement électromagnétique est de 80 %. Calculer, dans les trois situations précédentes, la puissance électrique consommée. Commenter l'effet du « vieillissement » de la surface intérieure de la canalisation sur la puissance électrique demandée et sur le rendement énergétique global.

22. La vitesse de rotation de la pompe au point de fonction-

nement considéré est

$$\omega = 3200 \text{ rpm} = 335 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}.$$

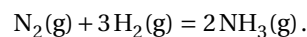
La puissance mécanique  $P_m = C\omega = 71 \text{ kW}$  permet de calculer le couple :  $C = 212 \text{ N} \cdot \text{m}$ .

On peut utiliser le **moteur n° 10**.

À la vitesse de rotation utilisée, son rendement est de l'ordre de 96,2 %. La puissance électrique consommée est alors  $P_{\text{élec}} = 74 \text{ kW}$ , ce qui est plus économique que la puissance d'environ 90 kW consommée par le moteur asynchrone.

## Chimie — Autour de la synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$  selon la réaction en phase gazeuse



1. L'équilibre est décrit par les paramètres intensifs  $P$ ,  $T$ ,  $x_{\text{N}_2}$ ,  $x_{\text{H}_2}$  et  $x_{\text{NH}_3}$ , soit  $p = 5$  paramètres intensifs.

Dans le cas général, on a entre ces paramètres les relations

$$x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} = 1$$

et

$$Q_{r,\text{éq}} = K^\circ(T)$$

soit  $r = 2$  relation.

La variance  $\nu = p - r$  vaut alors  $\nu = 3$  si on introduit les réactifs dans des proportions quelconques.

Si on introduit les réactifs dans les proportions stœchiométriques, on a la relation supplémentaire

$$x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2},$$

soit  $r = 3$  relation. La variance vaut alors  $\nu = 2$ .

2. On peut écrire

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2).$$

On a

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 0$$

car ces constituants sont dans leur état standard de référence, d'où

$$\Delta_r H^\circ = -92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On calcule

$$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{NH}_3) - S_m^\circ(\text{N}_2) - 3S_m^\circ(\text{H}_2)$$

soit

$$\Delta_r S^\circ = -197,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a  $\Delta_r S^\circ < 0$ , comme attendu car la réaction s'accompagne d'une diminution de la quantité de gaz :  $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -2 < 0$ .

3. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indépendants de la température.

On a alors

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

soit en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -92,4 + 0,1979T.$$

4. De  $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$  on calcule

$$T_i = 467 \text{ K} = 194 \text{ }^\circ\text{C}.$$

De la définition

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0$$

on déduit  $K^\circ(T_i) = 1$ .

5.a) On a  $\Delta_r H^\circ < 0$  : la réaction est **exothermique**.

Une augmentation isobare de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, soit dans le sens  $\leftarrow$ .

La constante d'équilibre est donnée par

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{92400 - 197,9T}{8,314T}\right).$$

On calcule

$$K^\circ(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 7,1 \times 10^5 \quad \text{et} \quad K^\circ(450 \text{ }^\circ\text{C}) = 2,2 \times 10^{-4}.$$

D'un point de vue thermodynamique, il faut se placer à 25 °C pour réaliser la synthèse de l'ammoniac.

5.b) La cinétique de la réaction augmentant avec la température, la synthèse serait trop lente à 25 °C ; on se place à 450 °C pour améliorer la cinétique de la synthèse.

Une autre méthode serait l'utilisation d'un catalyseur.

6. Une augmentation isotherme de la pression totale  $P$  déplace l'équilibre dans le sens conduisant à une diminution de la quantité totale de gaz, soit dans le sens  $\rightarrow$ .

La synthèse de l'ammoniac doit donc être réalisée à **haute pression**.

Le mélange initial contient 1 mole de diazote et  $n_0$  moles de dihydrogène. L'avancement de la réaction est noté  $\xi$ .

On cherche la composition initiale qui conduit au rendement maximum de la synthèse.

7. À l'équilibre, on a

$$K^\circ = \frac{a_{\text{éq}}^2(\text{NH}_3)}{a_{\text{éq}}(\text{N}_2)a_{\text{éq}}^3(\text{H}_2)}$$

avec

$$a_{\text{éq}}(\text{NH}_3) = x_{\text{NH}_3} \frac{P}{P^\circ}; \quad a_{\text{éq}}(\text{N}_2) = x_{\text{N}_2} \frac{P}{P^\circ} \quad \text{et} \quad a_{\text{éq}}(\text{H}_2) = x_{\text{H}_2} \frac{P}{P^\circ}$$

d'où

$$K^\circ = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{-2}.$$

8. On a la relation

$$x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} = 1.$$

9.a) Dérivons l'expression de la question 8 par rapport à  $n_0$  :

$$\frac{dx_{\text{NH}_3}}{dn_0} + \frac{dx_{\text{N}_2}}{dn_0} + \frac{dx_{\text{H}_2}}{dn_0} = 0.$$

La situation où la fraction molaire en ammoniac est maximale quand  $n_0$  varie correspond à

$$\frac{dx_{\text{NH}_3}}{dn_0} = 0.$$

On a alors

$$\frac{dx_{\text{N}_2}}{dn_0} + \frac{dx_{\text{H}_2}}{dn_0} = 0.$$

9.b) La relation établie à la question 7 peut s'écrire

$$\ln K^\circ = 2 \ln x_{\text{NH}_3} - \ln x_{\text{N}_2} - 3 \ln x_{\text{H}_2} + 2 \ln \frac{P}{P^\circ}.$$

Comme  $K^\circ$  ne dépend que de la température, elle ne dépend pas de  $n_0$  :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dn_0} = 0.$$

La pression étant constante, la dérivée de l'expression s'écrit

$$\frac{2}{x_{\text{NH}_3}} \frac{dx_{\text{NH}_3}}{dn_0} - \frac{1}{x_{\text{N}_2}} \frac{dx_{\text{N}_2}}{dn_0} - \frac{3}{x_{\text{H}_2}} \frac{dx_{\text{H}_2}}{dn_0} = 0.$$

La situation où la fraction molaire en ammoniac est maximale quand  $n_0$  varie correspond à

$$\frac{dx_{\text{NH}_3}}{dn_0} = 0.$$

On a alors

$$\frac{3}{x_{\text{H}_2}} \frac{dx_{\text{H}_2}}{dn_0} + \frac{1}{x_{\text{N}_2}} \frac{dx_{\text{N}_2}}{dn_0} = 0.$$

9.c) Comme

$$\frac{dx_{\text{N}_2}}{dn_0} = - \frac{dx_{\text{H}_2}}{dn_0},$$

la relation de la question 9.b peut s'écrire

$$\frac{3}{x_{\text{H}_2}} \frac{dx_{\text{H}_2}}{dn_0} - \frac{1}{x_{\text{N}_2}} \frac{dx_{\text{H}_2}}{dn_0} = 0,$$

soit

$$\frac{3}{x_{\text{H}_2}} - \frac{1}{x_{\text{N}_2}} = 0.$$

On a donc

$$x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2}.$$

Tableau d'avancement :

N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	gaz
1	$n_0$	0	$1 + n_0$
$1 - \xi$	$n_0 - 3\xi$	$2\xi$	$1 + n_0 - 2\xi$

On a donc

$$x_{\text{N}_2} = \frac{1 - \xi}{1 + n_0 - 2\xi} \quad \text{et} \quad x_{\text{H}_2} = \frac{n_0 - 3\xi}{1 + n_0 - 2\xi}.$$

La relation  $x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2}$  s'écrit alors

$$n_0 - 3\xi = 3(1 - \xi)$$

d'où

$$n_0 = 3 \text{ mol}.$$

Comme  $n(\text{N}_2) = 1 \text{ mol}$ , on peut conclure que **le mélange final est le plus riche en ammoniac quand les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.**