

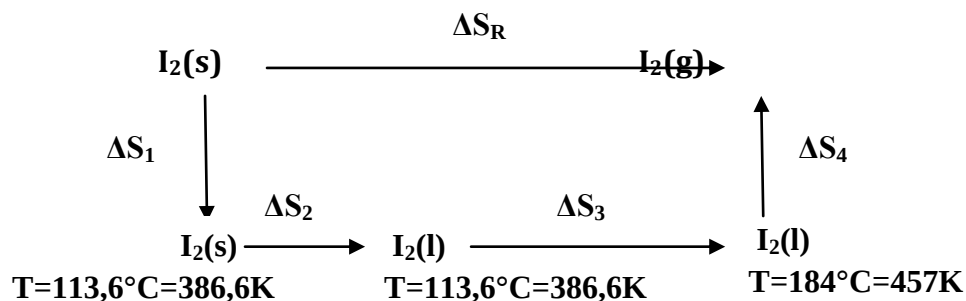
Corrigé type du Module

Thermodynamique des équilibres

Licence 3^{ème} Année Génie des procédés chimiques

Exercice.1 (5Points)

On construit le cycle de transformations suivantes :(1.00).



En absence de changement d'état, le processus peut être considéré réversible.

On a donc $dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_p \frac{dT}{T}$ (puisque P est constante) ; n=1mol

En intégrant entre 2 températures T_1 et T_2 , il vient :

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Dans le cas d'un changement d'état, on peut imaginer un processus réversible qui permet d'écrire :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (\Delta H : \text{Chaleur de changement d'état})$$

- $\Delta S_1 = C_p(I_2)_{(s)} \ln \frac{386,6}{298} = 54,6 \ln \frac{386,6}{298} = 14,2 \text{ J/mol} \dots\dots (1.00).$
- ΔS_2 correspond à la fusion de l'iode :

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} = \frac{15633}{386,6} = 40,4 \text{ J/mol} \dots\dots (1.00).$$
- ΔS_3 est le passage d'une mole d'iode liquide de 386,6K à 457K.

$$\Delta S_3 = C_p(I_2)_{(l)} \ln \frac{457}{386,6} = 81,5 \ln \frac{457}{386,6} = 13,6 \text{ J/mol} \dots\dots (1.00).$$

- ΔS_4 correspond à la vaporisation de l'iode :

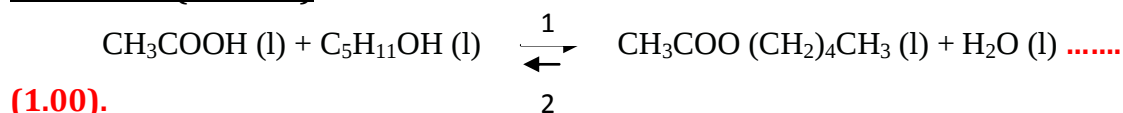
$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} = \frac{25498}{457} = 55,8 \text{ J/mol} \dots\dots (1.00).$$

Le principe de l'état initial et de l'état final conduit à :

$$\Delta S_R = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_R = 14,2 + 40,4 + 13,6 + 55,8 = 124 \text{ J/mol} \dots\dots (1.00).$$

Exercice. 2 (9Points)



$$a) K^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO (CH}_2)_4\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}]} \dots\dots (0.50).$$

Pour le calcul de cette constante, il nous faut les quantités des réactifs et des produits à l'équilibre. Dressons le tableau d'avancement de la réaction :

	A	+	P	=	E	+	H ₂ O
EI	2,00		2,00		0		0
EF	$2,00 - \xi_f = 0,68$		$2,00 - \xi_f = 0,68$		1,32		1,32

La constante d'équilibre K^0 vaut donc :

$\dots\dots (2.00).$

$$K^0 = \frac{1,32 \times 1,32}{0,68 \times 0,68} = 3,77$$

b. Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction d'estérification, nous allons devoir utiliser l'enthalpie standard de dissociation des liaisons. Mais puisque ces enthalpies sont calculées à partir de composés dans leur état gazeux, il va nous falloir envisager :

- (1) : De la vaporisation des réactifs (A) et (P) ;
- (4) : De la condensation des produits (E) et eau.

Nous n'avons donc à prendre en compte que les énergies mises en jeu dans les étapes (1) et (4), soit :

$$\Delta H_R^0 = \Delta_{\text{vap}} A + \Delta_{\text{vap}} P - \Delta_{\text{vap}} E - \Delta_{\text{vap}} \text{H}_2\text{O} \dots\dots (0.50).$$

$$= 41,6 + 52,2 - 43,9 - 44,0$$

$$= 5,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ , La réaction d'estérification est donc légèrement endothermique. } \dots\dots (1.00).$$

c. Utilisons les relations liant l'enthalpie libre standard d'une part à la constante d'équilibre, et d'autre part à la variation d'entropie, soit à l'équilibre :

$$\Delta rG_0 = -RT \ln K_0$$

$$= -8,314 \cdot 10^{-3} \times 298 \times \ln 3,77 \dots\dots (1.00).$$

$$= -3,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \dots\dots (1.00).$$

Ce qui nous donne pour la variation d'entropie :

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= \frac{\Delta_r G^0 - \Delta_r H^0}{-T} \\ &= \frac{-3,29 - 5,9}{-298} \\ &= 3,08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

d. Lors d'une élévation de température, de $T > 0$; La réaction d'estérification étant endothermique, $\Delta H_r^0 > 0$, donc $d\epsilon > 0$. La réaction est donc favorisée dans le sens 2. (1.00).

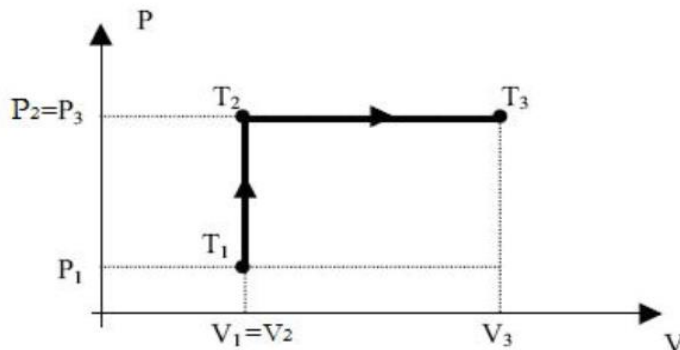
e. l'affinité A est donnée par la relation : (1.00).

$$A = A_0 - RT \ln k = -\Delta G_0 - RT \ln K = -(-3,29) - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln 3,77 = 0$$

f. Le chauffage pendant la réaction d'estérification permet d'augmenter la cinétique de la réaction : on atteint l'état d'équilibre plus vite. Il permet également, comme indiqué plus haut, de déplacer légèrement l'équilibre dans le sens 2, mais son rôle principal reste d'améliorer la cinétique.

Exercice. 3 (6Points) (1.00).

1°/ Représentation des transformations subies par l'air.



2°/ La température à la fin de la 1^{ère} transformation « isochore »

$$p_1 \cdot V_1 = mRT_1$$

..... (1.00).

$$p_2 \cdot V_1 = mRT_2$$

$$p_2 = 3 \cdot p_1$$

$$m \cdot R = \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1}$$

$$\text{Donc : } T_2 = \frac{p_2 \cdot V_1}{mR} = \frac{3 \cdot p_1 \cdot V_1}{\frac{p_1 V_1}{T_1}} = 3 \cdot T_1 = 3 \cdot 293,1 = 819,3 \text{ K.}$$

3°/ La masse m d'air

..... (1.00).

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} \cdot M = \frac{101300 \cdot 0,02}{8,32 \cdot 273,1} \cdot 29 \cdot 10^{-3} = 26 \text{ g.}$$

La variation en énergie interne lors de la 1^{ère} transformation

$$\Delta U_{1-2} = m \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1) = 26 \cdot 10^{-3} \cdot 708 \cdot (273,1 - 29) = 10 \text{ kJ}$$

..... (1.00).

4°/ Le volume de l'air à la fin de la 2^{ème} transformation (Isobare)

$$p_3 \cdot V_3 = mRT_3$$

..... (1.00).

$$V_3 = \frac{mRT_3}{p_3} = \frac{\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} \cdot T_3}{3 \cdot p_1} = \frac{V_1 \cdot T_3}{3 \cdot T_1} = 21,3 \text{ Litres.}$$

La variation en énergie interne lors de la 2^{ème} transformation

..... (1.00).

$$\Delta U_{2-3} = m \cdot c_V \cdot (T_3 - T_2) = 26 \cdot 10^{-3} \cdot 708 \cdot (873 - 819,3) = 985 \text{ J.}$$

Exam: Concepts of transfer phenomena

Exercise 01 (6.points)

1. Give with demonstration the fundamental equation of hydrostatics.
2. What is the difference between transfer modes?
3. Recall Fourier's law for thermal conduction; what are the equivalents for other diffusion phenomena?
4. What is the physical origin of convection?
5. Explain the viscosity law and give the unit of the coefficient μ in the international system .
6. Interpret the $(-)$ sign in Fick's law.

Exercise 02 (6 points)

The left face of a one dimensional slab of thickness 0.2m is maintained at 80°C and the right face is exposed to air at 30°C. The thermal conductivity of the slab is 1.2 W/m.K and the heat transfer coefficient from the right face is 10 W/m².K. At steady state, **calculate the temperature of the right face in °C.**

Exercise 02 (4points)

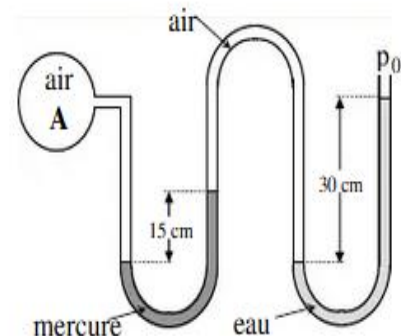
Plate with dimensions 150x150x12mm, there are, in 2 hours, $8,4 \cdot 10^4$ Joules which pass. The two sides are at constant temperature of 290 and 300K.

- Calculate the thermal conductivity λ .
- Schematize the situation by specifying the direction of heat transfer through the plate.

Exercise 04 (4 points)

What is the air pressure at point A?

ρ (water) = 1000 kg/m³, ρ (mercury) = 13546 kg/m³

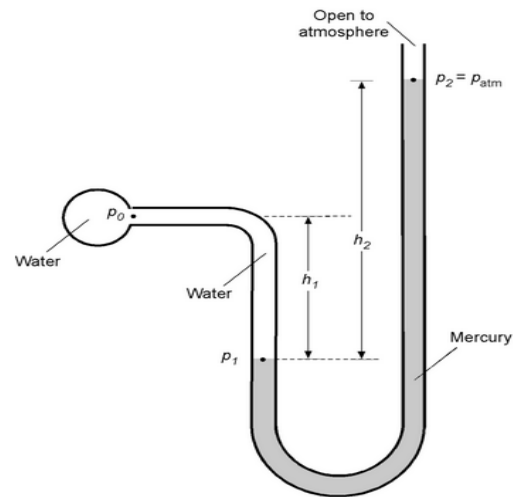


Exam: Momentum Transfer

Exercise. 01 (6 points)

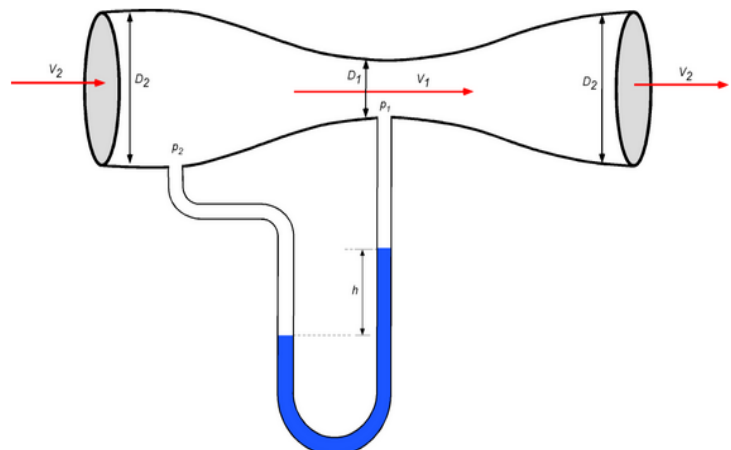
A manometer contains two liquids with densities ϖ_1 (fluid 1 = water) and ϖ_2 (fluid 2 = mercury). **Determine the equation relating the pressure in the spherical container P_0 as a function of P_2 , h_1 , h_2 , ϖ_1 , and ϖ_2 .**

2. If the open end of the manometer in the figure above is exposed to the atmosphere and $h_1 = 13.2$ cm and $h_2 = 47.24$ cm, **find the pressure P_0 , the density of mercury is 13.6, and $g = 9.81$ m/s².**



Exercise. 02 (6points)

An incompressible gas flow in a pipe is passed through a venturimeter. The pipe diameter is $D_2 = 10.41$ cm, and the diameter of the throat of the venturimeter is $D_1 = 5.59$ cm. The gas flow in the main pipe has a velocity $V_2 = 4.36$ m/s. If the static pressure difference between the venturi's inlet and throat is measured using a U-tube water manometer, **then calculate the height h between the two columns.** Assume one-dimensional flow and no losses. Also assume that ρ (water) = 1000 Kg/m³ and ρ (gas) = 1.19 Kg/m³.



Exercise. 03 (8points)

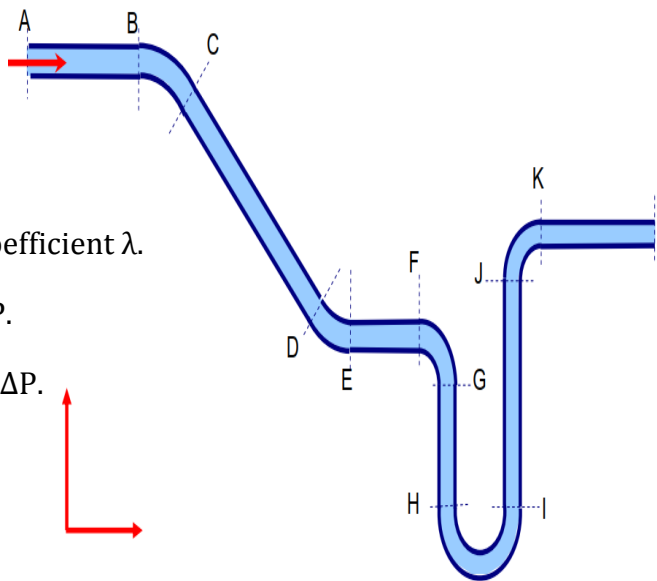
Oil with dynamic viscosity $\mu = 0.7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ and density $\rho = 0.896$ is pumped from point A to point L. It circulates in a pipe with a diameter of $d = 100 \text{ mm}$ formed of the following six straight sections: (AB) 6 m, (CD) 12 m, (EF) 5 m, (GH) 4 m, (IJ) 7 m, (KL) 8 m.

The pipeline is equipped with:

- Two 45° elbows: BC and DE, each with a pressure drop coefficient $K_{\text{elbow } 45^\circ} = 0.2$.
- Two 90° elbows: FG and JK, each with a pressure drop coefficient $K_{\text{elbow } 90^\circ} = 0.3$.
- One 180° elbow HI, with a pressure drop coefficient $K_{\text{elbow } 180^\circ} = 0.4$, the inlet pressure is $P_A = 3 \text{ bar}$.

The pipe is assumed to be horizontal and to carry a volume flow rate $Q_v = 2.5 \text{ l/s}$.

- 1) Calculate the flow velocity V in m/s.
- 2) Calculate the Reynolds number Re .
- 3) Is the flow laminar or turbulent?
- 4) Determine the linear pressure drop coefficient λ .
- 5) Calculate the linear pressure losses ΔP .
- 6) Calculate the singular pressure losses ΔP .
- 7) Determine the outlet pressure P



Examen du Module

Thermodynamique des équilibres

Licence 3^{ème} Année Génie des procédés

Exercice. 1 (9points)

On introduit dans un réacteur 2,00 mol d'acide éthanoïque et 2,00 mol de pentan-1-ol. On obtient à l'équilibre, à 298 K, sous $P = 1$ bar, 1,32 mol d'acétate d'amyle.

- Calculer la variance de cet équilibre. Commenter le résultat.
- Définir, puis calculer, la valeur de la constante K° de cet équilibre à 298 K.
- À partir des données ci-dessous, évaluer l'enthalpie standard de réaction de la réaction d'estérification à 298 K. Conclure sur cette valeur.
- En déduire la valeur de l'entropie standard de réaction à 298 K. Conclure sur cette valeur.
- Quelle est l'influence, à pression constante, d'une augmentation élémentaire de température sur le rendement de cette transformation chimique ? Justifier qualitativement.
- Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction d'estérification à 298 K.
- D'après la réponse précédente, pourquoi chauffe-t-on habituellement le mélange réactionnel lors d'une estérification ? Constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Corps	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(l)}$	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_{\text{vap}}H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	41,6	52,5	43,9	44,0

Exercice. 2 (4points)

Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide à 25°C se vaporise à 184°C et sous 1atm.

On donne : $C_p (\text{I}_2 \text{ solide}) = 54,6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$; $C_p (\text{I}_2 \text{ liquide}) = 81,5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$.

$\Delta H_{\text{fus}} = 15633 \text{ J/mol}$. Température de fusion 113,6°C.

$\Delta H_{\text{vap}} = 25498 \text{ J/mol}$. Température de vaporisation 184°C.

Exercice. 3 (7points)

Un volume d'air (gaz parfait) occupe un volume de 20 litres à la pression $P_1 = 1,013.10$ Pascal et sous une température $T_1 = 273K$ subit deux transformations définies comme suit :

1- une compression isochore: l'air est chauffé jusqu'à ce que sa pression soit 3 fois sa pression initiale.

2- Dilatation isobare : l'air est chauffé jusqu'à ce que sa température soit égale à 876,1K.

1°/ Représenter sur un diagramme de Clapeyron les deux transformations qu'a subi l'air.

2°/ Quelle est la température atteinte par l'air à la fin de la première transformation ?

3°/ Calculer la masse m d'air et déduire la variation d'énergie interne de l'air lors de la première transformation.

4°/ Quel est le volume occupé par l'air à la fin de la deuxième transformation ?

5°/ Calculer la variation d'énergie interne de l'air dans la deuxième transformation.

On donne : $R=8,32 \text{ J/K. mol}$, $\gamma =1,4$, $C_v=708 \text{ J/K. mol}$, $M=29 \text{ g/mole}$.

Bonne chance

Department: Process Engineering
2nd Year License in Chemical Process Engineering

Typical correction: Momentum Transfer

Exercise 01(6 points)

$$P_1 = P_0 + \rho g h_1 \dots\dots (0.50).$$

$$P_1 = P_0 + \varpi_1 h_1 \dots\dots (0.50).$$

$$P_1 = P_2 + \varpi_2 h_2 \dots\dots (0.50).$$

$$P_0 + \varpi_1 h_1 = P_2 + \varpi_2 h_2 \dots\dots (0.50).$$

Solving for P_0 in terms of P_2 , h_1 , h_2 , ϖ_1 , ϖ_2 as asked for in the first part of the question, then

$$P_0 = P_2 + \varpi_2 h_2 - \varpi_1 h_1 \dots\dots (1.00).$$

$$\varpi_1 = \rho_{\text{Water}} g = 1000 \cdot 9,81 = 9810 \text{ N/m}^3 \dots\dots (1.00).$$

$$\varpi_2 = \rho_{\text{mercury}} g = 13.6 \cdot 1000 \cdot 9,81 = 133416 \text{ N/m}^3 \dots\dots (1.00).$$

$$P_0 = P_2 + \varpi_2 h_2 - \varpi_1 h_1$$

$$P_0 = 10^5 + 133416 \cdot 0,4724 - (9810 \cdot 0,132)$$

$$= 161730,8 \text{ Pa} = 1,617 \cdot 10^5 \text{ Pa} \dots\dots (1.00).$$

Exercise 02(6points)

$$S_1 V_1 = S_2 V_2 \dots\dots (0.50).$$

$$V_1 = S_2 \cdot V_2 / S_1 \quad / \quad S_1 = S_2 = \pi \cdot D^2 / 4 \dots\dots (0.50).$$

$$V_1 = \pi \cdot D_2^2 / 4 \cdot V_2 / \pi \cdot D_1^2 / 4 = (0,1041)^2 / (0,0559)^2 \cdot 4,36 = 15,12 \text{ m/s} = V_1 \dots\dots (1.00).$$

The application of Bernoulli's equation gives

$$P_1 + \rho_{\text{gas}} g h_A + \frac{1}{2} \rho_{\text{gas}} V_1^2 = P_2 + \rho_{\text{gas}} g h_B + \frac{1}{2} \rho V_2^2 \dots\dots (0.50).$$

There is no change in the vertical height of the mean flow in this case, so $z_1 = z_2 = 0$ and

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho_{\text{gas}} V_1^2 = P_2 + \frac{1}{2} \rho_{\text{gas}} V_2^2 \dots\dots (1.00).$$

Rearranging for the pressure difference $p_2 - p_1$ gives

$$P_2 - P_1 = \frac{1}{2} \rho_{\text{gas}} (V_1^2 - V_2^2) \dots\dots (0.50).$$

The U-tube manometer will measure this static pressure difference $p_2 - p_1$, so using the hydrostatic equation, the pressure difference is

$$P_2 - P_1 = \rho g h \dots\dots (0.50).$$

making sure the density of water is used. Therefore, equating the latter two equations gives

$$\rho_{\text{water}} g h = \frac{1}{2} \rho_{\text{gas}} (v_1^2 - v_2^2) \dots\dots (0.50).$$

$$h = \rho_{\text{gas}} (v_1^2 - v_2^2) / 2 \rho_{\text{water}} g$$

$$= 1,19 [(15,12)^2 - (4,36)^2] / 2 \cdot 1000 \cdot 9,81$$

$$h = 0,0127 \text{ m} = 1,27 \text{ cm} \dots\dots (1.00).$$

Exercice 03(8points)

1) Vitesse d'écoulement V : $V = \frac{4 \cdot Q_V}{\pi \cdot d^2}$ A.N. $V = \frac{4 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}}{\pi \cdot 0,1^2} = 0,318 \text{ m/s}$

..... (1.00).

2) Nombre de Reynolds : $Re = \frac{V \cdot d}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)}$ A.N. $Re = \frac{0,318 \cdot 0,1}{\left(\frac{0,7}{896}\right)} = 40,7$

..... (1.00).

3) $Re < 2000$: il s'agit d'un écoulement laminaire.

..... (2.00).

4) Formule de Poiseuille : $\lambda = \frac{64}{Re}$ A.N. $\lambda = \frac{64}{40,7} = 1,57$

5) $\Delta P_{\text{linéaire}} = -\lambda \cdot \rho \cdot \frac{V^2}{2} \cdot \left(\frac{L}{d}\right)$ A.N. $\Delta P_{\text{linéaire}} = -1,57 \cdot 896 \cdot \frac{0,318^2}{2} \cdot \left(\frac{42}{0,1}\right) = -29873,16 \text{ Pa}$

..... (1.00).

6) $\Delta P_{\text{sin gulière}} = -K_s \cdot \rho \cdot \frac{V^2}{2}$ A.N. $\Delta P_{\text{sin gulière}} = -(2,0 \cdot 2 + 2,0 \cdot 3 + 0,4) \cdot 896 \cdot \frac{0,318^2}{2} = -63,42 \text{ Pa}$

..... (1.00).

7) Pression de sortie P_L :

..... (2.00).

$P_L = P_A + \Delta P_{\text{linéaire}} + \Delta P_{\text{sin gulière}}$ A.N. $P_L = 8 - 0,29873 - 0,00063 = 7,7 \text{ bar}$

Typical correction: Concepts of transfer phenomena

Exercise01 (6points): (8.points)

1. Fundamentals equation of hydrostatics:

$$- dP/dZ = - \rho g \text{ (1.00).}$$

2. 1. Difference between transfer modes/ (3.00).

- Conduction (Heat): Transfer due to temperature gradient.
- Convection (Heat or mass): Transfer to bulk motion of fluid.
- Radiation (Heat): transfer via electromagnetic waves.

2.2. Diffusion (Mass): Molecular spreading due concentration gradient.

2.3. Viscous Flow (Momentum): Momentum transfer due to velocity gradient.

3. Fourier's law and equivalents:

Fourier's law (Heat conduction): (2.00).

$$\Phi = -\lambda .S. dT/dx$$

$$J = -D dc/dx$$

$$\tau = - \mu dv/dy$$

All describe flux proportional to the negative gradient of a driving potential.

4. Physical origin of convection: Convection arises due to fluid motion, often due to temperature or concentration gradients causing density variations. (0.50).

5. Viscosity law and unit of μ :

Law: $\tau = - \mu dv/dy$, τ : shear stress, μ : dynamic viscosity, dv/dy : Velocity gradient.

Unit of μ (SI): Pa.s (1.00).

6. Interpretation of the (-) sign in Fick's Law: (0.50).

The negative sign indicates that diffusion occurs in the direction of decreasing concentration; flux moves from high to low concentration.

Exercise 02 (4points)

$$\Phi = \lambda .S. (T_1-T_2)/ e = h (T_2-T_{\infty}) \dots\dots (1.00).$$

Now plug in the given values:

$$\frac{1,2 (80- T_2)}{0,2} = 10(T_2-30) \dots\dots (1.00).$$

$$6(80- T_2) = 10(T_2-30) \dots\dots (1.00).$$

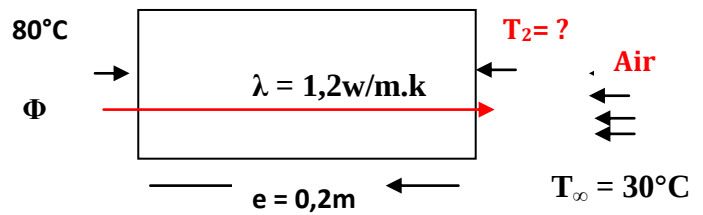
$$480-6 T_2 = 10 T_2 - 300$$

$$480+300= 10 T_2 + 6 T_2$$

$$780= 16 T_2$$

$$T_2 = 780/16 = 48,75^{\circ}$$

Answer: The temperature of the right face of the slab is 48,75° (1.00).



Exercise 03(4points)

..... (1.00).

Plate with dimensions 150.150.12mm

$$S= 0,15.0,150 = 0,0225m^2 \dots\dots (0.50).$$

$$E = 12mm = 0,012m \dots\dots (0.50).$$

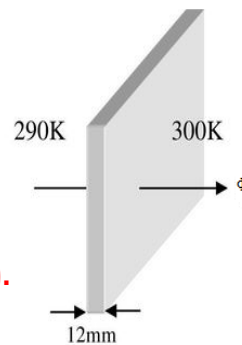
$$2h= 7200S \dots\dots (0.50).$$

$$\Phi = Q/\Delta t = 8,4.10^4/7200 = 11.66 \text{ Watt} \dots\dots (0.50).$$

$$\Phi = \lambda .S. (T_1-T_2)/ e \dots\dots (0.50).$$

$$Q/\Delta t = \lambda .S. (T_1-T_2)/ e$$

$$\lambda = e \Phi / S. (T_1-T_2) = 0,012.11,66/0,0225(300-290) = 0.62 \text{ Watt/m.K} \dots\dots (0.50).$$



Exercise 04(4points)

$$P_A = P_0 - \rho_{\text{mercury}} .g.h_1 + \rho_{\text{Water}} .g.h_2$$

$$\rho_{\text{mercury}} .g.h_1 = 13546.9.81.0,15 = 1991,4 \text{ Pa}$$

$$\rho_{\text{Water}} .g.h_2 = 1000.9.81.0,30 = 2943 \text{ Pa}$$

$$P_A = 101325 - 1991,4 + 2943 = 102276,6 \text{ Pa}$$