

DM 02 : Thermodynamique

A rendre le vendredi 23/09/2016

I) Différentielles des fonctions d'état

1) On considère un système constitué par un corps pur, et on suppose l'absence de tout travail utile.

a) Donner les expressions des différentielles des fonctions d'état U , H et G dans l'hypothèse où ce corps pur est un système fermé (quantité de matière n constante).

b) Exprimer le volume et l'entropie du système comme des dérivées partielles de l'enthalpie libre.

c) Ce système peut maintenant échanger de la matière avec l'extérieur. Déterminer la nouvelle expression de la différentielle de l'enthalpie libre, en posant $\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T}$.

2) Le système correspond désormais à un mélange de deux constituants A_1 et A_2 et la transformation envisagée se fait sans travail utile.

a) Comment est modifiée l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre ? On posera

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

b) Exprimer l'entropie créée, en identifiant l'expression obtenue avec l'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre, en absence de travail utile : $dG = VdP - SdT - T\delta S_{cr}$.

c) Comment évolue l'enthalpie libre lors d'une transformation isotherme et isobare ?

II) Préparation de vodka à partir d'alcool de grain

Les alcools de grains sont fabriqués à partir de différents grains tels que l'orge, le seigle et le maïs. On considère un alcool de grain (indice 1), mélange d'eau et d'éthanol à $w_1 = 96\%$ en masse d'éthanol. On souhaite préparer, à partir de $V_1 = 1,00$ L d'alcool de grains, un volume V_2 de vodka (indice 2) par ajout d'un volume V_0 d'eau. On rappellera que la vodka est un mélange d'eau et d'éthanol de fraction massique $w_2 = 56\%$.

On donne les volumes molaires partiels :

- de l'eau dans l'alcool de grain : $V_{m,eau,1} = 14,61$ mL/mol
- de l'eau dans la vodka : $V_{m,eau,2} = 17,11$ mL/mol ,
- de l'éthanol dans l'alcool de grain : $V_{m,ethanol,1} = 58,01$ mL/mol ,
- de l'éthanol dans la vodka : $V_{m,ethanol,2} = 56,58$ mL/mol ,

ainsi que la masse volumique de l'eau $\mu_{H_2O} = 1,00$ kg · L⁻¹ et les masses molaires :

$$M(H) = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M(O) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad M(C) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1) Déterminer les quantités de matière $n_{1(C_2H_5OH)}$ d'éthanol et $n_{1(H_2O)}$ d'eau, dans le volume $V_1 = 1,00$ L d'alcool de grain .

2) Déterminer les quantités de matière $n_{2(C_2H_5OH)}$ d'éthanol et $n_{2(H_2O)}$ d'eau, dans le volume V_2 de

vodka.

3) Déterminer le volume V_0 d'eau à rajouter, puis le volume V_2 de vodka préparée.

4) Le volume de vodka ainsi préparée est-il égal à la somme des différents volumes versés ?

III) Extraction de l'huile de tournesol

Pour extraire l'huile de la pâte, résultante du broyage de la partie interne de la graine de tournesol, il est possible d'utiliser un solvant peu polaire, lequel, après extraction, est éliminé selon un procédé proche de la distillation. De l'hexane peut être utilisé dans certains cas (huile non alimentaire), mais son caractère toxique (poison du système nerveux) fait qu'il a tendance à être remplacé par le cyclohexane. Ce problème envisage les études théoriques et expérimentales de quelques opérations mises en oeuvre lors de l'extraction de l'huile.

1. À l'aide de relations fondamentales de la thermodynamique, établir la relation : $dG = VdP - SdT$.

2. Il est possible, en utilisant la relation $dG = VdP - SdT$, dans le cas d'un liquide en équilibre avec sa vapeur, d'obtenir la relation suivante :

$$\ln(P) = \text{constante} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT}$$

Cette relation lie la pression P de la vapeur en équilibre au-dessus du liquide en fonction de :

- $\Delta_{\text{vap}}H$ l'enthalpie de vaporisation du liquide,
- R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
- T la température absolue (K).

2.a. À quelle réaction est associée l'enthalpie de vaporisation ? Préciser, en le justifiant, le signe de l'enthalpie de vaporisation.

2.b. Comment évolue, avec la température, la pression de vapeur en équilibre avec le liquide ?

Le tableau 1 donne l'évolution de la température d'ébullition de l'hexane liquide pur et de l'acide linoléique liquide pur (le principal composant de l'huile de tournesol), en fonction de la pression régnant au dessus de la surface du liquide considéré.

Température (°C)	25	202	230
P_{hexane} (bar)	0,137	22,214	35,772
P_{acide linoléique} (bar)		0,00187	0,02133

Tableau 1 : Pression de vapeur produite par un liquide, en fonction de sa température .

2.c. Estimer la valeur de l'enthalpie de vaporisation ($\Delta_{\text{vap}}H$), considérée comme constante dans l'intervalle étudié :

- de l'hexane,
- de l'acide linoléique.

Justifier l'écart observé entre ces deux valeurs.

2.d. Estimer, sous une pression de 1 bar, à quelle température :

- l'hexane liquide produirait de l'hexane vapeur,
- l'acide linoléique liquide se transformerait en acide linoléique vapeur.

Que peut-on conclure en comparant les deux températures obtenues ?