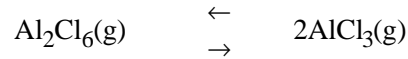


Problème I : L'aluminium et les équilibres chimiques

- 1) Le trichlorure d'aluminium gazeux, entièrement dimérisé sous la pression ordinaire en dessous de 500K, se dissocie réversiblement à plus haute température : on caractérise l'équilibre homogène :



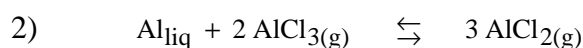
par les données suivantes :

- enthalpie standard de réaction (supposée constante) : $\Delta_r H^\circ = 114,9 \text{ kJ/mol}$
 - température d'inversion (à laquelle s'annule la grandeur $\Delta_r G^\circ$) : $T_i = 883 \text{ K}$.
- a) Déterminer la variance du système constitué par le mélange des deux gaz ; quels sont les paramètres intensifs dont on peut choisir arbitrairement la valeur ?
- b) Dans quel sens le système chimique évolue-t-il lorsqu'on lui impose :
- i) une augmentation isobare de la température ?
 - ii) une augmentation isotherme de la pression ?
- c) Montrer que l'hypothèse faite sur la constance de l'enthalpie standard entraîne, pour l'entropie standard ($\Delta_r S^\circ$), une particularité que l'on explicitera.
- d) Etablir son expression littérale en fonction de ($\Delta_r H^\circ$) et (T_i) ainsi que celle de la grandeur $\ln(K)$, K désignant la constante de l'équilibre.
- e) Calculer les valeurs numériques de ($\Delta_r S^\circ$) et (K) à 800 K. Quelle est à cette température la proportion du monomère (AlCl_3) dans le mélange gazeux à l'équilibre sous une pression totale de 1,013 bar ?
- 2) A des températures encore plus élevées, le trichlorure d'aluminium gazeux, maintenu au contact du métal, est partiellement réduit en dichlorure (AlCl_2) et monochlorure (AlCl), de sorte qu'il faut tenir compte à partir du point de fusion de l'aluminium (934 K) de deux nouveaux équilibres :



$$\log K_1 = A_1 - B_1/T$$

$$\text{avec } A_1 = 12,974 \quad B_1 = 19,74 \cdot 10^3$$



$$\log K_2 = A_2 - B_2/T$$

$$\text{avec } A_2 = 7,685 \quad B_2 = 15,08 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Problème

Le mélange gazeux à l'équilibre présente à 1500 K et sous une pression de 1,013 bar la composition suivante : Al_2Cl_6 : $x_6 < 0,02 \%$; AlCl_3 : $x_3 = 32,9 \%$; AlCl : $x_1 = 59,4 \%$; AlCl_2 : $x_2 = 7,7 \%$.

- a) Reprendre le calcul de la variance du système constitué du mélange des 4 gaz au contact de l'aluminium liquide ; commenter brièvement le résultat.
- b) Déterminer les enthalpies standard ($\Delta_r H_1^\circ, \Delta_r H_2^\circ$) des réactions (1) et (2).
- c) On envisage un procédé de purification de l'aluminium basé sur le déplacement des 2 équilibres précédents sous pression fixe : on envoie du trichlorure d'aluminium gazeux sur le métal liquide maintenu à 1500 K (en limitant le débit à une valeur suffisamment faible pour permettre la réalisation des équilibres (1) et (2)) ; le mélange gazeux obtenu passe ensuite dans un second réacteur où il est refroidi à 900 K, température à laquelle les proportions des deux sous-chlorures (AlCl et AlCl_2) tombent en dessous de 0,1 % sous la pression utilisée (1013 bar). Quelle masse du composé AlCl_3 faut-il utiliser pour isoler 1000 g de métal ?
- d) Le système étudié est porté sous pression fixe à une température suffisamment élevée pour que l'on puisse négliger la présence de dimère (Al_2Cl_6), et l'on convient de noter P_1 , P_2 et P_3 les pressions partielles des dérivés AlCl , AlCl_2 et AlCl_3 .
 - i) Ecrire les 3 relations vérifiées par ces pressions partielles.
 - ii) Soient dP_1 , dP_2 et dP_3 leurs variations consécutives à une variation isobare (dT) de la température ; établir les 3 relations correspondantes, en utilisant si nécessaire les constantes (A_1 , B_1) figurant dans les fonctions : $\lg K_1 = f_1(T)$; $\lg K_2 = f_2(T)$
 - ii) Lorsque la température s'élève, la pression partielle (P_2) du dichlorure (AlCl_2) passe par un maximum que l'on cherche à localiser. Montrer que cet extremum est caractérisé par un rapport $\alpha = P_3/P_1$ déterminé, et dont on calculera la valeur numérique.
 - iii) Que peut-on prévoir, si l'on se reporte aux données numériques de l'énoncé ? Sachant que la pression partielle (P_2) demeure quasi-constante au voisinage de son extremum, déterminer les valeurs approchées de (P_1) et (P_3), puis celle de la température correspondante ; conclure.

Données : Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Al = 27 ; Cl = 35,5