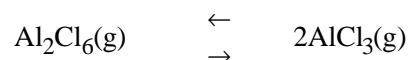


**Problème I : L'aluminium et les équilibres chimiques**

- 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 ( $\text{AlCl}_3$ ) 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 ( $\text{AlCl}_2$ ) et monochlorure ( $\text{AlCl}$ ), 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 :  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  :  $x_6 < 0,02 \%$  ;  $\text{AlCl}_3$  :  $x_3 = 32,9 \%$  ;  $\text{AlCl}$  :  $x_1 = 59,4 \%$  ;  $\text{AlCl}_2$  :  $x_2 = 7,7 \%$ .

- 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 ( $\text{AlCl}$  et  $\text{AlCl}_2$ ) tombent en dessous de 0,1 % sous la pression utilisée (1013 bar). Quelle masse du composé  $\text{AlCl}_3$  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 ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ), et l'on convient de noter  $P_1, P_2$  et  $P_3$  les pressions partielles des dérivés  $\text{AlCl}, \text{AlCl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$ .
  - 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 ( $\text{AlCl}_2$ ) 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