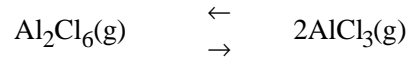


Problème I : L'aluminium et les équilibres chimiques

- 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 :



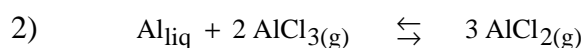
par les données suivantes :

- 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 $\text{AlCl}, \text{AlCl}_2$ 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

Correction

1a- La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il faut fixer pour qu'un système donné atteigne un état d'équilibre déterminé.

Le calcul direct de la variance est :

$$p(\text{AlCl}_3), p(\text{Al}_2\text{Cl}_6), p \text{ et } T.$$

Soit 5 variables intensives. Ces variables sont liées par la loi d'action de masse :

$$K^\circ = \frac{p(\text{AlCl}_3)^2}{p(\text{Al}_2\text{Cl}_6) \cdot p^\circ}$$

et par $p(\text{AlCl}_3), p(\text{Al}_2\text{Cl}_6) = p$. On en déduit que la variance vaut 2.

Le calcul par application du théorème de Gibbs donne : $\nu = 2$ (nombre de constituants) - 1 (nombre d'équilibres) + 2 (T,p) - 1 (1 phase) = 2.

1b- D'après la loi de Van't Hoff, il y a déplacement d'équilibre lors d'une augmentation de température isobare dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens direct et dans le sens de la diminution du nombre de constituants gazeux lors d'une augmentation de pression isotherme, sens indirect.

1c- Si l'enthalpie standard est indépendante de la température alors la capacité calorifique à pression constante de réaction est nulle :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dt} = \sum_i \nu_i \cdot c_{p_i}^\circ \approx 0.$$

On en déduit donc :

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dt} = \frac{\sum_i \nu_i \cdot c_{p_i}^\circ}{T} \approx 0$$

L'entropie de réaction standard est donc indépendante de la température.

1d- A la température d'inversion, l'enthalpie libre standard de réaction est nulle soit :

$$\Delta_r G^\circ(T_i) = \Delta_r H^\circ - T_i \cdot \Delta_r S^\circ = 0.$$

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dt} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2}$$

soit par intégration :

$$\ln K^\circ = - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right)$$

$$\text{car } \ln K^\circ(T_i) = 0$$

et en considérant que l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température dans le domaine considéré

1e- On trouve numériquement :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_i} = \frac{114,9 \cdot 10^3}{883} = 130,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } K^\circ = 0,197.$$

	$\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{AlCl}_3(\text{g})$	nombre de mole de gaz total
état initial	n_0		0	n_0
état final	$n_0(1-\alpha)$		$2n_0\alpha$	$n_0(1+\alpha)$

$$\text{de } K^\circ = \frac{p(\text{AlCl}_3)^2}{p(\text{Al}_2\text{Cl}_6) \cdot p^\circ}$$

$$\text{avec } p(\text{AlCl}_3) = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} P$$

$$\text{soit } p(\text{AlCl}_3) = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)} P$$

$$\text{et de même } p(\text{Al}_2\text{Cl}_6) = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} P$$

$$\text{on en déduit que } K^\circ = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P.$$

On trouve numériquement :

$$\alpha = 0,215$$

$$\text{et } x(\text{AlCl}_3) = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)} = 0,35.$$

2a- La variance est à nouveau de 2 car $v = (4 - 2) + 2 - 2$. par application du théorème de Gibbs.

2b- D'après la loi de Van't Hoff, $\frac{d \ln K^\circ}{dt} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2}$, les valeurs numériques des enthalpies standard

de réaction sont après dérivation :

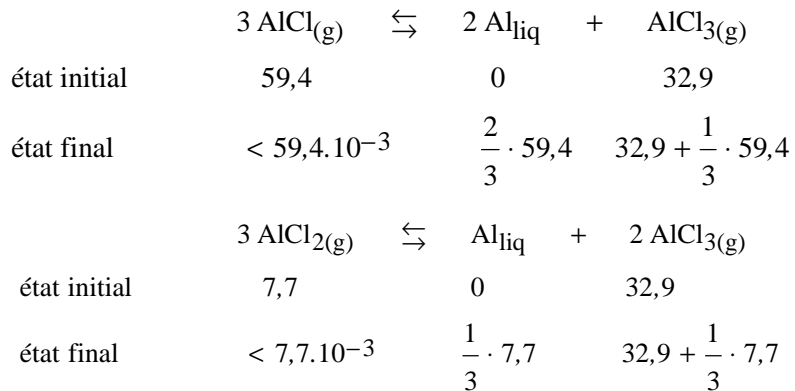
$$\Delta_r H_1^\circ = R \cdot B_1 \cdot \ln 10 = 377,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et de même} \quad \Delta_r H_2^\circ = 288,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Problème

2c- A 1500 K, pour un mélange initial de 100 moles de gaz, il y a :

- 32,9 moles de AlCl_3 ;
- 59,4 moles de AlCl ;
- 7,7 moles de AlCl_2 .

Lorsque la température redescend à 900 K, il y a formation selon les équilibres :



Les deux équilibres ayant lieu simultanément, on en déduit alors que le nombre de moles formés est de :

- $\frac{1}{3} \cdot 59,4 + \frac{2}{3} \cdot 7,7 + 32,9$ moles de AlCl_3 , soit un total 57,8 moles de AlCl_3 ,
- $\frac{2}{3} \cdot 59,4 + \frac{1}{3} \cdot 7,7$ soit au total 42,2 moles de Al

On en déduit alors que pour 1000 g de Al à purifier, il faut utiliser un minimum de 6772 g de AlCl_3 (simple règle de 3 à appliquer).

2di- Les pressions partielles vérifient les 3 relations suivantes :

- somme des pressions partielles égale à la pression totale P :

$$P_1 + P_2 + P_3 = P$$

- Loi d'action de masse vérifiée pour l'équilibre (1) :

$$K_1^\circ = \frac{P_1^3}{P_3 \cdot P^\circ}$$

- Loi d'action de masse vérifiée pour l'équilibre (2) :

$$K_2^\circ = \frac{P_2^3}{P_3^2 \cdot P^\circ}$$

Problème

2dii- En dérivant ces trois relations (on effectue une différentielle logarithmique pour les 2 dernières relations), il vient alors :

$$dP_1 + dP_2 + dP_3 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{3 \cdot dP_1}{P_1} - \frac{dP_3}{P_3} = \frac{\Delta_r H_1^\circ}{R \cdot T^2} = \frac{B_1}{T^2} \quad (2)$$

$$\frac{3 \cdot dP_2}{P_2} - \frac{2 \cdot dP_3}{P_3} = \frac{\Delta_r H_2^\circ}{R \cdot T^2} = \frac{B_2}{T^2} \quad (3)$$

car la pression totale ainsi que la température sont maintenues constantes

2diii- Lorsque la température s'élève, la pression partielle (P_2) du dichlorure ($AlCl_2$) passe par un maximum, donc $dP_2 = 0$. On en déduit donc :

$$dP_1 = -dP_3 \quad \text{de la relation (1)}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{3 \cdot dP_1}{P_1} + \frac{dP_1}{P_3} = \frac{B_1}{T^2} \quad \text{de la relation (2)}$$

$$\text{et} \quad \frac{2 \cdot dP_1}{P_3} = \frac{B_2}{T^2} \quad \text{de ma relation (3)}$$

$$\text{soit} \quad \frac{3 \cdot P_3}{2 \cdot P_1} + \frac{1}{2} = \frac{B_1}{B_2}$$

$$\text{c'est-à-dire} \quad \frac{P_3}{P_1} = \alpha = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{B_1}{B_2} - \frac{1}{2} \right) = 0,54$$

2div- D'après les données de l'énoncé, sous une pression de 1,013 bar, on a 59,4% de $AlCl$, 7,7% de $AlCl_2$ et 32,9% de $AlCl_3$, soit des pressions partielles :

$$P_1 = 602 \text{ mbar} ; P_2 = 78 \text{ mbar} \text{ et } P_3 = 333 \text{ mbar}$$

$$\text{Soit} \quad \frac{P_3}{P_1} = \frac{333}{602} = 0,55 \approx 0,54$$

On en conclut que la température où le maximum de pression en $AlCl_2$ est atteint est voisine de 1500 K.