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 :

$$Al_2Cl_6(g) \underset{\rightarrow}{\leftarrow} 2AlCl_3(g)$$

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 $\Delta_r G^\circ$) : $T_i = 883$ 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 :

$$(1) \qquad 2\,Al_{liq} + AlCl_{3(g)} \leftrightarrows 3\,AlCl_{(g)}$$

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

$$\text{avec } A_1 = 12{,}974 \qquad B_1 = 19{,}74.10^3$$

$$2) \qquad Al_{liq} + 2\,AlCl_{3(g)} \leftrightarrows 3\,AlCl_{2(g)}$$

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

$$\text{avec } A_2 = 7{,}685 \qquad B_2 = 15{,}08.10^3 \text{ K.}$$

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 6 pages.

Etude thermodynamique de la réaction chimique

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 $\left(\Delta_r H_1^\circ, \Delta_r H_2^\circ\right)$ 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 ($g.mol^{-1}$) : Al = 27 ; Cl : 35,5

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 6 pages.