

\* Banque filière PT \*

**Epreuve de Physique II-A****CHIMIE****I Obtention d'aluminium à partir de son minerai****I.1 Production de l'alumine**

**I.1.a** Le broyage permet d'obtenir une poudre fine qui offre une surface de contact importante entre le minerai et la solution d'aluminate.

**I.1.b** Le diagramme  $pS = f(pH)$  donné en annexe montre que la solubilité de l'aluminium est maximale en milieu basique, l'aluminium se trouvant alors pratiquement exclusivement sous forme complexée  $Al(OH)_4^-$ . En effet, pour  $pH = 10$  :

$$K_s(Al(OH)_3) = [Al]^{3+} [OH^-]^3 = 10^{-33} \Rightarrow [Al]^{3+} = \frac{10^{-33}}{10^{-12}} = 10^{-21} \ll [Al(OH)_4^-]$$

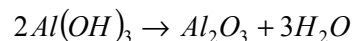
L'aluminium appartient donc à la phase liquide.

**I.1.c** L'élévation de température du milieu réactionnel dans l'étape n° 4 augmente la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium. L'introduction d'un "floculant" dans le milieu favorise la décantation des résidus insolubles.

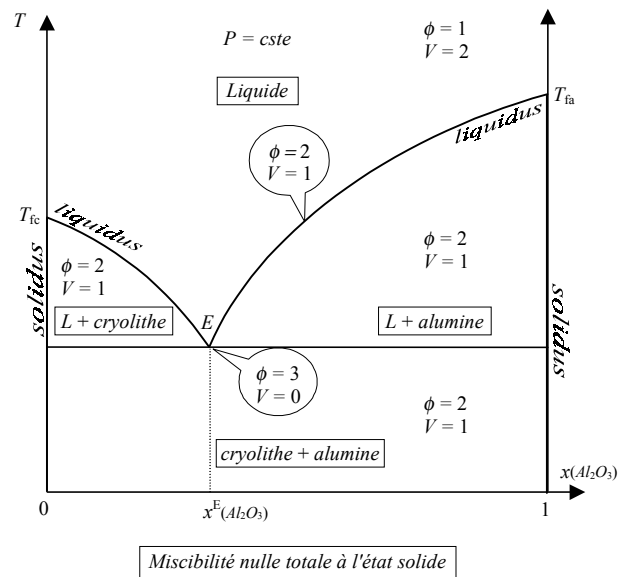
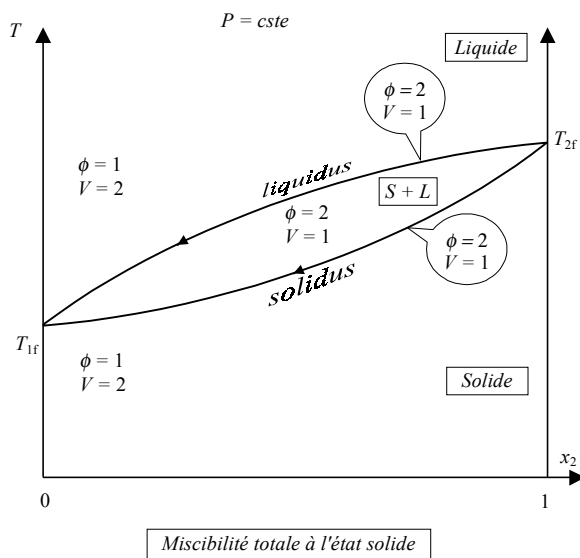
**I.1.d** On récupère sur le filtre les oxydes insolubles  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  et  $TiO_2$ . Le filtrat ne contient donc plus que  $Al(OH)_4^-$  que l'on précipite ensuite sous forme de  $Al(OH)_3$ .

**I.1.e** L'alumine  $Al_2O_3$  obtenue par calcination entre 1200 et 1300 °C est sous forme solide puisque la température de fusion de l'alumine est  $2318 - 273 = 2045$  C.

**I.1.f** Equation bilan de déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium en alumine :

**I.2 Production de l'aluminium par électrolyse d'un bain contenant l'alumine**

**I.2.a** Deux constituants ne réagissant pas chimiquement entre eux forment un mélange binaire. Dans les cas limites de miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide d'une part et de miscibilité totale à l'état liquide et nulle à l'état solide d'autre part, on obtient les diagrammes d'équilibre isobares  $T = f(x)$  suivants,  $x$  désignant la fraction molaire de l'un des constituants.

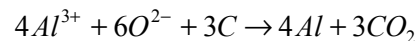


**I.2.b** L'eutectique se comporte comme un corps pur (changement de phase à température constante). L'addition de cryolithe abaisse la température de fusion très élevée de l'alumine et permet donc l'électrolyse.

**I.2.c** Oxydation anodique :  $C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$

Réduction cathodique :  $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$

D'où le bilan :



**I.2.d** Intensité du courant circulant dans la cuve :

$$I = jS = 1 \times 18 \times 35 \times 65 = 41 \text{ kA}$$

Charge électrique traversant la cuve pour le dépôt d'un kg d'aluminium à la cathode :

$$Q = 3 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times \frac{1}{27 \cdot 10^{-3}} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 1,07 \cdot 10^7 \text{ C}$$

Energie électrique consommée pour fabriquer 1 kg d'aluminium :

$$W = 4,4 \times 1,07 \cdot 10^7 \times \frac{1}{0,9} = 5,24 \cdot 10^7 \text{ J}$$

### I.3 Production de l'aluminium par réduction thermique de l'alumine

**I.3.1** Rappelons les lois de Kirchoff donnant les variations avec la température de l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  et de l'entropie standard  $\Delta_r S^0$  réactionnelles :

$$\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \sum_i C_{p,mi}^0 = \Delta_r C_p^0 ; \quad \frac{d(\Delta_r S^0)}{dT} = \frac{\sum_i C_{p,mi}^0}{T} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$$

L'approximation d'Ellingham consiste à négliger la variation de la capacité thermique à pression constante entre le système chimique formé par les réactifs et le système chimique formé par les produits de la réaction :  $\Delta_r C_p^0 = 0$ . Alors  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  sont des constantes et peuvent être calculées à une température quelconque,

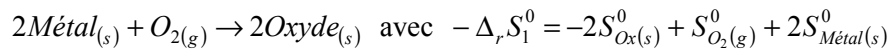
donc en pratique à la température  $T_0 = 298\text{ K}$  à laquelle sont fournies les grandeurs thermodynamiques standards dans les tables :  $\Delta_r H^0 = \Delta_r H^0_{(298\text{K})}$  et  $\Delta_r S^0 = \Delta_r S^0_{(298\text{K})}$ .

Dans ces conditions, l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^0_{(T)}$  est alors une fonction affine de la température  $\Delta_r G^0_{(T)} = \Delta_r H^0_{(T_0)} - T(\Delta_r S^0_{(T_0)})$  et la représentation graphique correspondante est une droite.

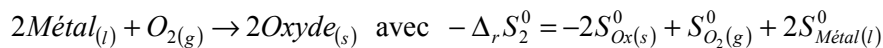
**I.3.2** A mesure que l'on envisage des températures plus élevées pour les réactions de formation des oxydes métalliques  $2\text{Métal} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Oxyde}_{(s)}$ , le métal doit être considéré sous forme solide, puis liquide (fusion repérée par F), et enfin vapeur (vaporisation repérée par E). Les oxydes métalliques étant plus réfractaire que les métaux, pour des températures inférieures à  $2500\text{ K}$ , seuls la fusion (repérée par  $\boxed{\text{F}}$ ) de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}$  et  $\text{Ti}_2\text{O}$  apparaît sur le diagramme fourni. Rappelons les expressions reliant l'enthalpie molaire et l'entropie molaire de changement de phase (ici pour la fusion ou la vaporisation) pour un changement de phase s'effectuant sous la pression standard à la température  $T_f$  ou  $T_v$  :  $\Delta H^0_f = T_f \Delta S^0_f$  ;  $\Delta H^0_v = T_v \Delta S^0_v$ .

On a donc, pour une réaction d'oxydation mettant en jeu :

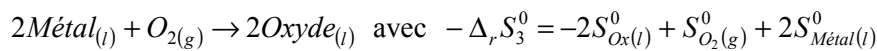
✓ Un métal et un oxyde solide :



✓ Un métal liquide et un oxyde solide :



✓ Un métal liquide et un oxyde liquide :



Au moment de la fusion du métal, la variation de la pente de la droite d'Ellingham a pour expression :

$$-\Delta_r S^0_2 - (-\Delta_r S^0_1) = 2S^0_{\text{Métal}(l)} - 2S^0_{\text{Métal}(s)}$$

La pente  $-\Delta_r S^0$  de la droite d'Ellingham présente donc alors une discontinuité :

$$\Delta(\text{pente}) = 2S^0_{\text{Métal}(l)} - 2S^0_{\text{Métal}(s)} = \frac{2\Delta H^0_{\text{fusion métal}}}{T_f} > 0$$

De façon analogue, au moment de la fusion de l'oxyde, la variation de la pente de la droite d'Ellingham a pour expression :

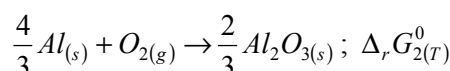
$$-\Delta_r S^0_3 - (-\Delta_r S^0_2) = -2S^0_{\text{Ox}(l)} + 2S^0_{\text{Ox}(s)}$$

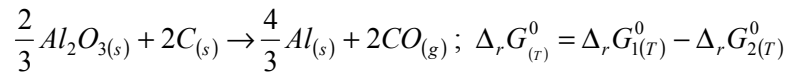
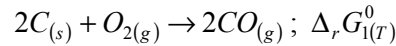
La pente  $-\Delta_r S^0$  de la droite d'Ellingham présente donc dans ce cas une discontinuité :

$$\Delta(\text{pente}) = 2S^0_{\text{Ox}(s)} - 2S^0_{\text{Ox}(l)} = -\frac{2\Delta H^0_{\text{fusion oxyde}}}{T_f} < 0$$

On peut remarquer en outre que les relations d'inégalité  $S^0_{(v)} \gg S^0_{(l)} > S^0_{(s)}$  impliquent  $\Delta H^0_{\text{vaporisation}} \gg \Delta H^0_{\text{fusion}} > 0$  : Les pentes varient donc, pour chaque changement de phase, de façon beaucoup plus prononcée pour la vaporisation que pour la fusion.

**I.3.3** Considérons les droites d'Ellingham de l'aluminium et du carbone :



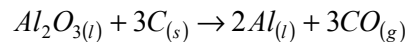


Si initialement le système est dans l'état standard (donc ici pour une pression de monoxyde de carbone égale à 1 bar) ou dans un état proche de l'état standard, la réduction n'est thermodynamiquement possible qu'à la condition  $\Delta_r G_{(T)}^0 > 0$  soit  $\Delta_r G_{(T)}^0 < 0$  ou encore  $\Delta_r G_{1(T)}^0 < \Delta_r G_{2(T)}^0$  c'est à dire quand la droite d'Ellingham du réducteur (le carbone) se trouve en dessous de la droite d'Ellingham de l'oxydant (l'alumine). Tout dépend donc de la position de la température par rapport à la température "d'inversion"  $T_i$  correspondant au point d'intersection des deux droites d'Ellingham c'est à dire telle que  $\Delta_r G_{1(T_i)}^0 = \Delta_r G_{2(T_i)}^0$  soit encore  $\Delta_r G_{(T_i)}^0 = 0 \Leftrightarrow K_{(T_i)}^0 = 1$  ce qui correspond à la définition habituelle d'une température d'inversion.

On lit sur le diagramme d'Ellingham fourni  $T_i \approx 2300 K$ .

A  $2600^\circ C = 2327 K$ , l'aluminium est liquide.

#### I.3.4 On envisage la réaction à $2600^\circ C$



$$\Delta_r H^0 = \Delta_r H_{(298K)}^0 = 2\Delta_f H_{Al(l)}^0 + 3\Delta_f H_{CO}^0 - \Delta_f H_{Al_2O_3(l)}^0 - 3\Delta_f H_C^0$$

$$\Delta_f H_{Al(l)}^0 = \Delta H_{fusion Al}^0 = 10,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{Al_2O_3(l)}^0 = \Delta_f H_{Al_2O_3(s)}^0 + \Delta H_{fusion Al_2O_3}^0 = -1676 + 108,8 = -1567,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0 = 2 \times 10,9 + 3 \times (-110,5) - (-1567,2) = 1257,5 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$$

La réaction est endothermique.

$$\Delta_r S^0 = \Delta_r S_{(298K)}^0 = 2S_{Al(l)}^0 + 3S_{CO}^0 - S_{Al_2O_3(l)}^0 - 3S_C^0$$

$$S_{Al(l)}^0 = S_{Al(s)}^0 + \frac{\Delta H_{fusion}^0}{T_f} = 28,3 + \frac{10900}{933} = 39,98 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S_{Al_2O_3(l)}^0 = S_{Al_2O_3(s)}^0 + \frac{\Delta H_{fusion}^0}{T_f} = 51 + \frac{108800}{2318} = 148,94 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \times 39,98 + 3 \times 197,6 - 148,94 - 3 \times 5,7 = 557,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} > 0$$

L'entropie standard réactionnelle est positive, résultat normal puisqu'il se forme du gaz donc le désordre du système augmente.

On en déduit :

$$\Delta_r G_{(2600K)}^0 = \Delta_r H_{(298K)}^0 - 2600(\Delta_r S_{(298K)}^0) = -40,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{(2600K)}^0 = -\Delta_r G_{(2600K)}^0 > 0$$

La réaction de réduction se produit bien à cette température.

**I.3.5** La quantité d'énergie nécessaire par voie thermique pour préparer 1 kg d'aluminium est donc :

$$W = \frac{1257,5}{2 \times 27 \cdot 10^{-3}} = 23900 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La voie thermique est donc plus économique que la voie électrochimique.

## II L'aluminium.

### II.1 Tracé du diagramme E = f(pH) de l'aluminium

✓ Mise en place des domaines de prédominance des espèces.

Soit  $pH_1$  le pH de précipitation de  $Al(OH)_3$ .

Le produit de solubilité est juste atteint avec  $C = [Al^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$K_s = [Al^{3+}][OH^-]^3 \Rightarrow pH_1 = pK_e - \frac{1}{3}pK_s + \frac{1}{3}pC \Rightarrow pH_1 = 6,5$$

Soit  $pH_2$  le pH de redissolution de  $Al(OH)_3$ . Si  $pH_1 \ll pH_2$ , la quasi totalité de l'aluminium est alors complexée puisque l'on est très loin du domaine de prédominance de  $Al^{3+}$  :  $Al(OH)_4^- \approx 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . A la redissolution :

$$\beta = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}][OH^-]^4} = \frac{C}{K_s[OH^-]} \Rightarrow pH_2 = pK_e + pK_s - \log_{10} \beta - pC \Rightarrow pH_2 = 10$$

✓ Equation des droites frontières E(pH) pour le couple  $Al(III)/Al(0)$

$pH < 3,7$  :  $Al^{3+} / Al_s$

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al_s \Rightarrow E_1 = E_{Al^{3+}/Al}^0 + \frac{0,06}{3} \log C$$

$$E_1 = -1,70 \text{ V}$$

$3,7 < pH < 10$  :  $Al(OH)_3 / Al_s$

$$Al(OH)_3 + 3e^- + 3H^+ \rightarrow Al_s + 3H_2O \Rightarrow E'_1 = E_{Al^{3+}/Al}^0 + \frac{0,06}{3} \log \left( \frac{K_s}{[OH^-]^3} \right)$$

$$E'_1 = -1,48 - 0,06pH \begin{cases} E'_1(3,7) = -1,70 \text{ V} \\ E'_1(10) = -2,08 \text{ V} \end{cases}$$

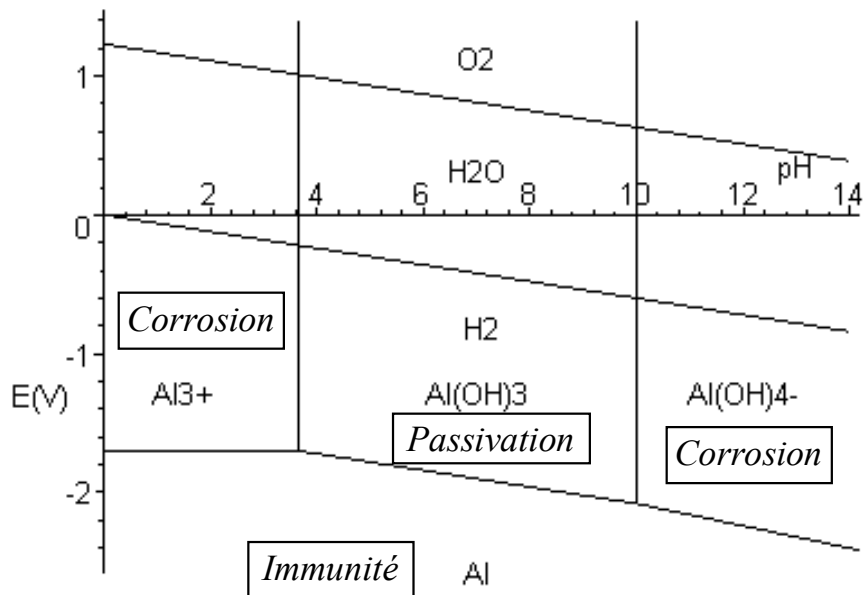
$10 < pH$  :  $Al(OH)_4^- / Al_s$

$$Al(OH)_4^- + 3e^- + 4H^+ \rightarrow Al_s + 4H_2O \Rightarrow E''_1 = E_{Al^{3+}/Al}^0 + \frac{0,06}{3} \log \left( \frac{C}{\beta [OH^-]^4} \right)$$

$$E''_1 = -1,28 - 0,06pH \begin{cases} E''_1(10) = -2,08 \text{ V} \end{cases}$$

- ✓ Tracé du diagramme

**Diagramme E = f(pH) de l'aluminium, C = 10<sup>-2</sup> mol/l**



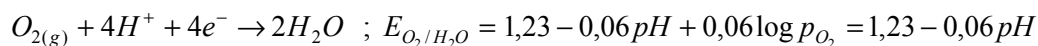
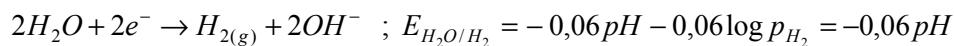
## II.2 Etude du diagramme E = f(pH) de l'aluminium

**II.2.1** Le domaine d'immunité est celui de stabilité thermodynamique du métal, donc le domaine de Al.

Le domaine de corrosion est celui où le métal est oxydé pour donner une espèce soluble, donc recouvre les domaines de  $Al^{3+}$  et de  $Al(OH)_4^-$ .

Le domaine de passivation est celui où le métal est oxydé superficiellement par une couche insoluble d'oxyde ou d'hydroxyde qui le protège d'une oxydation en profondeur donc ici le domaine de  $Al(OH)_3$ .

**II.2.2** Mise en place du diagramme de l'eau



Les domaines de stabilité de l'eau et de l'aluminium sont disjoints. L'aluminium est donc oxydé par l'eau quel que soit le pH et a fortiori par l'oxygène dissous dans l'eau.

**II.2.3** Dans une large zone de pH cette oxydation conduit à la formation de  $Al(OH)_3$ : il y a passivation et l'aluminium est protégé d'une oxydation en profondeur, c'est ce qui justifie l'emploi de l'aluminium dans de nombreuses constructions extérieures.



# THERMODYNAMIQUE

## Etude du cycle Beau de Rochas à admission partielle

### I Température et pression sur les évolutions 1-2, 2-3 et 3-4

$$\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2} \text{ adiabatique réversible : } PV^\gamma = cste \Rightarrow P_2 = P_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = P_1 \varepsilon^\gamma$$

$$TV^{\gamma-1} = cste \Rightarrow T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 \varepsilon^{\gamma-1}$$

$$\textcircled{2} \rightarrow \textcircled{3} \text{ isochore : } T_3 = \lambda T_2 = \lambda T_1 \varepsilon^{\gamma-1}$$

$$P_3 = \lambda P_2 = \lambda P_1 \varepsilon^\gamma$$

$$\textcircled{3} \rightarrow \textcircled{4} \text{ adiabatique réversible : } T_4 V_4^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_4 = T_3 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \lambda T_1$$

$$P_4 V_1^\gamma = P_3 V_2^\gamma \Rightarrow P_4 = P_3 \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \lambda P_1$$

### II Transferts mécaniques et thermiques sur les évolutions 1-2, 2-3 et 3-4

$$\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2} \quad q_1^2 = 0; \Delta u_1^2 = c_v(T_2 - T_1) = w_1^2 = c_v T_1 (\varepsilon^{\gamma-1} - 1)$$

$$\textcircled{2} \rightarrow \textcircled{3} \quad q_2^3 = c_v(T_3 - T_2) = c_v T_1 \varepsilon^{\gamma-1} (\lambda - 1); w_2^3 = 0$$

$$\textcircled{3} \rightarrow \textcircled{4} \quad q_3^4 = 0; \Delta u_3^4 = c_v(T_4 - T_3) = w_3^4 = c_v \lambda T_1 (1 - \varepsilon^{\gamma-1})$$

### III Etude de la combustion

#### III.a

$$\left. \begin{array}{l} P_{co} = \frac{m_{air}}{m_{car}} \\ m_{air} + m_{car} = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow m_{car} = \frac{1}{1 + P_{co}} \text{ donc } q_2^3 = m_{car} P_{ci} = \frac{P_{ci}}{1 + P_{co}}$$

$$T_3 = T_2 + \frac{q_2^3}{c_v} = T_2 + \frac{P_{ci}}{c_v(1 + P_{co})}$$

$$\lambda = \frac{P_3}{P_2} = \frac{T_3}{T_2} = 1 + \frac{P_{ci}}{c_v T_2 (1 + P_{co})}$$

#### III.b Application numérique

$$\lambda = 1 + \frac{41500 \cdot 10^3}{713 \times 673 \times (1 + 15)} = 6,4$$

Etat	①	②	③
Température (K)	673	4311	1876
Pression (bar)	9,19	58,8	3,20

#### IV Etude des évolutions de transvasement (0-1 et 5-6)

##### IV.a

$$w_0^1 = - \int_{V_2}^{V_1} P_1 dV = P_1(V_2 - V_1) = rT_1 \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) = c_v(\gamma - 1)T_1 \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)$$

$$w_5^6 = - \int_{V_5}^{V_6} P_5 dV = P_5(V_5 - V_6) = brT_1 \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) = bc_v(\gamma - 1)T_1 \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)$$

##### IV.b

$$w_4^5 = w_6^0 = 0$$

#### V Etude globale du cycle

##### V.a Travail massique utile

$$w_u = w_0^1 + w_1^2 + w_2^3 + w_3^4 + w_4^5 + w_5^6 + w_6^0 = c_v T_1 \left[ (\gamma - 1)(b - 1) \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) + (\varepsilon^{\gamma-1} - 1)(1 - \lambda) \right]$$

##### V.b Rendement

$$\eta_{th} = \left| \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} \right| = \frac{-w_u}{q_2^3} = 1 - \frac{(\gamma - 1)(b - 1) \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) + \lambda - 1}{\varepsilon^{\gamma-1}(\lambda - 1)}$$

##### V.c Application numérique

$$\eta_{th} = 0,537$$

#### VI Etude du cas particulier du cycle atmosphérique Beau de Rochas

##### VI.a Rendement

Pour  $b = 1$  :

$$\eta_{th0} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}$$

##### VI.b Application numérique

$$\eta_{th0} = 0,565$$

**VII Comparaison du cycle Beau de Rochas atmosphérique et celui à admission partielle****VII.a Masse de gaz aspirée dans le cylindre**

✓ Cycle à admission partielle

$$M = \frac{P_1 V_1}{r T_1} - \frac{P_0 V_2}{r T_0} = \frac{P_5}{b r T_1} (V_1 - V_2) = \frac{P_5 C y}{b r T_1}$$

✓ Cycle atmosphérique

$$M_0 = \frac{P_5 C y}{r T_1}$$

**VII.b Application numérique**

$$M_0 = \frac{10^5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{285,2 \times 293} = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

$$M = \frac{M_0}{2} = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$$

**VII.c**

$$k = \frac{M w_u}{M_0 w_{u0}} = \frac{1}{b} \frac{(\gamma - 1)(b - 1) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + (\varepsilon^{\gamma - 1} - 1)(1 - \lambda)}{(\varepsilon^{\gamma - 1} - 1)(1 - \lambda)} = \frac{1}{b} \left[ 1 - \frac{(\gamma - 1)(b - 1) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{(\varepsilon^{\gamma - 1} - 1)(1 - \lambda)} \right] = \frac{1}{b} \frac{\eta_{th}}{\eta_{th0}}$$

**VII.d Application numérique**

$$k = 0,475$$

**VII.e**

$k$  est défini comme le rapport des énergies mécaniques utiles du cycle à admission partielle par rapport au cycle atmosphérique.

