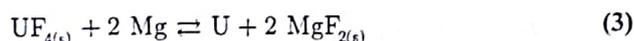
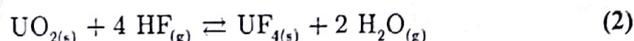
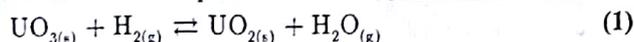


Métallurgie de l'uranium et de l'aluminium

Les données numériques suffisantes pour traiter ce problème sont rassemblées à la fin de l'énoncé.
On note \ln le logarithme népérien et P° désigne la pression standard (ou de référence) $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

A. Métallurgie de l'uranium (Concours Mines-Ponts MP)

On étudie l'obtention de l'uranium à partir de son trioxyde. Le procédé d'élaboration peut être schématisé par les trois réactions suivantes, réalisées sous une pression de 1 bar, dans des fours différents.



1. On admet que l'entropie standard et l'enthalpie standard de toutes les réactions sont constantes dans le domaine de température étudié. Quel nom porte cette approximation ?
On utilisera cette approximation pour toute la suite du problème.
2. Montrer qu'il est légitime de considérer la première étape (réaction (1)) comme étant quasi-totale.
On s'intéresse dans la suite uniquement à la réaction (2).
3. Définir et expliquer en 50 mots maximum ce que signifie la variance d'un système. Calculer la variance du système à l'équilibre constitué des espèces chimiques intervenant dans la réaction (2), et interpréter le résultat.
4. Calculer, d'après les données thermodynamiques, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_2^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_2^\circ$ pour (2). La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Indiquer si elle est favorisée dans le sens souhaité par une élévation ou un abaissement de la température.
Donner la signification physique du signe de l'entropie standard $\Delta_r S_2^\circ$.
5. DOMANGE et WOHLHUTER ont étudié l'équilibre (2) entre 200°C et 600°C et tracé la courbe $\ln K_2^\circ$ en fonction de $1/T$ (T est la température en K). Ils ont obtenu une droite dont la pente vaut 16670 K.
Déduire de la relation de Van't Hoff l'expression théorique de $\ln K_2^\circ$ en fonction de $1/T$. Quelle valeur numérique devrait-on attribuer à $\Delta_r H_2^\circ$ à partir des mesures de DOMANGE et WOHLHUTER ? Comparer cette valeur avec celle obtenue à partir des tables thermodynamiques. ~
6. Donner la relation numérique donnant l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_2^\circ$ en fonction de la température pour la réaction (2). Calculer la température d'inversion de cette réaction (définie comme la température pour laquelle la constante d'équilibre K_2° vaut 1). Calculer numériquement $\Delta_r G_2^\circ$ pour une température de 500°C.
Que peut-on en conclure ?
7. Prévoir sans calcul :
 - l'effet sur l'équilibre (2) de la pression totale imposée sur le mélange réactionnel (ne contenant à l'état gazeux que HF et H₂O),
 - l'effet sur l'équilibre d'une augmentation de la pression initiale P_1 en HF.
8. On réalise la réaction (2) dans une enceinte dans laquelle on introduit successivement :
 - une masse donnée de UO₂,
 - HF sous pression (en l'absence de tout autre gaz).L'enceinte est ensuite fermée et la pression évolue sous l'effet de la réaction, mais la température reste constante. Soit P_1 la pression initiale de HF et α la fraction de HF ayant réagi lorsque l'équilibre est atteint. Exprimer les pressions partielles de HF (P_{HF}), d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) et la pression totale P en fonction de P_1 et α .
9. Exprimer la relation qui lie K_2° à α et en déduire la relation explicite donnant α en fonction de K_2° et P_1 .

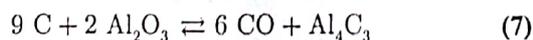
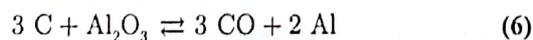
10. Les variations de la fonction $f(x) = 1 + x - \sqrt{(1+x)^2 - 1}$ sont données sur la courbe 1 en fin d'énoncé. Quel est l'effet de l'augmentation de la pression initiale P_i en HF sur l'équilibre final ? L'analyse quantitative confirme-t-elle la prévision qualitative sur l'effet de P_i faite auparavant ?
11. On se place dans les conditions initiales suivantes : température : 227°C , pression initiale : $P_i = 1 \text{ bar}$, volume de l'enceinte : $8,30 \text{ m}^3$. Quelle est la quantité de matière initiale de HF ?
La quantité de matière initiale de UO_2 est de 30 moles.
12. Dans ces conditions, la valeur de la constante K_2° est proche de 12,6. Déterminer la valeur correspondante de α à l'équilibre donnée par la question 9. Montrer qu'il y a rupture d'équilibre.
Donner les caractéristiques suivantes du système délimité par la paroi interne du réacteur en fin de réaction :
- quantités de matière de tous les constituants,
- pressions partielles des constituants gazeux,
- pression totale,
- variance.
13. On refroidit le mélange réactionnel pour l'amener à température ambiante avant déchargement : cela influe-t-il sur :
- les quantités de matière,
- les pressions partielles ?
14. Proposer une justification industrielle aux conditions (température, pression, quantités de matière) décrites dans la question 11.

B Métallurgie de l'aluminium

L'aluminium est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre. Son minerai principal est la bauxite dont on extrait l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 nommé aussi *alumine*. La température de fusion de l'aluminium sous une pression de 1 bar est 930 K. Par souci de simplification, on ne tiendra pas compte de l'aluminium à l'état gazeux. Seul CO sera présent en phase vapeur. Les autres constituants seront en phases condensées non miscibles, chacun étant pur dans sa phase.

- On s'intéresse à la réduction à haute température de l'oxyde d'aluminium par le carbone (produisant Al_{liq} et CO). Écrire l'équation bilan (6) de cette réduction en attribuant un nombre stœchiométrique -1 à Al_2O_3 .
- À l'aide des valeurs numériques fournies, donner une expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ de la réaction (6) en fonction de T , valable pour des températures comprises entre 1000 K et 2500 K.
- En supposant que la pression partielle du monoxyde de carbone (CO) est proche de 1 bar, à quelle condition sur la température, le carbone pourra-t-il réduire l'oxyde d'aluminium ?

En réalité, le problème de l'action du carbone sur l'oxyde d'aluminium est plus complexe car il peut se former un autre corps : le carbure d'aluminium de formule Al_4C_3 . On peut montrer que, selon les conditions expérimentales, le système est le siège des deux réactions suivantes :



- Expliquer comment on peut exprimer numériquement $\ln(P_{\text{CO}} / P^\circ)$ en fonction de $1/T$ pour chacun des deux équilibres (6) et (7), pour T compris entre 1000 K et 2500 K. (Dans chaque cas, P_{CO} désigne la pression partielle de CO à l'équilibre correspondant).

Le calcul numérique conduit à $\ln\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^\circ}\right)_6 = 24,148 - \frac{54785}{T}$ et à $\ln\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^\circ}\right)_7 = 22,684 - \frac{51324}{T}$.

- Chacune des droites (D6) et (D7) (graphes des fonctions données dans la question précédente) partage le plan $[1/T \text{ (abscisse), } \ln(P_{\text{CO}} / P^\circ) \text{ (ordonnée)}]$ en deux régions (au-dessus et en dessous). Montrer que, de part et d'autre de chacune de ces droites, une seule espèce contenant l'élément Al peut exister. Faire le dessin et indiquer près de chaque droite l'espèce présente au-dessus et celle présente en dessous.

6. Étude du point triple.

- Les deux droites (D6) et (D7) se coupent à une température notée T° . Donner les valeurs numériques de T° et de la pression $P_{CO \text{ critique}}$ associée. Calculer la variance d'un système où les deux réactions (6) et (7) seraient à l'équilibre. Commenter.
7. Montrer qu'il existe un troisième équilibre (8) non indépendant des deux précédents, (6) et (7), et qui ne fait intervenir que des phases condensées. Exprimer numériquement $\Delta_r G_8^\circ(T)$ pour l'équilibre (8) pour $T > 1000 \text{ K}$. Déduire de $\Delta_r G_8^\circ(T)$ la température à laquelle cette réaction est à l'équilibre. Commenter.
8. Comment peut-on représenter, par une droite (D8) du plan $[1/T, \ln(P_{CO}/P^\circ)]$ l'équilibre (8) réalisé en présence de monoxyde de carbone ?
9. On suppose le carbone en excès. Montrer que selon que la température est inférieure ou supérieure à T° , soit Al, soit Al_4C_3 doit disparaître. En déduire qu'une partie des droites (D6) et (D7) n'a pas de signification chimique (ces parties ne devront pas figurer sur le graphique de la question suivante).
10. Dans le plan $[1/T, \ln(P_{CO}/P^\circ)]$ tracer le diagramme complet mettant en évidence les domaines d'existence de Al, Al_2O_3 et Al_4C_3 . On justifiera auparavant que, de même que pour les droites (D6) et (D7), une partie de la droite (D8) ne doit pas figurer sur le dessin). En déduire les conditions qui permettent d'obtenir l'aluminium par réduction de l'alumine par le carbone.
11. On place, dans un récipient de volume 15 litres, 0,1 mole d'alumine Al_2O_3 et du carbone en excès. Le récipient est maintenu à la température T° . Déterminer, pour les corps pour lesquels cela est possible, la quantité de matière dans l'état final. Quelles sont les valeurs possibles de n_{Al} ?
12. On chauffe progressivement le récipient. Étudier l'évolution de P_{CO} en fonction de T . Calculer les valeurs remarquables de P_{CO} et de T .
13. On n'a pas tenu compte dans cette étude de l'équilibre de Boudouard : $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$. Quelle est la pression partielle de CO_2 lorsqu'on se place au point triple défini précédemment ? Conclusion ?

Données numériques :

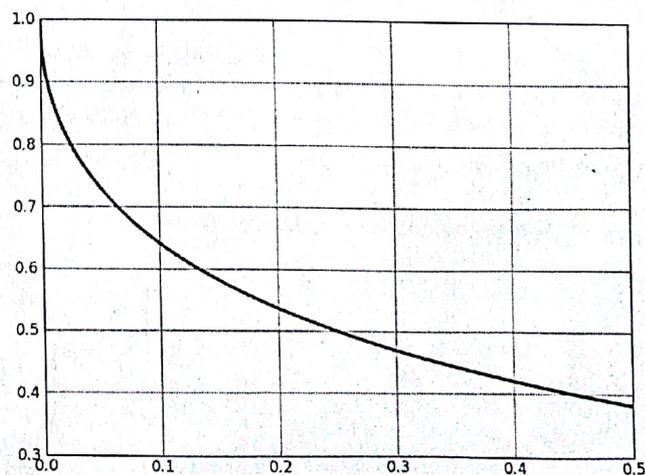
La constante des gaz parfaits a pour valeur approximative : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation et entropie molaire standard des corps à 25°C .

	$UO_3(s)$	$H_2(g)$	$UO_2(s)$	$H_2O(g)$	$HF(g)$	$UF_4(s)$	$U(s)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	-1264	0	-1130	-242	-269	-1854	0
$S_m^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	98,6	130,6	77,8	188,8	173,5	151,1	50,3

	$Al(s)$	$Al(l_{liq})$	$Al_2O_3(s)$	$Al_4C_3(s)$	$C(s)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	0	10,9	-1674	-129	0	-110	-393	0
$S_m^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	28	40	51	105	6	197	213	205

Courbe 1 : graphe de la fonction $f : x \rightarrow 1 + x - \sqrt{(1+x)^2 - 1}$



Métallurgie de l'uranium et de l'aluminium

Remarques complémentaires

Emplois de $\Delta_r G$ et de $\Delta_r G^\circ$

Les deux notations sont proches mais les deux grandeurs ont des usages très différents. Il faut bien analyser la question à laquelle on veut répondre.

- Si on veut savoir, pour un système dans un état donné (quantités de matière, pression, température, volume... connus), si la réaction va se dérouler dans un sens ou dans l'autre, alors c'est $\Delta_r G$ qui est utile. On calcule sa valeur et, suivant son signe, on peut conclure :

$$\Delta_r G < 0 \Rightarrow \text{évolution dans le sens direct}$$

On peut également utiliser le critère équivalent $Q < K^\circ \Rightarrow$ évolution dans le sens direct.

- Dans le cas d'un équilibre non rompu avec une phase vapeur, si on veut savoir si la réaction, une fois l'équilibre atteint, sera bien avancée ou non (c'est-à-dire si les produits en phase gazeuse seront prépondérants ou non par rapport à certains réactifs), alors il faut savoir si $K^\circ \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{-\Delta_r n_{\text{gaz}}}$ est petit ou grand par rapport à 1. Si on sait que la pression est proche de 1 bar ou si $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 0$ cela revient à savoir si $K^\circ \gg 1$ ou si $K^\circ \ll 1$.

Le critère devient alors : $\Delta_r G^\circ < 0$ (et $|\Delta_r G^\circ| > RT$) \Rightarrow réaction quasi-totale

- Si on veut vérifier qu'un équilibre est rompu, par exemple une réaction totale dans le sens direct, par disparition d'un réactif, alors le critère repose sur la valeur de $\Delta_r G$ dans l'état final envisagé :

$$\text{si } \Delta_r G(\xi = \xi_{\text{max}}) < 0 \text{ alors l'équilibre est bien rompu dans le sens direct}$$

Calculs de variance

Il ne faut pas se contenter d'écrire un calcul de la forme $v = 2 + 3 - 1 - 1 = 3$. Il faut donner la provenance des nombres utilisés dans le calcul (nombre de fractions molaires, nombre de relations $\sum x_i = 1$, nombre d'équilibres indépendants...).

$$\text{Diagramme } \ln(P_{\text{CO}} / P^\circ) = f(1/T)$$

Attention, ce n'est pas parce qu'une réaction chimique s'obtient par combinaison linéaire à partir d'autres que la droite associée dans le diagramme a pour équation la même combinaison linéaire appliquée aux équations des autres droites.

Un exemple élémentaire : le fait de multiplier par 2 tous les nombres stœchiométriques ne change pas la réaction chimique donc ne change pas la droite traduisant l'équilibre. On n'est donc pas passé de la droite $y = Ax + B$ à la droite $y = 2Ax + 2B$.

Question B8

Il faut justifier le fait que (D8) est une droite par l'argument que T est fixée mais que, de plus, dans l'équilibre (8), rien ne fixe P_{CO} . L'équilibre n'est donc pas caractérisé juste par un point mais par tous les points d'une verticale correspondant aux différentes valeurs de P_{CO} .

Question A13

La situation est un peu plus compliquée qu'il n'y paraît. Contrairement à l'étude faite en cours, la variation de température ne se fait pas de façon isobare. Ici, à la fois T et P décroissent. On ne peut donc pas employer sans précaution les lois de modération vues en cours car, ici, les variations de T et P ont des influences opposées. C'est en fait la température qui a l'influence la plus grande (à cause du facteur exponentiel dans sa définition la constante d'équilibre dépend fortement de la température).

Métallurgie de l'uranium et de l'aluminium

A. Métallurgie de l'uranium (Concours Mines-Ponts MP)

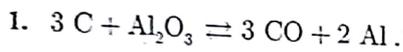
1. L'approximation d'Ellingham $\Delta_r C_p^\circ = 0$ conduit à des entropies et enthalpies standard indépendantes de T .
2. On peut calculer numériquement $\Delta_r G_1^\circ = -108000 - 37,4 \times T$ qui est fortement négative (grande devant RT en valeur absolue) à toute température. $K_1^\circ \gg 1$. La réaction est donc quasi-totale sous une pression de 1 bar. Comme $\Delta_r n_{\text{gaz}} = \sum \nu_i n_{\text{gaz}} = 0$, il en est de même à toute pression.
3. La variance est le nombre de paramètres d'état intensifs indépendants (degrés de liberté) pouvant décrire l'état du système étudié. On peut effectuer des variations indépendantes de ces paramètres sans faire apparaître ou disparaître des phases ou des espèces chimiques. Ici, avec un équilibre et une phase vapeur formée par un mélange, $v = \text{Card}(\{T, P, x_{\text{HF}}, x_{\text{H}_2\text{O}}\}) - 2 = 2$. Pression et température, par exemple, déterminent toutes les grandeurs intensives du système.
4. $\Delta_r H_2^\circ = -132 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction est exothermique et donc favorisée par un abaissement de température.
 $\Delta_r S_2^\circ = -243,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction s'accompagne d'une diminution de la quantité de matière gazeuse donc du « désordre ». Elle est favorisée par une augmentation de pression. On aurait pu estimer sans données $\Delta_r S^\circ \approx 150 \times (-2) = -300 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
5. $\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ (Van't Hoff) donc, par changement de variable, $\frac{d(\ln K^\circ)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$. Dans l'approximation d'Ellingham la courbe est une droite de pente $-\Delta_r H^\circ / R$ donc les résultats expérimentaux sont compatibles avec $\Delta_r H^\circ = -16670 R \approx -139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur s'écarte de 5% de la valeur issue des tables de données à 25°C. Ce léger écart est dû aux températures élevées de l'expérience de D. et W.
6. En unité SI, $\Delta_r G_2^\circ = -132000 + 243,1 \times T$. Elle est nulle pour $T = 543 \text{ K} = 270^\circ\text{C}$ et vaut $56,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valeur positive) à 500°C . Cela correspond à une constante d'équilibre $K_2^\circ \approx 1,7 \times 10^{-4} \ll 1$. Si la pression est de l'ordre de 1 bar, la réaction sera très peu avancée à 500°C . Une température inférieure à 270°C est plutôt recommandée à moins de travailler sous forte pression (voir aussi question 4).
7. La réaction est favorisée par une augmentation de pression (diminution de quantité de matière gazeuse). Une augmentation de P_{HF} diminue le quotient réactionnel donc favorise la réaction souhaitée.
8. La réaction produit deux fois moins de H_2O qu'elle consomme de HF. À volume et température fixés, les pressions sont proportionnelles aux quantités de matière (gaz parfaits) donc $P_{\text{HF}} = P_i(1 - \alpha)$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_i\alpha / 2$ et $P_{\text{totale}} = P_i(1 - \alpha / 2)$.
9. La condition d'équilibre est alors $K_2^\circ = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{HF}}^4} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^4} \left(\frac{P^\circ}{P_i}\right)^2 \Leftrightarrow \frac{2\alpha}{(1 - \alpha)^2} = 4 \frac{P_i}{P^\circ} \sqrt{K_2^\circ}$ dont la solution inférieure à 1 est $\alpha = f\left(\frac{P^\circ}{4\sqrt{K_2^\circ} P_i}\right)$.
10. f étant décroissante, le rendement α est, comme attendu avec la question 7, fonction croissante de P_i .
11. Avec la loi des gaz parfaits, $n_{\text{HF}} = P_i V / RT = 200 \text{ mol}$.

12. On calcule avec la fonction f , $\alpha_{\text{eq}} \approx 0,69$ ce qui correspond à la consommation de $200 \times 0,69 = 138$ mol de HF et donc $138 / 4 = 34,5$ mol de UO_2 . Il n'y en avait pas autant au départ. L'équilibre est donc rompu par consommation totale des 30 moles de UO_2 . Il reste 80 moles de HF et la réaction a produit 30 moles de UF_4 et 60 moles d'eau. $\alpha = 0,60$ $P_{\text{HF}} = 0,4$ bar, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ bar, $P = 0,7$ bar. La variance vaut maintenant 3 (la condition d'équilibre n'est plus utilisable, P, T et $(x_{\text{HF}}$ ou $P_{\text{HF}})$ sont, par exemple, indépendantes).

13. La réaction étant encore plus favorisée à température ambiante, la réaction reste totale (équilibre rompu). Les quantités de matière ne changent donc pas. Par contre, les pressions baissent (elles sont proportionnelles à la température par la loi des gaz parfaits). La baisse de pression n'est pas suffisante pour revenir à l'équilibre car, certes le quotient réactionnel augmente (proportionnellement au carré de la pression), mais beaucoup moins que la constante d'équilibre.

14. Les conditions de la question 11 sont donc parfaites pour obtenir une conversion totale de l'uranium en UF_4 . Pression (1 bar) et température sont tout à fait abordables. La température choisie est sans doute suffisante pour assurer une vitesse assez grande (aspect cinétique). Le processus présente toutefois l'inconvénient d'être discontinu. Il faudra éliminer l'eau de l'enceinte et récupérer HF avant la « fourmée suivante ».

B Métallurgie de l'aluminium



2. Au-delà de 1000 K, Al est liquide. $\Delta_r G_6^\circ = 1365,8 \times 10^3 - 602 \times T$

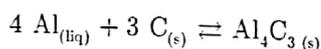
3. La réaction se déroulera dans le sens direct si $\Delta_r G_6 < 0$. Or, si $P_{\text{CO}} \approx 1$ bar, on peut considérer que $\Delta_r G_5 \approx \Delta_r G_6^\circ$ qui est négatif si $T > 2270$ K. Le carbone réduira donc l'oxyde d'aluminium si $T > 2270$ K.

4. À l'équilibre (6), $\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^\circ}\right)^3 = K_6^\circ$ donc $\ln\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^\circ}\right)_{\text{equ 6}} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta_r G_6^\circ}{RT}$ qui est, d'après la question 2, une fonction affine de $1/T$. De même pour (7), $\ln\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^\circ}\right)_{\text{equ 7}} = -\frac{1}{6} \frac{\Delta_r G_7^\circ}{RT}$.

5. Si $P_{\text{CO}} < P_{\text{équilibre}}$, $Q_r < K^\circ$ donc la réaction devrait se produire dans le sens direct. Si on se maintient en un point en dessous d'une courbe, cela signifie donc que l'équilibre est rompu, la réaction étant totale dans le sens direct. Pour chacun des équilibres, cela signifie l'absence de Al_2O_3 . De même, au-dessus de chaque courbe, il y a absence de Al (équilibre (6)) ou de Al_4C_3 (équilibre (7)).

6. Les droites se coupent pour $T^\circ = 2364$ K et $P_{\text{CO}} = 2,65$ bar. Pour les deux réactions à l'équilibre, chaque corps est pur dans sa phase. Les deux seules variables intensives P et T sont liées par deux conditions d'équilibre donc la variance est nulle. Le système est invariant. C'est cohérent avec les valeurs uniques trouvées.

7. (8) = (7) - 2 × (6) :

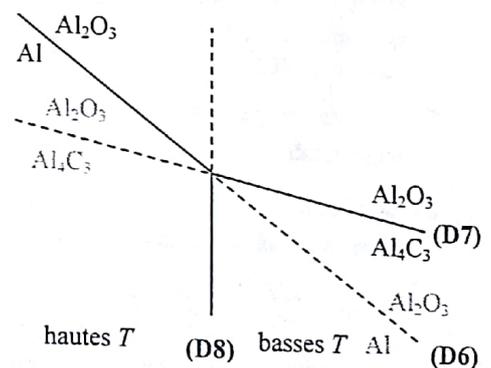


$$\Delta_r G_8^\circ = -172\,600 + 73 \times T$$

Ne faisant intervenir que des phases condensées pures, l'équilibre n'est possible qu'à sa température d'inversion où $\Delta_r G_8^\circ = 0$. On trouve numériquement $T = 2364$ K c'est-à-dire en fait T° . C'est normal puisque si (6) et (7) sont à l'équilibre, (8) qui en est une combinaison linéaire l'est aussi :

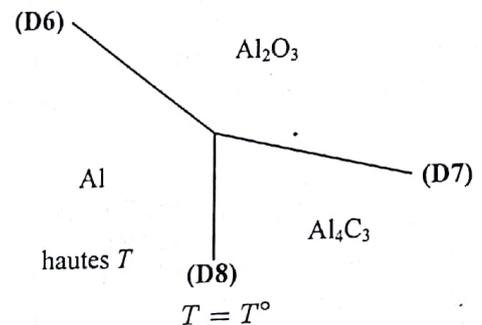
$$(\Delta_r G_6 = 0 \text{ et } \Delta_r G_7 = 0) \Rightarrow \Delta_r G_8 = 0$$

8. CO n'intervient pas dans (8) donc P_{CO} est quelconque. La droite verticale $\frac{1}{T} = \frac{1}{T^\circ}$ représente (8).



9. Avec uniquement des phases condensées, $\Delta_r G_8 = \Delta_r G_8^\circ$. Le signe de $\Delta_r G_8^\circ$ donne donc le signe de $\Delta_r G_8$.
 $T < T^\circ \Rightarrow \Delta_r G_8 < 0$. La réaction est totale donc Al disparaît (C est en excès). L'équilibre (6) ne peut avoir lieu. On supprime donc la partie en pointillés sur le dessin ci-dessus.
 $T > T^\circ \Rightarrow \Delta_r G_8 > 0$. La réaction est dans le sens indirect donc Al_4C_3 disparaît. L'équilibre (7) ne peut avoir lieu. On supprime la partie en pointillés.

10. Au-dessus des droites (D6) et (D7), Al_4C_3 et Al ne peuvent exister. L'équilibre ne peut donc pas avoir lieu et la droite (D8) doit donc être limitée à la partie en dessous du point triple. Pour obtenir de l'aluminium, il faut donc se placer dans la zone de Al. Pour cela on mélange Al_2O_3 et du carbone en excès. On impose une température supérieure à $T^\circ = 2364$ K et on contrôle la pression de CO pour rester en dessous de la courbe (6). Cette contrainte est remplie d'office si on reste en dessous du point triple donc si $P_{CO} < 2,65$ bar.



11. Au départ il n'y a pas de CO. $\Delta_r G_6$ et $\Delta_r G_7$ sont alors négatifs. (6) et (7) ont donc lieu dans le sens direct et produisent Al et Al_4C_3 . Si il y a assez de Al_2O_3 , les deux réactions seront équilibrées et on sera sur les courbes donc au point triple et $P_{CO} = 2,65$ bar. Cela correspond à $n_{CO} = \frac{P_{CO}V}{RT} = 0,202$ mol. D'après les équations bilans (6) et (7), cela correspond à la consommation de 0,0675 mol d'alumine. Il en reste donc $n_{Al_2O_3} = 0,0325$ mol. Par conservation de l'élément Al (il y en avait 0,2 mol au départ), on peut écrire $n_{Al} + 4n_{Al_4C_3} = 0,135$ mol donc $n_{Al} \in [0 ; 0,135]$ mol.
12. Si on chauffe le récipient, la température ne peut augmenter qu'après disparition de Al_4C_3 (au profit de Al). On reste alors avec l'équilibre (6) c'est à dire sur la courbe associée (P_{CO} augmente en même temps que T) tant qu'il reste assez de Al_2O_3 . La disparition de l'alumine intervient pour $n_{CO} = 0,3$ mol donc $\frac{P_{CO}}{P^\circ} = \frac{0,3RT}{P^\circ V} = 1,66 \times 10^{-3} T$. En reportant dans l'équation de la courbe (6) on trouve la température critique $T = 2407$ K et $P_{CO} = 4$ bar. Ensuite il n'y a plus que de l'aluminium. La quantité de matière en CO est constante. La pression augmente proportionnellement à la température selon la loi des gaz parfaits.

13. Pour l'équilibre de Boudouard, $\Delta_r G_B^\circ = 173000 - 175 \times T = -240700$ J · mol⁻¹ à T° et la constante d'équilibre vaut alors $K_B^\circ = 2,1 \times 10^5$. À l'équilibre $K_B^\circ = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} P^\circ}$ donc $P_{CO_2} = \frac{P_{CO}^2}{K_B^\circ P^\circ} = 3,3 \times 10^{-5}$ bar.

Cette valeur très faible devant P_{CO} justifie la non prise en compte de l'équilibre de Boudouard.

Production industrielle de l'aluminium

Les très hautes températures utilisées ici montrent la difficulté d'obtenir l'aluminium en le réduisant par le carbone. L'aluminium est en fait produit en quantités industrielles par électrolyse de la *cryolithe* (mélange de fluorures d'aluminium et de sodium) fondue à une température supérieure à 1000°C. Une cuve d'électrolyse typique est parcourue par un courant de plus de 300 000 A. Une usine de production d'aluminium peut en comporter plusieurs centaines.