

Exercice III**Énoncé**

Le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 est réduit par le dihydrogène.

- 1) Ecrire l'équation-bilan (1) de la réaction.
- 2) A l'équilibre, pour une pression partielle de dihydrogène maintenue égale à 1 bar, la pression partielle de l'eau est mesurée pour différentes températures :

p(H ₂ O) bar	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$2,91 \cdot 10^{-4}$	$7,96 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$
T (K)	1000	1205	1300	1400

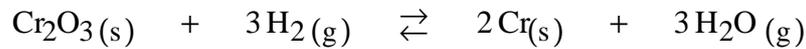
En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1), $\Delta_r H^\circ$.

- 3) Dans un récipient non dilatable de volume $V = 10 \text{ L}$, à 932°C , sont introduites $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de sesquioxyde de chrome et $0,1 \text{ mol}$ de dihydrogène.

Calculer, à l'équilibre, la quantité de chrome obtenue et les pressions partielles de H_2O et H_2 .

Correction

- 1) L'équation-bilan de la réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène est :



- 2) La pression partielle en dihydrogène étant maintenue à 1 bar, on en déduit que la constante d'équilibre s'exprime simplement :

$$K^\circ(\text{T}) = \frac{\left(a_{\text{Cr}(\text{s})}\right)^2 \cdot \left(a_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}\right)^3}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})} \cdot \left(a_{\text{H}_2(\text{g})}\right)^3} = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}\right)^3}{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}\right)^3} = (P_{\text{H}_2\text{O}})^3 \text{ en bar}^3$$

car l'activité des deux solides non miscibles (et donc seuls dans leur phase) sont égales à 1

La relation entre la constante d'équilibre et l'enthalpie standard de réaction est donnée par la loi de Van't Hoff :

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

En supposant, que dans le domaine de température considérée, l'enthalpie standard de réaction est indépendante de la température (approximation d'Ellinghama), on a alors :

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Cste}$$

$$\text{soit } 3 \ln P_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Cste}$$

On trace donc $\ln P_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction de $1/T$. On trouve bien une droite (vérification de l'approximation d'Ellingham), la pente de la droite reliée à l'enthalpie standard de réaction donne :

$$\Delta_r H^\circ = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : Il est possible également de déterminer l'entropie standard de réaction car :

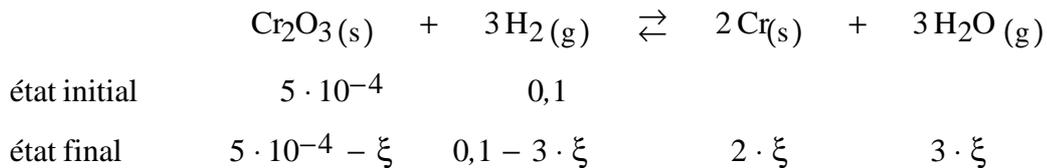
$$R \cdot T \cdot \ln K^\circ = -\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\text{soit } \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ}{R \cdot T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

La constante est donc égale à $\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$

Soit $\Delta_r S^\circ = 140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3) On a comme bilan de matière :



A l'équilibre :

$$K^\circ(T) = \frac{(3 \cdot \xi)^3}{(0,1 - 3 \cdot \xi)^3}$$

avec $K^\circ(1205\text{K}) = 3 \cdot \ln(2,91 \cdot 10^{-4})$ d'après le tableau de mesure

On résout une simple équation du premier degré :

$$\xi = \frac{0,1 \cdot \sqrt[3]{K^\circ(T)}}{3 \cdot (1 + \sqrt[3]{K^\circ(T)})} = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

il reste donc du sesquioxyde de chrome (il y a donc équilibre)

On en déduit alors les pressions partielles en eau et en dihydrogène :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,29 \text{ mbar}$$

$$\text{et } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$$