

***Problème VIII-1 : Etude thermodynamique de la réduction
de l'oxyde en chrome métallique***

Énoncé

- 1) Ecrire le bilan de la réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ par $\text{H}_2(\text{g})$. Préciser l'état physique des constituants à 400 K.
- 2) Donner l'expression de l'enthalpie standard de cette réaction à 400 K. Pourquoi est -elle indépendante de la température ?
- 3) La constante de l'équilibre est à 1200 K : $K^\circ(1200 \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-11}$. Conclure.
On charge un réacteur avec 100 kg d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .
Quelle est la masse de H_2 à utiliser pour obtenir une réduction totale ?
- 4) La meilleure façon d'obtenir le chrome métallique est le procédé d'aluminothermie, c'est à dire la réduction de Cr_2O_3 par l'aluminium.
 - a- Ecrire l'équation-bilan correspondante en précisant l'état physique des constituants.
 - b- Calculer son enthalpie standard à 298 K.
 - c- Quelle est la température maximale atteinte, en supposant :
 - que les produits restent solides ;
 - que la réaction d'aluminothermie se déroule à pression constante, dans une enceinte adiabatique et que les réactifs sont en proportion stœchiométrique initialement ;
 - que l'enthalpie standard de la réaction est indépendante de la température.Commenter votre résultat. Conclure sur la pureté du chrome obtenu.

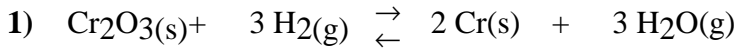
Données à $T = 298K$:

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Masse molaire :

$$O = 16 \text{ g.mol}^{-1} ; H = 1 \text{ g.mol}^{-1} ;$$

- Numéro atomique : Cr : $Z = 24$
- Grandeurs caractéristiques des constituants :

Formule	Etat	$\Delta_f H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	C_p° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Température de fusion (sous 1 bar)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Al	solide	0	24,3	660°C	27,0
Al ₂ O ₃	solide	- 1675,7	79,0	2015°C	
Cr	solide	0	23,4	1857°C	52
Cr ₂ O ₃	solide	- 1139,7	118,7	2435°C	
Fe	solide	0	25,1		55,8
H ₂	gaz	0	28,8		2
H ₂ O	gaz	- 241,8	33,6		
O ₂	gaz	0	29,4		

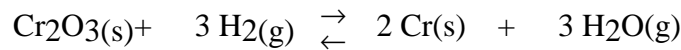
Correction :


$$2) \Delta_r H^\circ(298) = 2\Delta_f H^\circ(\text{Cr}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 414,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i \cdot C_{p_i}^\circ = -57,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT \approx \Delta_r H^\circ(298)$$

- 3) La constante de l'équilibre est à 1200 K : $K^\circ(1200 \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-11}$. L'équilibre est très peu avancé sauf s'il y a un large excès de dihydrogène !



$$\frac{100 \cdot 10^3}{2 \cdot 52 + 3 \cdot 16} n_{\text{H}_2}^{\text{excès}}$$

$K^\circ(T)$ étant très faible, il faudra un très large excès de dihydrogène.

D'après l'expression de $K^\circ(T)$:

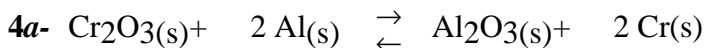
$$K^\circ(T) = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} \right)^3 = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^3 = \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}} \right)^3$$

$$\text{car } p_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot \frac{RT}{V} \text{ et } p_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{RT}{V}$$

$$\text{avec } n_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot n_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{initial}} = 1974 \text{ mol}$$

$$\text{d'où } n_{\text{H}_2}^{\text{res tant}} = 7,3 \cdot 10^6 \text{ mol et } n_{\text{H}_2}^{\text{initial}} = n_{\text{H}_2}^{\text{res tant}} + n_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{initial}} \approx 7,3 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

donc $m_{\text{H}_2}^{\text{initial}} = 14,7 \text{ tonnes}$; masse nécessaire en dihydrogène pour réduire 100 kg de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$



$$b- \Delta_r H^\circ(T) = -536 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c- \Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ(298)}{c_p^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 \cdot c_p^\circ(\text{Cr})} = 4260 \text{ K} \text{ donc } T = 4660 \text{ K.}$$

A cette température, tout est à l'état liquide !