Point méthode – Thermodynamique, Cycle de Hess

I. Généralités sur le cycle de Hess

Dans ces exercices vous devez retrouver des enthalpies de réactions $\Delta_r H$. Chaque réaction possède une enthalpie que ce soit une réaction de formation, de combustion... Si les données le permettent vous pourrez appliquer simplement la formule :

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i \Delta H_f^0 \ ext{(produits)} - \sum v_j \Delta H_f^0 \ ext{(réactifs)}$$

Sinon vous devrez faire un cycle de Hess.

II. Types de réactions

Selon le type de réaction on aura différente enthalpies :

- Les réactions de formations Δ_fH ;
- Les réactions de combustions Δ_cH;
- Les réactions quelconques Δ_rH.

III. Réactions de formations

Une réaction de formation est une réaction de formation d'une molécule à partir de ses constituants les plus simples, par exemple pour la formation de CO₂:

 $\frac{C}{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ qui aura donc un $\Delta_f H$.

 \triangle Les espèces chimiques pures (ici on parle des molécules à un seul type d'atome (H₂, O₂...) ont une \triangle_f H nulle.

IV. Réactions de combustions

Une réaction de combustion est la réaction qui à partir d'un réactif et de O_2 donnera du CO_2 et de l' H_2O . Par exemple pour $C_6H_{14}O$ on aura :

 $9 O_2 + C_6 H_{14}O \rightarrow 6 CO_2 + 7 H_2O$ qui aura donc un $\Delta_c H$.

Remarque – On peut vous demander d'écrire la réaction de combustion pour ensuite en calculer le $\Delta_r H$ (cf. ET année 2022-2023).

V. Cycle de Hess

Pour comprendre le cycle de Hess il faut voir une réaction chimique comme le passage d'un point A à un point B. Nous cherchons l'énergie échangée lors de ce passage or d'après la loi de Hess cette énergie sera toujours la même quel que soit le chemin emprunté du moment qu'on part de A pour arriver à B.

$$A'-B'+C$$

$$A+B+C \xrightarrow{\Delta H_{1}} D+E$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_f^{\circ} + \Delta H_4$$

Remarque – Ici le point de départ est A + B + C et le point d'arrivée et D+E. On peut passer du départ à l'arrivée en une seule réaction ou alors on peut passer par une étape intermédiaire mais dans les deux cas $\Delta_r H_{A \to B}$ restera la même.

1 Année 2023 – 2024

VI. Exemples d'exercices

A. Calculez le $\Delta_r H$ de la combustion de $C_6 H_{12} O_{6(s)}$.

Donnée:

 $\Delta_{\rm f} H (C_6 H_{12} O_6) = -1200 \text{ kJ.mol}^{-1}$

 $\Delta_{\rm f}H$ (CO₂) = -400 kJ.mol⁻¹

 $\Delta_{\rm f} H (H_2 O) = -300 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Pour résoudre cet exercice il faut d'abord écrire l'équation de combustion soit une équation sous la forme $C_6H_{12}O_{6(s)} + x O_{2(g)} \rightarrow x CO_{2(g)} + x H_2O_{(l)}$.

Le but est d'équilibrer la réaction, on doit avoir autant d'atomes de chaque type des deux côtés de la flèche. On aura:

$$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

Ici on nous a bien donné des Δ_fH donc on appliquera la formule :

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i \Delta H_f^0 \text{ (produits)} - \sum v_j \Delta H_f^0 \text{ (réactifs)}$$

On aura donc,

 $\Delta_r H = [(6 \times \Delta_f H (CO_2)) + (6 \times \Delta_f H (H_2O))] - [\Delta_f H (C_6 H_{12}O_6)]$

$$\Delta_r H = [6 \times (-400) + 6 \times (-300)] - [-1200] = -3000 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Remarque – v dans la formule est le coefficient stœchiométrique, le nombre d'entité dont on a besoin par réaction. Ici par exemple v (CO_2)=6. On rappelle que pour les corps simples comme O_2 on aura $\Delta_f H$ (O_2) = 0.

B. Calculez ΔH_r de la réaction

■ Soit la réaction $C_6H_{5(s)} + 4O_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} - > C_6H_{11(s)} + 3CO_{2(g)}$, trouvez le ΔH_r .

Données:

 $C_6H_{11}O_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow C_6H_3O_{3(s)} + 4H_{2(g)}$ $\Delta H_r = -450 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $2 C_6H_{5(s)} + 8 O_{2(g)} \rightarrow 2 C_6H_3O_{3(s)} + 2 H_2O_{(l)}$ $\Delta H_r = -500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $C_6H_{11}O_{(s)} + 4 H_2O_{(l)} \rightarrow 2 CO_{2(g)} + 4 H_{2(g)} + C_6H_{11(s)}$ $\Delta H_r = 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Pour ce type d'exercice on part de notre réaction de départ et on cherche un à un les réactifs et les produits dans les données, le but sera de reconstituer notre réaction avec les autres réactions, il faut donc faire attention aux quantités, au sens de réaction et à l'état des composés :

$$C_6H_{5(s)} + 4O_{2(g)} + 3H_{2O(g)} \rightarrow C_6H_{11(s)} + 3CO_{2(g)}$$
, (réaction recherchée)

 On voit assez vite que la seconde réaction contient deux de nos réactifs et un de nos produits :

$$2 C_6 H_5 (s) + 8 O_2 (g) \rightarrow 2 C_6 H_3 O_3 (s) + 2 H_2 O (l) \Delta H_r = -500 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Il faut toutefois diviser les coefficients stœchiométriques par 2 pour avoir les bonnes quantités de réactifs et donc diviser par 2 le $\Delta_r H$:

$$C_6H_5(s) + 4 O_2(g) \rightarrow C_6H_3O_3(s) + H_2O(g)$$
 $\Delta H_r = -250 \text{ kJ.mol}^{-1}$

 On cherche ensuite notre produit le plus rare, C6H11(s), présent dans la troisième réaction avec H₂O et CO₂:

$$C_6H_{11}O_{(s)} + 4H_2O_{(l)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 4H_{2(g)} + C_6H_{11(s)}$$
 $\Delta H_r = 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Remarque – Vous retrouvez certaines molécules plus fréquemment (H_2O , $CO_2...$) dans les données, donc concentrez-vous d'abord sur le plus rare.

Cette réaction a les bonnes quantités de notre produit rare et est dans le bon sens pour nous.

La première réaction nous servira enfin pour équilibrer les autres molécules H₂O et CO₂ et enlever les réactifs et produits n'appartenant pas à notre réaction. Pour faire disparaitre une molécule d'une réaction il faut qu'elle soit présente du côté des réactifs et du côté des produits aux mêmes quantités.

$$C_6H_{11}O_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow C_6H_3O_{3(s)} + 4H_{2(g)}$$
 $\Delta H_r = -450 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On voit qu'il faut inverser le sens de la première réaction pour équilibrer. En effet, on a dit qu'il nous fallait la troisième réaction dans son sens de base pour avoir C_6H_{11} (s) aux produits, mais il faut faire disparaitre de cette réaction le $C_6H_{11}O$ (s) qui ne nous intéresse pas. On inversera donc le sens de la première réaction. Il faudra donc changer le signe du ΔH_r de cette réaction (sens inverse, signe inverse) :

$$C_6H_3O_{3(s)} + 4H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{11}O_{(s)} + CO_{2(g)}$$
 $\Delta H_r = 450 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On combine les réactions des données après les avoirs ajustées :

$$\begin{aligned} & \underbrace{\mathsf{C_6H_3O_3}_{(\mathsf{5})} + 4 \, \mathsf{H_2}_{(\mathsf{g})}} \to \underbrace{\mathsf{C_6H_{11}O_{(\mathsf{5})}} + \mathsf{CO_2}_{(\mathsf{g})}} & \underline{\Delta\mathsf{H_r} = 450 \, \mathsf{kJ.mol^{-1}}} \\ & \underbrace{\mathsf{C_6H_5}_{(\mathsf{5})} + 4 \, \mathsf{O_2}_{(\mathsf{g})}} \to \underbrace{\mathsf{C_6H_3O_3}_{(\mathsf{5})} + \mathsf{H_2O}_{(\mathsf{I})}} & \underline{\Delta\mathsf{H_r} = -250 \, \mathsf{kJ.mol^{-1}}} \\ & \underbrace{\mathsf{C_6H_{11}O_{(\mathsf{5})}} + 4 \, \mathsf{H_2O}_{(\mathsf{I})}} \to 2 \, \mathsf{CO_2}_{(\mathsf{g})} + 4 \, \mathsf{H_2O_{(\mathsf{I})}} + \mathsf{C_6H_{11}}_{(\mathsf{5})} & \underline{\Delta\mathsf{H_r} = 300 \, \mathsf{kJ.mol^{-1}}} \\ & \underbrace{\mathsf{C_6H_5}_{(\mathsf{5})} + 4 \, \mathsf{O_2}_{(\mathsf{g})} + 3 \, \mathsf{H_2O}_{(\mathsf{I})}} \to \underbrace{\mathsf{C_6H_{11}}_{(\mathsf{5})} + 3 \, \mathsf{CO_2}_{(\mathsf{g})}}_{\mathsf{C_6H_{11}}_{(\mathsf{5})}}, \text{ (réaction recherchée)} \end{aligned}$$

Pour obtenir notre $\Delta_r H$ on fera la somme des enthalpies obtenues pour chaque réaction : $\Delta_r H = 450 - 250 + 300 = 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Si mes quantités ne sont pas bonnes, je divise ou multiplie pour l'ensemble de la réaction et j'applique la multiplication ou division à mon Δ_r H.

$$2 A + 4 B \rightarrow 2 C$$
 $\Delta_r H = 200$
 $\Leftrightarrow A + 2 B \rightarrow C$ $\Delta_r H = 100$

Si la molécule n'est pas du bon côté de la réaction alors j'inverse le sens de cette réaction et j'inverse aussi le signe de son $\Delta_r H$.

$$A + 2B \rightarrow C$$
 $\Delta_r H = 100$
 $\Leftrightarrow C \rightarrow A + 2B$ $\Delta_r H = -100$

3