

**UE1 – CHIMIE
PARIS XI**

**FICHE 2 METHODE 3 : ECRIRE UN CYCLE D'APRES
LES DONNEES DE L'EXERCICE**

Liée à la FICHE N° 2 : THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

1. Extrait d'un exercice fréquent (mais dans sa version la plus compliquée)	1
2. Objectif	1
3. Quelle est la marche à suivre ?	1
3.1. Etape 1	1
3.1.1. Donnée n° 1 : Variation d'enthalpie standard de formation du cristal de KBr.	1
3.1.2. Donnée n° 2 : Variation d'enthalpie de vaporisation du brome Br ₂	1
3.1.3. Donnée n° 3 : Variation d'enthalpie de sublimation du potassium K.	1
3.1.4. Donnée n° 4 : Variation d'enthalpie de dissociation de la liaison Br-Br ou Br ₂	1
3.1.5. Donnée n° 5 : Energie d'ionisation de l'atome de potassium K.	2
3.1.6. Donnée n° 6 : Affinité électronique de l'atome de brome Br.	2
3.2. Etape 2	2
3.3. Etape 3	2
3.3.1. Pour K ⁺ _(g)	2
3.3.2. Pour Br ⁻ _(g)	3
3.3.3. Pour K _(g)	4
3.3.4. Pour Br _(g)	5
3.3.5. Pour Br _{2(g)}	5
3.3.6. Pour Br _{2(l)} et K _(s) pour l'ultime étape.	6
3.4. Etape 4	7
4. Comment éviter de faire un cycle ?	7

Attention : Toutes les données de l'exercice sont à une seule et même température.

En effet, on ne s'intéresse en aucun cas ici au calcul d'une variation d'enthalpie d'une réaction à une autre température.

1. Extrait d'un exercice fréquent (mais dans sa version la plus compliquée).

L'enthalpie réticulaire est l'enthalpie de formation d'une mole de substance à l'état de cristal à partir des ions en phase gazeuse. Calculer l'enthalpie réticulaire $\Delta_{\text{ret}}H^\circ$ du cristal de bromure de potassium à l'aide des données suivantes.

Données. Dans les conditions standards à 298 K :

- L'état le plus stable du brome est Br_2 à l'état liquide.
- L'état le plus stable du potassium K est K à l'état solide.

Quelques variations d'enthalpies à 298 K :

- Variation d'enthalpie standard de formation du cristal de KBr : $\Delta_f H^\circ = -392 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Variation d'enthalpie de vaporisation du brome Br_2 : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 30,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Variation d'enthalpie de sublimation du potassium K : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ = 90,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Variation d'enthalpie de dissociation de la liaison Br-Br : $\Delta_d H^\circ = 193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Energie d'ionisation de l'atome de potassium K : $EI = 419 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Affinité électronique de l'atome de brome Br : $AE = 333 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. Objectif.

L'objectif de l'exercice est de calculer une variation d'enthalpie d'une réaction bien précise à partir de variations d'enthalpie d'autres réactions.

3. Quelle est la marche à suivre ?

3.1. Étape 1.

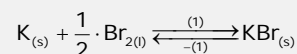
Elle consiste à écrire les réactions liées aux variations d'enthalpie qui vous sont données dans l'énoncé.

Appliquons cette étape à notre exemple.

3.1.1. Donnée n° 1 : Variation d'enthalpie standard de formation du cristal de KBr.

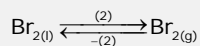
La réaction n°1 est une réaction de formation (d'après le nom de la variation d'enthalpie).

Pour rappel, une réaction de formation a comme réactifs, les corps purs simples dans les conditions standards, ici à 298 K et comme produit, 1 mole du composé indiqué dans le nom de la variation d'enthalpie standard de formation. Soit :



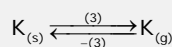
3.1.2. Donnée n° 2 : Variation d'enthalpie de vaporisation du brome Br_2 .

La réaction n°2 est la vaporisation de Br_2 c'est-à-dire le passage d'un état liquide à un état gazeux. Soit :



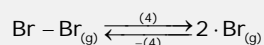
3.1.3. Donnée n° 3 : Variation d'enthalpie de sublimation du potassium K.

La réaction n°3 est la sublimation de K c'est-à-dire le passage d'un état solide à un état gazeux. Soit :



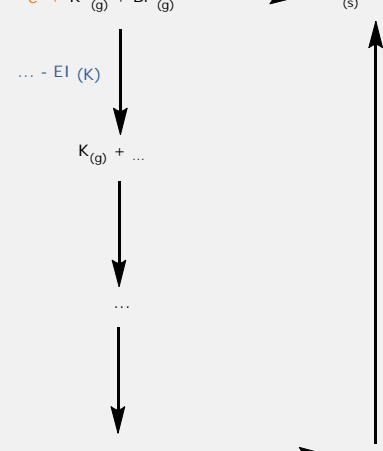
3.1.4. Donnée n° 4 : Variation d'enthalpie de dissociation de la liaison Br-Br ou Br_2 .

La réaction n°4 est la dissociation d'une liaison Br-Br. Attention ! Que ce soit les réactifs ou les produits, TOUT EST A L'ÉTAT GAZEUX. Soit :



DONNEES	$K_{(s)} + \frac{1}{2} \cdot Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(1)]{(1)} KBr_{(s)}$	n° 1	
	$Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(2)]{(2)} Br_{2(g)}$	n° 2	
	$K_{(s)} \xrightleftharpoons[-(3)]{(3)} K_{(g)}$	n° 3	
	$Br - Br_{(g)} \xrightleftharpoons[-(4)]{(4)} 2 \cdot Br_{(g)}$	n° 4	
	$K_{(g)} \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} K_{(g)}^+ + e^-$	n° 5	X
	$Br_{(g)}^- \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} Br_{(g)} + e^-$	n° 6	

On a donc :

Ce qui est important de bien noter en faisant cette observation :	Construction du cycle
<p>Quel est le composé ? K^+</p> <p>Quel est l'état dudit composé ? Gazeux.</p> <p>Est-il aussi un réactif dans l'équation de la réaction des données ?</p> <p>Non, c'est un produit dans la réaction n°5. Il faudra donc écrire cette réaction dans le SENS INDIRECT au sein du cycle. La variation d'enthalpie de la réaction n°5 sera agrémentée d'un signe négatif.</p> <p>A-t-il le même coefficient stœchiométrique ?</p> <p>Oui : Il est égal à 1 dans les 2 réactions.</p>	<p>$\Delta H_{ret}^0 (KBr) = ?$</p> $e^- + K_{(g)}^+ + Br_{(g)}^- \longrightarrow KBr_{(s)}$ 

3.3.2. Pour $Br_{(g)}^-$.

Quelle est la réaction qui possède $Br_{(g)}^-$ dans son équation-bilan ? La n°6.

DONNEES	$K_{(s)} + \frac{1}{2} \cdot Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(1)]{(1)} KBr_{(s)}$	n° 1	
	$Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(2)]{(2)} Br_{2(g)}$	n° 2	
	$K_{(s)} \xrightleftharpoons[-(3)]{(3)} K_{(g)}$	n° 3	
	$Br - Br_{(g)} \xrightleftharpoons[-(4)]{(4)} 2 \cdot Br_{(g)}$	n° 4	
	$K_{(g)} \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} K_{(g)}^+ + e^-$	n° 5	X
	$Br_{(g)}^- \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} Br_{(g)} + e^-$	n° 6	X

On a donc :

3.3.4. Pour Br_(g).

Quelle est la réaction qui possède Br_(g) dans son équation-bilan ? La n°4.

DONNEES	$K_{(s)} + \frac{1}{2} \cdot Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(1)]{(1)} KBr_{(s)}$	n° 1	
	$Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(2)]{(2)} Br_{2(g)}$	n° 2	
	$K_{(s)} \xrightleftharpoons[-(3)]{(3)} K_{(g)}$	n° 3	
	$Br - Br_{(g)} \xrightleftharpoons[-(4)]{(4)} 2 \cdot Br_{(g)}$	n° 4	X
	$K_{(g)} \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} K_{(g)}^+ + e^-$	n° 5	
	$Br_{(g)}^- \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} Br_{(g)} + e^-$	n° 6	

On a donc :

Ce qui est important de bien noter en faisant cette observation :	Construction du cycle
<p>Quel est le composé ? Br</p> <p>Quel est l'état dudit composé ? Gazeux.</p> <p>Est-il aussi un réactif dans l'équation de la réaction des données ?</p> <p>Non, c'est un produit dans la réaction n°4. Il faudra donc écrire cette réaction dans le SENS INDIRECT au sein du cycle. La variation d'enthalpie de la réaction n°4 sera agrémentée d'un signe négatif.</p> <p>A-t-il le même coefficient stœchiométrique ?</p> <p>Non : Il égal à « 1 » dans la réaction étudiée et « 2 » dans la réaction n°4. Il faudra diviser tous les coefficients stœchiométriques par 2 ainsi que la variation d'enthalpie correspondante.</p> <p>Désormais, vous avez de nouveaux réactifs (issues de la 1^{ère} étape de votre cycle) : K_(s) et Br_{2(g)}.</p>	<p>Construction du cycle</p>

3.3.5. Pour Br_{2(g)}.

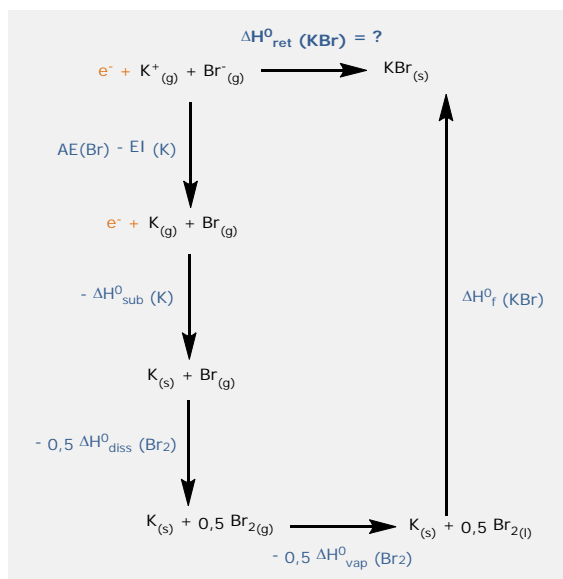
Quelle est la réaction qui possède Br_{2(g)} dans son équation-bilan ? La n°2.

DONNEES	$K_{(s)} + \frac{1}{2} \cdot Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(1)]{(1)} KBr_{(s)}$	n° 1	
	$Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(2)]{(2)} Br_{2(g)}$	n° 2	X
	$K_{(s)} \xrightleftharpoons[-(3)]{(3)} K_{(g)}$	n° 3	
	$Br - Br_{(g)} \xrightleftharpoons[-(4)]{(4)} 2 \cdot Br_{(g)}$	n° 4	
	$K_{(g)} \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} K_{(g)}^+ + e^-$	n° 5	
	$Br_{(g)}^- \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} Br_{(g)} + e^-$	n° 6	

On a donc :

3.4. Etape 4.

Pour déterminer la variation d'enthalpie réticulaire de KBr $\Delta_{\text{rét}}H^\circ(\text{KBr})$, il faut faire la somme de toutes les variations d'enthalpie des différentes étapes du cycle ainsi obtenu.



On obtient donc :

$$\Delta_{\text{rét}}H^\circ = -EI(\text{K}) + AE(\text{Br}) - \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{K}) - \frac{1}{2} \cdot \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{Br}_2) - \frac{1}{2} \cdot \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{Br}_2) + \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{KBr}_{(\text{cr})})$$

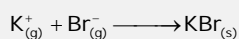
L'application numérique de l'exemple donné est telle que :

$$\Delta_{\text{rét}}H^\circ = -419 + 333 - 90 - \frac{1}{2} \times 193 - \frac{1}{2} \times 30,7 - 392 = -679,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Comment éviter de faire un cycle ?

Voici une méthode pour éviter de faire un cycle (avec des réactions diverses TOUTES A LA MÊME TEMPÉRATURE).

Quel est son principe ? Je veux écrire l'équation-bilan de la réaction étudiée :



à partir des équations-bilan des réactions dont vous connaissez les variations d'enthalpie d'après vos données. C'est-à-dire :

$\text{K}_{(\text{s})} + \frac{1}{2} \cdot \text{Br}_{2(\text{l})} \xrightleftharpoons[-(1)]{(1)} \text{KBr}_{(\text{s})}$	n° 1
$\text{Br}_{2(\text{l})} \xrightleftharpoons[-(2)]{(2)} \text{Br}_{2(\text{g})}$	n° 2
$\text{K}_{(\text{s})} \xrightleftharpoons[-(3)]{(3)} \text{K}_{(\text{g})}$	n° 3
$\text{Br} - \text{Br}_{(\text{g})} \xrightleftharpoons[-(4)]{(4)} 2 \cdot \text{Br}_{(\text{g})}$	n° 4
$\text{K}_{(\text{g})} \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} \text{K}_{(\text{g})}^+ + \text{e}^-$	n° 5
$\text{Br}_{(\text{g})}^- \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} \text{Br}_{(\text{g})} + \text{e}^-$	n° 6

Je dois donc agencer un certain nombre de réactions de vos données (et oui pas forcément toutes !) pour obtenir 1 molécule de K^+ gazeuse et 1 molécule de Br^- gazeuse en tant que réactif et 1 molécule de KBr solide en tant que produit.

Appliquons-le donc pour notre exemple :

DONNEES	$K_{(g)} \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} K_{(g)}^+ + e^-$	n° 5	X
	$Br_{(g)}^- \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} Br_{(g)} + e^-$	n° 6	X

Continuons : $K_{(g)}$ ne fait pas partie des produits de la réaction étudiée. Comment le faire disparaître ? Il faut introduire la réaction des données où $K_{(g)}$ est un réactif.

Ce composé apparaît uniquement dans la réaction n°3 en tant que produit (contrairement à ce que l'on veut pour qu'il disparaisse de notre bilan) avec le même coefficient stœchiométrique. On écrit donc :

Réaction donnée		Sens	Coeff.stœch. multipliés par	Variation d'enthalpie correspondante
$1 \cdot K_{(g)}^+ + \cancel{e^-} \longrightarrow \cancel{K_{(g)}}$	n° 5	Indirect	1	- 1 x ΔH_{n^5} soit - 1 x EI (K)
$1 \cdot Br_{(g)}^- \longrightarrow Br_{(g)} + \cancel{e^-}$	n° 6	Direct	1	+ 1 x ΔH_{n^6} soit + 1 x AE (Br)
$\cancel{K_{(g)}} \longrightarrow K_{(s)}$	n° 3	Indirect	1	- 1 x ΔH_{n^3} soit - 1 x $\Delta_{sub}H^\circ$ (K)
$1 \cdot K_{(g)}^+ + 1 \cdot Br_{(g)}^- \longrightarrow K_{(s)} + Br_{(g)}$	BILAN			

Il faut établir le bilan de ces 3 réactions et « faire disparaître » ce qui est à la fois réactif et produit dans les mêmes proportions stœchiométriques (ici l'électron e^- et $K_{(g)}$).

Cette réaction n°3 une fois utilisée n'est plus « réutilisable ».

DONNEES	$K_{(s)} + \frac{1}{2} \cdot Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(1)]{(1)} KBr_{(s)}$	n° 1	
	$Br_{2(l)} \xrightleftharpoons[-(2)]{(2)} Br_{2(g)}$	n° 2	
	$K_{(s)} \xrightleftharpoons[-(3)]{(3)} K_{(g)}$	n° 3	X
	$Br - Br_{(g)} \xrightleftharpoons[-(4)]{(4)} 2 \cdot Br_{(g)}$	n° 4	
	$K_{(g)} \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} K_{(g)}^+ + e^-$	n° 5	X
	$Br_{(g)}^- \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} Br_{(g)} + e^-$	n° 6	X

Continuons : $Br_{(g)}$ ne fait pas partie des produits de la réaction étudiée. Comment le faire disparaître ? Il faut introduire la réaction des données où $Br_{(g)}$ est un réactif.

Ce composé apparaît uniquement dans la réaction n°4 en tant que produit (contrairement à ce que l'on veut pour qu'il disparaisse de notre bilan) avec un coefficient stœchiométrique différent. Il faut le diviser par 2 pour obtenir celui du tableau précédent : La variation d'enthalpie de la réaction correspondante (n°4) doit donc être divisée par 2. On écrit donc :

Réaction donnée		Sens	Coeff.stœch. multipliés par	Variation d'enthalpie correspondante
$1 \cdot K_{(g)}^+ + \cancel{e^-} \longrightarrow \cancel{K_{(g)}}$	n° 5	Indirect	1	- 1 x ΔH_{n^5} soit - 1 x EI (K)
$1 \cdot Br_{(g)}^- \longrightarrow \cancel{Br_{(g)}} + \cancel{e^-}$	n° 6	Direct	1	+ 1 x ΔH_{n^6} soit + 1 x AE (Br)
$\cancel{K_{(g)}} \longrightarrow K_{(s)}$	n° 3	Indirect	1	- 1 x ΔH_{n^3} soit - 1 x $\Delta_{sub}H^\circ$ (K)

DONNÉES	$\text{Br} - \text{Br}_{(g)} \xrightleftharpoons[-(4)]{(4)} 2 \cdot \text{Br}_{(g)}$	n° 4	X
	$\text{K}_{(g)} \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} \text{K}_{(g)}^+ + \text{e}^-$	n° 5	X
	$\text{Br}_{(g)}^- \xrightleftharpoons[-(5)]{(5)} \text{Br}_{(g)} + \text{e}^-$	n° 6	X

Finissons : $\text{K}_{(s)}$ et $\text{Br}_{2(l)}$ ne font pas partie des produits de la réaction étudiée. Comment les faire disparaître ? Il faut introduire la réaction des données où $\text{K}_{(s)}$ et $\text{Br}_{2(l)}$ sont des réactifs.

Ces composés apparaissent uniquement dans la réaction n°1 en tant que réactif (comme dans la réaction étudiée) avec les mêmes coefficients stoechiométriques. On écrit donc :

Réaction donnée		Sens	Coeff. stoech. multipliés par	Variation d'enthalpie correspondante
$1 \cdot \text{K}_{(g)}^+ + \cancel{\text{e}^-} \longrightarrow \cancel{\text{K}_{(g)}}$	n°5	Indirect	1	- 1 x $\Delta H_{n^{\circ}5}$ soit - 1 x EI (K)
$1 \cdot \text{Br}_{(g)}^- \longrightarrow \cancel{\text{Br}_{(g)}} + \cancel{\text{e}^-}$	n°6	Direct	1	+ 1 x $\Delta H_{n^{\circ}6}$ soit + 1 x AE (Br)
$\cancel{\text{K}_{(g)}} \longrightarrow \cancel{\text{K}_{(s)}}$	n°3	Indirect	1	- 1 x $\Delta H_{n^{\circ}3}$ soit - 1 x $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}$ (K)
$\cancel{\text{Br}_{(g)}} \longrightarrow \frac{1}{2} \cdot \cancel{\text{Br}_{2(g)}}$	n°4	Indirect	1/2	- 1/2 x $\Delta H_{n^{\circ}4}$ soit - 1/2 x $\Delta_d H^{\circ}$ (Br_2)
$\frac{1}{2} \cdot \cancel{\text{Br}_{2(g)}} \longrightarrow \frac{1}{2} \cdot \cancel{\text{Br}_{2(l)}}$	n°2	Indirect	1/2	- 1/2 x $\Delta H_{n^{\circ}2}$ soit - 1/2 x $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}$ n(Br_2)
$\cancel{\text{K}_{(s)}} + \frac{1}{2} \cdot \cancel{\text{Br}_{2(l)}} \longrightarrow \text{KBr}_{(s)}$	n°1	Direct	1	+ 1 x $\Delta H_{n^{\circ}1}$ soit + 1 x $\Delta_f H^{\circ}$ (KBr)
$1 \cdot \text{K}_{(g)}^+ + 1 \cdot \text{Br}_{(g)}^- \longrightarrow 1 \cdot \text{KBr}_{(s)}$	BILAN			

Il faut établir le bilan de ces 6 réactions et « faire disparaître » ce qui est à la fois réactif et produit dans les mêmes proportions stoechiométriques (ici l'électron e^- , $\text{K}_{(g)}$, $\text{Br}_{(g)}$, $\text{Br}_{2(g)}$, $\text{K}_{(s)}$ et $\text{Br}_{2(l)}$).

La réaction obtenue dans ce bilan est LA REACTION DESIRÉE. S'il y avait d'autres réactions, ce n'est pas grave : Elles sont juste là pour induire en erreur.

Pour réaliser le calcul de la variation d'enthalpie réticulaire de cristal KBr ($\Delta_{\text{ret}}H^{\circ}$ (KBr)) c'est-à-dire la variation d'enthalpie de la réaction « $\text{K}_{(g)}^+ + \text{Br}_{(g)}^- \rightarrow \text{KBr}_{(s)}$ », il suffit de prendre la dernière colonne de l'ultime tableau et d'en sommer tous ses membres. Soit :

	- 1 x EI (K)
+	+ 1 x AE (Br)
+	- 1 x $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}$ (K)
+	- 1/2 x $\Delta_d H^{\circ}$ (Br_2)
+	- 1/2 x $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}$ n(Br_2)
+	+ 1 x $\Delta_f H^{\circ}$ (KBr)
=	$\Delta_{\text{ret}}H^{\circ}$ (KBr)

On obtient donc :

$$\Delta_{\text{ret}}H^{\circ} (\text{KBr}) = - 1 \times \text{EI} (\text{K}) + 1 \times \text{AE} (\text{Br}) - 1 \times \Delta_{\text{sub}}H^{\circ} (\text{K}) - \frac{1}{2} \times \Delta_d H^{\circ} (\text{Br}_2) - \frac{1}{2} \times \Delta_{\text{vap}}H^{\circ} n(\text{Br}_2) + 1 \times \Delta_f H^{\circ} (\text{KBr})$$