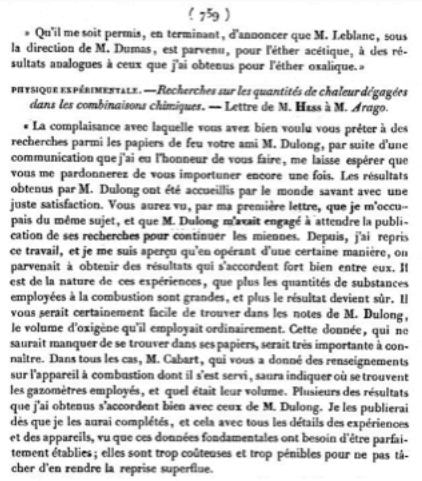
Hess's Law

Unit 6 Problem Set

January 6, 2025



(759)

« Qu'il me soit permis, en terminant, d'annoncer que M. Leblanc, sous la direction de M. Dumas, est parvenu, pour l'éther acétique, à des résultats analogues à ceux que j'ai obtenus pour l'éther oxalique. »

PHYSIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques.* — Lettre de M. Hess à M. *Arago*.

« La complaisance avec laquelle vous avez bien voulu vous prêter à des recherches parmi les papiers de feu votre ami M. Dulong, par suite d'une communication que j'ai eu l'honneur de vous faire, me laisse espérer que vous me pardonnerez de vous importuner encore une fois. Les résultats obtenus par M. Dulong ont été accueillis par le monde savant avec une juste satisfaction. Vous aurez vu, par ma première lettre, que je m'occupais du même sujet, et que M. Dulong m'avait engagé à attendre la publication de ses recherches pour continuer les miennes. Depuis, j'ai repris ce travail, et je me suis aperçu qu'en opérant d'une certaine manière, on parvenait à obtenir des résultats qui s'accordent fort bien entre eux. Il est de la nature de ces expériences, que plus les quantités de substances employées à la combustion sont grandes, et plus le résultat devient sûr. Il vous serait certainement facile de trouver dans les notes de M. Dulong, le volume d'oxigène qu'il employait ordinairement. Cette donnée, qui ne saurait manquer de se trouver dans ses papiers, serait très importante à connaître. Dans tous les cas, M. Cabart, qui vous a donné des renseignements sur l'appareil à combustion dont il s'est servi, saura indiquer où se trouvent les gazomètres employés, et quel était leur volume. Plusieurs des résultats que j'ai obtenus s'accordent bien avec ceux de M. Dulong. Je les publierai dès que je les aurai complétés, et cela avec tous les détails des expériences et des appareils, vu que ces données fondamentales ont besoin d'être parfaitement établies; elles sont trop coûteuses et trop pénibles pour ne pas tâcher d'en rendre la reprise superflue.

Figure 1: The Swiss-Russian chemist and his 1840 paper on thermodynamics.

Hess's law (also called *Hess's law of constant heat of summation* is a relationship in thermodynamics that states: *if a process can be written as the sum of several stepwise processes, the enthalpy change of the total process equals the sum of the enthalpy of the various steps.* Use this idea for the following exercises.

1. Show how equations *(a)* and *(b)* be combined to obtain the equation for reaction *(c)*.
   (a) $\mathrm{CO}\ (g) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}\ (g) \rightarrow \mathrm{CO_2}\ (g)$
   (b) $\mathrm{C}\ (\mathrm{s}) + \mathrm{O_2}\ (\mathrm{g}) \rightarrow \mathrm{CO_2}\ (\mathrm{g})$
   (c) $\mathrm{C}\ (s) + \frac{1}{2}\ \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{CO}\ (g)$

2. Calculate the enthalpy of reaction for reaction *(c)* using reactions *(a)* and *(b)*.
   (a) $2\,\mathrm{SO_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 2\mathrm{SO_3(g)} \quad \Delta H_{\mathrm{rxn}} = -196\ \mathrm{kJ}$
   (b) $\frac{1}{4}\mathrm{S_8}\ (\mathrm{s}) + 3\mathrm{O_2}\ (\mathrm{g}) \longrightarrow 2\mathrm{SO_3}\ (\mathrm{g}) \quad \Delta H_{\mathrm{rxn}} = -790\ \mathrm{kJ}$
   (c) $\frac{1}{8}\ \mathrm{S_8(s)} + \mathrm{O_2}\ (\mathrm{g}) \longrightarrow \mathrm{SO_2}\ (\mathrm{g}) \quad \Delta H_{\mathrm{rxn}} = ?\ \mathrm{kJ}$

3. As seen earlier, the destruction of the ozone layer by chlorofluorocarbons (CFCs) can be described by the following reactions:

   (a) $\mathrm{ClO(g) + O_3(g) \longrightarrow Cl(g) + 2O_2(g)} \quad \Delta \mathrm{H_{rxn}} = -29.90 \text{ kJ}$

   (b) $\mathrm{2O_3}(g) \longrightarrow \mathrm{3O_2}(g) \quad \Delta \mathrm{H_{rxn}} = +24.18 \text{ kJ}$

   Determine the value of heat of reaction for the following:

$$\mathrm{Cl(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)} \quad \Delta \mathrm{H} = \ ?$$

4. Explain how Hess's law is consistent with the law of conservation of energy.

5. One method for synthesizing hydrogen gas at an industrial scale is from the reaction of methane gas with steam at high temperature. It is a two step process. The first step is the reaction of methane with a limited supply of steam to produce carbon monoxide and hydrogen gas:

$$\mathrm{CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)} \quad \Delta \mathrm{H_1} = +206\,\mathrm{kJ} \tag{1}$$

   In the second step, the carbon monoxide from the first reaction is allowed to react with more steam, producing carbon dioxide and more hydrogen gas:

$$\mathrm{CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)} \quad \Delta \mathrm{H_2} = -41\,\mathrm{kJ} \tag{2}$$

   (a) Write the equation for the overall reaction and determine the enthalpy of the reaction.

   (b) Draw a diagram that shows the relative enthalpy changes of all three chemical equations.

6. Explain, citing an example, why it is important for Hess's law that enthalpy is a state function.