

## CHAPITRE 5

# La chaleur molaire d'une réaction

5.1 La calorimétrie	204
5.2 La loi de Hess	217
Résumé	230



Les biocarburants issus des algues offrent un rendement énergétique jusqu'à 10 fois supérieur à ceux issus des plantes terrestres.



L'odeur caractéristique des œufs cuits provient du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) libéré lors de la coagulation des blancs d'œuf.



Si le réseau internet était un pays, sa consommation d'énergie se situerait au sixième rang de la consommation mondiale.

# La calorimétrie

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'énergie absorbée ou dégagée par une transformation constitue ce qu'on appelle la « chaleur de réaction ». La loi de la conservation de l'énergie, qui stipule que l'énergie ne peut être ni créée ni détruite, fournit les bases d'une méthode expérimentale visant à déterminer cette chaleur de réaction.

Selon la loi de la conservation de l'énergie :

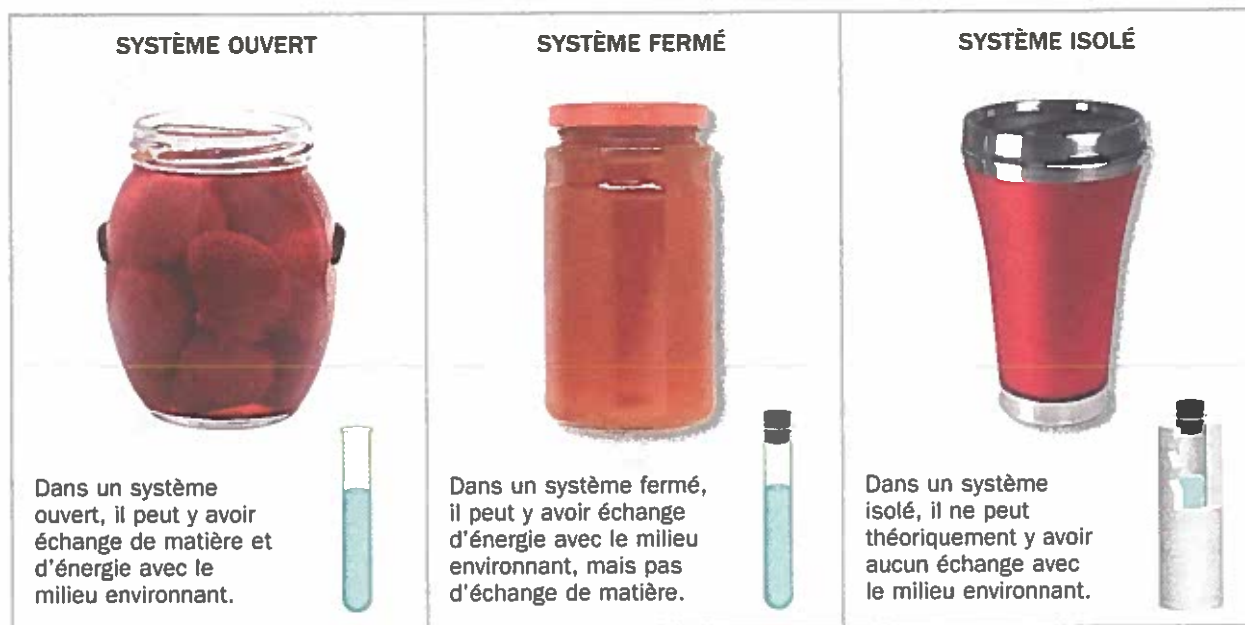
- ▶ l'énergie que requiert une **réaction endothermique** provient nécessairement du milieu environnant;
- ▶ l'énergie dégagée par une **réaction exothermique** est nécessairement absorbée par le milieu environnant.

Cependant, pour que cette méthode fonctionne, il faut que la réaction se produise à l'intérieur d'un système **isolé**. En effet, dans un tel système, l'énergie totale demeure constante.

La FIGURE 5.1 permet de saisir la différence entre un système isolé et un système ouvert ou fermé. On peut y observer qu'un système isolé ne peut, théoriquement, échanger ni matière ni énergie avec son milieu environnant.

## ÉTYMOLOGIE

**Isolé** vient du mot italien *isolato*, qui signifie « construit en îlot, séparé ».



Comme la chaleur est la forme d'énergie la plus souvent associée aux transformations de la matière, l'absorption ou le dégagement d'énergie par une transformation se traduit habituellement par une **variation de température du milieu environnant**.

En effet, la température des substances en jeu dans une réaction ne varie presque pas au cours de leur transformation. Par exemple, lorsqu'on met un glaçon dans un verre de limonade, la température du glaçon demeure à 0 °C, tandis que la température de la limonade diminue graduellement.

- ▶ 5.1 Selon son interaction avec le milieu environnant, un système peut être ouvert, fermé ou isolé.



Ainsi, dans un système isolé :

- ▶ si la réaction est exothermique, le milieu environnant se réchauffera, puisqu'il absorbera l'énergie thermique dégagée par la transformation ;
- ▶ si la réaction est endothermique, le milieu environnant se refroidira, puisqu'il devra fournir l'énergie nécessaire à la transformation.

À l'intérieur d'un système isolé, l'énergie absorbée ou dégagée par une transformation ( $Q_{\text{réaction}}$ ) équivaut donc à l'énergie fournie ou dégagée par ce système ( $Q_{\text{milieu}}$ ), autrement dit :

$$Q_{\text{réaction}} = -Q_{\text{milieu}}$$

En conséquence, il suffit de mesurer la variation de température du milieu environnant pour connaître, grâce à différents calculs, la chaleur d'une réaction donnée. La méthode qui se base sur ce principe porte le nom de « **calorimétrie** ».

#### DÉFINITION

La **calorimétrie** est une méthode expérimentale qui permet de déterminer la chaleur d'une réaction à l'aide de la quantité d'énergie absorbée ou dégagée dans un système isolé, à pression constante.

#### ÉTYMOLOGIE

**Calorimétrie** vient du mot latin *calor*, qui signifie « chaleur », et du mot grec *metron*, qui signifie « mesure ».

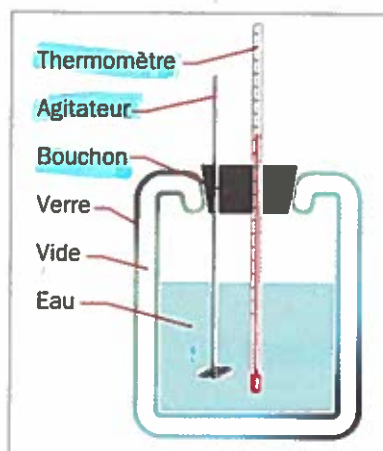
Pour effectuer les mesures nécessaires aux calculs calorimétriques, on se sert d'un « calorimètre ». Cet appareil se compose d'un contenant isolé renfermant généralement un volume d'eau déterminé. L'eau constitue en effet un milieu de choix dans un calorimètre, puisqu'elle est facilement accessible et peu dispendieuse. De plus, elle possède une grande capacité thermique massique ( $c$ ). Cette caractéristique permet d'obtenir plus de précision lorsque de grandes quantités d'énergie sont en jeu.

#### DÉFINITION

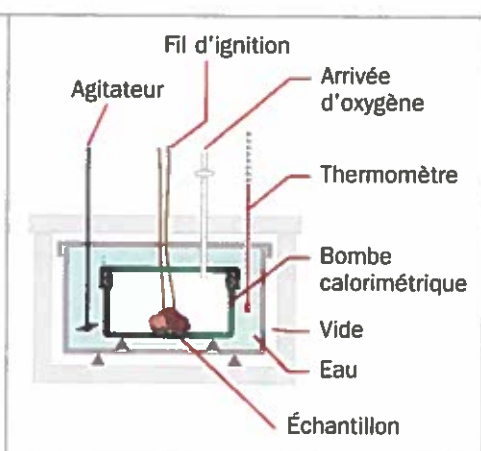
Un **calorimètre** est un appareil isolé qui permet de prendre les mesures nécessaires pour effectuer les calculs de calorimétrie.

Un calorimètre peut prendre différentes formes.

- ▶ Lorsqu'il s'agit d'une transformation qui se déroule en milieu aqueux, la transformation s'effectue dans le réservoir du calorimètre, directement dans l'eau (voir la FIGURE 5.2).
- ▶ Dans les autres cas, par exemple pour les combustions, la transformation a lieu dans un contenant rigide, ou « bombe calorimétrique », placé dans



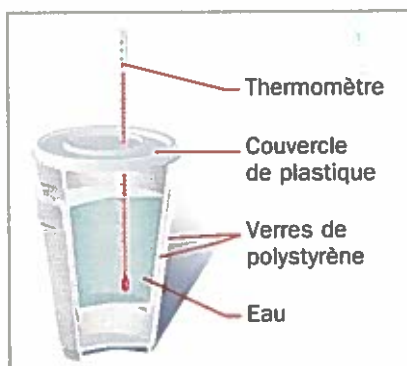
▶ 5.2 Un calorimètre (vue en coupe).



▶ 5.3 Un calorimètre doté d'une bombe calorimétrique (vue en coupe).

l'enceinte du calorimètre (voir la FIGURE 5.3). Dans ces appareils, une résistance électrique permet de fournir l'énergie nécessaire pour amorcer certaines réactions.

Une façon simple de construire un calorimètre est d'employer deux verres de polystyrène superposés, un couvercle et un thermomètre, comme le montre la FIGURE 5.4. En effet, le polystyrène est un matériau isolant qui participe très peu aux échanges thermiques.



► 5.4 Un calorimètre formé de verres de polystyrène (vue en coupe).

## La chimie au quotidien

### LA BOUTEILLE ISOTHERME

Les premiers calorimètres étaient constitués d'un vase de Dewar, inventé en 1906 par un chimiste britannique, sir James Dewar (1842–1923). Ce vase fut mis au point à l'origine pour conserver des gaz liquéfiés. Sa double paroi de verre, recouverte d'une mince couche d'argent et séparée par un espace vide, permettait de diminuer les échanges thermiques entre l'intérieur et l'extérieur du vase.

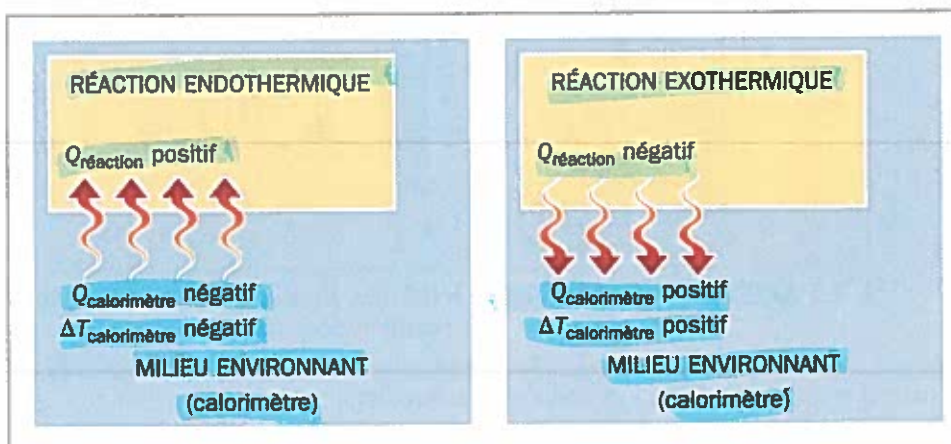
Avec le temps, à cause de sa fragilité, le verre entrant dans sa fabrication a été remplacé par des matériaux plus résistants, comme le métal ou le plastique. Aujourd'hui, une bouteille isotherme de qualité peut conserver sa chaleur jusqu'à trois jours.

La bouteille isotherme, mieux connue sous le nom de «thermos», comme celle illustrée ci-contre, est donc une version moderne du vase de Dewar.



## Les calculs calorimétriques

Comme le montre la FIGURE 5.5, lors d'une réaction endothermique, le calorimètre doit fournir la chaleur nécessaire à la réaction, ce qui diminue sa température. À l'inverse, au cours d'une réaction exothermique, le calorimètre absorbe la chaleur dégagée par la réaction, ce qui augmente sa température.



► 5.5 Mesurer la variation de la température d'un calorimètre révèle la nature endothermique ou exothermique d'une transformation.

Mais comment passer mathématiquement de la variation de température du calorimètre ( $\Delta T_{\text{calorimètre}}$ ) à la quantité d'énergie échangée par une transformation, autrement dit à sa chaleur de réaction ( $Q_{\text{réaction}}$ )? Tout simplement à l'aide de la formule  $Q = mc\Delta T$ .

Lorsqu'on utilise un calorimètre de polystyrène, on peut poser que la capacité thermique massique du calorimètre correspond approximativement à celle de l'eau ( $c_{\text{calorimètre}} \approx c_{\text{eau}}$ ), étant donné que la température du polystyrène demeure à peu près constante.

Par conséquent, la chaleur absorbée ou dégagée par ce calorimètre se calcule à l'aide de la relation suivante.

#### FORMULE

##### Chaleur absorbée ou dégagée par un calorimètre de polystyrène

$$Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}} \quad \text{ou}$$

$Q_{\text{calorimètre}}$  représente la chaleur absorbée ou dégagée par l'eau du calorimètre (en J)

$m_{\text{eau}}$  représente la masse de l'eau (en g)

$c_{\text{eau}}$  représente la capacité thermique massique de l'eau (4,19 J/g°C)

$\Delta T_{\text{eau}}$  représente la variation de température de l'eau (en °C)

Quelques remarques avant d'aller plus loin :

► Au lieu de mesurer la masse de l'eau, l'un des éléments de cette formule, il est souvent plus facile de mesurer le volume de l'eau. En effet, puisque la masse volumique de l'eau est de 1,00 g/ml à TAPN, on peut considérer que la valeur numérique de son volume, en ml, équivaut à sa masse, en g ( $m_{\text{eau}} \approx V_{\text{eau}} \times 1 \text{ g/1 ml}$ ).

► Dans le cas de solutions aqueuses, on considère que la quantité d'eau dans le calorimètre correspond au volume total des solutions ( $V_{\text{solution}} \approx V_{\text{eau}}$ ).

► De plus, on peut poser que la capacité thermique massique d'une solution diluée équivaut à peu près à celle de l'eau pure ( $c_{\text{solution}} \approx c_{\text{eau}}$ ).

Comme le calorimètre est un système isolé, on peut poser que la chaleur absorbée ou dégagée par une réaction équivaut à la chaleur fournie ou absorbée par le calorimètre, autrement dit :

$$Q_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}}$$

Pour connaître la chaleur de la réaction ( $Q_{\text{réaction}}$ ), il suffit donc d'inverser le signe de la chaleur mesurée par le calorimètre ( $Q_{\text{calorimètre}}$ ).

Les pages suivantes expliquent comment calculer la chaleur de réaction dans le cas de deux transformations en milieu aqueux : la dissolution et la neutralisation acidobasique.



## La chaleur molaire de dissolution

Voyons d'abord comment déterminer la chaleur molaire de dissolution d'un soluté dans l'eau à l'aide d'un calorimètre de polystyrène.

### DÉFINITION

La **chaleur molaire de dissolution** correspond à la quantité d'énergie absorbée ou dégagée lors de la dissolution d'une mole de soluté dans un solvant.

J/mole  
KJ/mole

### EXEMPLE

Dans un calorimètre contenant 150,0 ml d'eau, vous effectuez la dissolution de 4,80 g d'hydroxyde de lithium (LiOH). Vous constatez que la température de l'eau passe de 25,0 °C à 37,0 °C. Quelle est la chaleur molaire de dissolution de l'hydroxyde de lithium ?

#### 1° Calcul de l'énergie absorbée ou dégagée par le calorimètre

$$V_{\text{eau}} = 150,0 \text{ ml}$$

$$m_{\text{eau}} = 150,0 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ ml}} = 150,0 \text{ g}$$

$$\Delta T_{\text{eau}} = T_f - T_i = 37,0 \text{ °C} - 25,0 \text{ °C} = 12,0 \text{ °C}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{calorimètre}} &= m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}} \\ &= 150,0 \text{ g} \times 4,19 \text{ J/g} \cdot \text{°C} \times 12,0 \text{ °C} \\ &= 7542 \text{ J ou } 7,54 \text{ kJ} \end{aligned}$$

#### 2° Détermination de la chaleur de réaction

$$\begin{aligned} Q_{\text{réaction}} &= -Q_{\text{calorimètre}} \\ &= -7,54 \text{ kJ} \end{aligned}$$

#### Calcul du nombre de moles d'hydroxyde de lithium

$$M = \frac{m}{n}, \text{ d'où } n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{4,80 \text{ g}}{23,95 \text{ g/mol}} = 0,200 \text{ mol de LiOH}$$

Produit croisé

$$\begin{array}{l} 4,80 \text{ g} \quad \rightarrow \quad x \text{ mole} \\ 23,95 \text{ g} \quad \rightarrow \quad 1 \text{ mole} \end{array}$$

$$x = 0,200 \text{ mole}$$

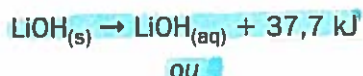
#### Calcul de la chaleur molaire de l'hydroxyde de lithium

$$\begin{aligned} \frac{? \text{ J}}{1 \text{ mol de LiOH}} &= \frac{-7,54 \text{ kJ}}{0,200 \text{ mol de LiOH}} \\ \frac{1 \text{ mol} \times -7,54 \text{ kJ}}{0,200 \text{ mol}} &= -37,7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La chaleur molaire de dissolution de l'hydroxyde de lithium est de **-37,7 kJ/mol de LiOH.**

La détermination de la chaleur molaire de dissolution est utile pour écrire l'équation thermique de la transformation. Dans notre exemple, cette équation s'écrit comme suit :

Dissolution de l'hydroxyde de lithium :



ou



L'ANNEXE 9 présente la chaleur molaire de dissolution dans l'eau de quelques substances.

À l'aide des données de cette annexe, on peut prédire la température finale de l'eau après la dissolution d'une substance. Voyons un exemple.

### EXEMPLE

Vous dissolvez 5,00 g de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) dans 250,0 ml d'eau à 22,0 °C. Quelle sera la température finale de la solution? On considère qu'il n'y a aucune perte d'énergie dans l'environnement.

#### Calcul du nombre de moles de nitrate de potassium

$$M = \frac{m}{n}, \text{ d'où } n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{5,00 \text{ g}}{101,11 \text{ g/mol}} = 0,0495 \text{ mol de } \text{KNO}_3$$

Product craise

$$\frac{5,00 \text{ g}}{101,11 \text{ g}} \rightarrow \frac{x \text{ mole}}{1 \text{ mole}}$$

$$x = 0,0495 \text{ mole}$$

#### Calcul de la chaleur de réaction

Selon l'ANNEXE 9, la chaleur molaire de dissolution du nitrate de potassium est +34,9 kJ/mol de  $\text{KNO}_3$ .

p. 421

$$\frac{+34,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } \text{KNO}_3} \times 0,0495 \text{ mol de } \text{KNO}_3 = +1,73 \text{ kJ}$$

#### Détermination de la chaleur absorbée ou dégagée par le calorimètre

$$Q_{\text{calorimètre}} = -Q_{\text{réaction}} = -1,73 \text{ kJ ou } -1730 \text{ J}$$

#### Calcul de la variation de température de l'eau

$$Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}}, \text{ d'où } \Delta T_{\text{eau}} = \frac{Q_{\text{calorimètre}}}{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}}$$

$$\Delta T_{\text{eau}} = \frac{-1730 \text{ J}}{250,0 \text{ g} \times 4,19 \text{ J/g}^\circ\text{C}} = -1,65 \text{ }^\circ\text{C}$$

#### Calcul de la température finale de l'eau

$$\Delta T = T_f - T_i, \text{ d'où } T_f = \Delta T + T_i$$

$$T_f = -1,65 \text{ }^\circ\text{C} + 22,0 \text{ }^\circ\text{C} = 20,35 \text{ }^\circ\text{C}$$

La température finale de la solution sera de 20,4 °C.

Il est normal que la température finale soit plus petite que la température initiale, puisque la dissolution du nitrate de potassium est un phénomène endothermique. Cela signifie que la dissolution a absorbé de l'énergie provenant de l'eau.

## La chaleur molaire de neutralisation acidobasique

Voyons maintenant comment déterminer la chaleur molaire d'une neutralisation acidobasique à l'aide d'un calorimètre de polystyrène.

### DÉFINITION

La chaleur molaire de neutralisation acidobasique correspond à la quantité d'énergie absorbée ou dégagée lors de la neutralisation d'une mole d'acide ou d'une mole de base.

J/mole  
KJ/mole

## EXEMPLE

Dans un calorimètre, vous neutralisez complètement 75,0 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 0,500 mol/L avec 75,0 ml d'une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 0,500 mol/L. Vous constatez alors que la température augmente de 3,30 °C. Quelle est la chaleur molaire de neutralisation de la base ?

**Calcul de l'énergie absorbée ou dégagée par le calorimètre**

$$V_{\text{solution}} = 75,0 \text{ ml} + 75,0 \text{ ml} = 150,0 \text{ ml} \quad Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}}$$

$$m_{\text{eau}} = 150,0 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ ml}} = 150,0 \text{ g} \quad = 150,0 \text{ g} \times 4,19 \text{ J/g}^{\circ}\text{C} \times 3,30 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$= 2074 \text{ J} = 2,07 \text{ kJ}$$

**Détermination de la chaleur de réaction**

$$Q_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}} = -2,07 \text{ kJ}$$

**Calcul du nombre de moles de la base (KOH)**

$$C = \frac{n}{V}, \text{ d'où } n = CV \quad \begin{array}{l} 0,500 \text{ mole} \rightarrow 1 \text{ L} \\ \times \text{ mole} \rightarrow 0,0750 \text{ L} \end{array}$$

$$n = 0,500 \text{ mol/L} \times 0,0750 \text{ L}$$

$$n = 0,0375 \text{ mol de KOH}$$

**Calcul de la chaleur molaire de la base**

$$\frac{? \text{ J}}{1 \text{ mol de KOH}} = \frac{-2,07 \text{ kJ}}{0,0375 \text{ mol de KOH}}$$

$$\frac{1 \text{ mol} \times -2,07 \text{ kJ}}{0,0375 \text{ mol}} = -55,2 \text{ kJ}$$

La chaleur molaire de neutralisation de la base (l'hydroxyde de potassium) est de  $-55,2 \text{ kJ/mol de KOH}$ .

Avec ces informations, on peut écrire l'équation thermique de neutralisation entre le KOH et le HF.



ou



## ENRICHISSEMENT

Pour calculer la chaleur absorbée ou dégagée par un calorimètre autre qu'un calorimètre de polystyrène, comme une bombe calorimétrique (voir la FIGURE 5.3), on doit tenir compte de la masse et de la capacité thermique massique de chacun des matériaux qui le constituent. Ainsi :

$$Q_{\text{calorimètre}} = (m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T) + (m_{\text{matériau1}} c_{\text{matériau1}} \Delta T) + (m_{\text{matériau2}} c_{\text{matériau2}} \Delta T) + \dots$$

Comme la variation de température est la même pour chacune des composantes du calorimètre, il est possible de simplifier le calcul en déterminant la capacité calorifique du calorimètre ( $C_{\text{calorimètre}}$ ) pour une quantité d'eau donnée. (Attention de ne pas confondre cette variable avec la capacité thermique massique,  $c$ .)

La capacité calorifique d'un calorimètre correspond à la quantité d'énergie nécessaire à une variation de température de 1 °C de l'ensemble de ses composantes. Elle s'exprime en J/°C ou en kJ/°C.

Pour calculer la chaleur absorbée ou dégagée par un calorimètre, on applique la relation suivante :

$$Q_{\text{calorimètre}} = C_{\text{calorimètre}} \Delta T$$

La capacité calorifique est une constante qui dépend de chaque calorimètre. Elle peut être déterminée à l'aide de la chaleur d'une réaction connue. Certains calorimètres sont normalisés. Leur capacité calorifique est alors indiquée par le fabricant.



# Exercices

## 5.1 La calorimétrie

1 La dissolution du chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) est un procédé endothermique.

a) Quel est le **signe** de la chaleur de cette réaction? positif

b) Au cours de la dissolution, la **température** du calorimètre va-t-elle augmenter ou diminuer? Expliquez votre réponse.

Si la dissolution du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est endothermique, alors l'eau dans le calorimètre est exothermique, donc diminution de la température.

c) Quel sera le **signe** de la chaleur du calorimètre? négatif

d) Est-ce que le calorimètre **absorbe** ou **dégage** de l'énergie? Expliquez votre réponse.

Il **dégage** de l'énergie car **exothermique**.

e) Est-ce que la dissolution du chlorure d'ammonium **absorbe** ou **dégage** de l'énergie? Expliquez votre réponse.

La dissolution du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  **absorbe** de l'énergie, car elle est **endothermique**.

f) Quelle formule permet de déterminer la chaleur du calorimètre?

$Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}}$

g) Dans ce contexte, quelle correspondance permet de déterminer la chaleur de la dissolution?

$Q_{\text{dissolution}} = -Q_{\text{calorimètre}}$

h) Quelle loi permet d'expliquer les fondements des calculs de calorimétrie? Expliquez cette loi dans le contexte de la dissolution du  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

La loi de la conservation de l'énergie. Rien ne se perd, rien ne se crée tout se transforme.

i) Quelle quantité d'énergie est associée à la dissolution de 20,0 g de chlorure d'ammonium? Pour répondre à la question, consultez l'ANNEXE 9. p.421



$$\frac{+14,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mole}} \text{ équivaut à } \frac{+14,8 \text{ kJ}}{53,50 \text{ g}} \times \frac{\text{kJ}}{20,0 \text{ g}} = +5,53 \text{ kJ}$$

Réponse: \_\_\_\_\_

2 Dans un calorimètre contenant 150,0 ml d'eau, Valérie dissout 13,4 g de bromure de lithium (LiBr). Elle note que la température est passée de 25,00 °C à 37,00 °C après la dissolution complète du bromure de lithium.

a) Calculez la quantité d'énergie absorbée par l'eau.

$$m_{\text{eau}} = 150,0 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ g}}{\text{ml}} = 150,0 \text{ g}$$

$$T_{\text{eau}} = 25,00^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{f eau}} = 37,00^\circ\text{C}$$

$$c_{\text{eau}} = 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{calorimètre}} &= m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}} \\ &= 150,0 \text{ g} \cdot 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \cdot (37,00 - 25,00) = 7,54 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Réponse: \_\_\_\_\_

b) Calculez la **chaleur molaire** de dissolution du LiBr. ( $M = 86,84 \text{ g/mole}$ )

$$\begin{aligned} Q_{\text{réaction}} &= -Q_{\text{calorimètre}} \\ &= -7,54 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\frac{x \text{ kJ}}{1 \text{ mole}} \text{ équivaut à } \frac{x \text{ kJ}}{86,84 \text{ g}} \stackrel{?}{=} \frac{7,54 \text{ kJ}}{13,4 \text{ g}}$$

Réponse:           -48,9 kJ/mole          

c) Calculez la **chaleur massique** de dissolution du LiBr.

$$\frac{x \text{ kJ}}{1 \text{ g}} \stackrel{?}{=} \frac{-7,54 \text{ kJ}}{13,4 \text{ g}}$$

Réponse:           -0,563 kJ/g          

d) Écrivez l'équation thermique de la dissolution.



- 3 Au cours d'une réaction, la température s'élève de  $18,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans un calorimètre de polystyrène contenant  $200,0\text{ ml}$  d'eau. Quelle est la chaleur de cette réaction si l'on considère qu'il n'y a aucune perte d'énergie dans le milieu environnant?

$$m = 200,0\text{ ml} \times \frac{1\text{ g}}{\text{ml}} = 200,0\text{ g}$$

$$\Delta T = 18,0\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$C = 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}}$$

$$\begin{aligned} 1^{\circ} Q_{\text{calorimètre}} &= m_{\text{eau}} \cdot C_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}} \\ &= 200,0 \cdot 4,19 \cdot 18,0 = 15100\text{ J ou } 15,1\text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2^{\circ} Q_{\text{réaction}} &= -Q_{\text{calorimètre}} \\ Q_{\text{réaction}} &= -15100\text{ J ou } -15,1\text{ kJ} \end{aligned}$$

Réponse: \_\_\_\_\_

- 4 En dissolvant  $5,00\text{ g}$  d'hydroxyde de potassium (KOH) dans  $100,0\text{ ml}$  d'eau à une température de  $24,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ , on constate que la température de l'eau s'élève jusqu'à  $36,20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

a) Quelle est la chaleur molaire de dissolution de l'hydroxyde de potassium?  $\text{KOH} \rightarrow 56,11\text{ g/mole}$

$$\begin{aligned} \text{Eau} \\ m &= 100,0\text{ ml} \times \frac{1\text{ g}}{\text{ml}} = 100,0\text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{KOH} \\ m &= 5,00\text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_i &= 24,00\text{ }^{\circ}\text{C} \\ T_f &= 36,20\text{ }^{\circ}\text{C} \\ C &= 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}} \end{aligned}$$

$$3^{\circ} \frac{? \text{ kJ}}{\text{mole}} \text{ équivaut à } \frac{? \text{ kJ}}{56,11\text{ g}} \leftarrow \frac{-5111,8\text{ J}}{5,00\text{ g}}$$

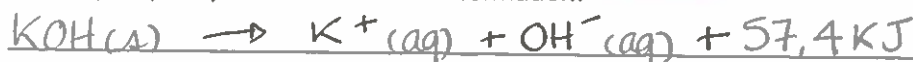
$$-57,4\text{ kJ/mole}$$

$$\begin{aligned} 1^{\circ} Q_{\text{calorimètre}} &= m_{\text{eau}} C_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}} \\ &= 100,0 \cdot 4,19 \cdot (36,20 - 24,00) \\ &= 100,0 \cdot 4,19 \cdot 12,2 \\ &= 5111,8\text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2^{\circ} Q_{\text{réaction}} &= -Q_{\text{calorimètre}} \\ Q_{\text{réaction}} &= -5111,8\text{ J} \end{aligned}$$

Réponse: \_\_\_\_\_

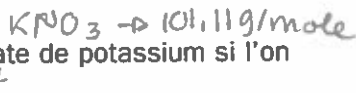
- b) Sachant que l'hydroxyde de potassium est un électrolyte fort, écrivez l'équation thermique qui représente cette transformation.





- 5 Ricardo dissout 9,60 g de nitrate de potassium dans 0,500 L d'eau à 24,50 °C. Il note alors que la température diminue de 1,50 °C.

a) Quelle est la chaleur molaire de dissolution du nitrate de potassium si l'on se fie aux résultats obtenus par Ricardo?



Eau  $m = 0,500 \text{ L} \times \frac{1 \text{ kg}}{\text{L}} = 0,500 \text{ kg}$   $\text{KNO}_3$   $m = 9,60 \text{ g}$

$\Delta T = -1,50 \text{ }^\circ\text{C}$

$C = 4,19 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$

3°  $\frac{? \text{ kJ}}{1 \text{ mole}}$  équivaut à  $\frac{? \text{ kJ}}{101,11 \text{ g}}$   $\rightarrow \frac{3,1425 \text{ kJ}}{9,60 \text{ g}}$

$33,1 \text{ kJ/mole}$

1°  $Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} \cdot C_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}}$   
 $= 0,500 \cdot 4,19 \cdot -1,50$   
 $= -3,1425 \text{ kJ}$

2°  $Q_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}}$   
 $= 3,1425 \text{ kJ}$

Réponse: \_\_\_\_\_

b) Quel est le pourcentage d'écart avec la valeur théorique donnée par les tableaux de référence de l'ANNEXE 9? p. 421

Utilisez la formule:  $\% \text{ d'écart} = \left| \frac{\text{Valeur théorique} - \text{Valeur expérimentale}}{\text{Valeur théorique}} \right| \times 100 \%$

$\% \text{ écart} = \left| \frac{34,9 - 33,1}{34,9} \right| \times 100$   
 $= 5,16 \%$

Réponse: \_\_\_\_\_

- 6 Raphaëlle dissout 4,10 g de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) dans 250 ml d'eau.



a) Quelle est la quantité d'énergie qui intervient dans cette dissolution?  
Consultez l'ANNEXE 9. p. 421

1°  $\frac{-67,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mole}}$  équivaut à  $\frac{-67,7 \text{ kJ}}{159,62 \text{ g}}$   $\rightarrow \frac{? \text{ kJ}}{4,10 \text{ g}}$

$-1,74 \text{ kJ}$

Réponse: \_\_\_\_\_

- b) Quelle est la variation de température du solvant ? On considère qu'il n'y a aucune perte d'énergie dans le milieu environnant.

$$2^{\circ} Q_{\text{calorimètre}} = -Q_{\text{réaction}} \\ = 1,74 \text{ kJ}$$

Eau

$$m = 250 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ g}}{\text{ml}} = 250 \text{ g}$$

$$\Delta T = ? \quad c = 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

Réponse: \_\_\_\_\_

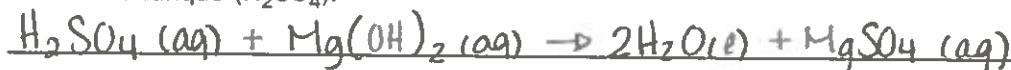
$$3^{\circ} Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}} \\ 1,74 \text{ kJ} = 0,25 \cdot 4,19 \cdot \Delta T_{\text{eau}} \\ \Delta T = 1,66^{\circ}\text{C}$$

- 7 Écrivez les équations de neutralisation acidobasique des substances suivantes: → voir p.18 Ne pas oublier de balancer

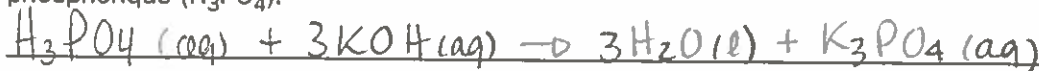
- a) Une solution d'hydroxyde de lithium (LiOH) réagit avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl).



- b) Une solution de dihydroxyde de magnésium (Mg(OH)<sub>2</sub>) réagit avec une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



- c) Une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) réagit avec une solution d'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).



Acide + base → eau + sel

- 8 Karina mélange 200,0 ml d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1,00 mol/L avec 100,0 ml d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) à 2,00 mol/L. Elle remarque alors que la température de la solution passe de 23,4 °C à 35,4 °C. Quelle est la chaleur molaire de neutralisation de l'acide nitrique si ce dernier a été entièrement neutralisé ?

$$m_{\text{eau}} = 200,0 \text{ ml} + 100,0 \text{ ml} = 300,0 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ g}}{\text{ml}} = 300,0 \text{ g}$$

$$T_i = 23,4^{\circ}\text{C}$$

$$T_f = 35,4^{\circ}\text{C}$$

$$c = 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

$$3^{\circ} \text{calcul du nombre de mole de HNO}_3 \\ \frac{2,00 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{x \text{ mole}}{100,0 \text{ ml}} \\ x = 0,200 \text{ mole}$$

$$4^{\circ} \text{Calcul de la chaleur molaire du HNO}_3 \\ \frac{? \text{ J}}{1 \text{ mole}} \approx \frac{-15084 \text{ J}}{0,200 \text{ mole}} \\ = -75,4 \text{ kJ/mole}$$

$$1^{\circ} Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}} \\ = 300,0 \text{ g} \cdot 4,19 \cdot (35,4 - 23,4) \\ = 15084 \text{ J}$$

$$2^{\circ} Q_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}} \\ = -15084 \text{ J}$$

Réponse: \_\_\_\_\_

9 Le principal constituant de l'essence est l'octane ( $C_8H_{18}$ ). Afin de déterminer sa chaleur de combustion, on fait brûler 1,50 g d'octane dans une bombe calorimétrique. La chaleur ainsi obtenue permet de faire chauffer 550,0 g d'eau de 20,2 °C à 54,5 °C. On considère que l'énergie absorbée par les autres matériaux est négligeable.

a) Quelle est la chaleur de combustion de l'octane ?

Eau $m = 550,0g$ $T_i = 20,2^\circ C$ $T_f = 54,5^\circ C$ $c = 4,19 \frac{J}{g \cdot ^\circ C}$	$Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}}$ $= 550,0 \cdot 4,19 \cdot (54,5 - 20,2)$ $= 79044J \rightarrow 79,0kJ$ $Q_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}}$ $Q_{\text{réaction}} = -79,0kJ$
Réponse: _____	

b) Quelle est la chaleur massique de combustion de l'octane ?

$\frac{-79,0kJ}{1,50g} \rightarrow \frac{x kJ}{1g}$	$x = -52,7 kJ/g$
Réponse: _____	

10 Benjamin mélange 50,0 ml d'une solution acide avec 50,0 ml d'une solution basique. Chaque solution a une concentration de 2,00 mol/L et est à une température de 22,0 °C. Si la chaleur molaire de neutralisation de l'acide est de -250 kJ/mol, quelle sera la température finale de la solution après réaction complète? On considère qu'il n'y a pas de perte d'énergie dans le milieu environnant.

$$m_{\text{eau}} = 50,0ml + 50,0ml = 100,0ml \times \frac{1g}{ml} = 100,0g$$

1° calcul du nombre de mole d'acide

$$\frac{2,00 \text{ mole}}{1000 \text{ ml}} \rightarrow \frac{x}{50,0 \text{ ml}} \quad x = 0,100 \text{ mole}$$

2° calcul du  $Q_{\text{réaction}}$

$$\frac{-250kJ}{1 \text{ mole}} \rightarrow \frac{x kJ}{0,100 \text{ mole}} \quad x = -25,0kJ$$

3° Déterminer  $Q_{\text{calorimètre}}$  et  $\Delta T$

$$Q_{\text{calorimètre}} = -Q_{\text{réaction}} = 25,0kJ \text{ ou } 25000J$$

$$Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}}$$

$$25000J = 100,0g \cdot 4,19 \cdot \Delta T_{\text{eau}}$$

Réponse: \_\_\_\_\_

$$\Delta T_{\text{eau}} = 59,7^\circ C$$

4°  $\Delta T = T_f - T_i$   
 $59,7 = T_f - 22,0$   
 $T_f = 81,7^\circ C$



# La loi de Hess

De nombreuses réactions s'effectuent en plusieurs étapes. C'est ce qu'on appelle un « **mécanisme** de réaction ».

## DÉFINITION

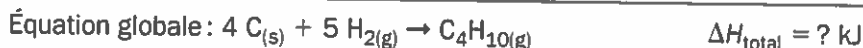
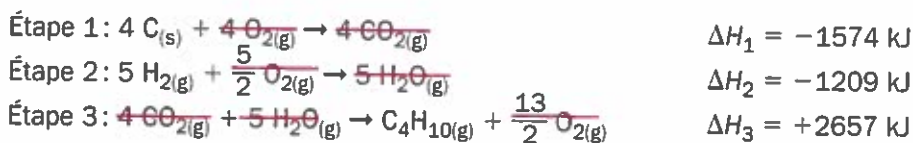
Un **mécanisme de réaction** est une suite chronologique d'étapes qui conduisent des réactifs aux produits. Il se résume par une équation globale de la réaction.

C'est en additionnant les équations de chacune des étapes qu'on obtient l'équation globale de la réaction. Pour additionner les réactions, il faut suivre les règles suivantes :

- ▶ les termes identiques placés du même côté de l'équation s'additionnent ;
- ▶ les termes identiques placés de part et d'autre de l'équation se soustraient.

Ainsi, certains termes s'annulent complètement et ne se retrouvent pas dans l'équation globale.

Voyons un exemple de mécanisme de réaction possible pour la formation du butane ( $C_4H_{10(g)}$ ) :



D'après ces données, quelle est la chaleur de la réaction globale ? C'est le chimiste russe Germain Henri Hess (1802–1850) qui, en 1849, trouva la façon de répondre à cette question. Il observa que la chaleur d'une réaction est la même, qu'elle se fasse en une ou plusieurs étapes. Ainsi, la chaleur d'une réaction est égale à la **somme algébrique** des chaleurs de chacune des étapes qui la constituent. C'est ce qu'on appelle la « loi de Hess ».

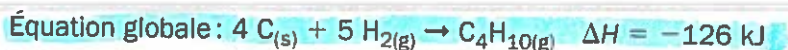
## DÉFINITION

La **loi de Hess** stipule que lorsqu'une réaction est la somme algébrique de deux ou plusieurs réactions, la chaleur de cette réaction équivaut à la somme algébrique des chaleurs des réactions qui ont servi à établir cette somme.

Dans l'exemple, la chaleur de formation du butane ( $C_4H_{10(g)}$ ) se calcule donc comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{total}} &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -1574 \text{ kJ} + -1209 \text{ kJ} + 2657 \text{ kJ} \\ &= -126 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Avec cette chaleur, on peut écrire l'équation thermique de formation du butane, qui correspond à l'équation globale de ce mécanisme de réaction :



## ÉTYMOLOGIE

**Mécanisme** vient du mot latin *mechanicus*, qui signifie « machine ».



▶ 5.6 Le butane est le carburant le plus couramment utilisé dans les briquets.

## LIEN MATHÉMATIQUE

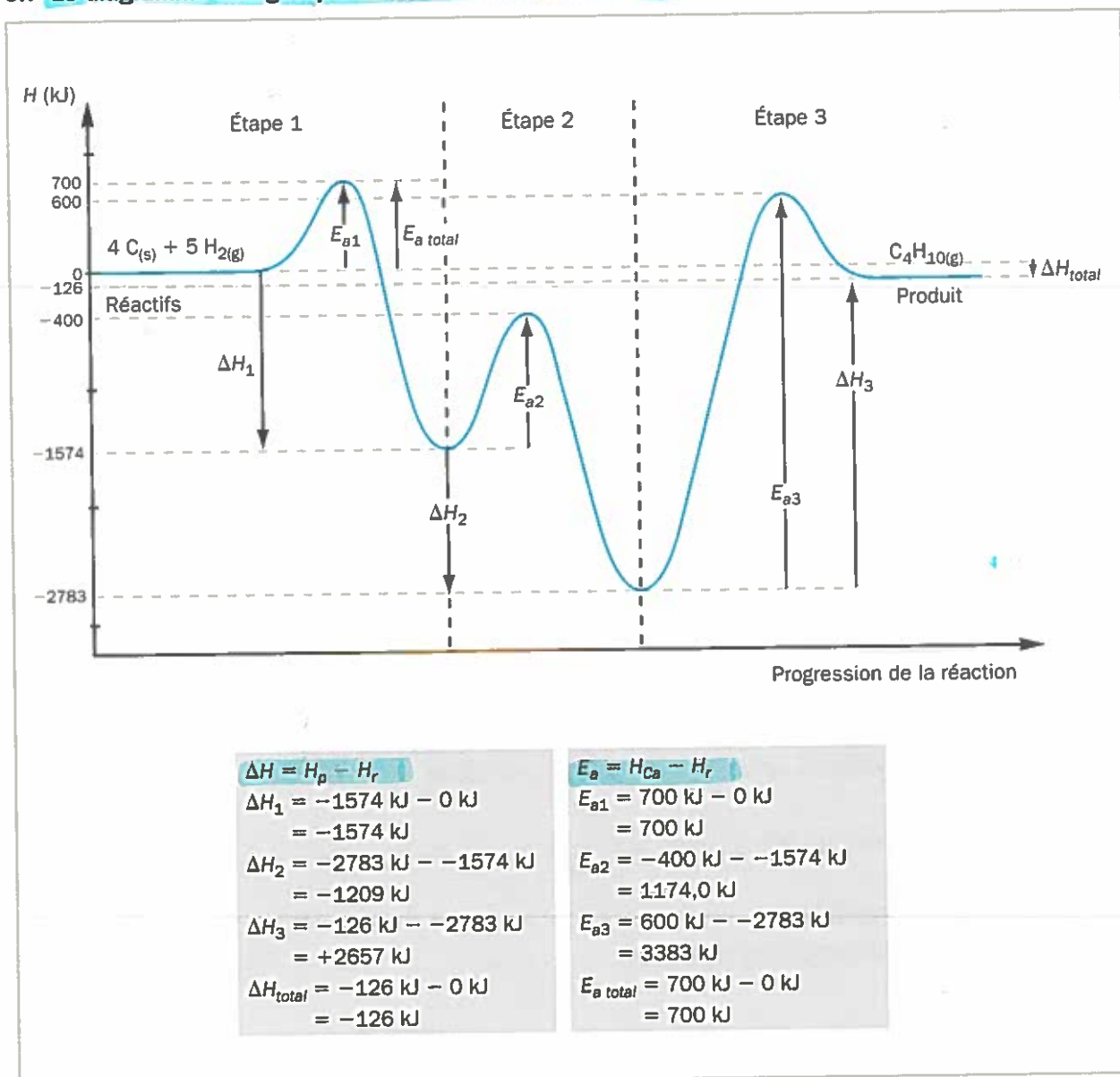
Une **somme algébrique** est une suite d'additions et de soustractions. L'addition se fait en ajoutant chacun des termes de la somme et la soustraction se fait en ajoutant l'opposé des termes.

## La représentation graphique d'un mécanisme de réaction

On peut représenter un mécanisme de réaction par un diagramme énergétique. La FIGURE 5.7 illustre le mécanisme de la formation du butane ( $C_4H_{10(g)}$ ) de l'exemple précédent.

L'interprétation de ce diagramme permet de déterminer la chaleur de réaction ( $\Delta H$ ) et l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de chacune des étapes (voir la section 4.3). Elle permet aussi de confirmer que la chaleur de la réaction globale est égale à la somme algébrique des chaleurs de chacune des étapes.

### 5.7 Le diagramme énergétique de la formation du butane



Note: Pour calculer l'énergie d'activation de la réaction globale, il faut utiliser le complexe activé ayant la plus grande enthalpie.

## Une application pratique de la loi de Hess

Nous avons vu à la section 5.1 qu'on peut déterminer la chaleur de réaction d'un grand nombre de transformations de façon expérimentale, grâce à la calorimétrie. Toutefois, plusieurs réactions sont trop complexes pour que cette méthode puisse être utilisée.

Heureusement, il est possible de calculer la chaleur d'une réaction donnée à partir de celles d'autres réactions connues. C'est ce que la « loi de Hess » permet de faire. En effet, grâce à cette loi, on peut décortiquer une réaction en une série de réactions dont on connaît la chaleur. Il suffit ensuite de faire la somme algébrique des chaleurs correspondant à chacune de ces réactions pour obtenir la chaleur de la réaction recherchée.

Il est à noter que la loi de Hess est une méthode théorique qui permet d'obtenir un résultat réaliste. Le bilan énergétique, que nous avons abordé dans le chapitre 4, est également une méthode théorique, mais dont les résultats sont moins précis.

Voyons un exemple d'application de la loi de Hess. Il consiste à calculer la chaleur de combustion de l'éthane,  $C_2H_6(g)$ , à l'aide de réactions connues.

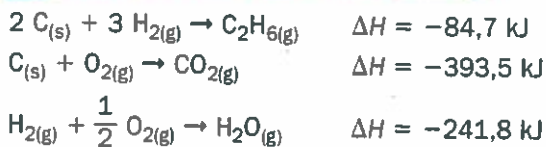


► 5.8 L'éthane, un gaz présent dans le gaz naturel et le pétrole, est utilisé pour la production de l'éthylène, une substance entrant dans la composition de certaines matières plastiques.

### EXEMPLE

1. Écrire l'équation globale de la réaction, sans oublier de la balancer lorsque c'est nécessaire.
2. Choisir des réactions dans lesquelles on trouve au moins l'une des substances en jeu dans la réaction globale, en étant attentif à l'état de cette substance (solide, liquide, gazeuse ou aqueuse). Pour y arriver, on peut soit consulter des tableaux de référence (comme ceux de l'ANNEXE 10), soit utiliser les réactions fournies par le problème.

Voici les réactions utiles pour déterminer la chaleur de combustion de l'éthane, et dont la chaleur de réaction est connue :



En général, il n'est pas nécessaire de choisir une réaction pour le dioxygène, puisqu'il est déjà présent dans plusieurs réactions choisies, comme c'est le cas dans cet exemple.



## EXEMPLE (suite)

3. Réorganiser les équations de sorte que chaque substance se trouve du bon côté de l'équation et en quantité suffisante :

- s'il faut inverser l'équation, il faut également inverser le signe du  $\Delta H$ ;
- s'il faut multiplier ou diviser une équation par un terme, on doit multiplier ou diviser chaque coefficient, ainsi que la chaleur de réaction, par ce terme.

Dans l'exemple :

- il faut inverser la première équation et la multiplier par deux afin d'obtenir deux moles de  $C_2H_6(g)$  du côté des réactifs :



- il faut multiplier la deuxième équation par quatre afin d'obtenir quatre moles de  $CO_2(g)$  du côté des produits :



- il faut multiplier la troisième équation par six afin d'obtenir six moles de  $H_2O(g)$  du côté des produits :



4. Faire la somme algébrique de toutes les équations réorganisées afin d'obtenir la réaction de départ, ainsi que la chaleur qui lui est associée.

Dans l'exemple :



5. S'il y a lieu, convertir le résultat obtenu en chaleur molaire (en kJ/mol) ou en chaleur massique (en kJ/g).

Dans l'exemple, la chaleur molaire de combustion de l'éthane est donc de :

$$\frac{-2855,4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -1427,7 \text{ kJ/mol de } C_2H_6(g)$$

L'encadré qui suit résume les étapes à suivre pour déterminer la chaleur d'une réaction à l'aide de la loi de Hess. Cependant, selon le cas, certaines de ces étapes ne seront pas toujours nécessaires.

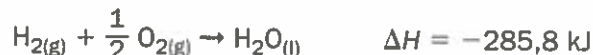
#### Les étapes pour déterminer la chaleur de réaction avec la loi de Hess

1. Écrire l'équation globale balancée.
2. Choisir les équations pertinentes ou les écrire à partir de tableaux de référence.
3. Réorganiser les équations en les inversant ou en les multipliant.
4. Additionner les équations, ainsi que les chaleurs qui leur sont associées.
5. Convertir la valeur obtenue, selon les exigences du problème à résoudre.

Aujourd'hui, il existe plusieurs **tableaux de référence** — certains sont présentés en ANNEXE — dans lesquels on trouve les chaleurs associées à différentes transformations (chaleur de dissolution, chaleur de combustion, chaleur de fusion, chaleur de formation, etc.).

Ces tableaux peuvent servir à l'application de la loi de Hess. Il est toutefois important d'écrire correctement les équations qui en découlent.

Le tableau le plus utile est sans contredit le tableau des chaleurs de formation (voir l'ANNEXE 10). Une formation est une réaction au cours de laquelle une substance est formée à partir de ses éléments sous leur forme la plus stable. Par exemple, l'équation de formation de l'eau sous forme liquide s'écrit comme suit :



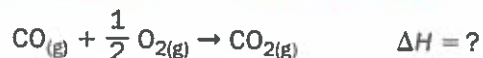
La section 4.2 présente une méthode plus détaillée sur la façon d'écrire une équation de formation.

Voyons un exemple d'utilisation du tableau des chaleurs de formation.

### EXEMPLE

Quelle est la chaleur molaire de combustion du monoxyde de carbone ?

**1. Écrire l'équation globale balancée.**



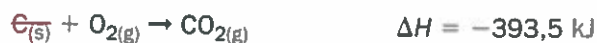
**2. Choisir et écrire les équations pertinentes.**



Ces équations découlent du tableau des chaleurs de formation de l'ANNEXE 10.

On inverse la première équation et on garde la seconde telle quelle.

**3. et 4. Réorganiser et additionner les équations.**



Note : Comme il y a 1 mol de O<sub>2</sub> du côté des réactifs et 1/2 mol de O<sub>2</sub> du côté des produits, il faut donc les soustraire :

$$1 \text{ O}_2 - \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \frac{1}{2} \text{ O}_2$$

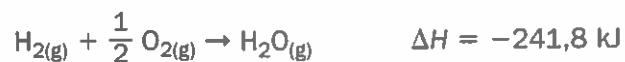
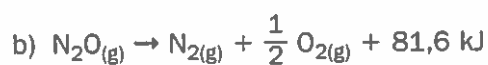
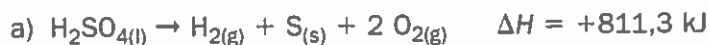
**5. Répondre à la question.**

La chaleur molaire de combustion du monoxyde de carbone est de -283,0 kJ/mol.

## Exercices

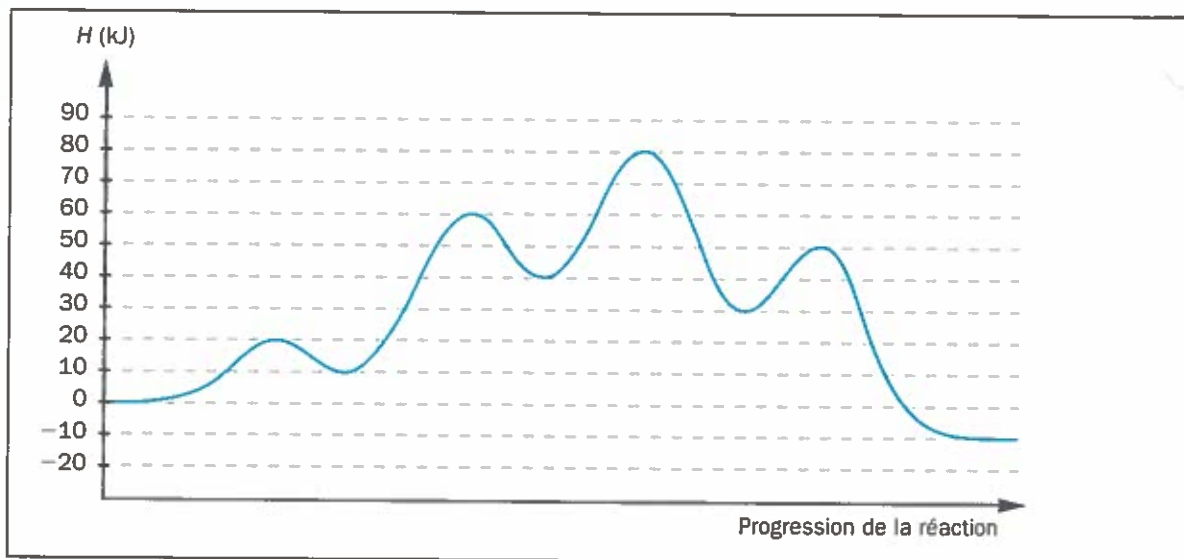
## 5.2 La loi de Hess

1 Déterminez l'équation thermique de chacun des mécanismes de réaction suivants.





2 Voici le diagramme énergétique de la réaction  $A + B \rightarrow C + D$ .



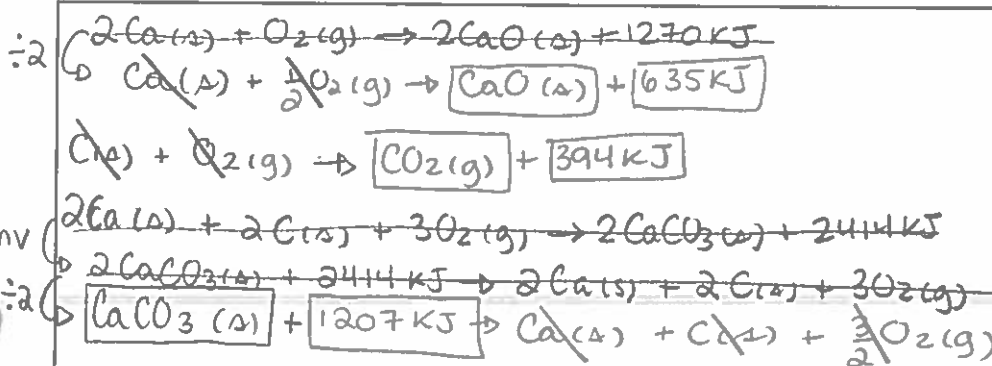
Remplissez le tableau suivant.

	$H_r$ (en kJ)	$H_p$ (en kJ)	$\Delta H$ (en kJ)	$H_{ca}$ (en kJ)	$E_a$ (en kJ)
Étape 1	0	10	10	20	20
Étape 2	10	40	30	60	50
Étape 3	40	30	-10	80	40
Étape 4	30	-10	-40	50	20
Réaction globale	0	-10	-10	80	80

3 Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) peut se décomposer selon l'équation suivante :

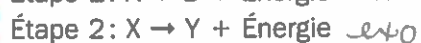


À l'aide des réactions ci-dessous, déterminez la chaleur de la décomposition du carbonate de calcium.



$$\Delta H = -635 \text{ kJ} + -394 \text{ kJ} + 1207 \text{ kJ} = +178 \text{ kJ}$$

4 Voici les trois étapes d'un mécanisme de réaction :

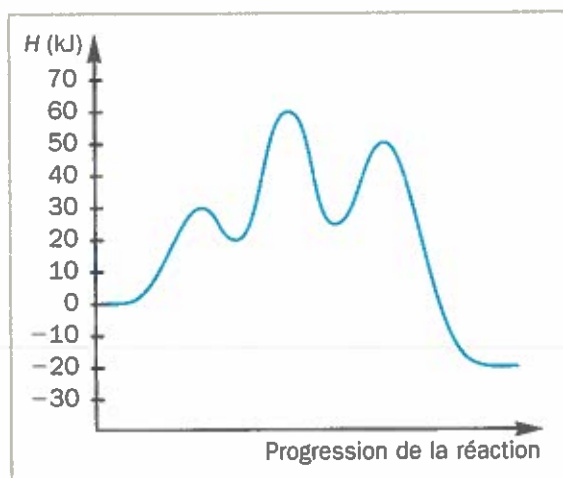


L'équation globale de la réaction est la suivante :



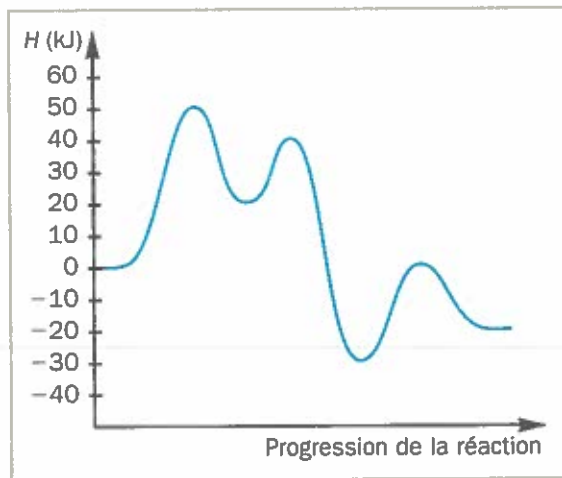
Quel graphique, parmi les suivants, représente correctement ce mécanisme de réaction ? Entourez la bonne réponse. Expliquez également pourquoi chaque graphique fonctionne ou non.

~~A~~



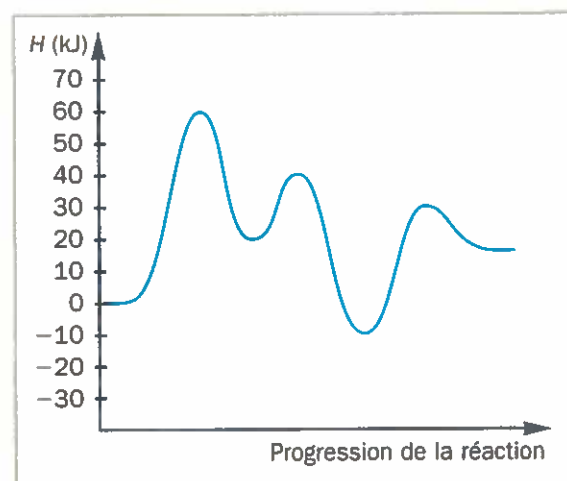
La réaction globale est exo alors qu'elle devrait être endo.

~~B~~



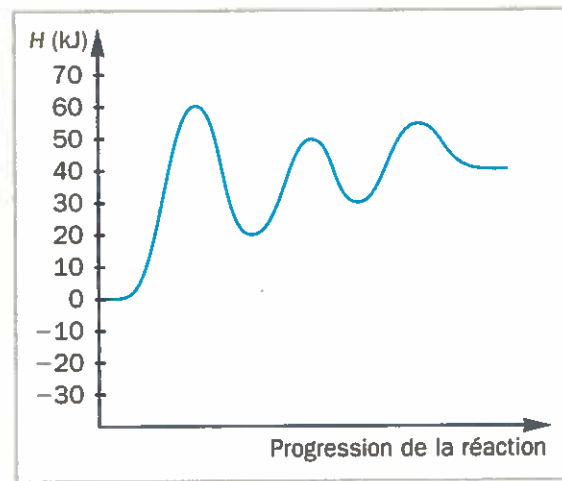
La réaction globale est exo alors qu'elle devrait être endo.

(C)



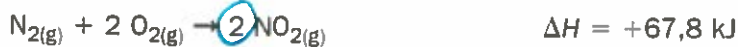
1<sup>re</sup> étape endo  
2<sup>de</sup> étape exo  
3<sup>de</sup> étape endo  
globale endo

~~D~~

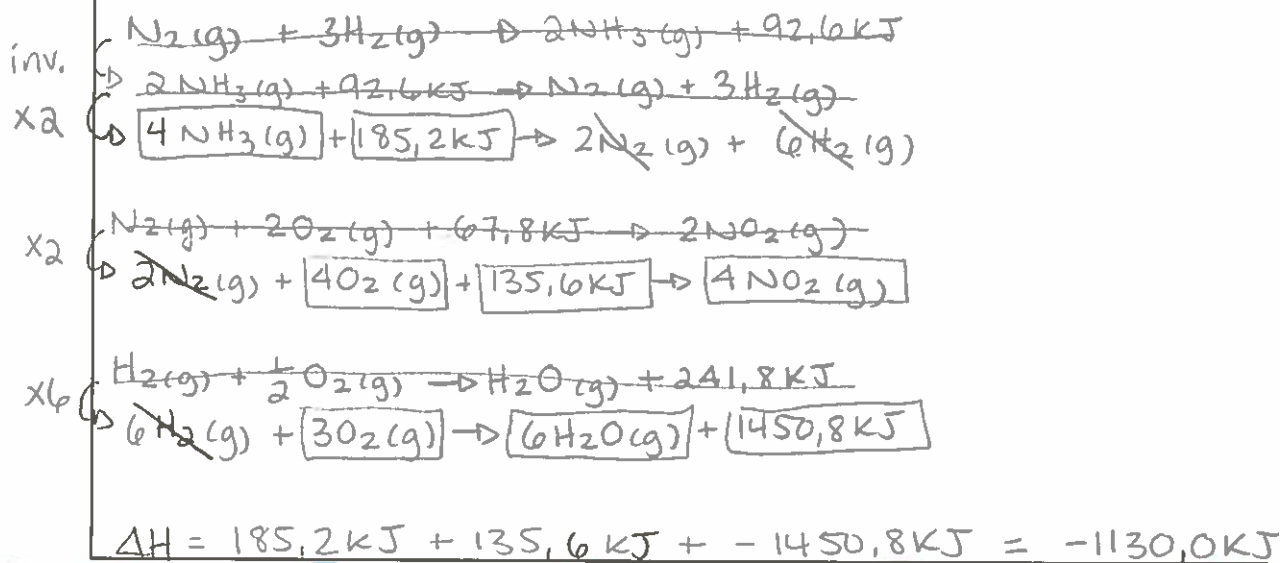
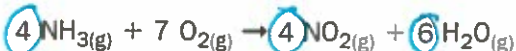


2<sup>de</sup> étape est endo et elle devrait être exo

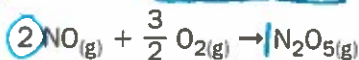
5 À l'aide des équations suivantes :



Déterminez la chaleur de la réaction d'oxydation de l'ammoniac, soit :



6 Calculez la chaleur molaire de réaction du monoxyde d'azote selon l'équation suivante :

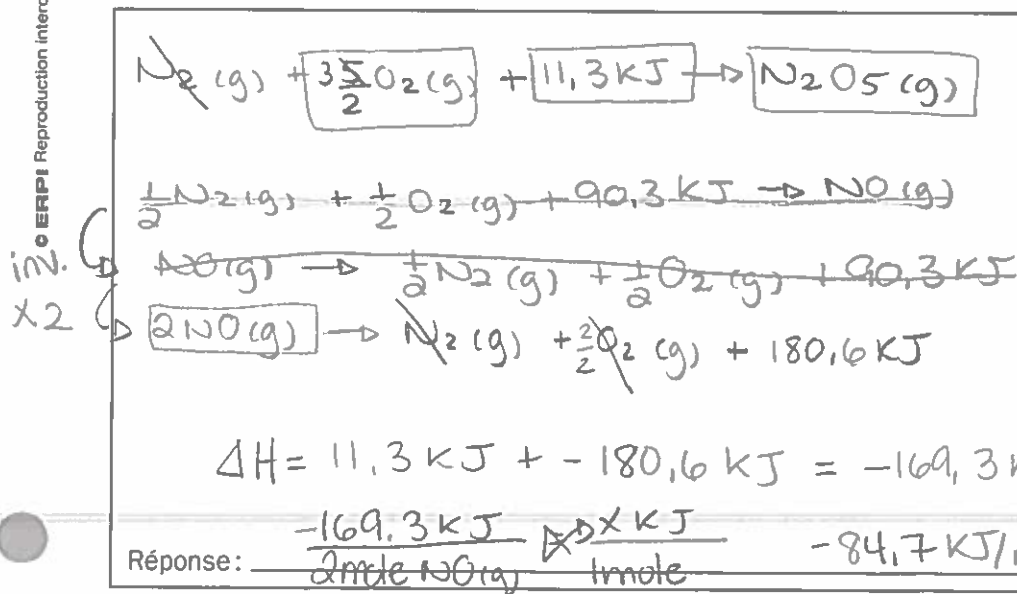


Pour ce faire, utilisez les réactions ci-dessous :



Attention avec  $\text{O}_2$

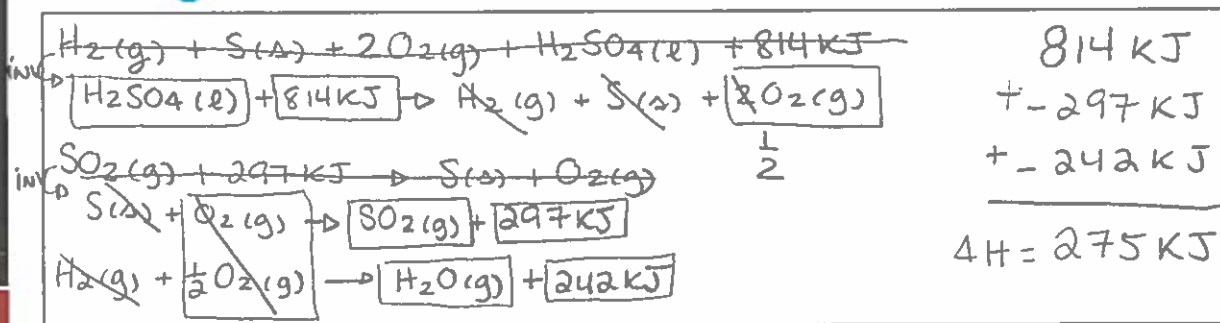
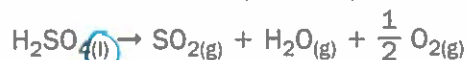
© ERPI Reproduction interdite



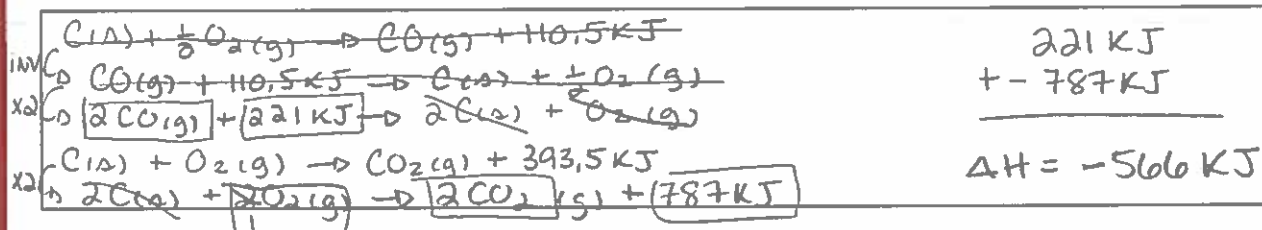
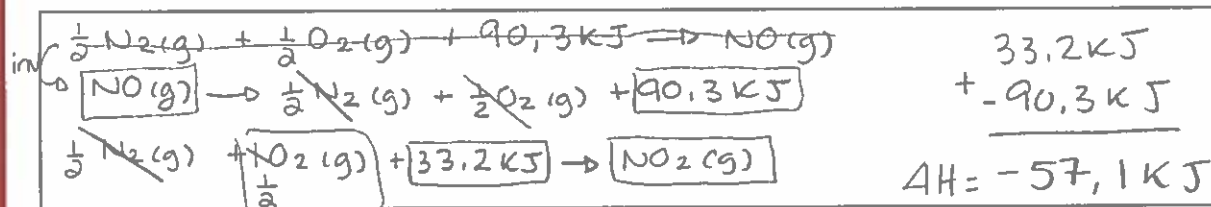
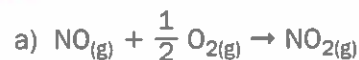
7 Soit les équations suivantes :



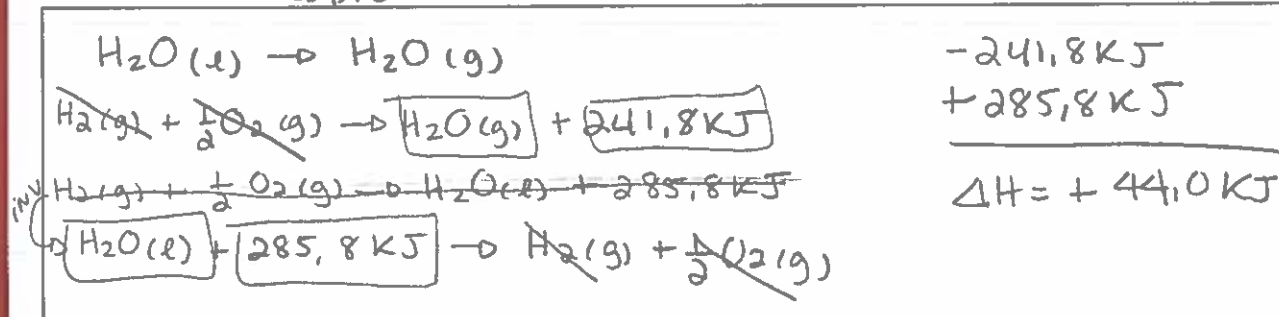
Sélectionnez les équations pertinentes, puis calculez la chaleur de la réaction suivante :



8 À l'aide du tableau des chaleurs de formation (voir l'ANNEXE 10), calculez la chaleur des réactions suivantes :



c) La vaporisation de l'eau.  
Lp. 37

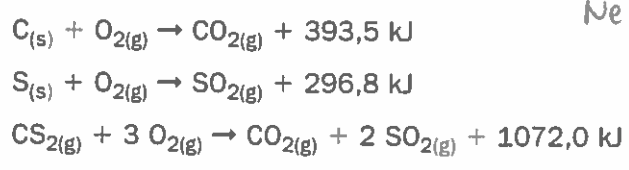




9 Déterminez la chaleur molaire de formation du disulfure de carbone gazeux (CS<sub>2</sub>), étant donné les réactions suivantes:

p.18

Ne pas oublier de balancer



Equation globale  $\text{C}_{(s)} + 2 \text{S}_{(s)} \rightarrow \text{CS}_2(g)$

$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 393,5 \text{ kJ}$

~~$\text{S}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SO}_{2(g)} + 296,8 \text{ kJ}$~~

$\times 2$   $2 \text{S}_{(s)} + 2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{SO}_{2(g)} + 593,6 \text{ kJ}$

~~$\text{CS}_2(g) + 3 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2 \text{SO}_2(g) + 1072,0 \text{ kJ}$~~

$\text{INV}$   $\text{CO}_2(g) + 2 \text{SO}_2(g) + 1072,0 \text{ kJ} \rightarrow \text{CS}_2(g) + 3 \text{O}_2(g)$

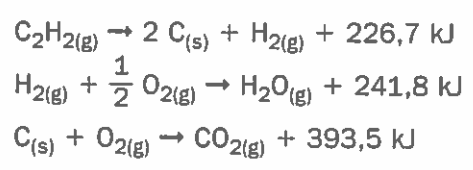
$\Delta H = -393,5 \text{ kJ} + -593,6 \text{ kJ} + 1072,0 \text{ kJ}$

Réponse:  $= +84,9 \text{ kJ / mole de CS}_2(g)$

10 Calculez la chaleur molaire de combustion de l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2(g)</sub>) à l'aide des équations suivantes:

p.18

Ne pas oublier de balancer



$2 \text{C}_2\text{H}_2(g) + 5 \text{O}_2(g) \rightarrow 4 \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g)$

~~$\text{C}_2\text{H}_2(g) \rightarrow 2 \text{C}_{(s)} + \text{H}_2(g) + 226,7 \text{ kJ}$~~

$\times 2$   $2 \text{C}_2\text{H}_2(g) \rightarrow 4 \text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_2(g) + 453,4 \text{ kJ}$

~~$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) + 241,8 \text{ kJ}$~~

$\times 2$   $2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(g) + 483,6 \text{ kJ}$

~~$\text{C}_{(s)} + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 393,5 \text{ kJ}$~~

$\times 4$   $4 \text{C}_{(s)} + 4 \text{O}_2(g) \rightarrow 4 \text{CO}_2(g) + 1574 \text{ kJ}$

Réponse:  $\Delta H = -453,4 \text{ kJ} + -483,6 \text{ kJ} + -1574 \text{ kJ} = -2511 \text{ kJ}$

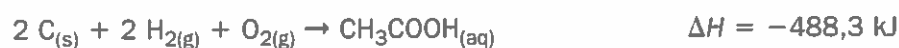
$$\frac{-2511 \text{ kJ}}{2 \text{ mole de C}_2\text{H}_2} = \frac{x \text{ kJ}}{1 \text{ mole}} \quad -1255,5 \text{ kJ/mole}$$

© ERPI Reproduction interdite

- 11** La réaction de neutralisation acidobasique entre le vinaigre et le bicarbonate de sodium produit un gaz. C'est ce qui crée un phénomène d'effervescence, c'est-à-dire la formation de bulles dans le liquide. On peut l'utiliser en cuisine notamment pour faire lever un gâteau ou encore pour réaliser la maquette d'un volcan. Voici l'équation qui illustre cette réaction :



Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Pour répondre à la question, appliquez les principes de la loi de Hess à l'aide des réactions suivantes.



Réponse: \_\_\_\_\_

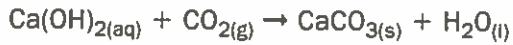
- 12** Quelle est la chaleur de combustion du  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  ? Répondez à cette question à l'aide des tableaux en annexe.

*↳ p. 18 Ne pas oublier de balancer*  
*↳ feuille Equations thermiques*

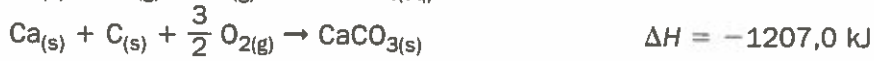


Réponse:  $\Delta H = 103,8 + -1180,5 + -967,2 = -2043,9 \text{ kJ}$

- 13 Les océans représentent un immense puits de carbone. Le dioxyde de carbone qui s'y dissout peut se transformer en carbonate de calcium selon l'équation suivante :



- a) Déterminez la chaleur de la réaction qui permet de capter le dioxyde de carbone à l'aide des équations suivantes :



- b) Quel effet a cette réaction sur la température des océans ? Expliquez votre réponse.

---



---

- c) Sachant que la solubilité du dioxyde de carbone est de 1,6 g/L à 20,0 °C, quelle serait la variation de température d'un litre d'eau, si elle atteignait le point de saturation par rapport à la dissolution du dioxyde de carbone ?

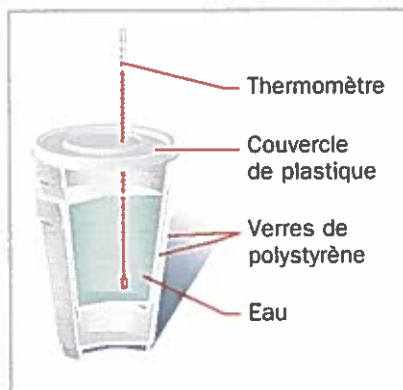
Réponse: \_\_\_\_\_

# Résumé

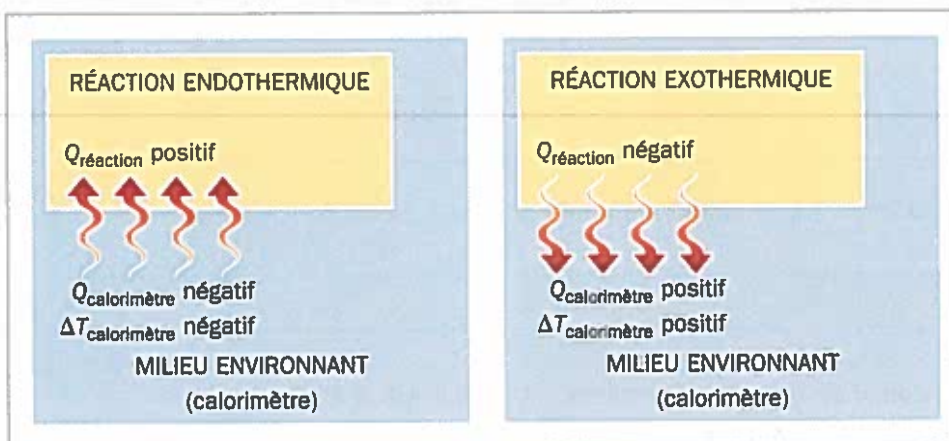
## La chaleur molaire d'une réaction

### 5.1 La calorimétrie

La **calorimétrie** est une méthode expérimentale qui permet de déterminer la chaleur d'une réaction à l'aide de la quantité d'énergie absorbée ou dégagée dans un système isolé, à pression constante.



Un calorimètre formé de verres de polystyrène (vue en coupe).



Mesurer la variation de la température d'un calorimètre révèle la nature endothermique ou exothermique d'une transformation.

Voici les étapes à suivre pour effectuer des **calculs calorimétriques** :

- Calculer la chaleur absorbée ou dégagée par le calorimètre.  

$$Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}}$$
- Déterminer la chaleur de la réaction.  

$$Q_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}}$$
- Convertir la valeur obtenue, selon les exigences du problème à résoudre.

La **chaleur molaire de dissolution** correspond à la quantité d'énergie absorbée ou dégagée lors de la dissolution d'une mole de soluté dans un solvant.

La **chaleur molaire de neutralisation acidobasique** correspond à la quantité d'énergie absorbée ou dégagée lors de la neutralisation d'une mole d'acide ou d'une mole de base.



## 5.2 La loi de Hess

Un **mécanisme de réaction** est une suite chronologique d'étapes qui conduisent des réactifs aux produits. Il se résume par une équation globale de la réaction.

On peut additionner les équations de chacune des étapes d'un mécanisme de réaction pour obtenir l'équation globale de la réaction :

- les termes identiques placés du même côté de l'équation s'additionnent ;
- les termes identiques placés de part et d'autre de l'équation se soustraient.

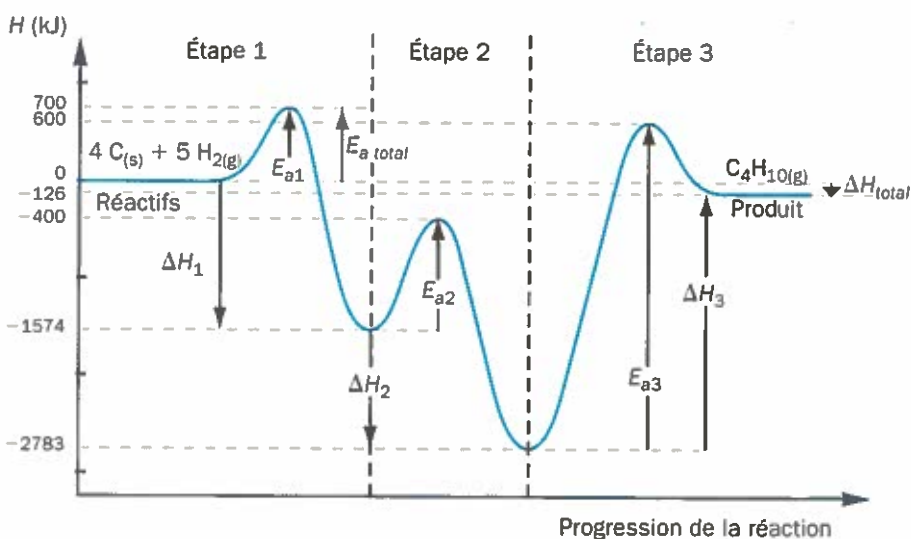
La **loi de Hess** stipule que, lorsqu'une réaction est la somme algébrique de deux ou plusieurs réactions, la chaleur de cette réaction équivaut à la somme algébrique des chaleurs des réactions qui ont servi à établir cette somme.

Voici les étapes à suivre pour déterminer la chaleur de réaction par la loi de Hess :

1. Écrire l'équation globale équilibrée.
2. Choisir les équations pertinentes ou les écrire à partir de tableaux de référence.
3. Réorganiser les équations en les inversant ou en les multipliant.
4. Additionner les équations, ainsi que les chaleurs qui leur sont associées.
5. Convertir la valeur obtenue, selon les exigences du problème à résoudre.

On peut représenter un mécanisme de réaction par un diagramme énergétique, comme celui ci-dessous.

### Le diagramme énergétique de la formation du butane



$$\Delta H = H_p - H_r$$

$$\Delta H_1 = -1574 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = -1574 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = -2783 \text{ kJ} - -1574 \text{ kJ} = -1209 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = -126 \text{ kJ} - -2783 \text{ kJ} = +2657 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = -126 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = -126 \text{ kJ}$$

$$E_a = H_{Ca} - H_r$$

$$E_{a1} = 700 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = 700 \text{ kJ}$$

$$E_{a2} = -400 \text{ kJ} - -1574 \text{ kJ} = 1174,0 \text{ kJ}$$

$$E_{a3} = 600 \text{ kJ} - -2783 \text{ kJ} = 3383 \text{ kJ}$$

$$E_{a \text{ totale}} = 700 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = 700 \text{ kJ}$$

## Exercices

## Synthèse du chapitre 5

- 1 En dissolvant 2,00 g de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) dans 40,0 ml d'eau, on note une baisse de température de 3,30 °C. Écrivez l'équation thermique de cette transformation.

Eau  
 $m = 40,0 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ g}}{\text{ml}} = 40,0 \text{ g}$   
 $\Delta T = -3,30^\circ\text{C}$   
 $c = 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}}$

1° Q calorimètre =  $m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}}$   
 $Q = 40,0 \text{ g} \cdot 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \cdot -3,30^\circ\text{C} = -553 \text{ J}$

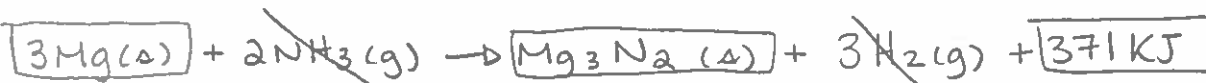
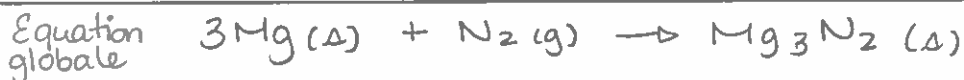
2° Q réaction = - Q calorimètre  
 $= +553 \text{ J}$

3° Chaleur molaire  
 $\frac{553 \text{ J}}{1 \text{ mole}}$  équivaut à  $\frac{553 \text{ J}}{53,50 \text{ g}} \times \frac{53,50 \text{ g}}{2,00 \text{ g}} = 14,8 \text{ KJ/mole}$

Réponse: \_\_\_\_\_



- 2 Calculez la chaleur massique de formation du diniture de trimagnésium ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) à l'aide des équations suivantes:  $\rightarrow$  p.18 Ne pas oublier de balancer



$$\Delta H = -371 \text{ KJ} + -92 \text{ KJ} = -463 \text{ KJ}$$

Réponse:  $\frac{-463 \text{ KJ}}{1 \text{ mole}}$  équivaut à  $\frac{-463 \text{ KJ}}{100,95 \text{ g}} \times \frac{100,95 \text{ g}}{1 \text{ g}} = -4,59 \text{ KJ/g}$

- 3 En mélangeant 400 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1,0 mol/L avec 200 ml d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à 1,0 mol/L, on note une augmentation de la température du mélange de 11,0 °C. On considère qu'il n'y a aucune perte d'énergie dans le milieu environnant.

a) Quelle est la chaleur molaire de neutralisation du NaOH ?

$m_{\text{eau}} = 400 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ g}}{\text{ml}} = 600 \text{ g}$

$\Delta T = 11,0^\circ\text{C}$   
 $c = 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}}$

$1^\circ Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}}$   
 $= 600 \cdot 4,19 \cdot 11,0$   
 $= 27654 \text{ J ou } 27,7 \text{ kJ}$

$2^\circ Q_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}}$   
 $= -27654 \text{ J}$   
 $= -27,7 \text{ kJ}$

$3^\circ$  calcul du nombre de mole de NaOH  
 $\frac{1,0 \text{ mole}}{1000 \text{ ml}} \times 400$   
 $0,4 \text{ mole}$

$4^\circ$   $\frac{? \text{ kJ}}{1 \text{ mole}} \leftarrow \frac{-27,7 \text{ kJ}}{0,4 \text{ mole}}$   
 $-69 \text{ kJ/mole}$

Réponse: \_\_\_\_\_

b) Écrivez l'équation thermique de cette transformation.



- 4 Soit les équations suivantes :



Calculez la chaleur de la réaction suivante :



$\text{CaO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaOCl}_2(\text{s}) + 110,9 \text{ kJ}$

$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + 65,1 \text{ kJ} \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

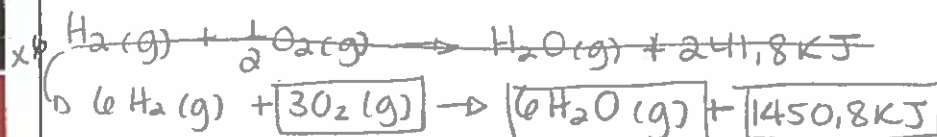
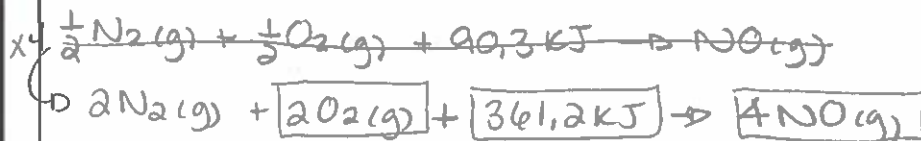
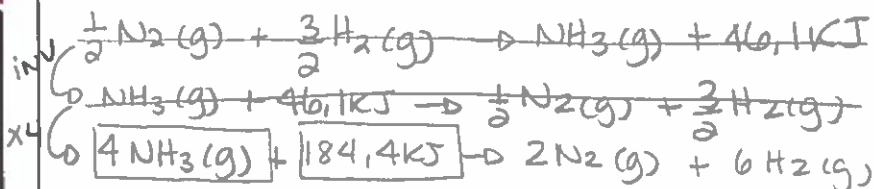
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CaOCl}_2(\text{s}) + 2 \text{NaBr}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NaCl}(\text{s}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g}) + 60,2 \text{ kJ}$

$\Delta H = -110,9 + 65,1 + -60,2 = -106,0 \text{ kJ}$



→ feuille équations thermiques

5 À l'aide des chaleurs de formation, calculez la **chaleur molaire** de la réaction de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) selon l'équation suivante :



$$\Delta H = 184,4 + 361,2 + -1450,8 = -905,2 \text{ kJ}$$

Réponse:  $\frac{-905,2 \text{ kJ}}{4 \text{ mole NH}_3} = \underline{\underline{x \text{ kJ}}}$   $\quad -226,3 \text{ kJ/mole NH}_3$

6 La chaleur molaire de combustion du charbon ( $\text{C}_{(\text{s})}$ ) est de  $-393,5 \text{ kJ/mol}$ . Quelle masse de charbon devrait-on faire brûler pour élever la température de  $25,0 \text{ L}$  d'eau de  $18,0 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $65,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ? On considère que toute l'énergie dégagée par la combustion du charbon est absorbée par l'eau.

Eau

$$m = 25,0 \text{ L} \times \frac{1 \text{ kg}}{\text{L}} = 25,0 \text{ kg}$$

$$T_i = 18,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_f = 65,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$c = \frac{4,19 \text{ J}}{\text{g} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

$$\begin{aligned} 1^\circ \quad Q_{\text{calorimètre}} &= m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}} \\ &= 25,0 \cdot 4,19 \cdot (65,0 - 18,0) \\ &= 4,92 \times 10^3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2^\circ \quad Q_{\text{réaction}} &= -Q_{\text{calorimètre}} \\ &= -4,92 \times 10^3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$3^\circ \quad \frac{-393,5 \text{ kJ}}{1 \text{ mole}} \text{ équivaut à } \frac{-393,5 \text{ kJ}}{12,01 \text{ g}} \rightarrow \frac{-4,92 \times 10^3 \text{ kJ}}{x \text{ g}}$$

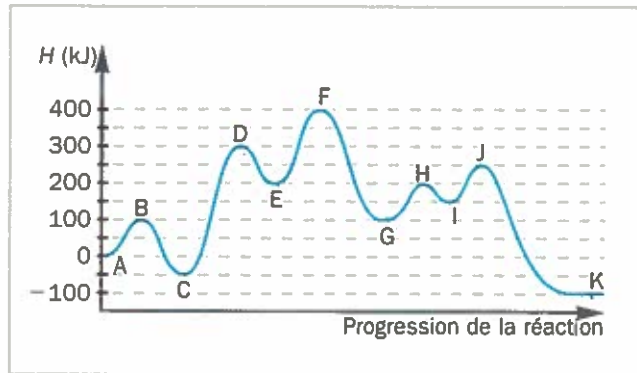
Réponse:  $\underline{\underline{1,50 \times 10^2 \text{ g}}}$



7 Le diagramme énergétique suivant illustre un mécanisme de réaction.

a) Combien d'étapes comporte ce mécanisme de réaction ?

5 étapes



b) Quelle est l'énergie d'activation de la deuxième étape ?

$$\begin{aligned} E_{a2} &= H_{ca} - H_r \\ &= 300 - -50 \\ &= 350 \text{ KJ} \end{aligned}$$

c) Quelle est l'énergie d'activation de la réaction  $G \rightarrow I$  ?

$$\begin{aligned} E_a &= H_{ca} - H_r \\ &= 200 - 100 \\ &= 100 \text{ KJ} \end{aligned}$$

d) Quelle est la variation d'enthalpie de la troisième étape ?

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= H_p - H_r \\ &= 100 - 200 \\ &= -100 \text{ KJ} \end{aligned}$$

e) Quelle est la variation d'enthalpie de la réaction  $K \rightarrow I$  ?

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_p - H_r \\ &= 150 - -100 \\ &= 250 \text{ KJ} \end{aligned}$$

f) Quelle est la variation d'enthalpie de la réaction  $E \rightarrow K$  ?

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_p - H_r \\ &= -100 - 200 \\ &= -300 \text{ KJ} \end{aligned}$$

g) Quelle est l'énergie d'activation de la réaction  $G \rightarrow E$  ?

$$\begin{aligned} E_a &= H_{ca} - H_r \\ &= 400 - 100 \\ &= 300 \text{ KJ} \end{aligned}$$

8 La chaleur molaire de neutralisation de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) aqueux en présence d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) aqueux est de  $-56,6 \text{ kJ/mol}$ . Sachant que la chaleur molaire de dissolution de l'hydroxyde de sodium est de  $-44,6 \text{ kJ/mol}$ , quelle serait la chaleur molaire de neutralisation de l'acide nitrique en présence d'hydroxyde de sodium solide ? Pour répondre à la question, appliquez la loi de Hess en utilisant les chaleurs de réaction citées dans l'énoncé du problème.

Réponse: \_\_\_\_\_

9 Soit la réaction suivante :



Thomas fait réagir complètement 0,400 g de magnésium avec 100,0 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,400 mol/L, dont la température est de 22,5 °C. Quelle sera la température finale de la solution ? (On considère qu'il n'y a pas de perte d'énergie dans le milieu environnant.)

Réponse: \_\_\_\_\_

## Défis du chapitre 5

- 1 Carolina brûle 1,800 g de phénol ( $C_6H_5OH$ ) dans une bombe calorimétrique ayant une capacité calorifique de  $11,66 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$ . Elle note que la température passe de  $24,52 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $29,53 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quelle est la chaleur molaire de combustion du phénol ?

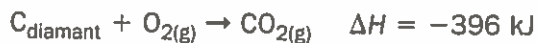
Réponse: \_\_\_\_\_

- 2 Le graphite et le diamant sont tous deux constitués de carbone. C'est l'arrangement des atomes de carbone qui les distingue et leur donne des propriétés complètement différentes. En effet, le graphite est noir et peut servir de lubrifiant. Quant au diamant, il est translucide et très dur. On peut transformer le graphite en diamant selon l'équation suivante :



Cependant, l'énergie d'activation de cette réaction est très élevée et correspond à des conditions extrêmes de pression et de température.

Étant donné que :



Laquelle des formes du carbone possède la plus grande enthalpie, le diamant ou le graphite ?

Réponse: \_\_\_\_\_

- 3 Dans un calorimètre, Charles dépose un glaçon de 25,00 g dont la température n'est que de  $-15,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . D'après les données ci-dessous, quelle est la quantité d'énergie que doit fournir le calorimètre pour faire fondre complètement le glaçon ?

Capacité thermique massique de la glace :  $2,06\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$

Chaleur molaire de fusion de la glace :  $6022\text{ J/mol}$

Réponse : \_\_\_\_\_

- 4 Dans un calorimètre, Audrey verse 200 ml d'une solution d'acide nitrique à  $0,60\text{ mol/L}$  avec un certain volume d'une solution d'hydroxyde de potassium dont la concentration est inconnue. Elle note alors que la température du mélange augmente de  $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Quel volume de la solution de KOH a-t-elle ajouté à l'acide nitrique ?



Réponse : \_\_\_\_\_