LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

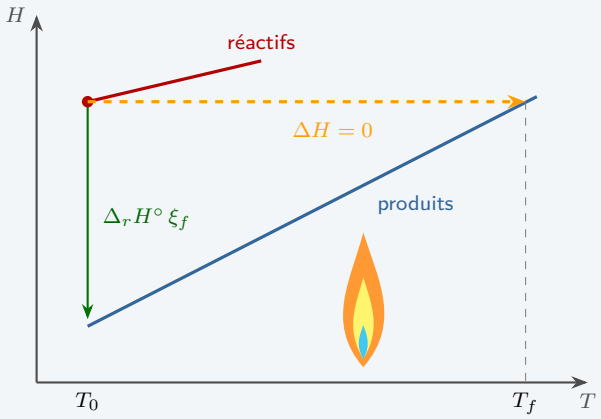
Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

TC1

THERMOCHIMIE

Application du premier principe à la transformation chimique

Avancement — Grandeurs standard de réaction — Loi de Hess — Approximation d'Ellingham — Transfert thermique monobare — Température de flamme



« *Les forces sont donc des objets indestructibles, convertibles et impondérables.*

— Julius Robert Mayer, « Remarques sur les forces de la nature inanimée » (1842)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Température de flamme adiabatique »

TC1 — Premier principe et chimie

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Décrire rigoureusement un système physico-chimique : constituants, phases, variables intensives et extensives, avancement ξ.
- Définir une grandeur de réaction $\Delta_r Y = (\partial Y/\partial \xi)_{T,P}$, l'état standard et l'état standard de référence d'un élément.
- Calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r C_p^\circ$ à $298\,\mathrm{K}$ à l'aide des tables (loi de Hess, entropies molaires absolues).
- Prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ$; qualifier une réaction d'exothermique, endothermique ou athermique.
- Utiliser l'approximation d'Ellingham et tenir compte des discontinuités dues à un changement d'état.
- Calculer le transfert thermique d'une transformation monobare et monotherme ; calculer une température de flamme (réacteur adiabatique).

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. Ce chapitre prolonge la thermodynamique de MPSI (premier et second principes, enthalpie, changements d'état du corps pur) en l'appliquant à un système siège d'une réaction chimique. La simulation PhysioNova « Température de flamme adiabatique » permet de faire varier la composition du mélange (excès d'air, dilution par un inerte) et de suivre la température atteinte dans un réacteur adiabatique.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Description d'un système physico-chimique . . . 3
I.1 Constituants, phases et variables . . . 3
I.2 Écriture conventionnelle d'une réaction . . . 3
I.3 Rappels de thermodynamique . . . 3
II Grandeurs de réaction . . . 4
II.1 Grandeurs molaires partielles et opérateur de Lewis . . . 4
II.2 État standard et grandeurs standard . . . 5
II.3 Enthalpie standard de formation et loi de Hess . . . 5
II.4 Entropie standard de réaction . . . 6
II.5 Influence de la température : approximation d'Ellingham . . . 7
III Effets thermiques d'une transformation monobare . . . 8
III.1 Transfert thermique en réacteur monobare et monotherme . . . 8
III.2 Réacteur adiabatique : température de flamme . . . 8
III.3 Mesures calorimétriques . . . 9
IV Synthèse . . . 10
V Exercices d'approfondissement . . . 10
VI Classiques des concours . . . 11

I Description d'un système physico-chimique

I.1 Constituants, phases et variables

Définition — Vocabulaire R

- Un **constituant physico-chimique** est une espèce chimique dont on précise l'état physique : H_2O (l), H_2O(g), Fe(s), Cu^{2+}(aq). Un système physico-chimique est défini par la liste de ses constituants.
- Une **phase** est une partie du système dans laquelle les grandeurs intensives varient continûment ; elle est **uniforme** si elles y sont constantes. Un mélange de gaz forme *une seule* phase ; deux liquides miscibles (eau et éthanol) aussi ; chaque solide non miscible constitue une phase.
- Une grandeur est **extensive** si elle est proportionnelle à la quantité de matière (n, m, V, U, H, S, G) et **intensive** sinon (T, P, c_i, x_i, ρ).

La composition d'une phase est décrite par des grandeurs intensives :

- fraction molaire $x_i = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ (avec $\sum_i x_i = 1$ dans chaque phase) ; fraction massique $w_i = \dfrac{m_i}{m_{\text{tot}}}$;
- en phase gazeuse (gaz parfaits) : pression partielle $p_i = x_i P$, de sorte que $\sum_i p_i = P$ (loi de Dalton) ;
- en solution : concentration molaire $c_i = n_i / V_{\text{solution}}$.

I.2 Écriture conventionnelle d'une réaction

Définition — Équation de réaction et avancement R

Une réaction s'écrit $0 = \sum_i \nu_i \, \mathrm{A}_i$ où les **nombres stœchiométriques algébriques** ν_i sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. Pour un système fermé siège de cette seule réaction, la quantité de chaque constituant s'écrit

$$n_i(\xi) = n_{i,0} + \nu_i \, \xi \qquad \Longleftrightarrow \qquad \mathrm{d}n_i = \nu_i \, \mathrm{d}\xi$$

L'**avancement** ξ (en mol) est le même pour tous les constituants. Il est compris entre $\xi_{\min}$ et $\xi_{\max}$, valeurs pour lesquelles un réactif (ou un produit, en sens inverse) est épuisé.

Exemple : pour $N_2(g) + 3\,H_2(g) = 2\,NH_3(g)$, $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$, $\nu_{NH_3} = +2$ et la variation de la quantité de gaz par unité d'avancement vaut $\Delta\nu_g = \sum_{\text{gaz}} \nu_i = -2$.

I.3 Rappels de thermodynamique

Premier principe et enthalpie R

Pour un système fermé au repos macroscopique, $\Delta U = W + Q$. L'**enthalpie** $H = U + PV$ est une fonction d'état extensive. Pour une transformation **monobare** (P_{ext} constante, $P_{\text{initiale}} = P_{\text{finale}} = P_{\text{ext}}$) au cours de laquelle seules les forces de pression travaillent :

$$Q_P = \Delta H$$

Démonstration D. $W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i) = -(P_f V_f - P_i V_i)$, donc $Q = \Delta U - W = \Delta(U + PV) = \Delta H$.

Remarque

Les modèles de transformation **isobare** (pression du système constante et définie à chaque instant), **isotherme** et **adiabatique** ($Q = 0$) sont ceux du cours de physique. En chimie, les réactions sont le plus souvent conduites à l'air libre, donc sous pression extérieure constante : on privilégie l'enthalpie à l'énergie interne. Le second principe ($\Delta S = S_e + S_c$, $S_c \geq 0$) et le troisième principe ($S \to 0$ pour un cristal parfait quand $T \to 0\,\mathrm{K}$) serviront au chapitre TC2.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 **Tableau d'avancement et fractions molaires** ✦✧✧✧✧

On introduit dans un réacteur $1{,}0\,\mathrm{mol}$ de SO_2, $1{,}0\,\mathrm{mol}$ de O_2 et $4{,}0\,\mathrm{mol}$ de N_2 ; la réaction $2\,SO_2(g) + O_2(g) = 2\,SO_3(g)$ se produit sous $P = 1{,}0\,\mathrm{bar}$.

Q-1) Exprimer les quantités de chaque gaz et la quantité totale en fonction de ξ. Que vaut $\xi_{\max}$?

Q-2) Calculer les pressions partielles pour $\xi = 0{,}40\,\mathrm{mol}$. Quel est le rôle du diazote ?

II Grandeurs de réaction

II.1 Grandeurs molaires partielles et opérateur de Lewis

Soit Y une grandeur extensive (V, U, H, S, G) d'un système de composition (n_i) à T et P données.

Définition — Grandeur molaire partielle R

La grandeur molaire partielle du constituant A_i est $Y_{m,i} = \left(\dfrac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$. Comme Y est homogène de degré 1 en les n_i (doubler toutes les quantités double Y), l'**identité d'Euler** donne

$$Y(T, P, n_1, \ldots, n_k) = \sum_i n_i\, Y_{m,i}$$

Pour un corps pur, $Y_{m,i}$ est la grandeur molaire usuelle $Y^*_m = Y/n$. Dans un mélange, $Y_{m,i}$ dépend des interactions entre les espèces : elle diffère en général de Y^*_m, sauf pour un mélange idéal (gaz parfaits, mélange idéal de liquides) pour lequel on confond les deux *pour H et V*.

Définition — Grandeur de réaction (opérateur de Lewis) R D

Pour un système fermé siège de la réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$, on définit

$$\Delta_r Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i\, Y_{m,i}$$

Démonstration. À T et P fixées, $\mathrm{d}Y = \sum_i Y_{m,i}\,\mathrm{d}n_i = (\sum_i \nu_i Y_{m,i})\,\mathrm{d}\xi$. Une grandeur de réaction s'exprime en $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$ (pour H, G) ou $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ (pour S) : « par mole d'avancement ». Elle dépend de l'écriture de l'équation : si l'on multiplie tous les ν_i par 2, $\Delta_r Y$ double.

Entre deux états de même T et P : $\Delta Y = \displaystyle\int_0^{\xi_f} \Delta_r Y\,\mathrm{d}\xi$.

II.2 État standard et grandeurs standard

Définition — État standard d'un constituant R

L'état standard est un état de référence, réel ou hypothétique, défini à toute température T sous la pression standard $P^\circ = 1\,\text{bar}$:

- gaz : gaz parfait pur sous P° (pas d'interactions) ;
- liquide ou solide : corps pur dans le même état physique, sous P° ;
- soluté : solution infiniment diluée (sans interactions entre solutés) extrapolée à $c^\circ = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; solvant : solvant pur.

Les grandeurs molaires standard $Y^\circ_{m,i}$ et les **grandeurs standard de réaction** $\Delta_r Y^\circ(T) = \sum_i \nu_i Y^\circ_{m,i}$ ne dépendent que de T.

Définition — État standard de référence d'un élément R

C'est l'état standard du corps simple le plus stable de l'élément à la température T considérée. À $298\,\text{K}$: $H_2(g)$, $O_2(g)$, $N_2(g)$, $Cl_2(g)$, C(graphite), Fe(s), $Br_2(l)$, Hg(l), $I_2(s)$. Conventions : pour H, N, O, F, Cl, l'état de référence est le gaz diatomique à toute température ; pour le carbone, le graphite à toute température.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Un état standard n'est pas un état « normal » ($0\,^\circ\text{C}$, $1\,\text{atm}$) : la température n'est pas fixée. À $298\,\text{K}$, l'eau possède trois états standard ($H_2O(s)$, $H_2O(l)$, $H_2O(g)$) mais un seul état standard de référence n'a de sens que pour un *élément*.
- Pour un gaz parfait, H_m ne dépend pas de P ; pour une phase condensée, H_m dépend très peu de P. On peut donc confondre $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^\circ$: $\Delta H \approx \Delta_r H^\circ\,\xi$. Ce n'est **pas** vrai pour S et G, qui dépendent de la composition (chapitre TC2).

II.3 Enthalpie standard de formation et loi de Hess

Définition — Réaction et enthalpie standard de formation R

La **réaction standard de formation** d'un constituant forme *une mole* de ce constituant, dans son état standard, à partir des éléments pris dans leur état standard de référence à la même température. Son enthalpie standard de réaction est l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$.

- $H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$: $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O, l) = -285{,}8\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- $\frac{1}{2}\,H_2(g) + \frac{1}{2}\,Br_2(l) \longrightarrow HBr(g)$: $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HBr}, g)$.

Par définition, $\Delta_f H^\circ = 0$ pour un corps simple dans son état standard de référence, à toute température ; mais $\Delta_f H^\circ(\text{C, diamant}) = 1{,}9\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(Br_2, g) = 30{,}9\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont non nulles.

Loi de Hess R D

Si une équation (R) est une combinaison linéaire d'équations (R_j), $(R) = \sum_j \lambda_j (R_j)$, alors $\Delta_r Y^\circ = \sum_j \lambda_j\,\Delta_r Y^\circ_j$. En particulier, en passant par les réactions de formation :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i\,\Delta_f H^\circ_i(T)$$

Démonstration. H est une fonction d'état : sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On décompose fictivement les réactifs en éléments, ce qui correspond à la variation d'enthalpie $-\sum_{\text{réactifs}} |\nu_i|\,\Delta_f H_i^\circ$, puis on forme les produits à partir de ces éléments : $+\sum_{\text{produits}} \nu_i\,\Delta_f H_i^\circ$. Algébriquement, c'est aussi la linéarité de $\Delta_r Y^\circ = \sum_i \nu_i Y_{m,i}^\circ$ par rapport aux ν_i.

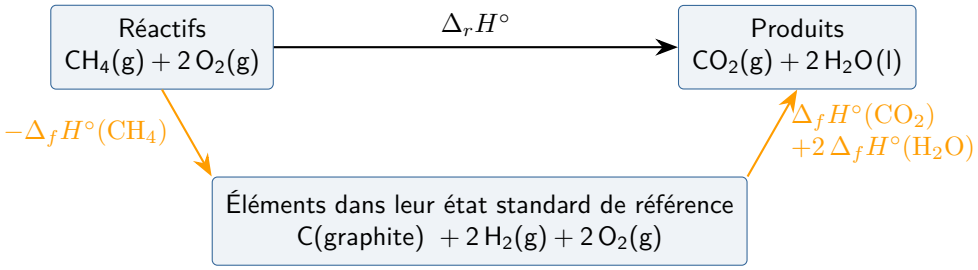


Fig. 1 : Cycle de Hess pour la combustion du méthane : $\Delta_r H^\circ = -393{,}5 + 2\times(-285{,}8) - (-74{,}8) = -890{,}3\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Définition — Réaction exothermique, endothermique, athermique R

Dans le sens direct ($\mathrm{d}\xi > 0$) et à T, P fixées, $\mathrm{d}H = \Delta_r H^\circ\,\mathrm{d}\xi$ est l'énergie reçue par transfert thermique : la réaction est **exothermique** si $\Delta_r H^\circ < 0$ (elle cède de l'énergie au milieu extérieur), **endothermique** si $\Delta_r H^\circ > 0$, **athermique** si $\Delta_r H^\circ = 0$.

Constituant	$\Delta_f H^\circ$	S_m°	$C_{p,m}^\circ$	Constituant	$\Delta_f H^\circ$	S_m°	$C_{p,m}^\circ$
$H_2(g)$	0	130,7	28,8	$CO_2(g)$	−393,5	213,8	37,1
$O_2(g)$	0	205,2	29,4	$CO(g)$	−110,5	197,7	29,1
$N_2(g)$	0	191,6	29,1	$CH_4(g)$	−74,8	186,3	35,7
$H_2O(l)$	−285,8	70,0	75,3	$NH_3(g)$	−46,1	192,5	35,1
$H_2O(g)$	−241,8	188,8	33,6	$SO_2(g)$	−296,8	248,2	39,9
C(graphite)	0	5,7	8,5	$CaCO_3(s)$	−1206,9	92,9	81,9

Données à 298 K : $\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; S_m° et $C_{p,m}^\circ$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II.4 Entropie standard de réaction

Le troisième principe fournit une origine absolue des entropies : les tables donnent les **entropies molaires standard absolues** S_m° (et non des entropies de formation, dont l'intérêt est faible).

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i\, S_{m,i}^\circ(T)$$

Signe de $\Delta_r S^\circ$ R

L'entropie molaire d'un gaz ($\sim 200\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) est très supérieure à celle d'une phase condensée (~ 10 à $100\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le signe de $\Delta_r S^\circ$ est donc en général celui de $\Delta\nu_g = \sum_{\text{gaz}} \nu_i$: une réaction qui produit du gaz « crée du désordre » ($\Delta_r S^\circ > 0$). Si $\Delta\nu_g = 0$, $\Delta_r S^\circ$ est faible et son signe ne se prévoit pas simplement.

Exemples : $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$, $\Delta\nu_g = +1$, $\Delta_r S^\circ = 160\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$, $\Delta\nu_g = -2$, $\Delta_r S^\circ = -198{,}7\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II.5 Influence de la température : approximation d'Ellingham

On définit de même la capacité thermique standard de réaction $\Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ$. Les grandeurs $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ dépendent de T, mais faiblement : $\mathrm{d}\Delta_r H^\circ/\mathrm{d}T = \Delta_r C_p^\circ$ et $\mathrm{d}\Delta_r S^\circ/\mathrm{d}T = \Delta_r C_p^\circ/T$ (relations de Kirchhoff, **hors programme**), et $\Delta_r C_p^\circ$ est une *différence* de capacités thermiques, souvent petite.

Définition — Approximation d'Ellingham R

En l'absence de changement d'état d'un constituant, on considère que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont **indépendants de la température** sur l'intervalle étudié. Ces grandeurs sont alors *constantes par morceaux*, et $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ (chapitre TC2) est affine par morceaux.

Discontinuités lors d'un changement d'état R D

Si un constituant de nombre stœchiométrique ν_k change d'état (fusion, vaporisation, sublimation) à T_{tr}, d'enthalpie standard de changement d'état $\Delta_{\text{tr}} H^\circ > 0$:

$$\Delta_r H^\circ(T_{\text{tr}}^+) - \Delta_r H^\circ(T_{\text{tr}}^-) = \nu_k\, \Delta_{\text{tr}} H^\circ \qquad \Delta_r S^\circ(T_{\text{tr}}^+) - \Delta_r S^\circ(T_{\text{tr}}^-) = \nu_k\, \frac{\Delta_{\text{tr}} H^\circ}{T_{\text{tr}}}$$

Démonstration. Au-dessus de T_{tr}, le constituant est dans la phase de haute température : $H_{m,k}^\circ$ augmente de $\Delta_{\text{tr}} H^\circ$ et $S_{m,k}^\circ$ de $\Delta_{\text{tr}} S^\circ = \Delta_{\text{tr}} H^\circ/T_{\text{tr}}$ (changement d'état réversible à T_{tr} et P°). On reporte dans $\sum_i \nu_i Y_{m,i}^\circ$. La discontinuité est positive si le constituant est un produit, négative si c'est un réactif.

Exemple : formation de MgO(s) à partir de Mg et O_2 ($T_{\text{fus}}(\text{Mg}) = 923\,\text{K}$, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 9{,}2\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). On calcule $\Delta_r S^\circ(298) = 26{,}9 - 32{,}7 - \frac{1}{2}\times 205{,}0 = -108{,}3\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; au-dessus de 923 K, le magnésium (réactif) est liquide : $\Delta_r S^\circ = -108{,}3 - \frac{9200}{923} = -118{,}3\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le calcul « exact » avec les capacités thermiques donne $-120{,}9\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 1000 K : l'approximation d'Ellingham est ici correcte à 2 % près, alors qu'oublier la fusion conduirait à une erreur de 10 %.

Ordres de grandeur

- Enthalpies de combustion : H_2 : $-286\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($142\,\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) ; CH_4 : $-890\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($55\,\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) ; essence ou gazole : environ $45\,\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$; bois sec : $18\,\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Valeur énergétique des aliments : glucides et protéines $\approx 17\,\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ($4\,\text{kcal}\cdot\text{g}^{-1}$), lipides $\approx 38\,\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ($9\,\text{kcal}\cdot\text{g}^{-1}$).
- Changements d'état : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(H_2O) = 44{,}0\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K ; enthalpies de fusion de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; liaisons covalentes : 200 à $1000\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- $|\Delta_r C_p^\circ|$ est de l'ordre de $10\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$: sur 500 K, $\Delta_r H^\circ$ varie de $5\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, à comparer à des $|\Delta_r H^\circ|$ de 50 à $1000\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 — **Loi de Hess et combinaisons de réactions** ✦✧✧✧✧

Q-1) Calculer l'enthalpie standard de combustion du propane gazeux (eau formée liquide), sachant que l'enthalpie standard de formation du propane vaut $-103{,}8\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q-2) Équilibre de Boudouard $CO_2(g) + C(s) = 2\,CO(g)$. Montrer qu'il est une combinaison des réactions de formation de CO et de CO_2 ; calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Interpréter leurs signes.

Q-3) Pour la synthèse de l'ammoniac, $\Delta_r H^\circ = -92{,}2\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K. En déduire $\Delta_r U^\circ$ (gaz parfaits) et l'erreur relative commise en confondant les deux.

EXERCICE 3 **Entropie de réaction et changement d'état** ✦✦✧✧✧

Q-1) Calculer $\Delta_r S^\circ$ à $298\,\mathrm{K}$ pour $H_2(g) + Cl_2(g) = 2\,HCl(g)$; S°_m ($\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$) : H_2 130,7 ; Cl_2 223,1 ; HCl 186,8. Le signe était-il prévisible ?

Q-2) Pour $2\,H_2(g) + O_2(g) = 2\,H_2O$, donner $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à $298\,\mathrm{K}$ puis, dans l'approximation d'Ellingham, au-dessus de $373\,\mathrm{K}$ ($\Delta_{vap}H^\circ = 40{,}7\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $373\,\mathrm{K}$). Représenter $\Delta_r H^\circ(T)$.

III Effets thermiques d'une transformation monobare

III.1 Transfert thermique en réacteur monobare et monotherme

Transfert thermique associé à une réaction R D

Un système fermé évolue de façon monobare, les seules forces qui travaillent étant celles de pression, d'un état initial à (T_0, P) à un état final à la même température T_0 (transformation **monotherme**, réacteur thermostaté). Le transfert thermique reçu vaut

$$Q = \Delta H = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H \,\mathrm{d}\xi \approx \Delta_r H^\circ(T_0)\,\xi_f$$

Démonstration. $Q = \Delta H$ (monobare) ; H étant une fonction d'état, on calcule ΔH le long d'un chemin fictif isotherme et isobare, où $\mathrm{d}H = \Delta_r H\,\mathrm{d}\xi$; on confond enfin $\Delta_r H$ avec $\Delta_r H^\circ$ (gaz parfaits, phases condensées peu sensibles à P, mélanges idéaux).

Pour une réaction exothermique avançant dans le sens direct, $Q < 0$: le réacteur doit être refroidi pour rester à T_0. On appelle **pouvoir calorifique** d'un combustible l'énergie libérée par sa combustion complète, rapportée à un kilogramme (ou à un mètre cube de gaz) ; il est dit **supérieur** (PCS) si l'eau formée est liquide, **inférieur** (PCI) si elle reste gazeuse.

III.2 Réacteur adiabatique : température de flamme

Si la réaction est très rapide (combustion, explosion) ou le réacteur calorifugé, le transfert thermique n'a pas le temps de se faire : on modélise la transformation par une évolution **monobare et adiabatique**, donc $\Delta H = Q = 0$. L'énergie libérée sert à échauffer le contenu du réacteur.

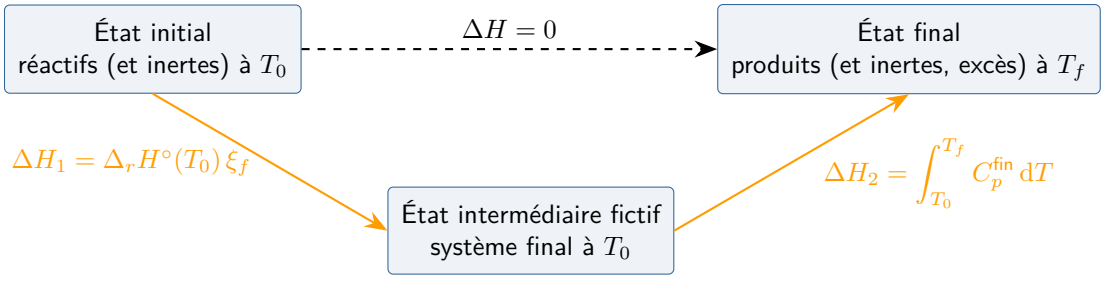


Fig. 2 : Chemin fictif pour le calcul d'une température de flamme. La transformation réelle (en pointillés) est monobare et adiabatique : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$.

Température de flamme adiabatique R D

En notant $C_p^{\text{fin}} = \sum_j n_{j,f}\, C^\circ_{p,m,j}$ la capacité thermique du système **final** (produits, réactif en excès, constituants inactifs) :

$$\Delta_r H^\circ(T_0)\,\xi_f + \int_{T_0}^{T_f} C_p^{\text{fin}}(T)\,\mathrm{d}T = 0 \quad \xrightarrow{C_p^{\text{fin}} \text{ constante}} \quad T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ(T_0)\,\xi_f}{C_p^{\text{fin}}}$$

Démonstration. H est une fonction d'état : on remplace la transformation réelle par (1) la réaction complète à T_0 et P, $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ(T_0)\xi_f$, puis (2) l'échauffement isobare du système final de T_0 à T_f, $\Delta H_2 = \int C_p^{\text{fin}}\mathrm{d}T$. On écrit $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$.

☞ Méthode — Calculer une température de flamme M

1. Écrire la réaction (ajustée) et faire un tableau d'avancement incluant les **inertes** (N_2 de l'air : 4 mol de N_2 par mole de O_2) et l'excès éventuel de réactif ; la réaction est supposée totale.
2. Identifier le système final et sa capacité thermique C_p^{fin} (les réactifs ont disparu, ils n'en font pas partie).
3. Écrire le bilan $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$. Si un constituant change d'état entre T_0 et T_f, ajouter son enthalpie de changement d'état au chemin fictif (et tester d'abord si l'énergie disponible suffit à atteindre T_{tr}).
4. Vérifier la cohérence ($T_f > T_0$ pour une réaction exothermique) et commenter : le modèle surestime T_f.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Oublier le diazote de l'air est l'erreur la plus fréquente : il « dilue » l'énergie et abaisse fortement T_f.
- La température réelle est plus faible que le calcul : pertes thermiques (rayonnement), capacités thermiques croissantes avec T, réaction incomplète et surtout dissociation endothermique de CO_2 et H_2O au-delà de $2000\,\mathrm{K}$.
- Dans un réacteur adiabatique, ce n'est pas $Q = \Delta_r H^\circ \xi_f$ qui est « libéré » mais $\Delta H = 0$: il n'y a pas de transfert thermique.

III.3 Mesures calorimétriques

Un **calorimètre** est une enceinte calorifugée (vase Dewar) : une réaction rapide y est monobare et adiabatique. On mesure l'élévation de température ΔT et l'on en déduit $\Delta_r H^\circ$ par $\Delta_r H^\circ\,\xi_f + C_{\text{tot}}\Delta T = 0$, où C_{tot} inclut la solution et le calorimètre (souvent exprimé par une « valeur en eau » μ, masse d'eau de même capacité thermique), déterminé par une méthode des mélanges ou un étalonnage électrique. Les combustions sont étudiées dans une **bombe calorimétrique** (isochore), qui donne $\Delta_r U$, puis $\Delta_r H = \Delta_r U + RT\Delta\nu_g$. Les techniques modernes (microcalorimétrie, calorimétrie différentielle à balayage) mesurent des puissances de quelques µW et servent en biochimie, en pharmacie et en science des matériaux.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 Combustion du méthane : chaudière classique ou à condensation

✦✦✧✧✧

Q-1) Calculer $\Delta_r H^\circ$ de combustion du méthane avec l'eau formée liquide, puis gazeuse. Interpréter l'écart.

Q-2) Quelle énergie récupère une chaudière à condensation (eau liquide, fumées ramenées à $25\,^\circ\mathrm{C}$) par m^3 de méthane mesuré à $25\,^\circ\mathrm{C}$ sous $1{,}0\,\mathrm{bar}$? Et une chaudière classique ?

EXERCICE 5 Four à soufre

✦✦✧✧✧

Pour préparer SO_2 (première étape de la synthèse de l'acide sulfurique), on brûle du soufre dans un excès d'air : $\mathrm{S(s)} + \mathrm{O_2(g)} \longrightarrow \mathrm{SO_2(g)}$, $\Delta_r H^\circ = -296{,}8\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. Le mélange entre à $298\,\mathrm{K}$ avec 50 % d'excès de dioxygène par rapport à la stœchiométrie ; la combustion est totale, monobare et adiabatique. $C_{p,m}^\circ$ moyennes entre 298 et $1500\,\mathrm{K}$ ($\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$) : SO_2 51,1 ; O_2 34,2 ; N_2 30,7.

Q-1) Faire le bilan de matière pour une mole de soufre.

Q-2) Calculer la température des gaz en sortie du four.

EXERCICE 6 Capacités thermiques dépendant de la température

✦✦✦✧✧

On réalise de façon adiabatique et monobare la réaction totale $2\,\mathrm{NH_3(g)} + \frac{5}{2}\,\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO(g)} + 3\,\mathrm{H_2O(g)}$, $\Delta_r H^\circ = -452{,}4\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, les réactifs étant introduits à $T_0 = 400\,\mathrm{K}$ en proportions stœchiométriques (sans diazote). On donne $C_{p,m}^\circ(\mathrm{NO}) = 27{,}2 + 4{,}0\times10^{-3}\,T$ et $C_{p,m}^\circ(\mathrm{H_2O,g}) = 34{,}3 + 8{,}0\times10^{-3}\,T$ ($\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$).

Q-1) Écrire l'équation vérifiée par T_f pour $\xi_f = 1\,\mathrm{mol}$.

Q-2) La résoudre numériquement. Pourquoi ce procédé (oxydation catalytique d'Ostwald) n'est-il jamais conduit ainsi ?

IV Synthèse

★ À retenir

- $0 = \sum_i \nu_i \mathrm{A}_i$; $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$; $\Delta\nu_g = \sum_{\text{gaz}} \nu_i$.
- $\Delta_r Y = (\partial Y/\partial\xi)_{T,P} = \sum_i \nu_i Y_{m,i}$; grandeurs standard : $P^\circ = 1\,\mathrm{bar}$, fonctions de T seule.
- Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ ($\Delta_f H^\circ = 0$ pour un corps simple dans son état standard de référence) ; $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$, du signe de $\Delta\nu_g$ en général.
- Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ constants par morceaux ; saut $\nu_k \Delta_{\text{tr}} H^\circ$ et $\nu_k \Delta_{\text{tr}} H^\circ / T_{\text{tr}}$ au changement d'état d'un constituant.
- Monobare et monotherme : $Q = \Delta H = \Delta_r H^\circ\,\xi_f$ (< 0 si exothermique).
- Monobare et adiabatique : $\Delta_r H^\circ(T_0)\xi_f + \int_{T_0}^{T_f} C_p^{\text{fin}}\mathrm{d}T = 0$ (inertes et excès inclus).

V Exercices d'approfondissement

EXERCICE 7 Valeur énergétique d'un aliment ✦✦✧✧✧

Le glucose $C_6H_{12}O_6$(s) ($M = 180{,}2\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, $\Delta_f H^\circ = -1273{,}3\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) est oxydé dans l'organisme en CO_2(g) et H_2O(l).

Q-1) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction, puis l'énergie libérée par gramme de glucose. Comparer à la valeur « 4 kcal par gramme » des étiquettes ($1\,\mathrm{kcal} = 4{,}184\,\mathrm{kJ}$).

Q-2) Un randonneur de $70\,\mathrm{kg}$ gravit $1000\,\mathrm{m}$ de dénivelé. Le rendement musculaire est de 25 %. Quelle masse de glucose consomme-t-il ($g = 9{,}8\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$) ?

EXERCICE 8 Chalumeau et dissociation ✦✦✦✧✧

On brûle du dihydrogène avec la quantité stœchiométrique d'air (O_2 : 20 %, N_2 : 80 %), puis de dioxygène pur, les gaz entrant à $298\,\mathrm{K}$. L'eau est formée gazeuse. Données dans le tableau du § II.4.

Q-1) Calculer la température de flamme dans les deux cas, les capacités thermiques étant supposées constantes.

Q-2) La température mesurée d'un chalumeau oxhydrique est d'environ $3000\,\mathrm{K}$. Proposer une interprétation à l'aide de la réaction $H_2O(g) = H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$.

EXERCICE 9 Mesure d'une enthalpie de neutralisation ✦✦✧✧✧

Dans un calorimètre de valeur en eau $\mu = 10\,\mathrm{g}$, on mélange $50{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide chlorhydrique à $1{,}00\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $50{,}0\,\mathrm{mL}$ de soude à $1{,}00\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, initialement à $20{,}0\,^\circ\mathrm{C}$. La température atteint $26{,}2\,^\circ\mathrm{C}$. On assimile les solutions à de l'eau ($c = 4{,}18\,\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$, $\rho = 1{,}0\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$).

Q-1) Écrire la réaction et justifier qu'on peut la considérer comme totale, monobare et adiabatique.

Q-2) En déduire $\Delta_r H^\circ$. Commenter le résultat obtenu avec l'acide nitrique.

EXERCICE 10 Synthèse de l'ammoniac et choix de la température ✦✦✦✧✧

Q-1) Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ de $N_2(g) + 3\,H_2(g) = 2\,NH_3(g)$ à $298\,\mathrm{K}$. Justifier le signe de $\Delta_r S^\circ$.

Q-2) Le réacteur fonctionne vers $700\,\mathrm{K}$. Le mélange gazeux, préchauffé à $650\,\mathrm{K}$, réagit de façon adiabatique avec un taux de conversion de N_2 de 15 %. Calculer l'élévation de température pour un mélange initial de 1 mol de N_2 et 3 mol de H_2 ($C_{p,m}^\circ$ moyennes : N_2 30,0 ; H_2 29,5 ; NH_3 45,0, en $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$).

Q-3) Pourquoi les réacteurs industriels sont-ils fractionnés en plusieurs lits catalytiques séparés par des échangeurs thermiques ?

VI Classiques des concours

EXERCICE 11 Grillage de la blende ✦✦✦✧✧

La première étape de la métallurgie du zinc est le grillage du sulfure de zinc : $2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$. Données à $298\,\mathrm{K}$: $\Delta_f H^\circ$ ($\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) : ZnS $-206{,}0$; ZnO $-350{,}5$; SO_2 $-296{,}8$. $C_{p,m}^\circ$ moyennes ($\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$) : ZnO 51,6 ; SO_2 51,1 ; N_2 30,7 ; SiO_2 72,5. Le grillage est réalisé vers $1350\,\mathrm{K}$.

Q-1) Calculer $\Delta_r H^\circ$. Commenter son signe.

Q-2) Le minerai pur et la quantité stœchiométrique d'air entrent à $298\,\mathrm{K}$. Calculer la température atteinte si la réaction est totale, monobare et adiabatique. La réaction est-elle auto-entretenue ?

Q-3) Le minerai réel contient une gangue inerte de silice SiO_2. Déterminer la teneur massique minimale en ZnS pour que le grillage reste auto-entretenu (M : ZnS $97{,}4\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, SiO_2 $60{,}1\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

EXERCICE 12 Aluminothermie : soudure des rails

★★★☆☆

Le mélange « thermite » réagit selon $Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe$. Données : $\Delta_f H^\circ$ ($kJ \cdot mol^{-1}$) : Fe_2O_3 $-824{,}2$; Al_2O_3 $-1675{,}7$. Fer : $T_{fus} = 1811\,K$, $\Delta_{fus}H^\circ = 13{,}8\,kJ \cdot mol^{-1}$; alumine : $T_{fus} = 2327\,K$, $\Delta_{fus}H^\circ = 111\,kJ \cdot mol^{-1}$. On prendra des capacités thermiques moyennes constantes : $40\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ pour le fer, $120\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ pour l'alumine, solides ou liquides.

Q-1) Calculer $\Delta_r H^\circ$ à $298\,K$.

Q-2) Montrer que le fer est obtenu liquide, puis que l'alumine fond également. Pourquoi ce résultat est-il utile pour souder des rails ?

Q-3) Estimer la température finale. Commenter.

EXERCICE 13 Four à chaux et bilan carbone

★★☆☆☆

On fabrique la chaux vive par décarbonatation du calcaire, $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$, l'énergie étant fournie par la combustion du méthane (eau formée gazeuse). On donne $\Delta_f H^\circ(CaO, s) = -635{,}1\,kJ \cdot mol^{-1}$ et les données du § II.4 ; $M(CaO) = 56{,}1\,g \cdot mol^{-1}$.

Q-1) Calculer $\Delta_r H^\circ$ de la décarbonatation ; la réaction est-elle favorisée par une élévation de température (on admettra le résultat du chapitre TC3 : une élévation de T favorise le sens endothermique) ?

Q-2) Quelle masse minimale de méthane faut-il brûler pour produire une tonne de chaux, en négligeant les pertes et le chauffage des solides ?

Q-3) Quelle masse de CO_2 est émise par tonne de chaux ? Commenter.