LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

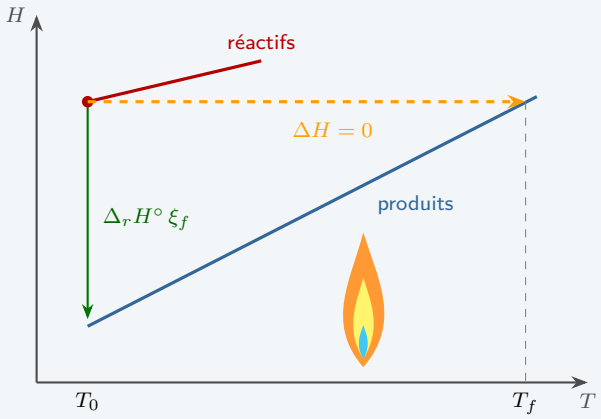
FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Une réaction chimique est décrite par son avancement ξ et ses grandeurs de réaction $\Delta_r Y = (\partial Y/\partial \xi)_{T,P} = \sum_i \nu_i Y_{m,i}$, que l'on calcule à partir des tables (loi de Hess, entropies absolues) dans l'approximation d'Ellingham. En réacteur monobare et monotherme, le transfert thermique vaut $Q = \Delta H = \Delta_r H^\circ \, \xi_f$. En réacteur adiabatique, $\Delta H = 0$: l'énergie libérée échauffe le système final, ce qui donne la température de flamme.

I Système et réaction

Définition — Description d'un système physico-chimique R

- Constituant physico-chimique : espèce + état physique ; phase : région où les grandeurs intensives varient continûment (un mélange de gaz = une phase).
- Composition : $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$ ($\sum x_i = 1$ par phase), $p_i = x_i P$, $c_i = n_i/V$.
- Réaction $0 = \sum_i \nu_i \mathrm{A}_i$ ($\nu_i > 0$ produits, < 0 réactifs) ; $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$; $\Delta\nu_g = \sum_{\text{gaz}} \nu_i$.

Premier principe en chimie R

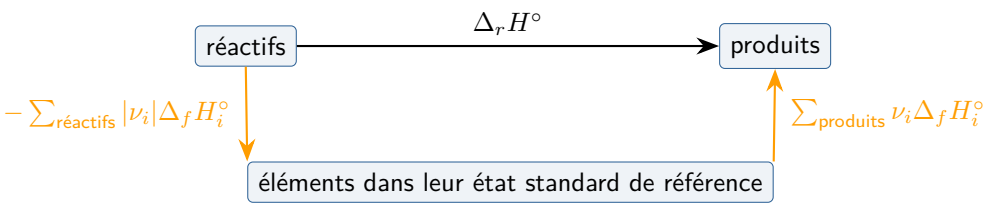
$$\Delta U = W + Q \qquad H = U + PV \qquad \text{monobare, seules forces de pression : } Q = \Delta H$$

II Grandeurs standard de réaction

Définitions et calcul R

$$\Delta_r Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i Y_{m,i} \qquad \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \qquad \Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

- État standard : $P^\circ = 1\,\text{bar}$; gaz parfait pur, phase condensée pure, soluté à c° en dilution infinie. Les grandeurs standard ne dépendent que de T.
- État standard de référence d'un élément : corps simple le plus stable à T (O_2(g), C graphite, Br_2(l)…) ; $\Delta_f H^\circ = 0$ pour lui.
- $\Delta H \approx \Delta_r H^\circ \, \xi$ (enthalpie quasi indépendante de P) ; ce n'est pas vrai pour S ni G.



Loi de Hess : H est une fonction d'état, on peut passer par les éléments.

Signe	Interprétation	Exemple
$\Delta_r H^\circ < 0$	exothermique (cède de l'énergie)	combustions, $N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$
$\Delta_r H^\circ > 0$	endothermique	$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$, vaporeformage
$\Delta_r S^\circ > 0$	en général si $\Delta\nu_g > 0$ (produit du gaz)	décompositions
$\Delta_r S^\circ < 0$	en général si $\Delta\nu_g < 0$	synthèse de NH_3, oxydation des métaux

Approximation d'Ellingham et changements d'état R

Sans changement d'état, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont supposés indépendants de T (Kirchhoff hors programme). Si un constituant de coefficient ν_k change d'état à T_{tr} :

$$\Delta\Delta_r H^\circ = \nu_k\,\Delta_{\text{tr}}H^\circ \qquad \Delta\Delta_r S^\circ = \nu_k\,\frac{\Delta_{\text{tr}}H^\circ}{T_{\text{tr}}}$$

(saut positif si le constituant est un produit, négatif si c'est un réactif).

III Effets thermiques

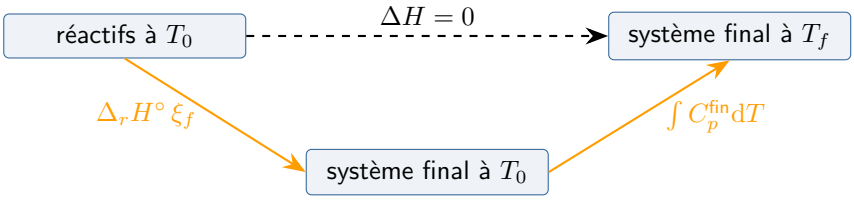
Réacteur monobare et monotherme R D

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

$Q < 0$ pour une réaction exothermique : il faut refroidir. Pouvoir calorifique supérieur (eau liquide) ou inférieur (eau vapeur).

Réacteur monobare et adiabatique : température de flamme R D

$$\Delta_r H^\circ(T_0)\,\xi_f + \int_{T_0}^{T_f} C_p^{\text{fin}}\,\mathrm{d}T = 0 \qquad C_p^{\text{fin}} = \sum_{\text{système final}} n_j C_{p,m,j}^\circ$$



Ordres de grandeur

- $\Delta_c H^\circ$: H_2 $-286\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $(142\,\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1})$; CH_4 $-890\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $(55\,\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1})$; carburants $\approx 45\,\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$; glucose $-2803\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $(\approx 16\,\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1})$.
- $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(H_2O) = 44\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $RT \approx 2{,}5\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $298\,\text{K}$, d'où $\Delta_r H - \Delta_r U = RT\Delta\nu_g$ petit.
- Températures de flamme : méthane-air $\approx 2700\,\text{K}$ (calcul), $2200\,\text{K}$ mesuré ; chalumeau oxhydrique plafonné vers $3000\,\text{K}$ par la dissociation de l'eau.

IV Méthodes et pièges

☞ Méthode — Température de flamme M

Tableau d'avancement complet (réaction totale) incluant le N_2 de l'air (4 mol par mole de O_2) et l'excès ; capacité thermique du système *final* ; bilan $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$; ajouter les enthalpies de changement d'état franchies ; vérifier $T_f > T_0$ et commenter (le modèle surestime T_f).

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Oublier le diazote de l'air, ou compter les réactifs dans C_p^{fin}.
- Confondre état standard (à toute T) et état standard de référence (d'un élément).
- Écrire $\Delta_f H^\circ \neq 0$ pour O_2(g) ou $\Delta_f H^\circ = 0$ pour H_2O(l).
- Oublier que $\Delta_r Y$ dépend de l'écriture de l'équation (doubler l'équation double $\Delta_r H^\circ$).
- Utiliser $\Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2O}, \mathrm{l})$ alors que l'eau est formée gazeuse (écart de $44\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ par mole d'eau).

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais décrire un système (constituants, phases, x_i, p_i) et écrire $n_i(\xi)$.
- ☐ Je sais définir une grandeur de réaction et l'état standard (de référence).
- ☐ Je sais calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ par la loi de Hess et prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ$.
- ☐ Je sais appliquer l'approximation d'Ellingham et tenir compte d'un changement d'état.
- ☐ Je sais calculer Q pour une transformation monobare et monotherme.
- ☐ Je sais calculer une température de flamme et critiquer le résultat.