

Chapitre TRF 11

Application du premier principe

Sommaire

I. Bilan enthalpique d'une transformation chimique

- I.1. Variation d'enthalpie associée à une transformation chimique
- I.2. Variation d'enthalpie associée à une variation de température
- I.3. Variation d'enthalpie associée à un avancement de réaction

II. Cycles thermodynamiques et grandeurs tabulées

- II.1. Construction de cycles thermodynamiques
- II.2. Loi de Hess
- II.3. Dissociation de liaisons

III. Effets thermiques lors d'une transformation

- III.1. Calcul de transfert thermique
 - III.2. Calcul de température finale
-

L'objectif de ce chapitre est d'appliquer le premier principe de la thermodynamique dans des conditions où la composition du système varie du fait d'une réaction chimique, et de pouvoir en déduire des valeurs numériques de transfert thermique ou de température finale. Toutes les transformations étudiées dans ce chapitre s'effectuent à pression constante.

I. Bilan enthalpique d'une transformation chimique

I.1. Variation d'enthalpie associée à une transformation chimique

Application 1 Enoncer deux sources de variation d'enthalpie d'un système soumis à une transformation chimique.

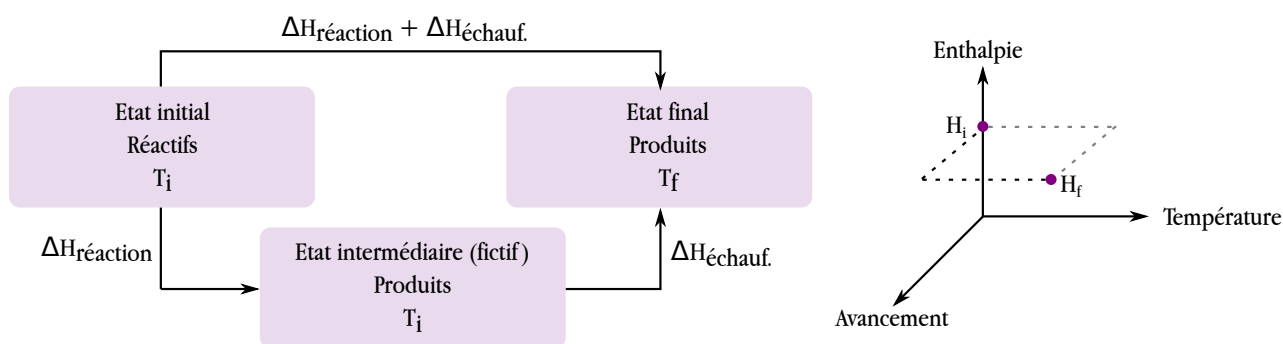
L'enthalpie d'un système soumis à une transformation physico-chimique peut varier du fait de deux facteurs :

- la température du système en réaction varie ;
- des liaisons chimiques sont formées et rompues, et des changements d'états peuvent se produire.

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation entre l'état initial et l'état final ne dépend pas du chemin suivi. Par commodité de calcul, on choisit de séparer la variation $\Delta H = H_f - H_i$ en deux termes :

- $\Delta H_{\text{réaction}}$ qui correspond à la variation d'enthalpie due à la variation de composition, à température fixée ;
- $\Delta H_{\text{échauf.}}$ qui correspond à la variation d'enthalpie due à la variation de température, à composition fixée (généralement la température augmente d'où la notation "échauf." pour "échauffement").

De plus, il est souvent plus aisé de calculer $\Delta H_{\text{réaction}}$ à la température initiale T_i plutôt qu'à la température finale T_f .




A retenir

La variation d'enthalpie associée à une transformation chimique est la somme de deux termes : un lié à l'avancement, l'autre à la variation de température.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauf.}}$$

Application 2 Exprimer la relation entre $\Delta H_{\text{échauf.}}$ et $\Delta H_{\text{réaction}}$ dans le cas d'une transformation isobare adiabatique, sans travaux autres que ceux des forces de pression.

 **A retenir**

Dans le cas d'une transformation chimique isobare adiabatique, sans travaux autres que ceux des forces de pression :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauf.}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta H_{\text{échauf.}} = -\Delta H_{\text{réaction}}$$

I.2. Variation d'enthalpie associée à une variation de température

Application 3 Exprimer $\Delta H_{\text{échauf.}}$ en fonction de $\Delta T = T_f - T_i$ et d'une grandeur étudiée dans le cours de physique PCSI.

 **A retenir**

La variation d'enthalpie associée à une variation de température à composition fixe se calcule par la relation :

$$\Delta H_{\text{échauf.}} = C_p \times \Delta T = \sum_i n_i c_{p,i} \times \Delta T$$

avec C_p la capacité thermique totale du système, $c_{p,i}$ la capacité thermique molaire du constituant i et n_i sa quantité de matière.

 **Remarque**

Les capacités thermiques utilisées en pratique sont standard.

 **Attention !**

Ici le système est de composition fixe, il n'y a aucune prise en compte d'un changement de composition. Aucun coefficient stœchiométrique ne peut donc intervenir dans la formule précédente. Et toutes les espèces sont prises en compte pour le calcul de la capacité thermique, y compris les espèces inertes.

Application 4 Calculer la température finale atteinte par le système suivant, si sa température initiale vaut 298 K et si la variation d'enthalpie vaut $\Delta H = 74,4 \text{ kJ}$: 2,7 mol de silicium solide, 1,8 mol de diazote gazeux et 0,1 mol de nitrure de silicium solide $\text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$.
Donnée : Capacités thermiques molaires standard à pression constante

Espèce	$\text{Si}_{(s)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$
$C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	23,9	27,9	95,0

Attention !

Vigilance sur les unités : les variations d'enthalpie sont souvent exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que les capacités thermiques sont en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et non en $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

I.3. Variation d'enthalpie associée à un avancement de réaction

Au cours d'une réaction chimique, des liaisons se forment et se rompent, et les interactions intermoléculaires évoluent. Ces changements s'accompagnent d'une variation d'enthalpie, quantifiée par la grandeur appelée **enthalpie standard de réaction**, notée $\Delta_r H^\circ$. Sa valeur est égale à la variation d'enthalpie pour un avancement égal à 1,0 mol. Par proportionnalité il est possible de calculer la variation d'enthalpie associée à la réaction chimique pour n'importe quel avancement.

♥ A retenir

La variation d'enthalpie associée à une réaction chimique à température fixée se calcule par la relation :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \times \xi$$

ξ est l'avancement et $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction.

Attention !

Ne pas confondre $\Delta H_{\text{réaction}}$ et $\Delta_r H^\circ$! La variation d'enthalpie $\Delta H_{\text{réaction}}$ s'exprime usuellement en kJ et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

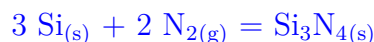
🔍 Remarque

La valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ dépend de la température, mais cette variation est négligée dans le cadre du programme.

🔍 Remarque

On retrouve la notation $^\circ$ pour standard, comme dans potentiel standard E° par exemple.

Application 5 Calculer la variation d'enthalpie associée à la réaction d'équation :



dont l'enthalpie standard de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -744 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour un avancement égal à 0,1 mol.

La méthode pour connaître la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ sera étudiée dans la deuxième partie.

II. Cycles thermodynamiques et grandeurs tabulées

Dans la première partie nous avons introduit le concept d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ qui caractérise les effets enthalpiques associés à une réaction chimique. L'objectif de cette deuxième partie est de disposer de méthodes pour calculer cette grandeur pour n'importe quelle réaction chimique.

II.1. Construction de cycles thermodynamiques

Considérons une réaction d'équation $A \rightarrow B$ (1), dont on souhaite calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$. Imaginons que nous connaissons par ailleurs les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H_2^\circ$ pour $A \rightarrow C$ (2) et $\Delta_r H_3^\circ$ pour $C \rightarrow B$ (3). Calculons de deux manières différentes la variation d'enthalpie ΔH_1 associée à la réaction de ξ moles de constituant A.

D'une part, d'après la première partie, la variation d'enthalpie peut s'écrire $\Delta H_1 = \Delta_r H_1^\circ \times \xi$. D'autre part, on peut envisager le passage intermédiaire par ξ moles de constituant C. En effet, on peut écrire $\Delta H_2 = \Delta_r H_2^\circ \times \xi$ pour la transformation de ξ moles de constituant A en C, et $\Delta H_3 = \Delta_r H_3^\circ \times \xi$ pour la transformation de ξ moles de constituant C en B.

L'enthalpie étant une fonction d'état, la variation d'enthalpie est la même que l'on considère le chemin direct $A \rightarrow B$, ou le passage par C ($A \rightarrow C \rightarrow B$). Alors $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$, soit :

$$\Delta_r H_1^\circ \times \xi = \Delta_r H_2^\circ \times \xi + \Delta_r H_3^\circ \times \xi$$

L'avancement ξ peut se simplifier.

Application 6 Ecrire une relation entre enthalpies standard de réaction si une équation de réaction (1) peut s'écrire comme somme de deux équations de réactions (2) et (3).

♥ A retenir

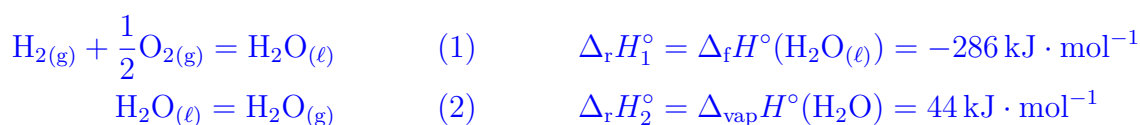
Si une équation de réaction (1) peut s'écrire comme combinaison linéaire de deux équations (2) et (3), les enthalpies standard de réaction se combinent de la même manière :

$$(1) = p \times (2) + q \times (3) \Rightarrow \Delta_r H_1^\circ = p \times \Delta_r H_2^\circ + q \times \Delta_r H_3^\circ$$

Application 7 Calculer l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation suivante :

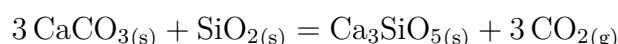


connaissant les enthalpies standard de réaction suivantes :



II.2. Loi de Hess

Considérons l'équation de réaction suivante, étudiée dans l'industrie cimentière :



On souhaite calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ associée. Pour cela, il faut disposer d'autres réactions dont les enthalpies standard de réaction sont connues, pour pouvoir les combiner comme indiqué dans la sous-partie précédente.

Il existe une infinité de possibilités, aussi des choix ont été effectués pour la réalisation de tables (= tableaux de valeurs, comme dans le Handbook). Pour chaque espèce physico-chimique, une

enthalpie standard de réaction particulière est tabulée, appelée **enthalpie standard de formation**. Elle est associée à une réaction bien précise, dite réaction de formation.

Dans cette réaction, l'espèce étudiée est le produit, avec un coefficient stoechiométrique égal à un. Les réactifs sont les éléments (\neq espèces) constitutifs dans un état particulier, appelé **état standard de référence**, que nous allons définir.

♥ A retenir

L'**état de référence** est l'état sous lequel l'élément est stable à la température considérée. Il s'agit généralement de l'élément sous forme atomique solide, sauf quelques cas courants :

- la forme retenue pour le carbone est le graphite,
- pour certains éléments c'est le gaz diatomique homonucléaire (c'est-à-dire avec les mêmes noyaux), soit $\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{N}_{2(\text{g})}$, $\text{O}_{2(\text{g})}$, $\text{F}_{2(\text{g})}$, $\text{Cl}_{2(\text{g})}$,
- le dibrome et le mercure sont sous forme liquide,
- les gaz nobles sont sous forme gazeuse monoatomique.

L'état de référence dépend de la température. Souvent ce sont les états de référence à 25 °C qui sont utilisés. Pour un solide, il faut éventuellement préciser la forme allotropique (c'est-à-dire le type de structure cristalline).

♥ A retenir

L'**état standard** d'un constituant gazeux, pur ou au sein d'un mélange, est le gaz parfait (GP) à la même température et à la pression standard $P^\circ = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$. L'état standard d'un constituant d'une phase condensée (liquide ou solide) est le corps pur dans le même état physique, à la même température et à la pression standard P° . Pour une solution il s'agit du soluté infiniment dilué (voir chapitre TRF 12).

🔍 Remarque

Comme dans potentiel standard E° et enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, le caractère standard est noté par le cercle en exposant $^\circ$. Attention ce n'est pas un zéro !

🔍 Remarque

Il existe une pression standard, mais de température standard.

La définition de l'état standard n'inclut pas de notion de stabilité : il est ainsi possible de définir l'état standard de l'eau liquide à 150 °C, même si cela ne représente pas de situation physique réelle. Nous pouvons combiner les deux propriétés : standard et de référence, pour obtenir l'**état standard de référence** d'un élément.

♥ A retenir

L'état standard de référence d'un élément est l'état standard du corps simple dans l'état le plus stable à la température considérée.

Application 8 Indiquer l'état standard de référence de divers éléments, à 25 °C :

- | | | | |
|------------|--------------|------------|-----------|
| a) carbone | b) hydrogène | c) oxygène | d) azote |
| e) sodium | f) argent | g) brome | h) chlore |

♥ A retenir

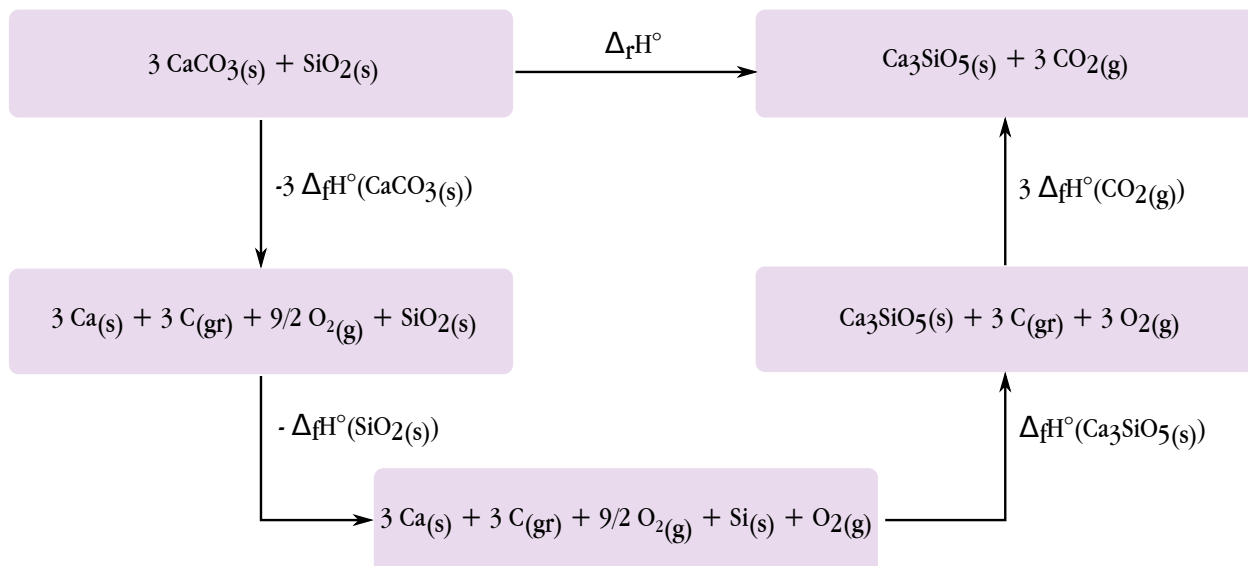
La réaction qui forme une espèce à partir de ses éléments constitutifs pris dans leurs états standard de référence, avec un coefficient stœchiométrique égal à un pour le produit, est appelée **réaction de formation** de l'espèce. L'enthalpie standard de réaction associée est appelée **enthalpie standard de formation** de l'espèce, notée $\Delta_f H^\circ$.

Application 9 Ecrire les équations de réactions associées aux enthalpies standard de formation suivantes : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))$; $\Delta_f H^\circ(\text{NaBr}(\text{s}))$; $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2(\text{g}))$; $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g}))$; $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{s}))$

🔍 Remarque

L'enthalpie standard de formation d'une espèce correspondant à l'état standard de référence de son élément constitutif est nulle : $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ par exemple.

Revenons sur le premier exemple de cette sous-partie, de l'industrie cimentière. On dispose des enthalpies standard de formation de toutes les espèces. On recherche la combinaison linéaire appropriée.



On obtient :

$$\Delta_r H^\circ = -3\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) + \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$$

On remarque que les coefficients dans la combinaison linéaire sont les coefficients stœchiométriques algébriques des espèces. Ce résultat est connu sous le nom de loi de Hess¹.

1. Germain Henri Hess, chimiste et médecin suisse, 1802-1850.

♥ A retenir

Lorsque toutes les enthalpies standard de formation des espèces intervenant dans une équation de réaction sont connues, l'enthalpie standard de réaction peut être calculée par la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique de l'espèce i , et la somme portant sur toutes les espèces intervenant dans l'équation de réaction étudiée.

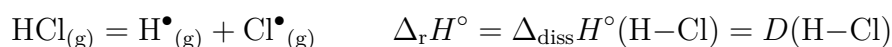
🔍 Remarque

Dans les copies de concours, la loi de Hess peut être utilisée sans démonstration.

II.3. Dissociation de liaisons

Une deuxième situation intéressante de combinaison d'équations de réactions consiste à raisonner sur les liaisons formées et rompues.

On appelle enthalpie standard de dissociation de liaison, ou "énergie de liaison", l'enthalpie standard de réaction associée à la rupture homolytique d'une liaison covalente. Par exemple pour la liaison H-Cl, l'équation de réaction est :



Application 10 Par un raisonnement analogue au précédent, calculer l'enthalpie standard de réaction associée à la combustion du méthane. Les produits seront considérés à l'état gazeux.

Données : enthalpies standard de dissociation de liaisons

Liaison	C-C	C-H	C=O	O=O	O-H
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	345	415	804	497	463

III. Effets thermiques lors d'une transformation

Dans toute la suite on souhaite prévoir les effets thermiques d'une transformation, c'est-à-dire les transferts thermiques ou variations de température. Il n'y a aucun travail utile W' durant les transformations étudiées, par hypothèse.

III.1. Calcul de transfert thermique

Considérons une transformation effectuée en présence d'un thermostat qui impose la valeur des températures initiale et finale. On souhaite calculer le transfert thermique effectué vers ce thermostat.

L'application du premier principe de la thermodynamique conduit à $\Delta H = Q$. La température finale étant égale à la température initiale il n'y a pas de terme $\Delta H_{\text{échauf}}$ dans le calcul de la variation d'enthalpie, qui se limite donc à un terme associé à la réaction $\Delta H_{\text{réaction}}$.

♥ A retenir

Le transfert thermique reçu du thermostat lors d'une transformation chimique isobare monotherme se calcule par la relation :

$$Q = \Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \times \xi$$

Si l'enthalpie standard de réaction est négative, la transformation est dite exothermique, le transfert thermique reçu est négatif, il est réellement effectué du milieu réactionnel vers l'environnement.

Si l'enthalpie standard de réaction est positive, la transformation est dite endothermique, le transfert thermique reçu est positif, il est réellement effectué de l'environnement vers le milieu réactionnel.

Si l'enthalpie standard de réaction est nulle, la transformation est dite athermique, elle s'effectue sans transfert thermique.

Application 11 L'aluminium réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



dont l'enthalpie standard de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -818,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer le transfert thermique pour 1,00 kg d'aluminium ($M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Peut-on envisager de stocker l'énergie sous forme d'aluminium solide sachant que le pouvoir calorifique des carburants commerciaux usuels est de l'ordre de $42 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$?

III.2. Calcul de température finale

Dans le paragraphe précédent la température finale était imposée par le thermostat. Un transfert thermique entre le système réactionnel et le thermostat (son environnement) permet de maintenir la température finale égale à la température initiale. Toute l' "énergie" libérée par la réaction chimique était convertie en transfert thermique.

Dans ce paragraphe la situation étudiée est l'autre extrême : aucun transfert thermique n'est autorisé et toute la variation d'enthalpie associée à la réaction chimique est convertie en variation de température. Une telle étude dans des conditions adiabatiques permet de déterminer la température maximale du réacteur.

Du point de vue du premier principe, la variation globale d'enthalpie au cours de la transformation est nulle : $\Delta H = W' + Q = 0$. Ainsi $\Delta H_{\text{échauf.}} + \Delta H_{\text{réaction}} = 0$, soit $\Delta H_{\text{échauf.}} = -\Delta H_{\text{réaction}}$. Toute la variation d'enthalpie associée à la réaction chimique est convertie en variation d'enthalpie associée à la température.

♥ A retenir

La température finale atteinte au cours d'une transformation isobare adiabatique se calcule à l'aide de la relation :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{échauf.}} + \Delta H_{\text{réaction}} = 0$$

 Remarque

Cette température est parfois appelée température de flamme.

Application 12 Déterminer la température de flamme adiabatique de la réaction du dichlore Cl_2 avec le dihydrogène H_2 produisant de l'acide chlorhydrique gazeux HCl sous 1 bar, pour une température initiale de 298 K.

Données sur $\text{HCl}_{(\text{g})}$:

- Enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(\text{g})}) = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Capacité thermique molaire standard : $c_p^\circ(\text{HCl}_{(\text{g})}) = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

 Attention !

Erreur classique : oublier les gaz inertes comme le diazote dans le calcul de la capacité thermique totale.

Corrections

Application 2 D'après le premier principe appliqué à une transformation isobare :

$$\Delta H = W' + Q$$

avec W' les travaux autres que ceux des forces de pression et Q le transfert thermique. Ces deux grandeurs sont nulles ici par hypothèse. Ainsi la transformation est isenthalpique $\Delta H = 0$. On en déduit :

$$\Delta H_{\text{échauf.}} = -\Delta H_{\text{réaction}}$$

Application 4 La capacité thermique totale du système vaut :

$$\begin{aligned} C_p &= n_{\text{Si}_{(\text{s})}} C_p^\circ(\text{Si}_{(\text{s})}) + n_{\text{N}_{2(\text{g})}} C_p^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) + n_{\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{s})}} C_p^\circ(\text{Si}_3\text{N}_{4(\text{s})}) \\ &= 2,7 \times 23,9 + 1,8 \times 27,9 + 0,1 \times 95,0 \\ &= 124,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit la température finale :

$$T_f = T_i + \frac{\Delta H}{C_p} = 298 + \frac{74,4 \times 10^3}{124,3} = 897 \text{ K}$$

Application 5 $\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \times \xi = -744 \times 0,1 = -74,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Application 6 (1) = (2) + (3) $\Rightarrow \Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ$

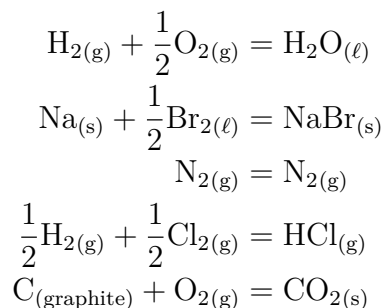
Application 7 (*) = 2 (1) + 2 (2) donc :

$$\Delta_r H_*^\circ = 2\Delta_r H_1^\circ + 2\Delta_r H_2^\circ = 2 \times (-286) + 2 \times 44 = -484 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

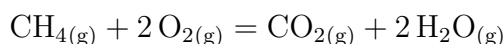
Application 8

- a) C_{graphite} solide pur à la pression standard b) $H_{2(g)}$ GP pur à la pression standard
 c) $O_{2(g)}$ GP pur à la pression standard d) $N_{2(g)}$ GP pur à la pression standard
 e) $Na_{(s)}$ solide pur à la pression standard f) $Ag_{(s)}$ solide pur à la pression standard
 g) $Br_{2(\ell)}$ liquide pur à la pression standard h) $Cl_{2(g)}$ GP pur à la pression standard

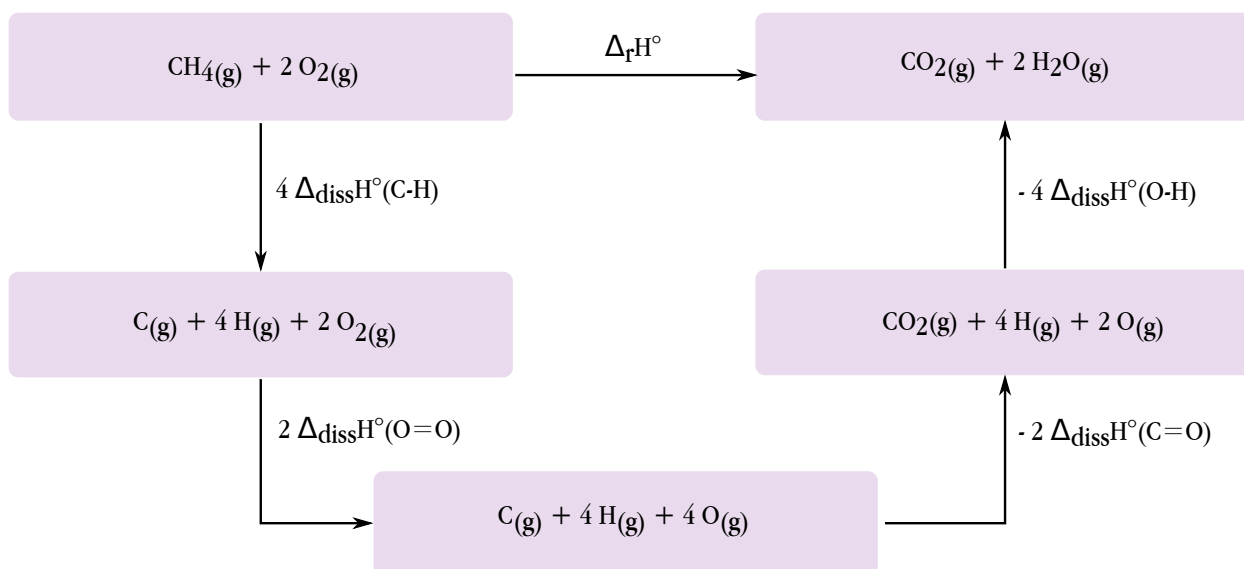
Application 9 Dans l'ordre :



Application 10 Equation de réaction étudiée :



Recherche d'une combinaison linéaire :



Application numérique :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= 4\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C-H}) + 2\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{O=O}) - 2\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C=O}) - 4\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{O-H}) \\
 &= 4 \times 415 + 2 \times 497 - 2 \times 804 - 4 \times 463 \\
 &= -806 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Application 11 Calcul de la quantité de matière d'aluminium :

$$n_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} = \frac{1,00 \times 10^3}{27,0} = 37,0 \text{ mol}$$

Calcul de l'avancement :

$$\xi = \frac{n_{\text{Al}}}{2} = \frac{37,0}{2} = 18,5 \text{ mol}$$

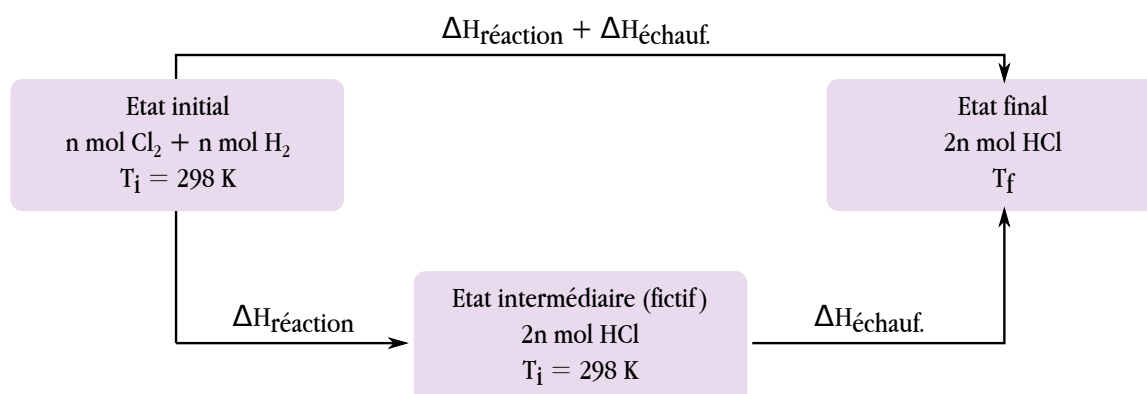
Calcul du transfert thermique :

$$Q = \Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \times \xi = -818,6 \times 18,5 = -15,1 \times 10^3 \text{ kJ} = -15,1 \text{ MJ}$$

Le pouvoir calorifique de l'aluminium est donc de l'ordre de $15,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, ce qui est bien inférieur aux carburants usuels.

Application 12

- Equation de réaction : $\text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{HCl}_{(\text{g})}$
- Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(\text{g})}) = 2 \times (-92,3) = -184,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Composition initiale du système : on suppose le mélange initial stœchiométrique, on note n la quantité de matière initiale de dichlore, égale à la quantité de matière initiale de dihydrogène.
- Composition finale du système : on suppose la réaction quantitative, à l'état final le système est constitué de $2n$ mol de $\text{HCl}_{(\text{g})}$ seulement.
- Chemin thermodynamique choisi :



- Transformation adiabatique sans travail utile : $\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauf}} = 0$
 $\Rightarrow \Delta_r H^\circ \times n + 2n \times c_p^\circ(\text{HCl}_{(\text{g})}) \times (T_f - T_i) = 0$
- Expression de la température finale :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 \times c_p^\circ(\text{HCl}_{(\text{g})})} = 298 - \frac{-184,6 \times 10^3}{2 \times 29,1} = 3470 \text{ K}$$

- Commentaires :
 - ◊ La valeur obtenue est très élevée car l'enthalpie libérée par la réaction chimique provoque l'échauffement d'un système ne contenant que HCl formé soit une faible quantité de matière.
 - ◊ La valeur obtenue est ici indépendante de la quantité de matière de réactifs. Plus cette quantité de matière est élevée, plus la réaction provoque une importante variation d'enthalpie, mais plus le système qui change de température comporte de matière.