

**UE1 – CHIMIE  
PARIS VI**

**FORMULAIRE DE THERMODYNAMIQUE**

1. Les unités en thermo.....	1
1.1. Celles à utiliser dans toutes les formules.....	1
1.2. Les conversions possibles.....	1
1.3. Multiples et sous-multiples.....	1
2. $\Delta U$ .....	2
2.1. Fiche d'identité.....	2
2.2. Comment la calcule-t-on ?.....	2
2.3. Comment calcule-t-on Q et W ?.....	3
2.3.1. Fiches d'identités.....	3
2.3.2. Comment les calcule-t-on ?.....	3
3. $\Delta H$ .....	4
3.1. Fiche d'identité.....	4
3.2. Comment la calcule-t-on pour une réaction chimique ?.....	4
3.3. Comment la calcule-t-on pour une transformation ?.....	5
4. $\Delta S$ .....	5
4.1. Fiche d'identité.....	5
4.2. Comment la calcule-t-on ?.....	6
5. $\Delta G$ .....	7
5.1. Fiche d'identité.....	7
5.2. Etats des lieux des différentes conditions opératoires.....	7
5.3. Comment la calcule-t-on ?.....	8
5.4. Comment calcule-t-on $Q_r$ et K ?.....	9
5.4.1. Fiches d'identités.....	9
5.4.2. Comment calcule-t-on K ?.....	9
6. E.....	11
6.1. Fiches d'identités.....	11
6.2. Comment le calcule-t-on ?.....	11

### 2.3. Comment calcule-t-on Q et W ?

#### 2.3.1. Fiches d'identités.

Q	Chaleur
Qu'est-ce que c'est ?	Transfert d'énergie utilisant la différence de température
Fonction d'état	NON
Unité	J

W	Travail
Qu'est-ce que c'est ?	Transfert d'énergie utilisant la différence de pression
Fonction d'état	NON
Unité	J

#### 2.3.2. Comment les calcule-t-on ?

Pour	Transformations	Transformations	Transformations	Transformations	
	avec P constante	avec T constante	avec V constant	adiabatiques	
Qui varie(nt) ?	T et V mais pas n (donc pas m)	P et V mais pas n (donc pas m)	T et P mais pas n (donc pas m)	T, V et P mais pas n (donc pas m)	
Chaleur Q	Données	<ul style="list-style-type: none"> <li>n ou m</li> <li>C<sub>p</sub> (molaire ou massique)</li> <li>T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>n</li> <li>T</li> <li>V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>n ou m</li> <li>C<sub>v</sub> (molaire ou massique)</li> <li>T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>n ou m</li> <li>C<sub>v</sub> (molaire ou massique)</li> <li>T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub></li> </ul>
	Soit	$Q = n \cdot C_p^{\text{molaire}} \cdot (T_2 - T_1)$ $Q = m \cdot C_p^{\text{massique}} \cdot (T_2 - T_1)$	$Q = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$	$Q = n \cdot C_v^{\text{molaire}} \cdot (T_2 - T_1)$ $Q = m \cdot C_v^{\text{massique}} \cdot (T_2 - T_1)$	$Q = 0 \text{ J}$
Travail W	Données	<ul style="list-style-type: none"> <li>V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub></li> <li>P<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>n</li> <li>T</li> <li>V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>n ou m</li> <li>C<sub>v</sub> (molaire ou massique)</li> <li>T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>n ou m</li> <li>C<sub>v</sub> (molaire ou massique)</li> <li>T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub></li> </ul>
	Soit	$W = -P_2 \cdot (V_2 - V_1)$	$W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$	$W = 0 \text{ J}$	$W = n \cdot C_v^{\text{molaire}} \cdot (T_2 - T_1)$ $W = m \cdot C_v^{\text{massique}} \cdot (T_2 - T_1)$

### 3. ΔH.

#### 3.1. Fiche d'identité.

H	Enthalpie
Qu'est-ce que c'est ?	Chaleur à pressions constante
Fonction d'état	Oui : $\Delta H = H_f - H_i$
Calculable pour une réaction chimique dans les conditions	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Standard</li> <li>▪ Quelconques</li> </ul>
Unité	kJ et $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

#### 3.2. Comment la calcule-t-on pour une réaction chimique ?

Pour		Réactions chimiques								
Que donne-t-on dans l'énoncé ?	Eq.	$aA + bB = cC + dD$				$A-B_{(g)} + C-D_{(g)} = A-C_{(g)} + B-D_{(g)}$		Parfois		
	ΔH	ΔH <sub>r</sub>	ΔH <sub>qcc</sub>	-	à T <sub>1</sub> : ΔH <sub>r</sub> (T <sub>1</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ à T<sub>1</sub> : ΔH<sub>r</sub>(T<sub>1</sub>)</li> <li>▪ à T<sub>changement d'état</sub> : ΔH<sub>changement d'état</sub> de A, B, C et/ou D</li> </ul>	E <sub>L</sub>	E <sub>D</sub>	-	
	ΔU	-	-	ΔU <sub>r</sub>	-	-	-	-	-	-
	ΔG	-	-	-	-	-	-	-	-	ΔG <sub>r</sub>
	ΔS	-	-	-	-	-	-	-	-	ΔS <sub>r</sub>
	C <sub>p</sub>	-	-	-	de A, B, C et D	de A, B, C et D	-	-	-	-
	T	-	-	T	T <sub>1</sub> et T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> et T <sub>2</sub>	-	-	-	T
	Soit	$\Delta_r H^\circ = c \cdot \Delta_f H^\circ(C) + d \cdot \Delta_f H^\circ(D) - a \cdot \Delta_f H^\circ(A) - b \cdot \Delta_f H^\circ(B)$	Cycle	$\Delta H_r = \Delta U_r + \Delta n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T$	$\Delta H_r(T_2) = [cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B)] \cdot (T_2 - T_1) + \Delta H_r(T_1)$	Cycle : ΔH <sub>r</sub> (T <sub>2</sub> ) = ?	$\Delta_r H = E_L(A-C) + E_L(B-D) - E_L(A-B) - E_L(C-D)$	$\Delta_r H = E_D(A-B) + E_D(C-D) - E_D(A-C) - E_D(B-D)$	$\Delta H_r = \Delta G_r + T \cdot \Delta S_r$	
Nom	<b>Loi de Hess</b>	-	-	<b>Loi de Kirchhoff</b>	-	-	-	-	-	
NB	TOUJOURS dans les conditions standard	-	-	PAS de changements d'état de A, B, C et/ou D	Changements d'état de A, B, C et/ou D	-	-	-	<b>La « spéciale Claire »</b>	

## 5. ΔG.

### 5.1. Fiche d'identité.

<b>G</b>	<b>Enthalpie libre</b>
Qu'est-ce que c'est ?	Indication sur la spontanéité d'une réaction : $aA + bB = cC + dD$
C'est-à-dire	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\Delta G &gt; 0</math> : Réaction spontanée dans le sens indirect</li> <li>▪ <math>\Delta G &lt; 0</math> : Réaction spontanée dans le sens direct</li> </ul>
Fonction d'état	Oui : $\Delta G = G_f - G_i$
Subtilité	Pour une <b>réaction chimique</b> UNIQUEMENT
Calculable pour une réaction chimique dans les conditions	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Standard</li> <li>▪ Standard biologique</li> <li>▪ Standard à pH fixe</li> <li>▪ Biologique</li> <li>▪ A pH fixe</li> <li>▪ Quelconque</li> </ul>
Unité	KJ et $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 5.2. Etats des lieux des différentes conditions opératoires.

Conditions	Standard	Standard biologique	Standard à pH fixe	Biologique	A pH fixe
Symbole	« ° »	« °' »	« ° <sub>app</sub> »	« ' »	« app »
[Soluté] ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1	1	1	Quelconque mais fixe	Quelconque mais fixe
P (bar)	1	1	1	Quelconque mais fixe	Quelconque mais fixe
T (K)	Quelconque mais fixe	298	298	298	298
pH	0	7	$x \neq 0$ ou 7	7	$x \neq 0$ ou 7

### 5.3. Comment la calcule-t-on ?

Pour	Réactions chimiques					
	quelconques	quelconques	quelconques	quelconques	quelconques	REDOX
Données	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\Delta H_r / \Delta H_r^\circ</math></li> <li>▪ <math>\Delta S_r / \Delta S_r^\circ</math></li> <li>▪ Température de réaction : T</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Equation-bilan : <math>aA + bB = cC + dD</math></li> <li>▪ <math>\Delta G^\circ_r</math> de A, B, C et D</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Equation-bilan : <math>aA + bB = cC + dD</math></li> <li>▪ <math>\Delta_r G^\circ</math></li> <li>▪ T</li> <li>▪ K</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Equation-bilan : <math>aA + bB = cC + dD</math></li> <li>▪ <math>\Delta_r G^\circ</math></li> <li>▪ T</li> <li>▪ <math>Q_r</math> c'est-à-dire tout ce qu'il faut pour calculer les activités initiales de A, B, C et D.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Equation-bilan : <math>aA + bB = cC + dD</math></li> <li>▪ K</li> <li>▪ T</li> <li>▪ <math>Q_r</math> c'est-à-dire tout ce qu'il faut pour calculer les activités initiales de A, B, C et D.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ n : nombre d'électrons échangés</li> <li>▪ <math>\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{réduction}} - E^\circ_{\text{oxydation}}</math></li> </ul>
<b><math>\Delta G</math> dans les conditions</b>						
Standard	$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ$ *7	$\Delta_r G^\circ = c \cdot \Delta_f G^\circ(C) + d \cdot \Delta_f G^\circ(D) - a \cdot \Delta_f G^\circ(A) - b \cdot \Delta_f G^\circ(B)$	$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K)$	-	-	$\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ = -n \cdot F \cdot (E^\circ_{\text{réduction}} - E^\circ_{\text{oxydation}})$
Standard biologiques	-	-	$\Delta_r G^{\circ'} = -R \cdot T \cdot \ln(K')$	-	-	$\Delta_r G^{\circ'} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ'} = -n \cdot F \cdot (E^{\circ'}_{\text{réduction}} - E^{\circ'}_{\text{oxydation}})$
Standard à pH fixe	-	-	$\Delta_r G^{\circ'}_{\text{app,pH=x}} = -R \cdot T \cdot \ln(K')$	-	-	$\Delta_r G^{\circ'}_{\text{app}} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ'}_{\text{app}} = -n \cdot F \cdot (E^{\circ'}_{\text{réduction (app)}} - E^{\circ'}_{\text{oxydation (app)}})$
Biologiques	-	-	-	$\Delta_r G' = \Delta_r G^{\circ'} + R \cdot T \cdot \ln(Q_r')$ *9	$\Delta_r G' = -R \cdot T \cdot \ln(K') + R \cdot T \cdot \ln(Q_r')$	$\Delta_r G' = -n \cdot F \cdot \Delta E' = -n \cdot F \cdot (E'_{\text{réduction}} - E'_{\text{oxydation}})$
à pH fixe (app)	-	-	-	$\Delta_r G_{\text{app}} = \Delta_r G^{\circ'}_{\text{app}} + R \cdot T \cdot \ln(Q_r'_{\text{app}})$ *10	$\Delta_r G_{\text{app}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{app}}) + R \cdot T \cdot \ln(Q_r'_{\text{app}})$	$\Delta_r G_{\text{app}} = -n \cdot F \cdot \Delta E_{\text{app}} = -n \cdot F \cdot (E_{\text{réduction (app)}} - E_{\text{oxydation (app)}})$
quelconques	$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r$ *8	-	-	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(Q_r)$ *11	$\Delta_r G = -R \cdot T \cdot \ln(K) + R \cdot T \cdot \ln(Q_r)$	$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \Delta E = -n \cdot F \cdot (E_{\text{réduction}} - E_{\text{oxydation}})$
Pour	Pour les conditions standard ou quelconques	Dans les conditions standard uniquement	Dans les conditions standard uniquement	Dans les conditions quelconques	Dans les conditions quelconques	Pour les conditions standard ou quelconques

On a donc besoin de calculer  $Q_r$  et K dans les différents types de transformations.

\*7 : ERREUR D'UNITE FREQUENTE.

$\Delta H_r^\circ$  est souvent en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  alors que  $\Delta S_r^\circ$  est en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  : Il faut convertir  $\Delta H_r^\circ$  en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Vous trouvez alors  $\Delta G_r^\circ$  en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

☛<sub>14</sub> : ERREUR D'UNITE FREQUENTE.

$\Delta_r G^\circ$  est souvent exprimée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alors que le membre « RT » est  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  : Il faut donc convertir  $\Delta_r G^\circ$  en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La constante d'équilibre K sera donc bien sans dimension.

☛<sub>15</sub> : ERREUR D'UNITE FREQUENTE.

$\Delta_r G'^\circ$  est souvent exprimée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alors que le membre « RT » est  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  : Il faut donc convertir  $\Delta_r G'^\circ$  en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La constante d'équilibre K' sera donc bien sans dimension.

☛<sub>16</sub> : ERREUR D'UNITE FREQUENTE.

$\Delta_r G^\circ_{\text{app}}$  est souvent exprimée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alors que le membre « RT » est  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  : Il faut donc convertir  $\Delta_r G^\circ_{\text{app}}$  en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La constante d'équilibre  $K_{\text{app}}$  sera donc bien sans dimension.

## 6. E

### 6.1. Fiches d'identités.

<b>E</b>	<b>Potentiel d'un couple redox</b>
Fonction d'état	NON
Subtilité	Pour une <b>réaction chimique</b> UNIQUEMENT
Calculable pour une réaction chimique dans les conditions	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Biologique</li> <li>▪ A pH fixe (app)</li> <li>▪ Quelconque</li> </ul>
Unité	Volt (V)

### 6.2. Comment le calcule-t-on ?

Réactions redox	$a \cdot \text{Ox}_{(l)} + b \cdot \text{H}^+_{(l)} + n \cdot e^- \rightleftharpoons c \cdot \text{Red}_{(l)} + d \cdot \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$a \cdot \text{Ox}_{(l)} + b \cdot \text{H}^+_{(l)} + n \cdot e^- \rightleftharpoons c \cdot \text{Red}_{(l)} + d \cdot \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$a \cdot \text{Ox}_{(l)} + b \cdot \text{H}^+_{(l)} + n \cdot e^- \rightleftharpoons c \cdot \text{Red}_{(l)} + d \cdot \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Etats	OBLIGATOIREMENT liquides	OBLIGATOIREMENT liquides	OBLIGATOIREMENT liquides
Données	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ [Ox], [red] et [H<sup>+</sup>]</li> <li>▪ Température de réaction</li> <li>▪ n, nombre d'électrons échangés</li> <li>▪ <math>E^\circ_{\text{ox/red}}</math>, potentiel standard du couple redox</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ [Ox], [red] et [H<sup>+</sup>]</li> <li>▪ Température de réaction</li> <li>▪ n, nombre d'électrons échangés</li> <li>▪ <math>E^{\circ'}_{\text{ox/red}}</math>, potentiel standard biologique du couple redox</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ [Ox], [red] et [H<sup>+</sup>]</li> <li>▪ Température de réaction</li> <li>▪ n, nombre d'électrons échangés</li> <li>▪ <math>E^\circ_{\text{ox/red (app)}}</math>, potentiel standard apparente du couple redox</li> </ul>
Soit	$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{[\text{Ox}]^a \cdot [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^d} \right)$	$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ'}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^d} \right)$	$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red (app)}} + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^d} \right)$