

EXERCICES DE REVISION : THERMOCHIMIE

Capacités exigibles :

- Fonction enthalpie H, entropie S, enthalpie libre G.
- Grandeurs de réaction Δ_rH , Δ_rS , Δ_rG et grandeurs standard de réaction Δ_rH° , Δ_rS° , Δ_rG° .
- Méthodes de calcul de grandeurs standard de réaction Δ_rH° , Δ_rS° , Δ_rG° .
- Relation $\Delta_rG^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$.
- Déplacements de l'équilibre : loi de Le Chatelier.
- Influence de la température, énergie d'activation.
- Caractères généraux de la catalyse, catalyse homogène, catalyse hétérogène, catalyse enzymatique

Exercice 1 (D'après BTS BIOTECHNO 2015 Dosage par titrage d'une solution de Lugol)

Données: à 298 K: $E^\circ_1 (I_2 \text{ (aq)} / I^- \text{ (aq)}) = 0,62 \text{ V}$ $E^\circ_2 (S_4O_6^{2-} \text{ (aq)} / S_2O_3^{2-} \text{ (aq)}) = 0,09 \text{ V}$
 $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $M(I) = 127 \text{ g.mol}^{-1}$

Afin de réaliser le test de Gram sur un prélèvement biologique, le technicien d'un laboratoire doit utiliser une solution aqueuse de Lugol dont le principe actif est le diiode (I₂). Ses caractéristiques sont les suivantes : 1,0 g de diiode et 2,0 g d'iodure de potassium (KI) pour 100 mL de solution. Le laboratoire n'a pas été livré et le technicien souhaite utiliser la solution contenue dans un ancien flacon. On notera S₀ cette solution. Pour qu'elle convienne à la réalisation du test, sa concentration en diiode ne doit pas s'écartez de plus de 10 % de la concentration préconisée.

La solution aqueuse de Lugol est diluée 100 fois. Cette nouvelle solution sera notée S₁. On dose un volume V₁ = 20,0 mL de la solution aqueuse S₁ avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (S₂O₃²⁻ (aq) + 2 Na⁺ (aq)) de concentration molaire C₂ = 2,0 × 10³ mol.L⁻¹.

L'équivalence est atteinte pour un volume de solution aqueuse de thiosulfate de sodium versé égal à V₂ = 8,1 mL.

1. Écrire les demi-équations associées aux deux couples oxydant / réducteur mis en jeu.
2. Écrire l'équation de la réaction support de ce titrage.
3. Calculer l'enthalpie libre standard Δ_rG° de cette réaction, ainsi que sa constante d'équilibre K à la température de 298 K à partir des potentiels standard d'oxydo-réduction des couples oxydant / réducteur en présence.
4. La valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de titrage est-elle compatible avec l'utilisation de cette réaction pour réaliser ce titrage ? Expliquer.
5. Déterminer la concentration molaire C₁ en diiode de la solution S₁
En déduire la concentration molaire C₀ en diiode de la solution S₀.
6. Calculer la concentration massique C_{m0} en diiode de la solution S₀.

Exercice 2 (D'après BTS BIOTECHNO 2016 Décomposition du carbonate de magnésium)

Le carbonate de magnésium MgCO₃ (s) est un solide de couleur blanche, qui se trouve à l'état minéral dans la nature. C'est le composant d'une roche appelée magnésite. Sous forme de poudre, le carbonate de magnésium est utilisé comme anti-transpirant dans de nombreux sports (haltérophilie, saut à la perche, ...). Il est improprement appelé magnésie.

Chaudé à plus de 800 °C, le carbonate de magnésium se décompose en oxyde de magnésium solide et en dioxyde de carbone gazeux selon la réaction d'équation :

(2)



On donne dans le tableau ci-dessous les valeurs à 298 K des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et des entropies molaires standard S° des espèces chimiques intervenant dans l'équation de réaction ci-dessus.

	MgCO ₃ (s)	MgO(s)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 1095,8	- 601,6	- 393,5
S° (J.mo ⁻¹ K ⁻¹)	65,8	26,9	213,6

• Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1. Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ relative à cette réaction à 298 K :

1.1. Exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ relative à cette réaction à 298 K et la calculer.

1.2. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier.

2. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ relative à cette réaction à 298 K :

2.1. Exprimer littéralement l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ relative à cette réaction à 298 K et la calculer.

2.2. Son signe était-il prévisible ? Justifier.

3. Enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ relative à cette réaction à 298 K et constante d'équilibre :

3.1. Exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ relative à cette réaction à 298 K et la calculer

3.2. Indiquer si la réaction de décomposition du carbonate de magnésium est favorisée à 298 K. Justifier.

3.3. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de cette réaction à 298 K.

4. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié ? Justifier la réponse.

5. Faut-il augmenter ou abaisser la température pour favoriser la réaction dans le sens direct (1) ? Justifier la réponse.