

## EXERCICES DE REVISION : THERMOCHIMIE

### Capacités exigibles :

- Fonction enthalpie H, entropie S, enthalpie libre G.
- Grandeurs de réaction  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta_r G$  et grandeurs standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ .
- Méthodes de calcul de grandeurs standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ .
- Relation  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$ .
- 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:  $E^\circ_1 (I_2(aq) / I^-(aq)) = 0,62 \text{ V}$   $E^\circ_2 (S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)) = 0,09 \text{ V}$   
 $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$   $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   $M(I) = 127 \text{ g.mol}^{-1}$

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 ( $I_2$ ). 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  $S_0$  cette solution.

Pour qu'elle convienne à la réalisation du test, sa concentration en diiode ne doit pas s'écarter de plus de 10 % de la concentration préconisée.

La solution aqueuse de Lugol est diluée 100 fois. Cette nouvelle solution sera notée  $S_1$

On dose un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution aqueuse  $S_1$  avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $S_2O_3^{2-}(aq) + 2 Na^+(aq)$ ) de concentration molaire  $C_2 = 2,0 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$ .

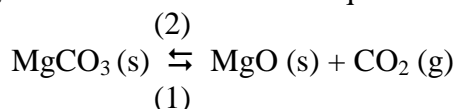
L'équivalence est atteinte pour un volume de solution aqueuse de thiosulfate de sodium verse égal à  $V_2 = 8,1 \text{ mL}$ .

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  $\Delta_r G^\circ$  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  $C_1$  en diiode de la solution  $S_1$   
En déduire la concentration molaire  $C_0$  en diiode de la solution  $S_0$ .
6. Calculer la concentration massique  $C_{m0}$  en diiode de la solution  $S_0$ .

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

Le carbonate de magnésium  $MgCO_3(s)$  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.

Chauffé 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 :



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  $S^\circ$  des espèces chimiques intervenant dans l'équation de réaction ci-dessus.

	MgCO <sub>3</sub> (s)	MgO (s)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 1095,8	- 601,6	- 393,5
$S^\circ$ (J.mo <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	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  $K^\circ$  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.