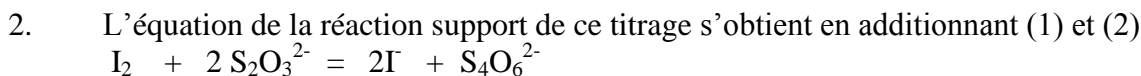
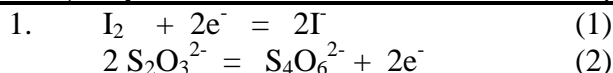


Exercice 1 (D'après BTS BIOTECHNO 2015 Dosage par titrage d'une solution de Lugol)



3. A partir des demi-équations (1) et (2), on peut écrire les expressions des enthalpies libres standard de réaction : $\Delta_r G_1^0$ et $\Delta_r G_2^0$:

$$\Delta_r G_1^0 = -2FE_1^0 \quad \text{signe - car (1) dans le sens ox} \rightarrow \text{red}$$

$$\Delta_r G_2^0 = +2FE_2^0 \quad \text{signe + car (2) dans le sens red} \rightarrow \text{ox}$$

L'équation de la réaction support de ce titrage s'obtient en additionnant (1) et (2) donc pour obtenir $\Delta_r G^0$ on additionne également $\Delta_r G_1^0$ et $\Delta_r G_2^0$:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$$

$$\Delta_r G^0 = 2F(E_2^0 - E_1^0)$$

$$\Delta_r G^0 = 2 \times 96500 \times (0,09 - 0,62)$$

$$\Delta_r G^0 = -102290 \text{ J.mol}^{-1}$$

L'expression de la constante d'équilibre K est donnée par la relation :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

$$K = \exp\left(\frac{102290}{8,31 \times 298}\right)$$

$$K = 8,7 \times 10^{17}$$

4 Une réaction de titrage doit être instantanée et totale donc la constante d'équilibre doit être supérieure à 1×10^3 . Ceci est le cas pour l'équilibre précédent donc la valeur de K est compatible avec l'utilisation de cette réaction pour réaliser ce titrage.

5 A l'équivalence :

$$2n_{\text{I}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

$$C_1 V_1 = \frac{C_2 V_2}{2}$$

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{2V_1} = \frac{2 \times 10^{-3} \times 8,1}{2 \times 20} = 4,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

La solution S₀ de Lugol a été diluée 100 fois donc $C_0 = 100 \times C_1 = 100 \times 4,05 \times 10^{-4} = 4,05 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

6 $C_{m0} = C_0 \times M = 4,05 \times 10^{-2} \times 254 = 10,3 \text{ g.L}^{-1}$

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

1. 1.1.

$$\Delta_r H^0(298\text{ K}) = \Delta_f H_{CO_2}^0 + \Delta_f H_{MgO}^0 - \Delta_f H_{MgCO_3}^0$$

$$\Delta_r H^0(298\text{ K}) = -393,5 - 601,6 + 1095,8 = 100,7\text{ kJ.mol}^{-1}$$

1.2. $\Delta_r H^0 > 0$ donc la réaction est endothermique à la température de 298 K dans le sens (1) (formation de MgO)

2. 2.1.

$$\Delta_r S^0(298\text{ K}) = S_{CO_2}^0 + S_{MgO}^0 - S_{MgCO_3}^0$$

$$\Delta_r S^0(298\text{ K}) = 213,6 + 26,9 - 65,8 = 174,7\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

2.2. Réactifs : 0 mole de gaz
Produits : 1 mole de gaz.

Le nombre de moles de gaz augmente donc le désordre augmente donc $\Delta_r S^0 > 0$. Donc son signe était prévisible.

3. 3.1.

$$\Delta_r G^0(298\text{ K}) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = 100700 - 298 \times (174,7) = 4,8639 \times 10^4\text{ J.mol}^{-1}$$

3.2. $\Delta_r G^0 > 0$ donc la réaction de décomposition du carbonate de magnésium n'est pas favorisée.

3.3.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

$$K = \exp\left(\frac{4,8639 \times 10^4}{8,31 \times 298}\right)$$

$$K = 2,95 \times 10^{-9}$$

4. Réactifs : 0 mole de gaz
Produits : 1 mole de gaz.

Si la pression augmente, la réaction évolue dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz donc dans le sens de formation du carbonate de magnésium $MgCO_3$ (sens indirect (2)).

5. $\Delta_r H^0 > 0$ donc la réaction est endothermique à la température de 298 K dans le sens (1) donc il faut augmenter la température pour que la réaction évolue dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens de formation de MgO.