

3) Ecrire la réaction de combustion du propane dans le dioxygène pur (équation II3). Calculer, à 298 K, par deux méthodes différentes, l'enthalpie de combustion d'une mole de propane dans le dioxygène pur (tous les réactifs et produits étant à l'état gazeux).

4) On réalise à pression constante de 1 bar la combustion d'une mole de propane dans le dioxygène pur, dans les proportions stœchiométriques et dans des conditions adiabatiques. Préciser ce que veut dire "conditions adiabatiques". Etablir l'équation permettant de calculer la température finale des gaz issus de cette réaction et en donner une valeur approchée.

5) On réalise une pile dite "à combustible" dans laquelle :

a) A l'électrode négative, le propane est oxydé suivant la demi-réaction redox



Déterminer les coefficients stœchiométriques x, y, z et t.

b) L'électrode positive est le siège de la réduction du dioxygène en H_2O en milieu acide. Ecrire cette demi-équation redox.

c) Ecrire la réaction globale dans la pile (équation II5c). La force électromotrice standard mesurée à 298 K est $\Delta E^\circ = 1 \text{ V}$. En déduire la variation d'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.

d) Quelle différence y a-t-il entre cette réaction et celle étudiée au II3. En déduire l'enthalpie de la réaction II5c.

e) En déduire la variation d'entropie standard de cette réaction (pour un calcul approché, on prendra $T = 300 \text{ K}$).

Données : A 298 K : Energies de liaisons : $E_{\text{C-H}} = -414 \text{ kJ}$;

$E_{\text{C-C}} = -347 \text{ kJ}$; $E_{\text{H-H}} = -436 \text{ kJ}$; $E_{\text{O-H}} = -463 \text{ kJ}$ (dans H_2O) ; $E_{\text{C-O}} = -800 \text{ kJ}$ (dans CO_2) ;

$E_{\text{O-O}} = -500 \text{ kJ}$ (dans O_2)

Enthalpie de formation du carbone gazeux à partir du carbone graphite : 720 kJ mol^{-1}

Enthalpie de formation de $\text{CO}_2 \text{ gaz}$: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$

Enthalpie de formation de $\text{H}_2\text{O gaz}$: $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_g = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation de $\text{H}_2\text{O liq}$: $\Delta_v H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$

$C_p(\text{CO}_2) = 30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2\text{O gaz}) = 30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Exercice III : Equilibres de solubilité et pH

Une solution aqueuse contient des ions Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ni^{2+} chacun à la concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les produits de solubilité des hydroxydes de ces ions sont : $K_s \text{Mg}(\text{OH})_2 = 10^{-11}$; $K_s \text{Ca}(\text{OH})_2 = 10^{-7}$ et $K_s \text{Ni}(\text{OH})_2 = 10^{-17}$

1. On ajoute progressivement une solution de NaOH à la solution précédente. Dans quel ordre apparaîtront les précipités de chacun des hydroxydes ?

2. Déterminer le pH de début de précipitation de chacun de ces ions.

3. On veut précipiter quantitativement l'hydroxyde de nickel sans que les autres ions précipitent.

Dans quelle plage de pH doit-on se placer (on admettra que Ni^{2+} est « entièrement » précipité quand sa concentration en solution est inférieure ou égale à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

4. Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ vaut 9,25. On veut réaliser une solution tampon permettant de précipiter quantitativement l'hydroxyde de nickel. On dispose de 2 solutions « initiales » : une solution 1 mol.L^{-1} de chlorure d'ammonium et une autre solution de concentration 1 mol.L^{-1} d'hydroxyde d'ammonium. Proposer une solution tampon qui répond au problème posé ; quels volumes des 2 solutions initiales doit-on mélanger pour obtenir 100 cm^3 de la solution tampon proposée ?

FIN DE L'EPREUVE