

**Devoir surveillé n°02** (Samedi 16 septembre ; 1h 30)**Calculatrice autorisée. Justifier les réponses****Mettre en évidence les résultats**

La couronne solaire s'étend dans l'espace interplanétaire et sera bientôt approchée par la mission Parker Solar Probe. Au cours de la mission de Parker Solar Probe, il peut être nécessaire d'effectuer des corrections de trajectoire. Dans ce but, la sonde est équipée de douze propulseurs à hydrazine ( $N_2H_4$ ) qui permettent de modifier sa vitesse.

Données :

- enthalpie standard de formation de l'hydrazine :  
 $\Delta_f H^\circ(N_2H_4) = 50,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- capacité thermique molaire standard à pression constante :  
 $C_{p,m}^\circ(N_2(g)) = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}^\circ(H_2(g)) = 28,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- densité hydrazine liquide à  $25^\circ\text{C}$  : 1,005 ;
- masse molaire de l'hydrazine :  $32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 1 Propulseur à hydrazine

Les propulseurs choisis utilisent l'hydrazine comme monergol : il n'y a pas de combustion. Par passage sur un catalyseur, l'hydrazine liquide se décompose en diazote et dihydrogène gazeux.

1. Écrire l'équation de la réaction de décomposition de l'hydrazine et justifier son utilisation pour un moteur à propulsion.
2. Définir le terme catalyseur.

La température de la chambre de décomposition doit être maîtrisée car le catalyseur se détériore à haute température.

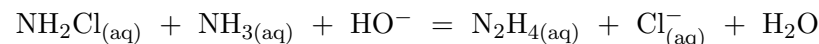
3. Justifier le caractère exothermique de la réaction de décomposition.
4. Calculer la variation de température dans la chambre dans l'hypothèse d'une décomposition adiabatique et monobare.

## 2 Synthèse de l'hydrazine

Pour des moteurs à propulsion, il est nécessaire d'utiliser de l'hydrazine de haute pureté (teneur massique supérieure à 99,5%). Une des méthodes utilisées est le

procédé Raschig qui se décompose en deux étapes de synthèse suivies d'étapes de concentration et de purification pour obtenir l'hydrazine anhydre.

La seconde étape de la synthèse est la formation de l'hydrazine par réaction entre la monochloramine et l'ammoniac, sous forte pression et en présence d'un large excès d'ammoniac :



Plusieurs études cinétiques ont été menées en laboratoire sur ces réactions dans le but d'optimiser les conditions de synthèse. Nous proposons ici d'étudier un modèle simplifié pour la seconde réaction. Les recherches ont établi que, sous certaines conditions, sa loi de vitesse peut s'écrire sous la forme  $v = k[NH_2Cl]^\alpha[NH_3]$ . L'énergie d'activation est estimée à  $74,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Un suivi cinétique par spectroscopie à  $27,3^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 11,85$  a permis de déterminer la concentration en monochloramine au cours du temps à partir d'une solution de concentration initiale  $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en monochloramine et  $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ammoniac. Les données sont regroupées dans le tableau suivant.

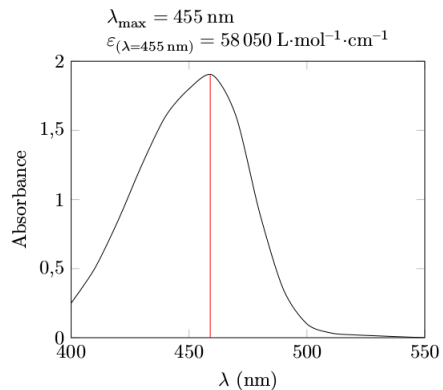
| $t$ (min)                            | 0    | 10   | 20   | 30   | 50   | 70   | 90   |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $[NH_2Cl]$ (mmol · L <sup>-1</sup> ) | 2,00 | 1,86 | 1,73 | 1,61 | 1,40 | 1,21 | 1,05 |

1. Montrer que ces valeurs permettent de valider l'hypothèse d'un ordre  $\alpha = 1$  par rapport à la monochloramine.
2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k$ .
3. Comment peut-on déterminer expérimentalement une énergie d'activation ?
4. Proposer une estimation du temps de demi-réaction dans les conditions réelles de synthèse :  
 $[NH_2Cl]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$     $[NH_3]_0 = 30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$     $T = 130^\circ\text{C}$
5. La cinétique réelle est plus complexe et la constante de vitesse est dépendante du pH selon l'équation  $k = k_1 + k_2 \times 10^{pH}$ . Justifier que cette expression de la constante de vitesse peut se traduire par l'existence de deux chemins réactionnels dont l'un correspond à une catalyse par les ions  $HO^-$ .

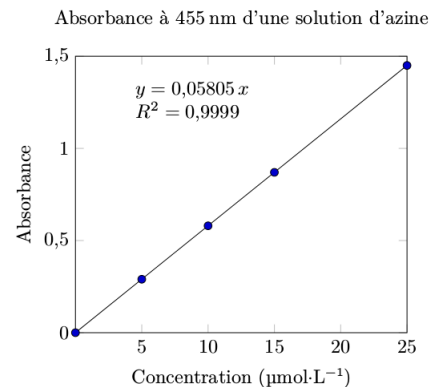
## 3 Analyse de la pureté de l'hydrazine

Il est possible d'estimer la pureté de l'hydrazine par titrage spectrophotométrique d'une azine formée par réaction de l'hydrazine avec le paradiméthylaminobenzaldéhyde (PDAB).





Spectre d'absorption de l'azine



**Figure 8** D'après *Nouvelle stratégie d'extraction et de purification de l'hydrazine de grade spatial via le procédé Raschig*, Clelia Betton, Thèse de doctorat

1. Justifier le choix de la longueur d'onde pour le tracé de la figure 8 à droite.
2. Quelle loi est mise en évidence par la figure 8 à droite, l'énoncer en indiquant le nom et l'unité de chaque terme.

Le protocole de titrage est le suivant :

- à un volume  $V$  d'hydrazine « pure » est ajoutée de l'eau jusqu'à obtention d'un volume  $2V$  ;
  - cette solution est diluée 100 000 fois pour obtenir une solution  $S_0$  ;
  - dans une fiole de 50 mL sont introduits 20 mL d'eau distillée, 5,0 mL de la solution  $S_0$  et 10 mL de réactif PDAB (en excès). La fiole est ensuite complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée. Après 20 minutes, on obtient une solution  $S_1$  ;
  - on mesure l'absorbance de la solution  $S_1$ ,  $A_1 = 0,90$ .
3. Proposer un protocole pour réaliser une dilution par 100 en indiquant clairement la verrerie utilisée.
  4. Pourquoi est-il nécessaire d'attendre 20 minutes avant de mesurer l'absorbance ?
  5. Déterminer la concentration en hydrazine de la solution  $S_0$ .
  6. En déduire la teneur massique en hydrazine de l'échantillon d'hydrazine « pure ». Conclure.