

## Devoir surveillé n°02 (CS, MP, 2018)

### 1 Propulseur à hydrazine

- Équation de la réaction :  $\boxed{\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})}$ . Les **gaz éjectés** vont permettre d'exercer une force sur la sonde d'après la troisième loi de Newton.
- Un catalyseur est une espèce qui n'est ni un réactif ni un produit de la réaction mais qui permet d'**accélérer la réaction** sans modifier l'état final.
- Le diazote et le dihydrogène sont des corps purs simples pris dans leur état standard de référence, leur enthalpie standard de formation est nulle.

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})) \Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ = -50,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0}$$

La réaction est **exothermique**.

- On considère le système calorifugé, l'énergie libérée par la réaction servant à chauffer le milieu. On imagine une évolution fictive pour laquelle la réaction se produit tout d'abord en totalité à la température initiale, les espèces alors présentes, les produits en l'occurrence, étant alors chauffées jusqu'à la température finale. En considérant  $n_0$  moles d'hydrazine :

$$0 = n_0 \times \Delta_r H^\circ + [n_0 C_{p,m}^\circ(\text{N}_2) + 2n_0 C_{p,m}^\circ(\text{H}_2)] \Delta T$$

$$\Leftrightarrow \Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{C_{p,m}^\circ(\text{N}_2) + 2C_{p,m}^\circ(\text{H}_2)} = \frac{50,6 \times 10^3}{29,1 + 2 \times 28,8}$$

$$\boxed{\Delta T = 584 \text{ K}}$$

### 2 Synthèse de l'hydrazine

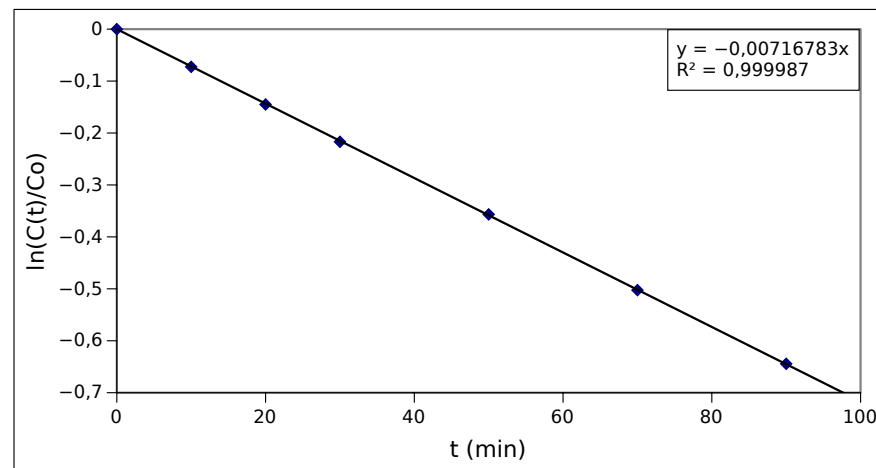
- La concentration en ammoniac étant très grande devant la concentration en monochloramine, on applique la **méthode de dégénérescence de l'ordre** consistant à supposer que la concentration en ammoniac reste quasiment fixée à sa valeur initiale durant la réaction.

$$v = k_{app}[\text{NH}_2\text{Cl}] \quad \text{avec} \quad k_{app} = k[\text{NH}_3]_0$$

Dans l'hypothèse d'un ordre 1 :

$$-\frac{d[\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = k_{app}[\text{NH}_2\text{Cl}] \Rightarrow [\text{NH}_2\text{Cl}](t) = [\text{NH}_2\text{Cl}]_0 e^{-k_{app}t}$$

On trace alors  $\ln\left(\frac{[\text{NH}_2\text{Cl}](t)}{[\text{NH}_2\text{Cl}]_0}\right)$  en fonction du temps.



Les points s'alignent sur une droite ce qui **confirme l'hypothèse d'un ordre 1 pour l'ordre partiel par rapport à la monochloramine**.

- De la régression linéaire précédente, on déduit :

$$k_{app} = k[\text{NH}_3]_0 = 0,00717 \text{ min}^{-1} \Rightarrow \boxed{k = 0,00717 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$$

- La constante de vitesse  $k$  est liée à l'énergie d'activation  $E_A$  par la loi d'Arrhénius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Pour déterminer l'énergie d'activation, l'idée consiste à réaliser l'expérience précédente pour différentes températures et à déterminer la constante de vitesse. En traçant alors  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$ , on obtient une droite de coefficient directeur  $-E_A/R$ .

- On se place toujours dans l'hypothèse de la dégénérescence de l'ordre. Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration du réactif, ici  $[\text{NH}_2\text{Cl}]$ . Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et la constante de vitesse sont liés par :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$$

En appliquant ce résultat pour les deux expériences, on en déduit :

$$\frac{t_{1/2,2}}{t_{1/2,1}} = \frac{k_{app,1}}{k_{app,2}} = \frac{k_1[\text{NH}_3]_{0,1}}{k_2[\text{NH}_3]_{0,2}} = \exp\left(-\frac{E_A}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]\right) \times \frac{[\text{NH}_3]_{0,1}}{[\text{NH}_3]_{0,2}}$$

On effectue l'application numérique avec un temps de demi-réaction de l'ordre de 90 minutes pour la première réaction (Cf. tableau) :

$$t_{1/2,2} = 90 \times \exp\left(-\frac{74000}{8,31} \times \left[\frac{1}{273 + 27,3} - \frac{1}{273 + 130}\right]\right) \times \frac{1}{30} \quad \boxed{t_{1/2,2} \simeq 0,1 \text{ s}}$$

5. Les quantités de produit formées par les deux voies vont s'ajouter ce qui revient à sommer les constantes de vitesse (en supposant que les ordres de réaction restent les mêmes). De plus si la concentration en ion hydroxyde apparaît à l'ordre 1, il apparaîtra un terme proportionnel à :  $[\text{OH}^-] = K_e/[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \times 10^{pH}$ .

### 3 Analyse de la pureté de l'hydrazine

- Il s'agit de se placer au **maximum d'absorbance** :
  - la sensibilité est maximale ;
  - l'absorbance étant extrême en ce point, un léger décalage de longueur d'onde lors d'une mesure n'a une conséquence qu'au second ordre.
- La figure de droite montrant une relation de proportionnalité entre absorbance et concentration illustre la **loi de Beer-Lambert**. Plus précisément, la loi de Beer-Lambert stipule :

$$\boxed{A = \varepsilon \times \ell \times c}$$

avec  $A$  l'**absorbance** de la solution sans unité,  $\ell$  la **longueur** de la cuve en mètre,  $c$  la **concentration** de l'espèce absorbante en solution (en mol/L) et  $\varepsilon$  le **coefficient d'extinction molaire** en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .

- Protocole de dilution :
  - prélever 10 mL de la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL préalablement rincée avec la solution mère ;
  - verser le contenu de la pipette dans une fiole jaugée de 1,00 L préalablement rincée à l'eau distillée ;
  - ajouter de l'eau distillée à mi-hauteur et agiter ;
  - compléter jusqu'au trait de jauge, agiter.
- Il faut certainement s'assurer que la **réaction entre l'hydrazine et le PDAB soit terminée**.
- Compte-tenu de la valeur de l'absorbance et de l'équation proposée, on obtient la concentration  $C_1$  dans la solution  $S_1$  :

$$C_1 = \frac{0,90}{0,05805} = 15,5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour passer de  $S_0$  à  $S_1$ , la solution a été diluée 10 fois, donc

$$\boxed{C_0 = 155 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

- La solution « pure » a été diluée deux fois puis 100 000 fois pour obtenir  $S_0$ , la concentration de l'hydrazine pure est de :

$$C_{hyd.} = 2 \times 10^5 \times 155 \times 10^{-6} \Rightarrow C_{hyd.} = 31,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Compte tenu de la masse molaire et de la densité de l'hydrazine, 31,0 mol d'hydrazine correspondent à 992 g et à 987 mL ; pour un litre de solution, il y a donc 987 mL d'hydrazine et 13 mL d'eau, c'est à dire en terme de fraction massique d'hydrazine :

$$w = \frac{m_{hyd}}{m_{hyd} + m_{eau}} = \frac{992}{992 + 13} \Rightarrow \boxed{w = 98,7\%}$$

Cette valeur importante est cependant **inférieure à la valeur proposée dans l'énoncé de 99,5%**.