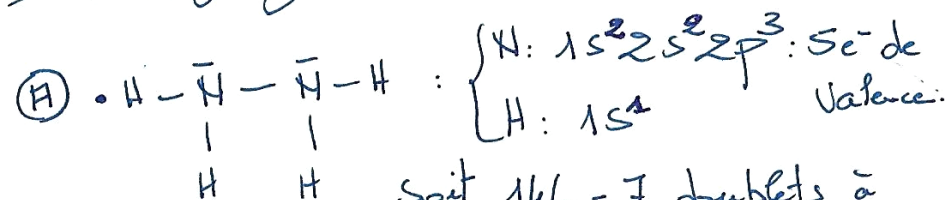


(1)

I) L'hydrazine

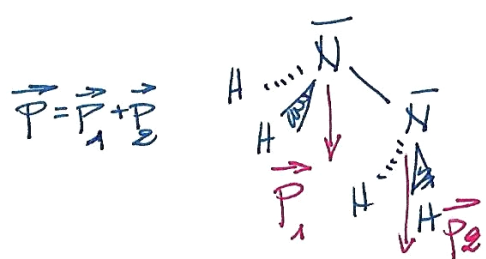


placer dans le respect de la règle de l'octet pour N (et du "doublet" pour H).

• L'environnement de chaque azote est tétraédrique, l'angle sera proche

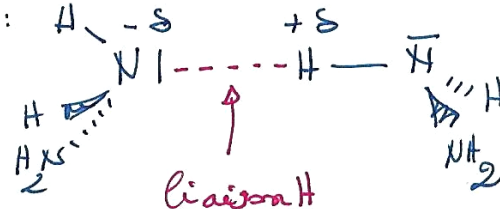
de $109,5^\circ$, mais inférieur à cause du doublet non liant de l'azote ($\approx 105^\circ$).

• La donnée utile est le moment dipolaire : $\mu = 1,75 \text{ D}$; celui-ci est



très important et la géométrie doit en rendre compte et respecter aussi la théorie VSEPR. On peut donc proposer

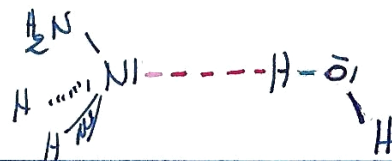
(B) Les molécules d'hydrazine (comme celles d'eau) sont associées par liaisons hydrogène :



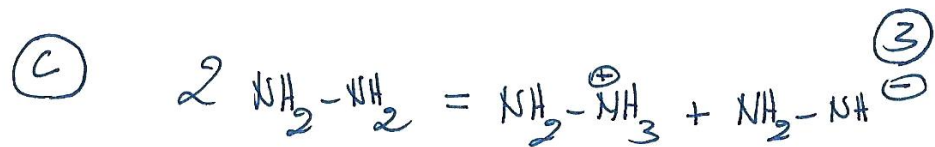
Ainsi l'interaction intermoléculaire est forte et la séparation des molécules lors de la fusion ou de l'ébullition est difficile : T_f et T_{eb} sont élevés.

R: il y a aussi possibilité de liaisons H dans $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$, mais la chaîne carbonée empêche qu'elles s'établissent aussi bien que dans l'eau ou l'hydrazine. Elles ne sont par contre pas possibles dans l'éthane.

• L'hydrazine sera très miscible dans l'eau à cause des liaisons H :



la forme ci-contre (même si la répulsion $-/-$ est défavorable). Voir B page 3



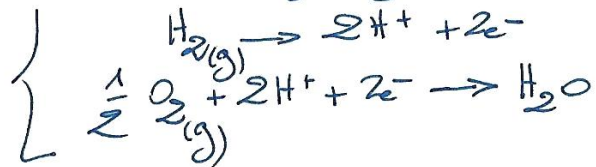
$$K_1 = \frac{[\text{NH}_2\text{NH}_3^+][\text{NH}_2\text{NH}^-]}{a_{\text{NH}_2\text{NH}_2}^2 (=1^2)} \text{ à comparer à}$$

K_e ; pour $[\text{NH}_2\text{NH}_3^+] < 10^{-13.5}$, le milieu est basique et pour $[\text{NH}_2\text{NH}_3^+] > 10^{-13.5}$ mol·L⁻¹ le milieu est acide. On peut définir un pH par $\text{pH} = -\log[\text{NH}_2\text{NH}_3^+]$. Enfin la dissociation de l'hydrazine est très faible (valeurs très basse de K_1), bien plus que celle de l'eau.

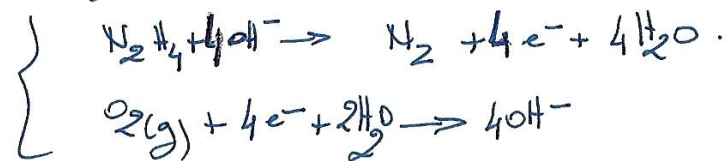
Résumé la fin du (F) : la réalité de la géométrie 3D de l'hydrazine est une répartition statistique entre les 2 formes issues de la rotation autour de N-N; mais ceci est tout à fait H.P....

II) Pile à hydrazine

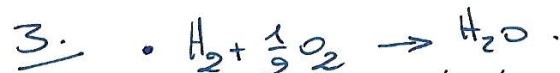
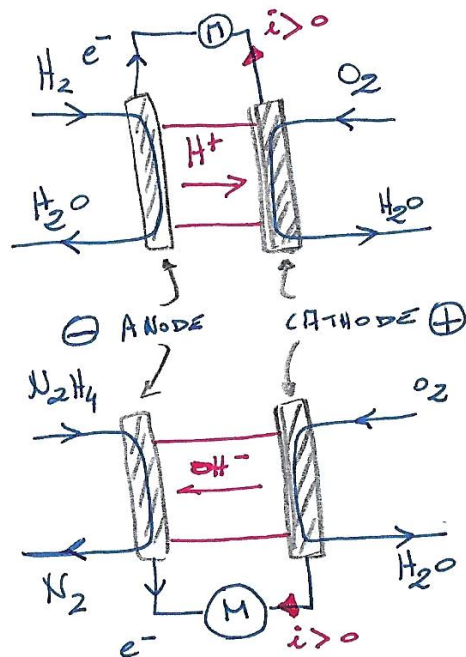
(A) 1. Pile à hydrogène



• Pile à hydrazine



2.



avec l'égalité des potentiels on obtient

$$K_{\frac{\text{H}_2}{2}}^0 = 10^{41}$$



De même $K_{\text{hydrazine}}^0 = 10^{104}$

Les deux réactions sont très quantitatives. ⑤



cette réaction produit du $CO_2(g)$, contrairement aux précédentes, ce qui est un inconvénient environnemental majeur.

③ 1. Elles doivent être parfaitement inertes chimiquement dans les conditions expérimentales correspondantes.

2. a) Immunité: attaque impossible du métal

Corrosion: attaque du métal et mise en solution de l'élément correspondant.

Passivation: attaque du métal et formation d'une couche protectrice (oxyde ou hydroxyde)

⑤ A: H_2 ; B: H_2O ; C: O_2 .

B: les diagrammes ne tiennent pas compte des aspects cinétiques pour l'eau ...

3. • $\forall pH$ le platine est immuni ou passivé dans l'eau. Il

peut donc être utilisé dans tous les cas. ⑥

- à pH acide, Co ou Ni seront corrodiés dans l'eau. À partir de $pH \approx 5$ ils sont soit immuniés soit passivés. Co et Ni peuvent être utilisés en milieu basique, pile à hydrazine, mais pas en milieu acide, pile à hydrogène.

- Les raisons sont (surtout...)
d'ordre économique: Pt est + cher que Co ou Ni. Actuellement le rapport des prix au kg est d'environ 500 entre Pt et (Co, Ni)...

Retour sur II.A.3. Pour la pile à hydrazine, on voit, à l'équilibre, l'égalité des potentiels (ce qui revient à dire que la pile ne débite plus: $i_{an} = 0$):

$$E_{N_2/N_2H_4} + 0,06 \log \frac{(P_{N_2}/P^\circ)[H^+]^4}{[N_2H_4]} = E_{O_2/H_2O} + 0,06 \log \frac{P_{O_2}}{P^\circ} [H^+]^4$$

$$\text{d'où } \log K_{\text{hydrazine}} = 4 \frac{(E_{O_2}^\circ - E_{N_2}^\circ)}{0,06}$$

R: J'utilise volontairement des $\frac{1}{2}$ équations avec H^+ pour pouvoir me servir directement des E° (donnés à $pH=0$), car ni H^+ , ni OH^- n'interviennent dans le bilan

C 1. $\Delta_f H^\circ_{O_2(g)} = 0$ (ESR de 0 à 298 K : $O_2(g)$) (7)

2. (a) $dH = \delta W_e + \delta W_p + \delta Q + PdV + VdP$
isobare : $VdP = 0$, $-P_e dV = -PdV$

d'où $\frac{dH}{T} = \frac{\delta W_e + \delta Q}{T}$
& $dG = d(H - TS) = dH - TdS$

car isotherme ; on réversible.

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ d'où avec $dH = \delta W_e + \delta Q$,

$dG = \delta W_e$ (voir aussi démonstration + complète du cours - polythermo X et Rédox)

(b) à $[T]$ et $[P]$, $\left| \begin{array}{l} dH = \Delta_r H d\xi \\ dG = \Delta_r G d\xi \end{array} \right.$

(c) Or $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$ (cf cours)

et $\Delta_r G \approx \Delta_r G^\circ$ ici car $Q_r \approx 1$, d'après l'énoncé. Soit $e = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$

$\Delta_r H^\circ = -633 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = -123 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

et $e = 0,94$.

Soit $\Delta_r G^\circ_{298} = -596 \text{ kJ mol}^{-1}$

II d'oxygène. (8)

6. Pour un même volume $r = \frac{n_{O_2(g)}}{n_{O_2(l)}} = \frac{C_{O_2(g)}}{C_{O_2(l)}}$. On a dans les données

$C_{O_2(l)} = 1140 \text{ kg m}^{-3}$; en faisant l'hypothèse GP pour $O_2(g)$ (à 200 bars...)

$C_{O_2(g)} = \frac{P_{O_2}}{RT} = 263 \text{ kg m}^{-3}$ et le rapport

soit $r = 0,23$. On gagne un facteur 5 avec $O_2(l)$ mais c'est plus difficile à mettre au point expérimentalement.

7. Exothermiques toutes les 2, la première très faiblement, la seconde très violemment.

8. $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ(T)/RT)$.

10. $K_1^\circ = 3,4 \cdot 10^{18}$ et $K_2^\circ = 4,5 \cdot 10^{63}$

$Q_{r1} = 1,7$ et $Q_{r2} = 0,6$; $\Delta_r G_{1,2}$

restent très négatif q'aurait l'avancement : les réactions sont totales.

11. de chauffage n mole de $NaClO_3$ nécessite

$n \text{ mol } NaClO_3 \cdot C_{p,NaClO_3} \Delta T$ et la réaction I.1 fournit $n \Delta_r H^\circ_1$.
soit $\Delta T = \frac{45600}{983 \times 9,1064} = 430 \text{ K}$, soit $T_f = 450^\circ \text{C} > 300^\circ \text{C}$. la réaction s'auto-entretient et Fe ne sert qu'à la déclencher.

III - Cinétique

1.

Dans la première expérience, les réactifs étant introduits en proportions stœchiométriques, on va donc pouvoir accéder à l'ordre global.

Dans la seconde expérience il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à Fe^{2+} : on atteint alors l'ordre partiel par rapport à Hg^{2+} .

2.

On note $n = p + q$, ainsi : $-1/2 \, d[\text{Hg}^{2+}]/dt = k[\text{Hg}^{2+}]^n$

En admettant $n = 2$, l'intégration de la relation précédente conduit à :

$$1/[\text{Hg}^{2+}] = 2kt + 1/[\text{Hg}^{2+}]_0 \quad \Leftrightarrow \quad [\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}] = 2[\text{Hg}^{2+}]_0 kt + 1$$

t (u.a.)	0	1	2	3	∞
$[\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}]$	1	2	3	4	∞

Le tableau issu de l'expérience n°1 confirme bien que $[\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}]$ est une fonction affine du temps ce qui valide la valeur 2 pour l'ordre.

3.

$-1/2 \, d[\text{Hg}^{2+}]/dt = k[\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}] = k' [\text{Hg}^{2+}]$ dans le cadre de l'hypothèse de l'énoncé.

L'intégration conduit à : $\ln\left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]_0}{[\text{Hg}^{2+}]}\right) = 2k't$

t (u.a.)	0	1	2	4	∞
$[\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}]$	1	3/2	20/9	5	∞
$\ln([\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}])$	0	0,40	0,80	1,60	∞

Le tableau issu de l'expérience n°2 confirme bien que $\ln([\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}])$ est proportionnel au temps ce qui valide la valeur 1 pour q et donc aussi 1 pour p.