

PARTIE I - PILE A HYDRAZINE (CENTRALE PSI – extrait)

L'hydrazine est le premier propergol à avoir été utilisé pour la propulsion aéronautique, en particulier dans les avions fusées Messerschmitt Me 163. La formule de l'hydrazine est N_2H_4 .

Certaines données utiles sont rassemblées en fin d'énoncé.

I L'hydrazine

La tableau suivant compare quelques données physico-chimiques de l'hydrazine à celles de l'eau, de l'éthanol et de l'éthane.

	Hydrazine	Eau	Éthanol	Éthane (C_2H_6)
Température fusion ($^{\circ}C$)	2	0	-117	-183
Température ébullition ($^{\circ}C$)	114	100	-79	-89
Moment dipolaire (D)	1,75	1,85	1,66	

I.A – Donner la structure de Lewis de la molécule d'hydrazine.

Donner un ordre de grandeur pour les angles HNH.

Compte tenu des données, quelle structure tridimensionnelle peut-on proposer pour l'hydrazine ?

I.B – Comment expliquer la valeur élevée des températures de fusion et d'ébullition de l'hydrazine ? D'après vous, l'hydrazine est-elle très miscible ou peu miscible dans l'eau ? Justifier.

I.C – Comme l'eau, l'hydrazine est un amphotère. Écrire l'équation bilan de l'autoprotolyse de l'hydrazine. La constante de cet équilibre à 298 K est $K_1 = 10^{-25}$. Faire une comparaison avec l'eau.

II Pile à hydrazine

L'hydrazine a été remise au goût du jour par le constructeur automobile Daihatsu : elle remplace l'hydrogène dans les piles à combustibles, sources d'énergie pour les moteurs.

Une pile à combustible est constituée de (figure 1) :

- deux électrodes métalliques poreuses permettant le passage du combustible et du dioxygène ;
- un électrolyte contenant des ions H^+ pour la pile à hydrogène et OH^- pour la pile à hydrazine.

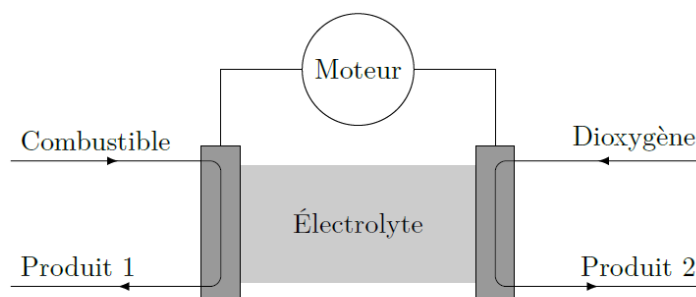


Figure 1

Pour la pile à hydrogène, le combustible est du dihydrogène sous forme gazeuse, la réaction se fait en milieu très acide. Pour la pile à hydrazine, le combustible est une solution aqueuse à 5% en hydrazine, la réaction se fait en milieu basique.

II.A – On donne les potentiels standard

Couple	$H^+_{(aq)}/H_2$	O_2/H_2O	N_2/N_2H_4
E° (V)	0,00	1,23	-0,33

II.A.1) Pour chacune des piles, écrire, pour les différents couples susceptibles d'intervenir, les demi-équations rédox.

II.A.2) Pour chacune des piles, reproduire succinctement la figure 1 en indiquant :

- le nom des électrodes ;
- le nom des produits 1 et 2 ;
- le sens de circulation des électrons ;
- le sens de circulation du courant ;
- le sens de déplacement des ions dans l'électrolyte ;
- les pôles de la pile.

II.A.3) Pour chaque pile, écrire l'équation bilan de la réaction et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre. Commenter les résultats obtenus.

II.A.4) Écrire l'équation de combustion de l'éthane par le dioxygène. Quel est un avantage de la pile à combustible par rapport à un moteur thermique utilisant la combustion de l'éthane ?

II.B – Choix des électrodes

II.B.1) Dans la pile à hydrogène, les électrodes sont en platine. Dans la pile à hydrazine, l'électrode en contact avec l'hydrazine est en nickel, celle en contact avec le dioxygène est en cobalt. Quelle doit être la principale propriété des électrodes utilisées dans les piles à combustible ?

II.B.2) Les diagrammes potentiel-pH simplifiés du cobalt, du nickel et du platine sont donnés figure 2. Les diagrammes potentiel-pH du cobalt et du nickel peuvent être considérés comme identiques.

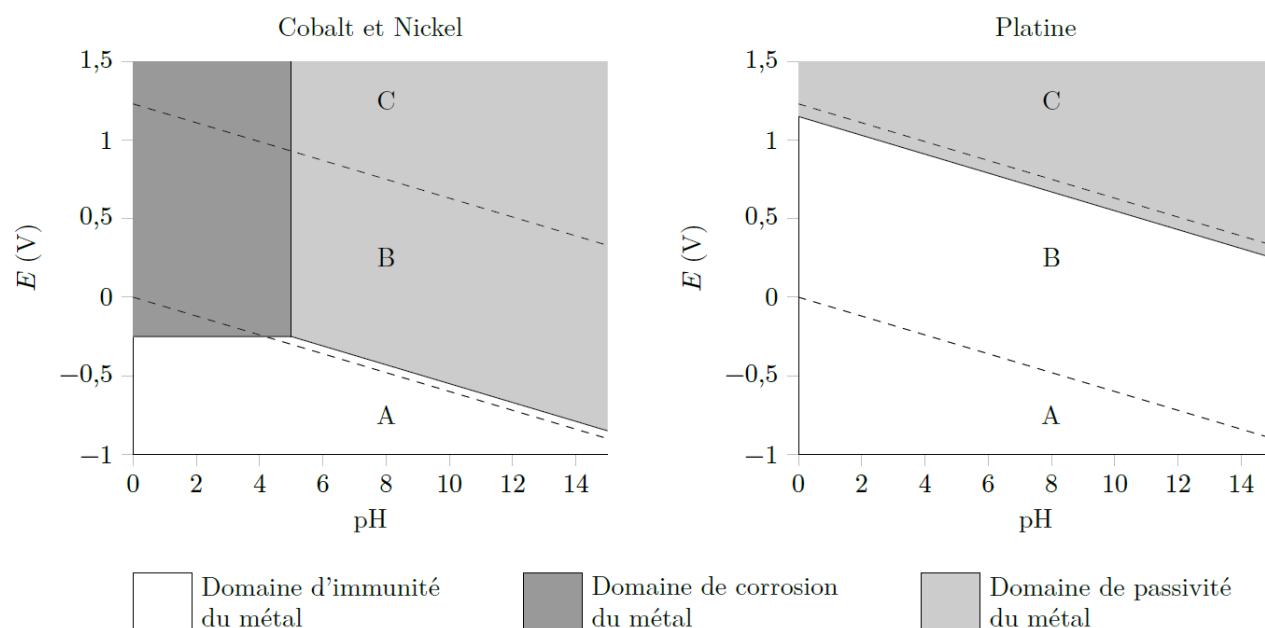


Figure 2 Diagrammes potentiel-pH du cobalt, du nickel et du platine

- a) Qu'appelle-t-on domaines d'immunité, de corrosion et de passivité ?
 b) À quoi correspondent les trois domaines A, B et C délimités par les deux droites en pointillés relatives aux couples rédox de l'eau ?

II.B.3) Compte tenu des conditions opératoires pour chacune des piles et en exploitant les diagrammes potentiel-pH de la figure 2, justifier le choix des électrodes. Est-il possible d'utiliser une électrode en cobalt ou nickel pour la pile à hydrogène ? Quelles peuvent être les raisons qui ont conduit au choix des électrodes en nickel et en cobalt pour la pile à hydrazine ?

II.C – Rendement de la pile à combustible

On se place à $T = 298 \text{ K}$. On donne :

Composant	$\text{N}_2\text{H}_4(\ell)$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{dissous})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	51		-10	-286
S_m° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	121	205	63	70

1. Une valeur d'enthalpie de formation n'est pas précisée dans le tableau précédent. Pourquoi ?

Pour un accroissement élémentaire $d\xi$ de l'avancement de la réaction, on note respectivement δQ et δW_e le transfert thermique et le travail électrique (travail utile) reçus par la pile.

Le rendement thermodynamique de la pile est défini par $\rho = \frac{\delta W_e}{\delta Q + \delta W_e}$.

2. Pour simplifier les calculs, on fait l'hypothèse d'un fonctionnement réversible, isotherme et isobare.
- a) Pour un accroissement élémentaire $d\xi$ de l'avancement de la réaction, donner, dans ces conditions, les expressions de δQ et δW_e en fonction de dH et dG , respectivement les variations de l'enthalpie et de l'enthalpie libre de la pile.
- b) Relier dH et dG à $d\xi$. On suppose dans la question suivante que $Q_r \approx 1$.
- c) En déduire alors l'expression du rendement en fonction des grandeurs standard de réaction. Faire l'application numérique.

A titre indicatif, les constructeurs de piles à combustibles donnent des rendements effectifs réels de l'ordre de 70% au maximum.

Données

Sauf mention contraire, les valeurs indiquées sont données à 298 K.

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

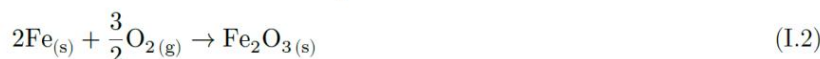
Constante de Nernst : $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$.

Extrait du tableau périodique des éléments

Numéro atomique	1	6	7	8
Symbole	H	C	N	O
Masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,01	12,0	14,0	16,0

PARTIE II – L'oxygène - (CENTRALE PSI – extrait)

I.B – L'oxygène peut être conditionné en bouteille sous forme gazeuse à une pression de 200 bar ; on le trouve également stocké sous forme liquide. Dans les avions de transport de passagers, les masques à oxygène peuvent être reliés à des générateurs chimiques contenant du chlorate de sodium solide, de formule NaClO_3 . Celui-ci se décompose en chlorure de sodium NaCl et en dioxygène. Le déclenchement de la réaction se fait par percussion mécanique. Pour maintenir une vitesse de réaction suffisante, le chlorate de sodium doit être porté à 300°C ; on ajoute donc du fer en poudre, dont l'oxydation produit la chaleur nécessaire. Les deux réactions s'écrivent



Les enthalpies libres standard (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de ces réactions dans le cadre de l'approximation d'Ellingham en fonction de la température (en K) sont respectivement $\Delta_r G_1^\circ = -45,6 - 0,275 T$ et $\Delta_r G_2^\circ = -824 + 0,220 T$.

Q 6. Pour un volume donné de contenant, évaluer le rapport

$$r = \frac{\text{masse de dioxygène gazeux à } 200 \text{ bar}}{\text{masse de dioxygène liquide à } 20^\circ\text{C}}$$

des masses de dioxygène contenu dans un même volume, suivant qu'il est liquide (à 20°C) ou gazeux (à 200 bar et 20°C). Commenter le résultat.

Q 7. Les réactions (I.1) et (I.2) sont-elles endo ou exothermiques ? Justifier.

Q 9. Rappeler l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction et de la température.

Q 10. Justifier que chacune des réactions (I.1) et (I.2) est totale dans les conditions d'utilisation des générateurs chimiques (on admettra qu'ils produisent une pression partielle de dioxygène de l'ordre de 0,7 bar).

Q 11. On suppose que la chaleur Q_P dégagée par la réaction (I.1) à 300°C permet de chauffer adiabatiquement à une température T_f du chlorate de sodium, initialement seul à 20°C , en quantité égale à celle consommée par la réaction (I.1). Déterminer T_f .

La réaction (I.1) peut-elle s'auto-entretenir ? Quel est alors le seul intérêt de la poudre de fer ?

Données

Composition de la croûte terrestre

Élément	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg
Pourcentage (en masse) dans la croûte terrestre	46,7	27,7	8,1	5,0	3,7	2,8	2,6	2,1

Masses molaires

Élément ou composé	H	O	N	Fe	NaClO ₃
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	1,01	16,0	14,0	55,8	106,4

Capacités thermiques massiques (supposées indépendantes de la température)

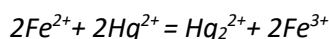
	Fe	NaClO ₃	Air (à pression constante)
Capacité thermique massique (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	444	983	≈ 1000

Données diverses

Masse volumique du dioxygène liquide	1140 kg·m ⁻³
Densité de l'eau de mer à 20 °C	1,03
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$1 \text{ F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{m}^{-1}$
Intensité du champ de pesanteur terrestre	$g = 9,81 \text{ N}\cdot\text{kg}^{-1}$
1 bar = 1 × 10 ⁵ Pa	

PARTIE III – Etude d'une cinétique (Mines PSI – extrait)

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de réduction de Hg²⁺ par Fe²⁺ :



On supposera que la loi de vitesse suit la forme $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0$, on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées) :

Expérience n°1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$t(\text{u.a.})$	0	1	2	3	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

Expérience n°2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$t(\text{u.a.})$	0	1	2	4	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

- 1- Expliquer l'intérêt du choix $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0$ dans la première expérience, et l'intérêt du choix $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{Hg}^{2+}]_0$ dans la seconde.
- 2- Montrer que l'ordre global de la réaction est 2.
- 3- Montrer qu'on peut raisonnablement estimer que les ordres partiels vérifient $p = q = 1$.