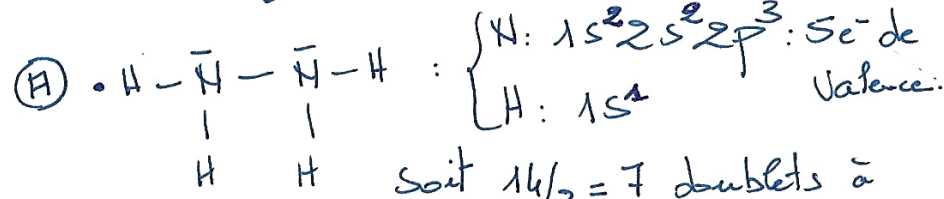


I] L'hydrazine

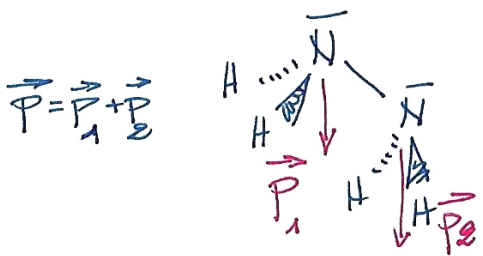


Soit $14/2 = 7$ doublets à placer dans le respect de la règle de l'octet pour N (et du "doublet" pour H).

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

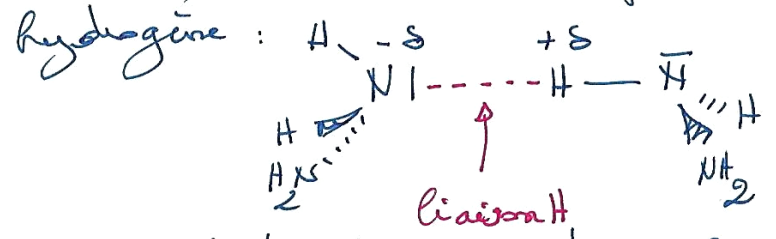
de $109,5^\circ$, mais inférieur à cause du doublet non liant de l'azote ($\approx 105^\circ$)

• 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 règle VSEPR. On peut donc proposer

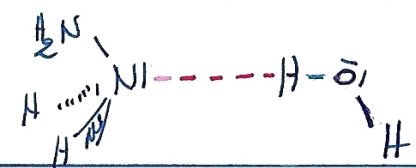
Ⓑ • Les molécules d'hydrazine (comme celles d'eau) sont associées par liaisons hydrogène : ②



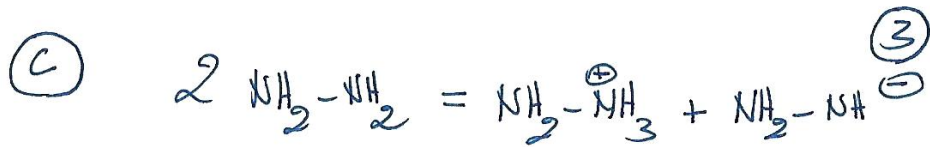
Ainsi l'interaction intermoléculaire est forte et la séparation des molécules lors de la fusion ou de l'ébullition est difficile : T_f et T_{eb} sont élevés.

R : il y a aussi possibilité de liaisons H dans CH3-CH2OH, 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



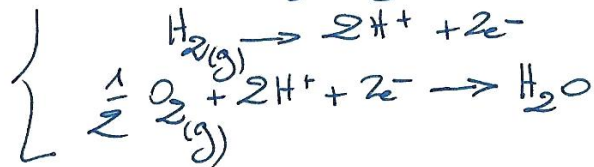
$$K_1 = \frac{[\text{NH}_2\text{NH}_3^{\oplus}][\text{NH}_2\text{NH}^{\ominus}]}{a^2_{\text{NH}_2\text{NH}_2} (=1^2)} \text{ à comparer à}$$

K_e ; pour $[\text{NH}_2\text{NH}_3^{\oplus}] < 10^{-13,5}$, le milieu est basique et pour $[\text{NH}_2\text{NH}_3^{\oplus}] > 10^{-13,5} \text{ mol}^{-1}$ le milieu est acide. On peut définir un pH par $\text{pH} = -\log[\text{NH}_2\text{NH}_3^{\oplus}]$. Enfin la dissociation de l'hydrazine est très faible (valeurs très basse de K_1), bien plus que celle de l'eau.

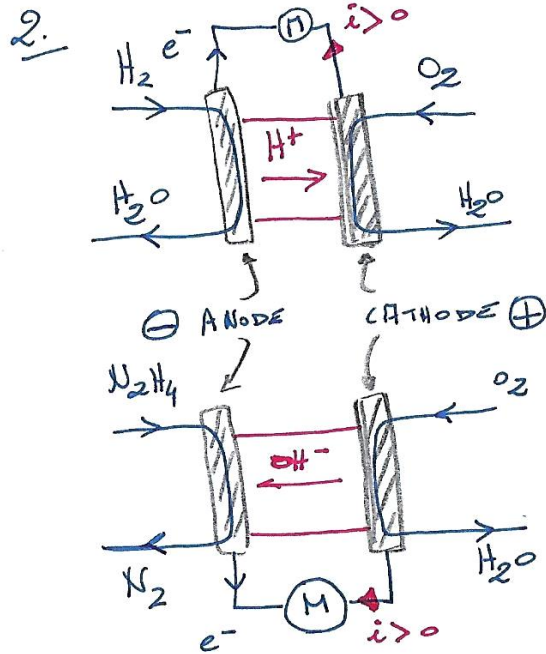
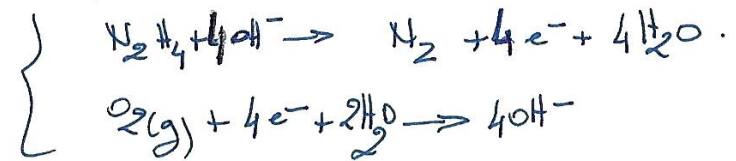
Revenons à la fin du (A) : la réalité de la géométrie 3D de l'hydrazine est une répartition statistique entre les 2 formes issues de la rotation autour de N-N; mais ceci est tout à fait H.P. ...

II) Pile à hydrazine

(A) 1. Pile à hydrogène



• Pile à hydrazine



3. $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.
avec l'égalité des potentiels on obtient

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



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

des deux réactions sont très quantitatives. (5)



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

(B) 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)

(D) A: H_2 ; B: H_2O ; C: O_2 .

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

3. • $\forall pH$ le platine est inerte 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 inerte 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 (sont...)
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 écrit, à l'équilibre, l'égalité des potentiels (ce qui revient à dire que la pile ne débite plus: $i_{ext} = 0$):

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

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

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

C 1. $\Delta_r H^\circ_{298K} \text{O}_2(g) = 0$ (ESR de 0 à 298K : $\text{O}_2(g)$) (7)

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

d'où $dH = \delta W_e + \delta Q$
 $dG = d(H - TS) = dH - TdS$

car isotherme; ou réversible.

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

$dG = \delta W_e$ (voir aussi la démonstration + complète du cours - poly thermo X et Rébox)

(b) à [T] et [P], $dH = \Delta_r H d\xi$
 $dG = \Delta_r G d\xi$

(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 $e = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$

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

$\Delta_r G^\circ = -1235 \text{ kJ mol}^{-1}$

Soit $\Delta_r G_{298}^\circ = -596 \text{ kJ mol}^{-1}$

et $e = 0,94$.

II d'oxygène. (8)

6. Pour un même volume $r = \frac{m_{\text{O}_2(g)}}{m_{\text{O}_2(l)}} = \frac{C_{\text{O}_2(g)}}{C_{\text{O}_2(l)}}$. On a dans les données

$C_{\text{O}_2(l)} = 1140 \text{ kg m}^{-3}$; en faisant l'hypothèse GP pour $\text{O}_2(g)$ (à 200 bars...)

$C_{\text{O}_2(g)} = \frac{P_{\text{O}_2}}{RT} = 263 \text{ kg m}^{-3}$ et le rapport

vaut $r = 0,23$. On gagne un facteur 5 avec $\text{O}_2(l)$ mais c'est plus difficile à mettre au banc expérimental.

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

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

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

$Q_{r1} = 17$ et $Q_{r2} = 0,6$; $\Delta_r G_{1,2}$

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

M. de chauffage n mole de BaCO_3 nécessite $n \text{ mol BaCO}_3 \cdot C_{p, \text{BaCO}_3} \Delta T$ et la réaction I.1 fournit $n \Delta_r H_{1,2}$.
soit $\Delta T = \frac{45600}{983 \times 9,1064} = 430 \text{ K}$, soit $T = 450^\circ \text{C} > 300^\circ \text{C}$: la réaction s'auto-entretient et Fe ne sert qu'à la démarrage.

DS N°6 - Corrigé partie III

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 : $-1/2 d[Hg^{2+}]/dt = k[Hg^{2+}]^n$

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

$$1/[Hg^{2+}] = 2kt + 1/[Hg^{2+}]_0 \quad \Leftrightarrow \quad [Hg^{2+}]_0/[Hg^{2+}] = 2[Hg^{2+}]_0kt + 1$$

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

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

3.

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

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

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

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