

# THERMODYNAMIQUE

pour le 18/10/2024

Les parties grisées sont **facultatives**.

## Exercice I : du sodium dans l'eau

On souhaite évaluer dans cet exercice la température maximale atteinte par une solution à laquelle ont été ajoutés 230 mg de sodium métallique dans 100 mL d'eau initialement à 298 K ( $p = 1$  bar).

**I.1.** Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsque le sodium est mis en contact avec l'eau. On précise que la réaction s'effectue en milieu basique et que les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont les suivants :  $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$  et  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}$ .

**I.2.** Dans la suite, cette réaction sera considérée comme totale. Quelle grandeur thermodynamique faut-il considérer pour trouver la température recherchée? Évaluer cette grandeur à partir des données fournies. Commenter.

**I.3.** En exposant le raisonnement et en particulier les hypothèses posées, évaluer la température maximale atteinte par la solution aqueuse.

## Exercice II : enthalpie de dissociation

À l'aide des enthalpies de formations suivantes fournies à 298 K, déterminer la valeur des enthalpies de dissociation des liaisons P-H et P-P.

espèce	P <sub>(g)</sub>	H <sub>(g)</sub>	PH <sub>3(g)</sub>	P <sub>2</sub> H <sub>4(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	334	218	23	20

## Problème III : trajectoire d'une sonde

Au cours de la mission *Parker Solar Probe*, une couronne qui s'étend dans l'espace interplanétaire observée lors des éclipses, est approchée par une sonde. La trajectoire de cette sonde peut être corrigée. Dans ce but, la sonde est équipée de douze propulseurs à hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_4$  qui permettent de modifier sa vitesse.

### **Partie A : 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.

**III.A.1.** Écrire et ajuster l'équation de la réaction de décomposition de l'hydrazine. Justifier son utilisation pour un moteur à propulsion.

**III.A.2.** Définir le terme catalyseur.

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

**III.A.3.** Justifier le caractère exothermique de la réaction de décomposition à l'aide d'un calcul d'enthalpie standard de réaction.

**III.A.4.** Retrouver la valeur de l'enthalpie standard de réaction par un calcul mettant en jeu les énergies de liaison.

**III.A.5.** Justifier la variation de température dans la chambre dans l'hypothèse d'une décomposition adiabatique et monobare.

**III.A.6.** Proposer des améliorations permettant d'obtenir une meilleure estimation de la variation de température à apporter au modèle utilisé pour le calcul précédent.

**III.A.7. (5/2)** Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction à 298 K.

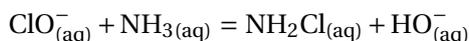
Commenter.

**III.A.8.** En supposant la réaction quantitative, calculer le volume d'hydrazine pure à utiliser lors de la phase propulsée de la descente de la sonde spatiale en supposant que cette opération nécessite  $1,0 \cdot 10^8$  J.

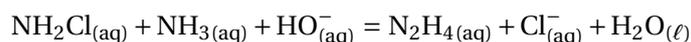
### **Partie B : synthèse de l'hydrazine**

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 de l'hydrazine anhydre.

La première étape consiste en la formation à froid de monochloramine ( $\text{NH}_2\text{Cl}_{(\text{aq})}$ ) à partir d'ammoniac et d'hypochlorite de sodium selon la réaction d'équation suivante :



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.



**III.B.1.** L'hydrazine présente une grande miscibilité à l'eau. Justifier cette affirmation.

**III.B.2.** Justifier de l'intérêt, du point de vue thermodynamique, de travailler en excès d'ammoniac pour cette étape.

Plusieurs études cinétiques ont été menées en laboratoire sur ces réactions dans le but d'optimiser les conditions de synthèse. Cette partie propose 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 suivante :

$$v_r(t) = k [\text{NH}_2\text{Cl}]^\alpha [\text{NH}_3]$$

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  $[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en monochloramine et  $[\text{NH}_3]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ammoniac. Les données sont regroupées dans le tableau suivant.

$t / \text{min}$	0	10	20	30	50	70	90
$[\text{NH}_2\text{Cl}] / \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2,00	1,86	1,73	1,61	1,40	1,21	1,05

**III.B.3.** Proposer une valeur pour  $\alpha$  en justifiant soigneusement.

**III.B.4.** Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k$ .

**III.B.5.** Proposer une méthode **précise** pour déterminer la valeur de l'énergie d'activation  $\mathcal{E}_a$  expérimentalement.

**III.B.6.** Proposer une estimation du temps de demi-réaction dans les conditions réelles de synthèse :

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{NH}_3]_0 = 30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{\AA} \quad T = 130^\circ\text{C}$$

### **Partie C : analyse de la pureté**

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).

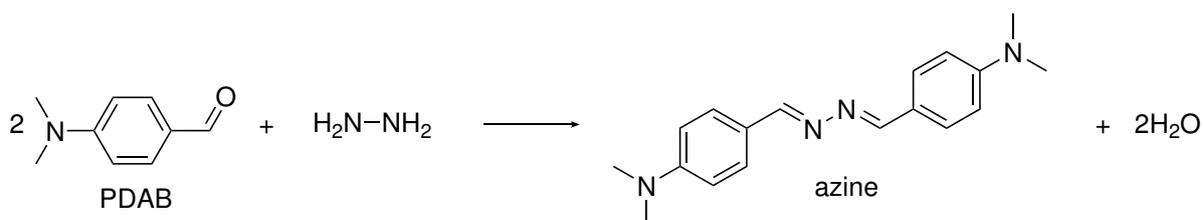
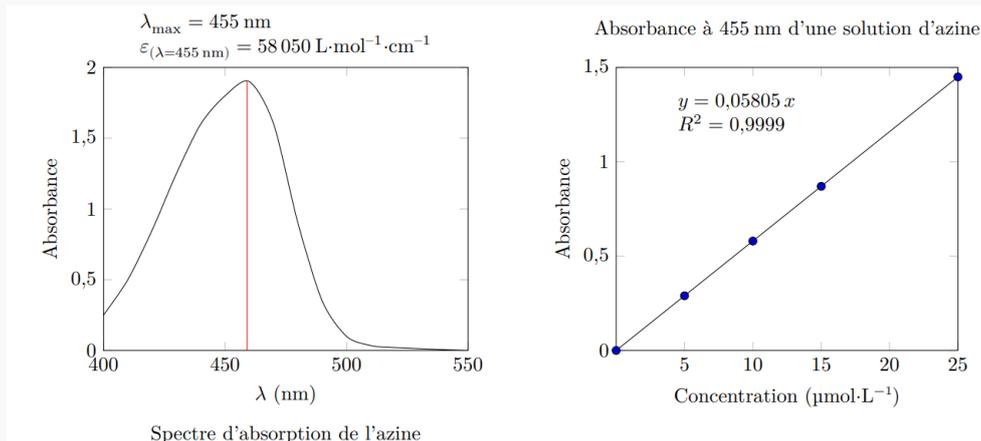


Figure III.1 :



III.C.1. Justifier le choix de la longueur d'onde pour le tracé de la figure III.1 (partie droite).

III.C.2. Nommer et énoncer la loi mise en évidence par la partie droite de la figure III.1 en indiquant le nom et l'unité des grandeurs introduites.

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, une solution  $S_1$  est obtenue ;
- l'absorbance de la solution  $S_1$  est mesurée :  $A_1 = 0,90$ .

III.C.3. Proposer une protocole pour réaliser une dilution par 100 en indiquant clairement la verrerie utilisée.

III.C.4. Expliquer la nécessité d'attendre 20 minutes avant de mesurer l'absorbance.

III.C.5. Déterminer la concentration en hydrazine de la solution  $S_0$ .

III.C.6. En déduire la teneur massique en hydrazine de l'échantillon d'hydrazine « pure ».

**Fin de l'énoncé**

## Données

- Constante d'AVOGADRO :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau à 298 K :  $K_e = 10^{-14}$
- Numéros atomiques et masses molaires atomiques :

élément	H	C	N	O	Na	Cl	K	Fe
<b>Z</b>	1	6	7	8	11	17	19	26
<b>M / g · mol<sup>-1</sup></b>	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	35,5	39,1	55,8

- Propriétés de l'hydrazine :
  - \* Densité à 298 K : 1,00
  - \* Température de fusion : 275,0 K
  - \* Température d'ébullition : 384,5 K sous pression atmosphérique
  - \* Moment dipolaire : 1,85 D
  - \* Enthalpie standard de vaporisation :  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 44,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpies de dissociations de liaisons à 298 K :

liaison	H–H	N–H	N–N	N≡N
<b><math>\Delta_{\text{diss}}H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>	436	390	164	947

- Diverses données thermodynamiques à 298 K :

espèce	Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(ℓ)</sub>	H <sub>2</sub> (g)	Na(s)	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ℓ)	N <sub>2</sub> (g)
<b><math>\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>	-240	-230	-290			50,6	
<b><math>C_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>	50	-150	80	28,8	30		29,1
<b><math>S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>				130,7		121,5	191,6

## Coup de pouce

### • Exercice II

Représenter les schémas de LEWIS des molécules. Réaliser un cycle thermo-dynamique mettant en jeu les énergies des liaisons.

### • Problème III

#### \* Partie A

III.A.1 Lire le texte de l'énoncé et préciser les états physiques.

III.A.3 Utiliser la loi de HESS la plus simple possible.

III.A.4 Réaliser un cycle thermodynamique en brisant les liaisons. Attention aux états physiques !

III.A.7 Utiliser les données thermodynamiques. Un calcul des grandeurs standard de réactions s'impose.

III.A.8 Relier la chaleur dégagée à l'enthalpie standard de la réaction. En déduire une quantité de matière puis un volume.

#### \* Partie B

III.B.1 Effectuer un bilan d'interaction intermoléculaire rapide.

III.B.2 Poser absolument l'écriture d'un quotient de réaction.

III.B.3 Poser absolument l'écriture d'une équation différentielle et la résoudre.

III.B.4 Utiliser le mode « graphique » de la calculatrice.

III.B.6 Comparer les valeurs des concentrations et en tirer une conclusion expérimentale classique. Attention la température change : la constante de vitesse change donc aussi.

#### \* Partie C

III.C.6 Utiliser la densité.