

Année scolaire
2018/2019

Classe de PCSI 7

Devoir surveillé de chimie n°2

Durée de l'épreuve : 2 heuresUsage des calculatrices : autorisé**N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.**

Ce devoir est constitué de deux problèmes indépendants.

Une feuille de papier millimétré est jointe en fin de sujet et devra être utilisée pour répondre à l'une des questions.

On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.On note $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentration unitaire.

I) Synthèse de l'hydrazine

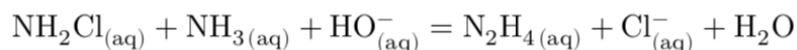
L'hydrazine, de nom officiel diazane, est un composé moléculaire de formule N_2H_4 (ou, en formule semi-développée : $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$). Sa masse molaire vaut : $M = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.Dans les conditions normales de température et de pression, elle se présente sous forme d'un liquide incolore, miscible à l'eau en toutes proportions, de densité $d = 1,005$.

L'hydrazine est utilisée dans de nombreux secteurs, comme la chimie des polymères, la synthèse de médicaments ou la propulsion des engins spatiaux.

La production annuelle mondiale d'hydrazine est de 260 000 tonnes. Elle est majoritairement synthétisée par le procédé Raschig, qui se décompose en deux étapes de synthèse, suivies d'étapes de concentration et de purification pour obtenir l'hydrazine anhydre. Pour être utilisable comme ergol dans les sondes spatiales, elle doit être de très haute pureté (teneur massique supérieure à 99,5%).

Le procédé Raschig se déroule en solution aqueuse. Une première étape consiste en la formation à froid de monochloramine (NH_2Cl) à partir d'ammoniac (NH_3) et d'hypochlorite de sodium (cette étape ne sera pas étudiée).

La seconde étape, qui fera l'objet de notre étude, est la formation de l'hydrazine par réaction avec l'ammoniac en milieu basique, selon l'équation :

Un suivi cinétique de cette réaction par spectroscopie à 27°C et dans une solution tampon de $\text{pH} = 11,85$ a permis de déterminer la concentration en monochloramine au cours du temps à partir d'une concentration initiale $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en monochloramine et $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ammoniac. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

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

Quelques rappels :

- une solution tampon est une solution dont le pH est maintenu constant au cours du temps, grâce à un couple acido/basique introduit en excès dans un but de régulation ;
- le pH est lié à la concentration en ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ en solution aqueuse diluée par : $[\text{H}^+] = (10^{-\text{pH}}) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- le produit ionique de l'eau vaut approximativement : $K_e = \left(\frac{[\text{H}^+_{(\text{aq})}]}{c^\circ}\right) \left(\frac{[\text{HO}^-_{(\text{aq})}]}{c^\circ}\right) = 10^{-14}$.

Aspect thermodynamique

On souhaite dans un premier temps montrer l'intérêt thermodynamique de l'utilisation d'un excès d'ammoniac pour la réaction étudiée.

On notera K° la constante d'équilibre de la réaction. On ne dispose pas de la valeur réelle de K° , mais on prendra une valeur plausible : $K^\circ = 10^2$, compatible avec le fait que la réaction étudiée n'est que légèrement favorable thermodynamiquement.

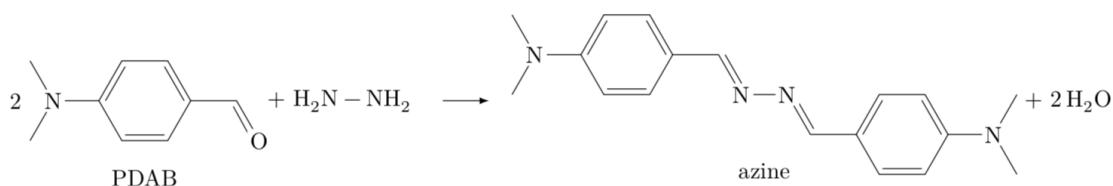
- 1) Montrer que le système initial doit nécessairement évoluer spontanément dans le sens direct de l'équation puis que, si on attend une durée suffisamment longue, il évoluera nécessairement vers un état d'équilibre chimique (rupture d'équilibre impossible).
- 2) Vérifier que, dans les conditions choisies pour l'expérience, la réaction sera bien quasi-totale au bout d'une durée très longue.
- 3) Aurait-on obtenu la même conclusion si on avait pris un excès moins large d'ammoniac, par exemple $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$? Conclure.

Aspect cinétique

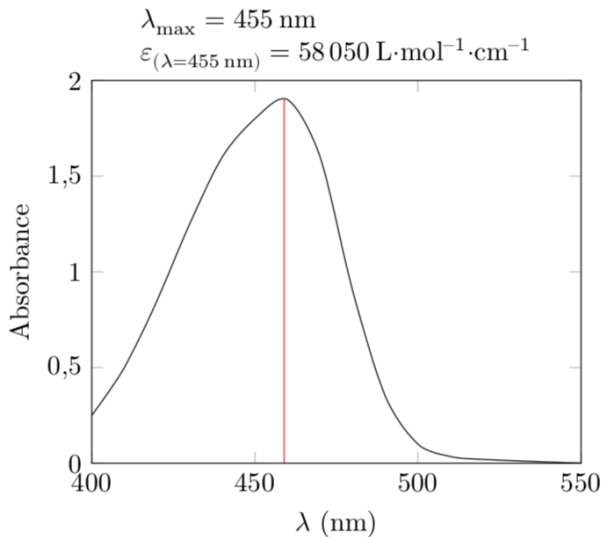
- 4) Sachant que la réaction admet un ordre, en déduire l'expression de la loi de vitesse, en notant k_0 la constante cinétique.
- 5) D'après les conditions choisies pour mener le suivi cinétique, montrer que l'expression précédente peut se simplifier, la vitesse ne dépendant plus que d'une seule concentration variable. Donner l'expression de la constante cinétique apparente, que l'on notera k .
- 6) En explicitant la démarche, montrer que les résultats expérimentaux permettent de vérifier que la réaction admet un ordre 1 par rapport à la chloramine, et déterminer la valeur de la constante cinétique k .
- 7) L'énergie d'activation de la réaction a été estimée à $74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Expliquer en quelques lignes comment on a pu déterminer expérimentalement la valeur de cette énergie d'activation.
- 8) Calculer le temps de demi-réaction dans les conditions de cette expérience. Sachant que la réaction est également d'ordre 1 par rapport à l'ammoniac, proposer une estimation du temps de demi-réaction dans les conditions réelles de synthèse : $[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_3]_0 = 30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 11,85$; $\theta = 130^\circ\text{C}$. Conclure sur le choix de ces conditions.
- 9) Des études similaires, menées à d'autres valeurs de pH, permettent d'établir que la constante cinétique vérifie une relation du type $k_1 + k_2 \cdot 10^{+\text{pH}}$. Justifier que cette expression pourrait s'expliquer par l'existence de deux mécanismes réactionnels différents se déroulant simultanément, dont on donnera l'ordre de chacun par rapport à HO^- .

Analyse de la pureté de l'hydrazine

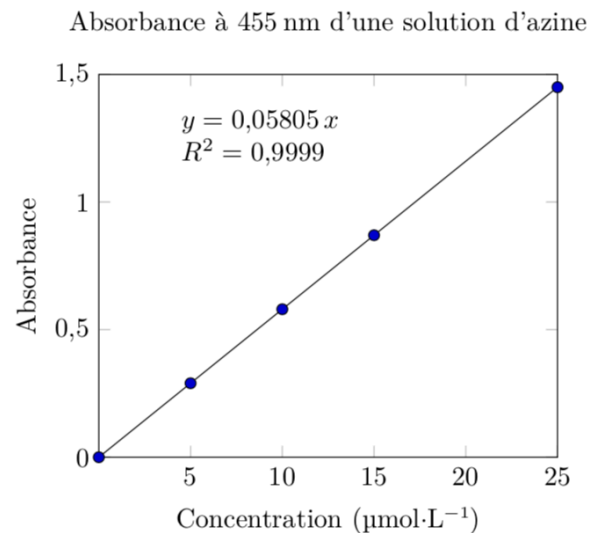
Une fois l'hydrazine isolée et purifiée, on obtient un liquide de densité 1,005, qui paraît être de l'hydrazine pure. Afin de vérifier cette pureté, on peut réaliser le dosage spectrophotométrique d'une azine formée par réaction quantitative de l'hydrazine avec le paradiméthylaminobenzaldéhyde (PDAB).



Cette méthode a été publiée dans la thèse de doctorat « Nouvelle stratégie d'extraction et de purification de l'hydrazine de grade spatial via le procédé Raschig », de Clelia Betton. On trouve dans cette publication les graphes suivants :



Spectre d'absorption de l'azine



- 10) Justifier le choix de la longueur d'onde pour le tracé du graphe de droite.
- 11) Comment nomme-t-on le graphe de droite ? Quelle loi met-il en évidence ? L'énoncer en indiquant le nom et l'unité de chaque terme.

Le protocole du dosage 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, on obtient une solution S_1 ;
 - on mesure l'absorbance de la solution S_1 , $A_1 = 0,900$
- 12) Proposer un protocole pour réaliser une dilution par 100 en indiquant clairement la verrerie utilisée.
- 13) Pourquoi est-il nécessaire d'attendre 20 minutes avant de mesurer l'absorbance ?
- 14) Déterminer la concentration en hydrazine de la solution S_0 .
- 15) En déduire la teneur massique en hydrazine de l'échantillon d'hydrazine soit-disant « pure ». Cette hydrazine convient-elle pour les moteurs à propulsion ?

II) Les oxydes d'azote NO_x : des polluants troposphériques

Alors que l'ozone O_3 agit comme une barrière dans la haute atmosphère contre les rayonnements UV, la production d'ozone au niveau de la troposphère est nuisible pour l'homme. Il y a alors production de ce que l'on appelle un nuage de pollution ou *smog*. Dans toute la suite, on notera M une molécule quelconque du milieu. On définit la concentration en oxydes d'azote NO_x comme étant :

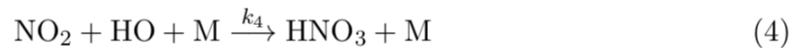
$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2]$$

La production d'ozone O_3 par les oxydes d'azote NO_x est due aux actes élémentaires suivants en présence de rayonnement UV :



- 1) À l'état photostationnaire, la concentration de dioxyde d'azote NO_2 ne varie plus. On définit le rapport $r_{NO_x} = \frac{[NO_2]}{[NO]}$. Exprimer r_{NO_x} en fonction des différentes constantes cinétiques et de la concentration en ozone $[O_3]$.

Le temps de vie des oxydes d'azote NO_x dans l'atmosphère est déterminé principalement par la conversion du dioxyde d'azote NO_2 en acide nitrique HNO_3 qui se fait selon l'acte élémentaire :



Le temps de vie des oxydes d'azote NO_x est défini comme :

$$\tau = \frac{[NO_x]}{-\frac{d[NO_x]}{dt}} = \frac{[NO_x]}{v_4}$$

où v_4 est la vitesse de l'acte élémentaire 4.

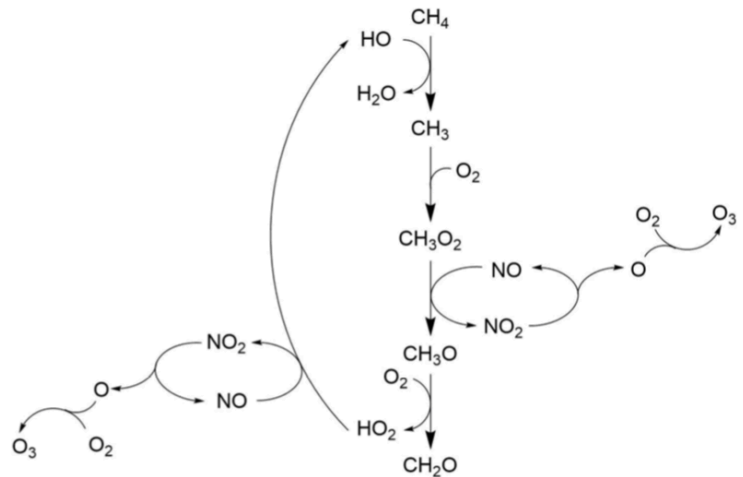
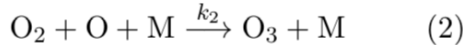
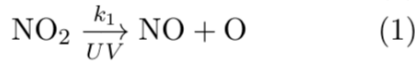
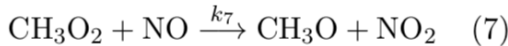
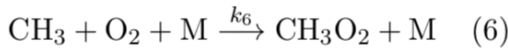
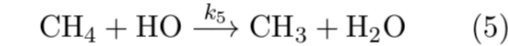
- 2) Exprimer ce temps de vie en fonction de k_4 , des concentrations en radical hydroxyde HO et en M , ainsi que du rapport r_{NO_x} .

Les différentes constantes cinétiques et concentrations au niveau du sol et de la haute troposphère sont données dans la table suivante :

	sol	haute troposphère
k_1 (s^{-1})	$6 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
k_3 ($cm^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot s^{-1}$)	$2 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-15}$
$k_4[M]$ ($cm^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot s^{-1}$)	10^{-11}	10^{-11}
$[HO]$ ($\text{molécule} \cdot cm^{-3}$)	10^7	10^6
$[O_3]$ ($\text{molécule} \cdot cm^{-3}$)	10^{12}	10^{12}

- 3) Comment peut-on interpréter l'évolution des constantes cinétiques k_1 et k_3 entre le sol et la haute troposphère ?
- 4) Donner un ordre de grandeur du rapport r_{NO_x} , ainsi que le temps de vie au niveau du sol et dans la haute troposphère.
- 5) Préciser alors les causes de la pollution de la haute troposphère notamment dans les couloirs aériens très fréquentés par les avions de ligne.

Les actes élémentaires que nous avons vus jusqu'à présent ne peuvent pas expliquer, à eux seuls, la formation d'ozone par les oxydes d'azote. Cette production est en fait indirecte et se fait par l'intermédiaire des composés organiques volatils (COV). Par exemple, la production d'ozone par le méthane, catalysée par les oxydes d'azote NO_x et les radicaux hydrogénés HO_x (HO et HO_2) suit les actes élémentaires de la figure suivante. On retrouve les étapes (1) et (2) de génération de l'ozone par les oxydes d'azote NO_x étudiées précédemment.



- 6) Identifier les intermédiaires réactionnels et justifier que les oxydes d'azote NO_x et les radicaux hydrogénés HO_x jouent le rôle de catalyseurs de cette réaction.
- 7) Donner l'équation de réaction de formation d'ozone à partir de CH_4 d'après ce mécanisme.
- 8) La réaction de dissociation photochimique du dioxyde d'azote NO_2 en monoxyde d'azote NO et oxygène O est beaucoup plus facile cinétiquement que les réactions de production du dioxyde d'azote NO_2 . En outre, les atomes d'oxygène O ont une durée de vie extrêmement courte. Justifier alors que la vitesse de formation de l'ozone O_3 , notée $v_f(\text{O}_3)$, par ce mécanisme simplifié, est donnée par la relation (I) :

$$v_f(\text{O}_3) = (k_7[\text{CH}_3\text{O}_2] + k_9[\text{HO}_2])[\text{NO}] \quad (\text{I})$$

Si le monoxyde d'azote NO et le méthane CH_4 sont en quantités suffisantes, on peut supposer que les radicaux hydrogénés HO_x et les oxydes d'azote NO_x sont en équilibre stationnaire.

- 9) En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires au radical hydroxyde HO et aux intermédiaires réactionnels, donner les relations entre les vitesses des étapes 5 à 9.
- 10) En déduire une expression de $v_f(\text{O}_3)$ faisant intervenir uniquement les concentrations en radical hydroxyde HO et en méthane CH_4 , ainsi qu'une autre expression faisant intervenir uniquement les concentrations en radical hydroperoxyde HO_2 et en monoxyde d'azote NO .

En plus de la consommation du radical hydroxyle HO par la réaction (4), le radical hydroperoxyde HO_2 est consommé par la réaction (10).



On appelle alors $P(\text{HO}_x)$ la quantité indépendante du temps correspondant aux pertes de radicaux hydrogénés. Celle-ci est donc donnée par la relation (II) :

$$P(\text{HO}_x) = \underbrace{2k_{10}[\text{HO}_2]^2}_{\text{Terme A}} + \underbrace{k_4[\text{NO}_2][\text{HO}][\text{M}]}_{\text{Terme B}} \quad (\text{II})$$

- 11) Exprimer $v_f(\text{O}_3)$ en fonction de $P(\text{HO}_x)$, des constantes cinétiques et de la concentration en monoxyde d'azote $[\text{NO}]$ lorsque c'est le terme A de l'expression (II) qui prédomine. Justifier le nom de « NO_x limitant » pour ce régime.
- 12) Exprimer $v_f(\text{O}_3)$ en fonction de $P(\text{HO}_x)$, des constantes cinétiques et des concentrations en méthane $[\text{CH}_4]$, molécule quelconque $[\text{M}]$ et dioxyde d'azote $[\text{NO}_2]$ lorsque c'est le terme B de l'expression (II) qui prédomine. Justifier le nom de « COV limitant » pour ce régime.

