

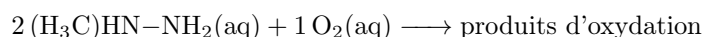
/30 E1 Étude cinétique de l'oxydation de la méthylhydrazine

L'hydrazine, de formule N_2H_4 , est, à température ambiante, un liquide incolore cancérigène et toxique pour les organismes aquatiques mais qui ne répond pas aux critères environnementaux de persistance et de bioaccumulation. Son odeur est comparable à celle de l'ammoniac. L'hydrazine est un composé inflammable, extrêmement corrosif et irritant. L'hydrazine est principalement utilisée sous forme d'hydrate de formule $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'hydrate d'hydrazine a été synthétisé pour la première fois en 1889 par Theodor Curtius, un chimiste allemand. Actuellement, sa production mondiale annuelle est estimée à plus de 50 000 tonnes.

Le secteur de l'aérospatial est le plus gros consommateur d'hydrazine pure. En effet, si dès la fin de la seconde guerre mondiale, l'hydrate d'hydrazine a été utilisé comme carburant dans le premier avion de chasse à réaction, l'hydrazine pure et ses dérivés méthylés sont utilisés depuis plus de 50 ans comme propergol en association avec le tétraoxyde de diazote N_2O_4 dans les fusées (notamment Ariane) ou monergol pour la mise en orbite des satellites et sondes spatiales.

La méthylhydrazine (H_3C)HN-NH₂ est également utilisée comme biergol en association avec un oxydant fort tel que le tétraoxyde de diazote (N_2O_4).

On s'intéresse ici à l'oxydation de la méthylhydrazine, notée par la suite MH, par le dioxygène dissous en milieu strictement monophasique modélisée par l'équation de réaction :



Aide au calcul

$$\frac{1}{2 \times 62.5} = 8,00 \times 10^{-3} \quad ; \quad \frac{\ln 2}{62.5 \times 5} = 2,22 \times 10^{-3} \quad ; \quad \frac{1}{5^2 \times 62.5} = 6,40 \times 10^{-4}$$

$$\frac{298 \times 313}{298 - 313} = -6218,3 \quad ; \quad \ln \frac{2,62}{2,22} = 1,67 \times 10^{-1} \quad ; \quad 8,31 \times 6,22 \times 10^{+3} \times 1,67 \times 10^{-1} = 8,61 \times 10^{+3}$$

- 1 Donner deux définitions de la vitesse de la réaction, l'une avec [MH] et l'autre avec [O₂].

Réponse

$$v(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{MH}]}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$



Quatre séries de mesures sont réalisées à 298 K en faisant varier la concentration initiale en O₂, la concentration initiale en MH étant fixée à $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans le tableau suivant, sont reportées les valeurs de la variation $v_0 = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt}(t=0)$ et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

$[\text{O}_2]_0$ ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[\text{MH}]_0$ ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	v_0 ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)
0,25	5,00	0,29	60,0
1,07	5,00	1,11	65,0
1,78	5,00	2,27	62,0
3,02	5,00	3,32	63,0

- 2 La réaction est supposée admettre un ordre. La constante de vitesse est notée k et les ordres partiels par rapport à la méthylhydrazine et au dioxygène sont notés respectivement p et q . Exprimer la vitesse de réaction à l'aide de ces paramètres.

Réponse

$$v(t) = k[\text{MH}]^p(t) \times [\text{O}_2]^q(t)$$



- 3 Expliquer en quoi consiste la méthode de dégénérescence de l'ordre. Est-ce qu'on peut dire que les concentrations initiales en MH et O₂ sont en accord avec cette méthode ? Si oui, donner une expression approchée de la vitesse de réaction.

Réponse

La méthode de la dégénérescence de l'ordre consiste à introduire en excès tous les réactifs sauf un. Alors on peut considérer que la concentration des réactifs en excès ne varie presque pas au cours du temps, et donc que seule la

concentration du réactif A introduit en faible proportion influe sur la vitesse de la réaction qui peut se mettre sous la forme

$$v(t) = k_{\text{app}}[A]^\alpha(t)$$

avec k_{app} la constante de vitesse apparente. Cette méthode permet d'avoir accès à l'ordre partiel sur le réactif A.

La concentration en MH est au moins 10 fois supérieure à celle en O_2 , donc c'est en accord avec la méthode de la dégénérescence de l'ordre. On peut alors donner une expression approchée de la vitesse de réaction

$$v(t) \approx k[MH]_0^p \times [O_2]^q(t) = k_{\text{app}}[O_2]^q(t) \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[MH]_0^p$$



- 4 Définir ce qu'est la méthode différentielle. Pour cette réaction admettant un ordre, comment peut-on employer cette méthode afin de déterminer la valeur de l'ordre partiel q par rapport au dioxygène ? À l'aide de la Figure 1, déterminer alors la valeur de q .

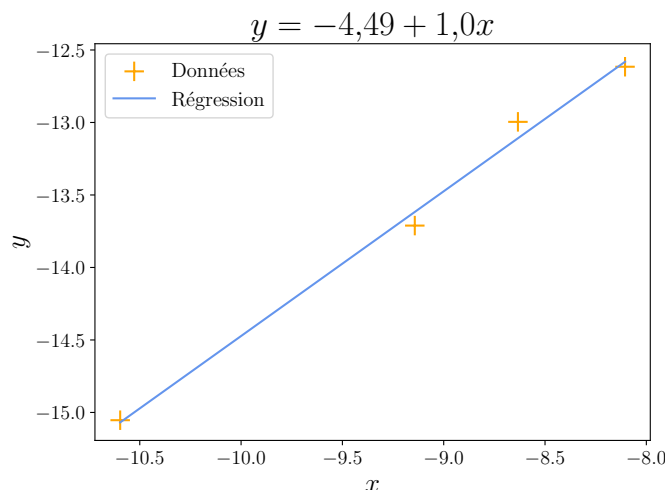


FIGURE 1 – Régression linéaire

Réponse

La méthode différentielle consiste à travailler directement avec la vitesse, en traçant v connaissant les concentrations en réactifs. Dans notre cas, la vitesse initiale peut s'écrire :

$$v_0 = k_{\text{app}}[O_2]_0^q \quad \text{soit} \quad \ln(v_0) = \ln(k_{\text{app}}) + q \ln([O_2]_0) \quad \text{avec} \quad v_0 = -\frac{d[O_2]}{dt}(t=0)$$

Ainsi, on trace

$$\begin{array}{c}
 y = ax + b \\
 \swarrow \quad \searrow \quad \downarrow \quad \swarrow \\
 \ln(v_0) \quad q \quad \ln([O_2]_0) \quad \ln(k_{\text{app}})
 \end{array}$$

On constate que l'ajustement affine passe bien par les points. On en déduit $q = 1$.



- 5 En supposant que la valeur de cet ordre initial n'est pas modifiée au cours du temps, établir l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction d'une constante apparente k_{app} à définir. Comparer aux données expérimentales et conclure quant à la validité de cette hypothèse.

Réponse

On supposant $q = 1$ pour tout temps, et dans le cas de la méthode de la dégénérescence de l'ordre, on peut écrire

$$v(t) = k_{\text{app}}[O_2](t) \quad \text{avec} \quad v(t) = -\frac{d[O_2]}{dt}$$

Par intégration, on obtient

$$[O_2](t) = [O_2]_0 \exp(-k_{\text{app}}t)$$

Par définition du temps de demi-réaction,

$$[O_2](t_{1/2}) = \frac{[O_2]_0}{2} \quad \text{soit} \quad t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{app}}}$$

On en déduit que $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale $[O_2]_0$, ce qui est en accord avec des données expérimentales. On en conclut que la valeur de l'ordre initial n'est pas modifiée au cours du temps.



Des mesures complémentaires ont permis de mesurer un ordre partiel égal à 1 par rapport à la méthylhydrazine.

- 6 En considérant $t_{1/2} = 62,5$ min, déterminer la valeur de la constante de vitesse à 298 K, en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Réponse

On prend la valeur moyenne $t_{1/2} = 62,5$ min, et on en déduit

$$k_{\text{app}} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[\text{MH}]_0 \quad \text{donc} \quad k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}[\text{MH}]} = 2,22 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$



- 7 À 313 K, la détermination expérimentale de la constante de vitesse conduit à une valeur de $2,62 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de la méthylhydrazine par le dioxygène en supposant que cette grandeur est indépendante de la température. On prendra $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Réponse

D'après la loi d'Arrhénius,

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

En notant $k_1 = k(T_1)$ et $k_2 = k(T_2)$, on a

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ T_1 = 298 \text{ K} \\ T_2 = 313 \text{ K} \\ k_1 = 2,22 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \\ k_2 = 2,62 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \end{cases}$$

A.N. : $E_a = 8,61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

