

PILE A HYDRAZINE (CENTRALE PSI 2017 - 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.

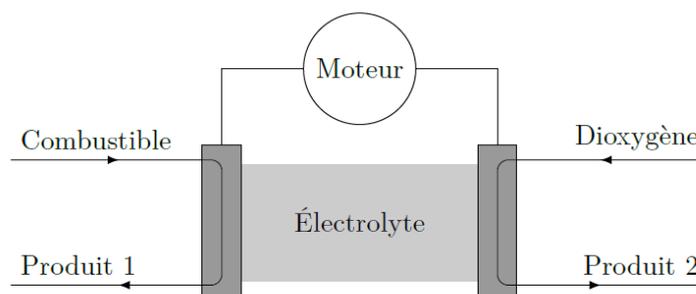


Figure 1

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.

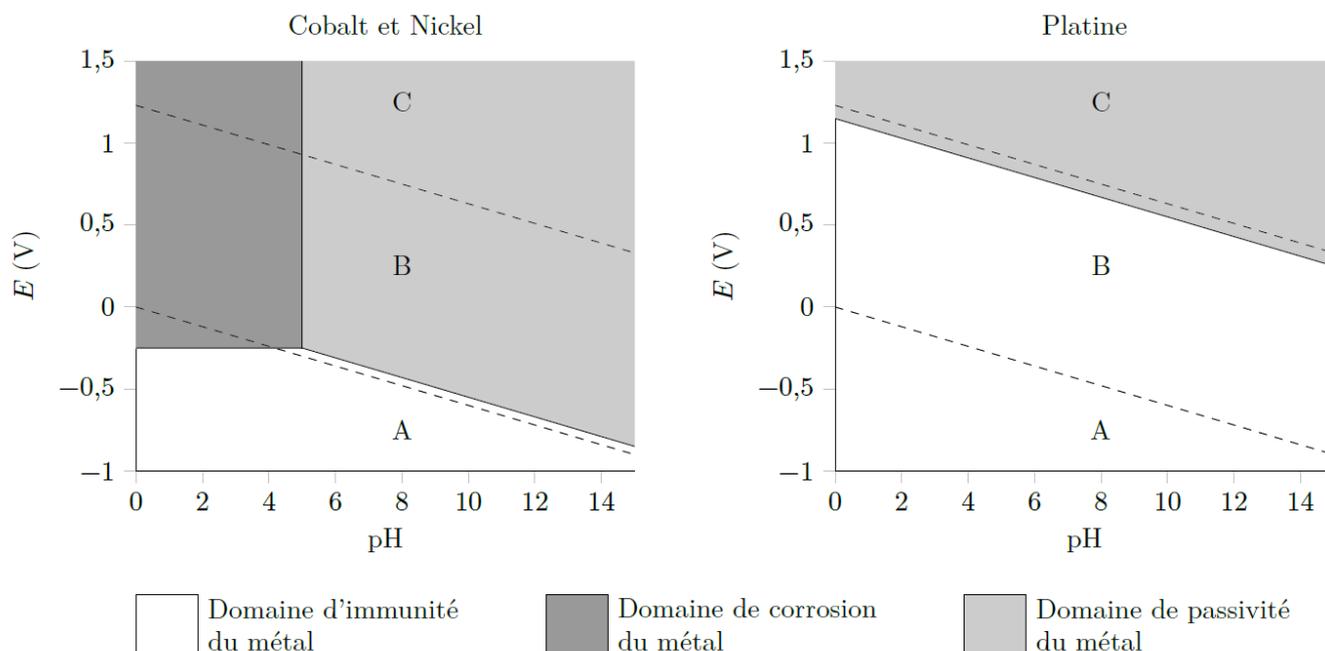


Figure 2 Diagrammes potentiel-pH du cobalt, du nickel et du platine

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 ?

Extrait du tableau périodique des éléments

Numéro atomique	1	6	7	8
Symbole	H	C	N	O
Masse molaire atomique (g·mol ⁻¹)	1,01	12,0	14,0	16,0