

EXERCICE 1 : l'ammoniac : un futur carburant pour les transports maritimes (9 points)

L'industrie chimique produit chaque année 180 millions de tonnes d'ammoniac. L'ammoniac est principalement utilisé dans la production d'engrais et dans le stockage de l'énergie. C'est aussi un carburant potentiel pour les années futures, notamment dans le domaine des transports maritimes.

Dans les conditions normales de température et de pression, l'ammoniac, de formule NH_3 , est un gaz incolore à l'odeur très désagréable.

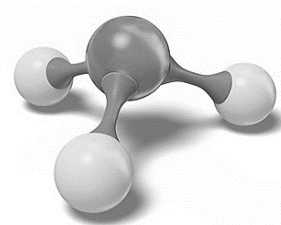
D'après le site Médiachimie.

Cet exercice comporte deux parties : la première s'intéresse à la molécule d'ammoniac et ses propriétés chimiques, la seconde traite de la synthèse de l'ammoniac et de l'amélioration du procédé.

1. Étude de la molécule et de ses propriétés chimiques

Données :

- numéro atomique de l'azote : $Z(\text{N}) = 7$;
- électronégativités : $\chi(\text{N}) = 3,04$; $\chi(\text{H}) = 2,20$; $\chi(\text{O}) = 3,44$;
- la géométrie de la molécule d'ammoniac est pyramidale :
- $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) / \text{NH}_3 (\text{aq}) = 9,2$;
- zones de virage de quelques indicateurs colorés :



Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 – 6,2	Jaune
Bleu de bromothymol ou BBT	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Thymolphthaléine	Incolore	9,3 – 10,5	Bleu

Q.1. Représenter le schéma de Lewis de la molécule d'ammoniac.

Q.2. Donner un argument justifiant la grande solubilité de l'ammoniac dans l'eau.

Exercice 1

Pour vérifier la dissolution de l'ammoniac dans l'eau, on réalise l'expérience dite du jet d'eau.

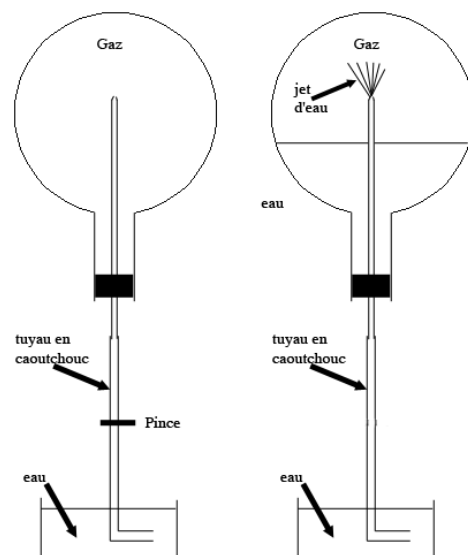
Sous la hotte, on remplit de gaz ammoniac un ballon bien sec.

On immerge le tuyau de caoutchouc dans un cristalliseur contenant de l'eau à $pH = 7$. On observe alors un jet d'eau dans le ballon. Une fois le ballon totalement rempli de solution, on y ajoute du BBT.

Q.3. Définir une base selon Brönsted.

Q.4. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de l'ammoniac avec l'eau.

Q.5. En déduire, en la justifiant, la couleur de la solution obtenue.



On mesure le pH de la solution aqueuse d'ammoniac obtenue : $pH = 11,0$.

Q.6. Indiquer l'espèce qui prédomine en justifiant la réponse à l'aide d'un diagramme de prédominance.

On simule le titrage d'un volume $V_B = 20,0$ mL d'une solution aqueuse d'ammoniac de $pH = 11,0$ par de l'acide chlorhydrique ($H_3O^+(aq)$; $Cl^-(aq)$) de concentration $C_A = 0,100$ mol·L⁻¹.

On obtient la courbe suivante :

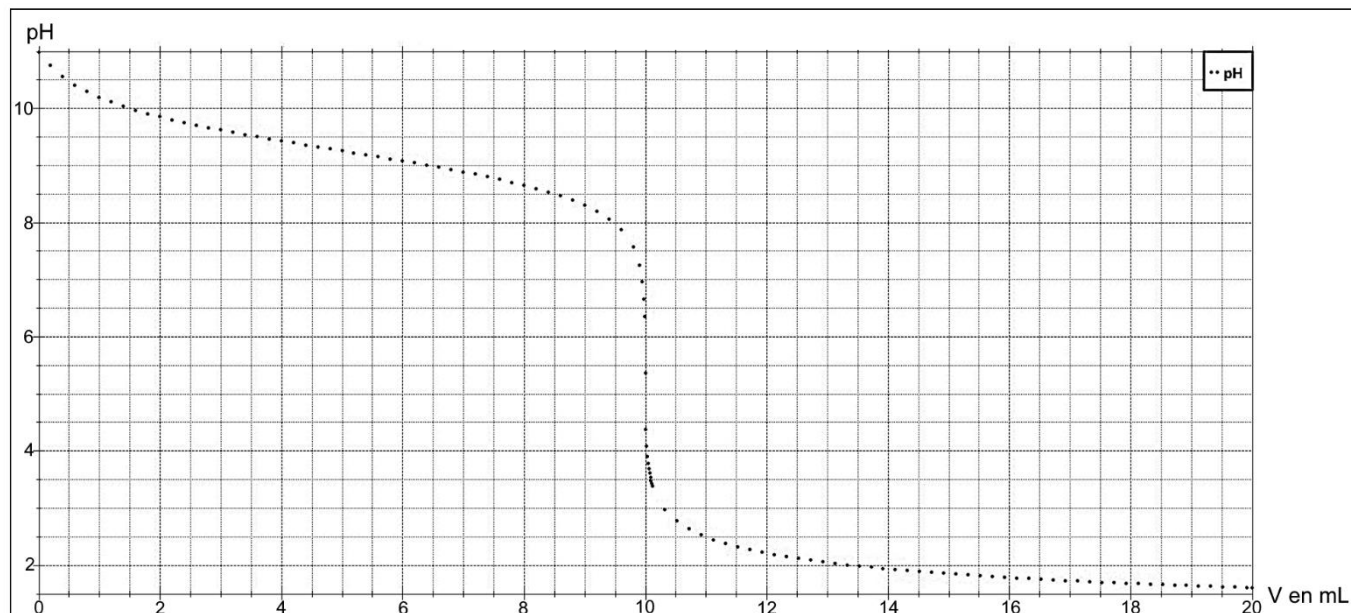


Figure 1 : courbe simulée du titrage de 20,0 mL de la solution aqueuse d'ammoniac par l'acide chlorhydrique de concentration 0,100 mol·L⁻¹.

Q.7. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Q.8. Justifier l'utilisation du rouge de méthyle comme indicateur coloré pour ce titrage.

Q.9. Déterminer la valeur de la concentration C_B de la solution aqueuse d'ammoniac choisie pour cette simulation.

2. Synthèse de l'ammoniac

En 1909, le chimiste allemand, Fritz Haber, chercheur à l'Université de Karlsruhe, réussit, en laboratoire, la synthèse de l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$ à partir du diazote de l'air $\text{N}_2(\text{g})$ et de dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$.

Aujourd'hui, cette synthèse se fait sous une pression d'environ 300 bar, à 500 °C en présence d'un catalyseur riche en fer. En utilisant 6,0 mol de diazote et 6,0 mol de dihydrogène, on obtient 0,80 mol d'ammoniac.

Q.10. Écrire l'équation de la réaction modélisant la synthèse de l'ammoniac.

Q.11. Déterminer l'avancement final x_f de cette réaction dans les conditions données. Comparer la valeur obtenue à celle de l'avancement maximal et conclure.

La société française ENGIE investit dans le développement d'un des premiers projets de dihydrogène renouvelable. Ce projet est situé dans la région de Pilbara en Australie. En 2024, la première phase produira 640 tonnes de dihydrogène par an. Le dihydrogène sera utilisé comme matière première pour la production d'ammoniac. Le rendement de la production d'ammoniac sera de 20 %.

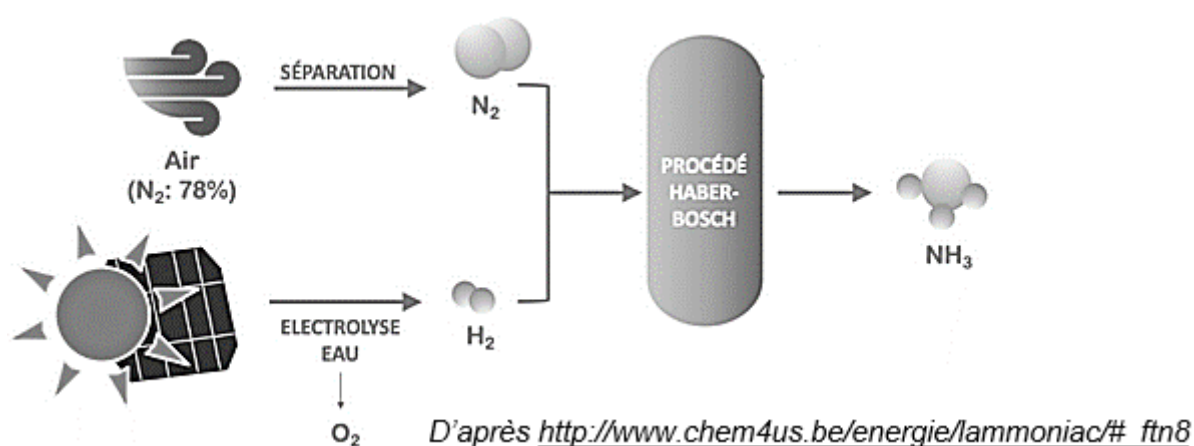


Figure 2 : schéma du procédé Haber-Bosch

Données :

- équations des réactions électrochimiques modélisant les transformations aux électrodes :
 - $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
 - $2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$;
- volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- quantité d'électricité Q : $Q = I \times \Delta t = n_{\text{e}^-} \times N_A \times e$ avec n_{e^-} la quantité de matière d'électrons échangés (en mol) ;
- masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{N}) = 14,0$.

Exercice 1

L'électrolyse de l'eau utilisée dans l'usine de Pilbara peut être reproduite au laboratoire grâce au montage de la figure 3, en remplaçant la cellule photovoltaïque par un générateur.

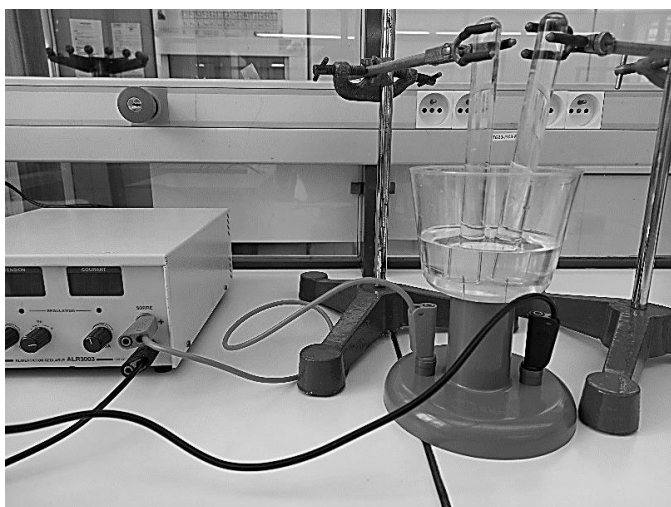


Figure 3 : montage expérimental

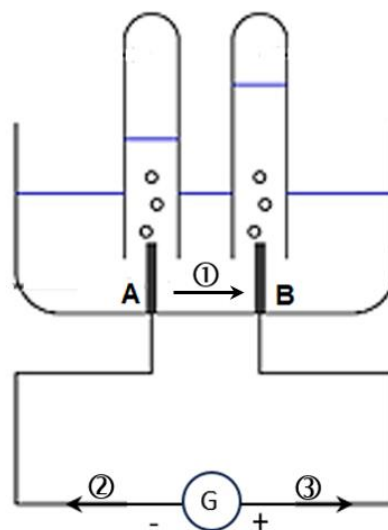


Figure 4 : schéma du montage

- Q.12.** Indiquer, parmi celles numérotées ①, ② ou ③ sur la figure 4, les deux flèches représentant respectivement le sens du courant électrique et celui du déplacement des électrons.
- Q.13.** Associer à chacune des électrodes, A et B, une des équations des réactions électrochimiques figurant dans les données et nommer les gaz formés à chaque électrode.

On recueille 4,0 mL de gaz dans un des tubes et 2,0 mL dans l'autre.

- Q.14.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique qui se déroule dans l'électrolyseur. Valider la stœchiométrie des deux gaz formés en analysant les volumes de gaz obtenus aux électrodes.

La manipulation dure $\Delta t = 3 \text{ min et } 20 \text{ s}$. L'intensité du courant est de 0,16 A.

- Q.15.** Calculer la quantité d'électricité Q ayant circulé dans le circuit électrique pendant la durée de l'électrolyse au laboratoire et en déduire la quantité de matière d'électrons échangés.
- Q.16.** En déduire le volume de dihydrogène que l'on pourrait obtenir dans les conditions de l'expérience. Comparer aux données expérimentales.
- Q.17.** Déterminer la masse d'ammoniac qui pourra être produite en 2024 à partir du dihydrogène produit dans l'usine de Pilbara. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.