L'ammoniac : un futur carburant pour les transports

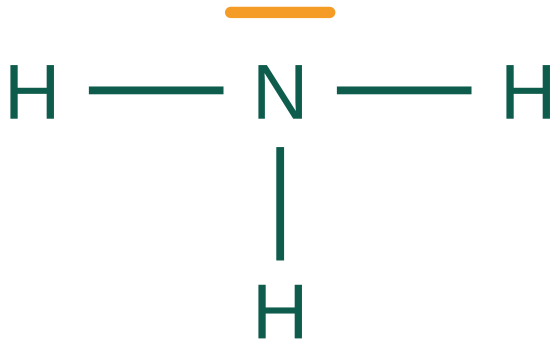
Bac 2024 Centres étrangers 1 Jour 2 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

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

Données utiles $Z(\mathrm{N}) = 7$

Azote : $Z = 7$, configuration $1s^2\,2s^2\,2p^3$, soit 5 électrons de valence. Chaque hydrogène en apporte 1 : $5 + 3 \times 1 = 8$ électrons, donc 4 doublets.

L'azote porte trois liaisons simples N–H et un doublet non liant (schéma ci-contre).



Q.1 · Schéma de Lewis de l'ammoniac ; le doublet non liant est en orange

PIÈGE
Oublier le doublet non liant de l'azote : sans lui, l'azote n'a que 6 électrons autour de lui au lieu de 8, et le schéma est compté faux.

COMPRENDRE
Ce doublet non liant repousse les trois liaisons : c'est lui qui explique la géométrie pyramidale donnée par l'énoncé, et le caractère basique de l'ammoniac.

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

Données utiles $\chi(\mathrm{N}) = 3{,}04$; $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}20$; $\chi(\mathrm{O}) = 3{,}44$; molécule pyramidale

Liaison N–H : $\Delta\chi = 3{,}04 - 2{,}20 = 0{,}84 > 0{,}4$, la liaison est polarisée ; N porte une charge partielle négative, chaque H une charge partielle positive.

La molécule est pyramidale : le centre des charges partielles positives ne coïncide pas avec celui de la charge négative. L'ammoniac est donc une molécule polaire.

L'eau est elle aussi polaire ($\Delta\chi = 3{,}44 - 2{,}20 = 1{,}24$ et molécule coudée).

Une espèce polaire est très soluble dans un solvant polaire ; de plus, $\mathrm{NH_3}$ et $\mathrm{H_2O}$ établissent entre elles des liaisons hydrogène.

PIÈGE
Des liaisons polarisées ne suffisent pas à rendre une molécule polaire : il faut aussi invoquer la géométrie. Une molécule plane et symétrique serait apolaire.

Q.3 Définir une base selon Brönsted.

Une base de Brönsted est une espèce chimique capable de capter un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$ (un proton).

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

L'ammoniac est la base du couple NH_4^+/NH_3 ; l'eau est l'acide du couple H_2O/HO^- et lui cède un ion H^+.

$$NH_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_4^+\,(aq) + HO^-\,(aq)$$

PIÈGE
Écrire H_3O^+ parmi les produits : ici l'eau joue le rôle d'acide, elle perd un H^+ et devient HO^-.

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

Données utiles BBT : jaune en dessous de pH 6,0 ; bleu au-dessus de pH 7,6 ; eau initialement à pH = 7

La réaction de l'ammoniac avec l'eau forme des ions hydroxyde HO^- : la solution devient basique et son pH, initialement égal à 7, augmente. L'ammoniac étant très soluble, il s'en dissout beaucoup et le pH dépasse 7,6.

Le BBT prend sa teinte basique : la solution est bleue.

COMPRENDRE
La mesure donnée juste après le confirme : pH = 11,0, bien au-dessus de la zone de virage du BBT.

Q.6 Indiquer l'espèce qui prédomine dans la solution de pH = 11,0 en justifiant à l'aide d'un diagramme de prédominance.

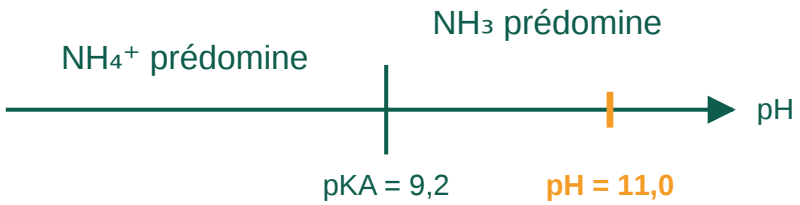
Données utiles $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$; pH = 11,0

Pour $pH < pK_A$, l'acide NH_4^+ prédomine ; pour $pH > pK_A$, c'est la base NH_3.

Ici $pH = 11{,}0 > pK_A = 9{,}2$.

L'ammoniac NH_3 prédomine dans la solution.

MÉTHODE
Tracer l'axe des pH, placer le pK_A, écrire l'acide à gauche et la base à droite, puis situer le pH de la solution.



Q.6 · Diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac

Q.7 Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'ammoniac par l'acide chlorhydrique.

La base titrée NH_3 capte l'ion H^+ cédé par l'acide titrant H_3O^+.

$$NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Flèche simple obligatoire : une réaction support de titrage est totale. Les ions chlorure sont spectateurs, ils ne figurent pas dans l'équation.

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

Données utiles zones de virage : hélianthine 3,1 – 4,4 ; rouge de méthyle 4,2 – 6,2 ; BBT 6,0 – 7,6 ; thymolphtaléine 9,3 – 10,5

Un indicateur convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

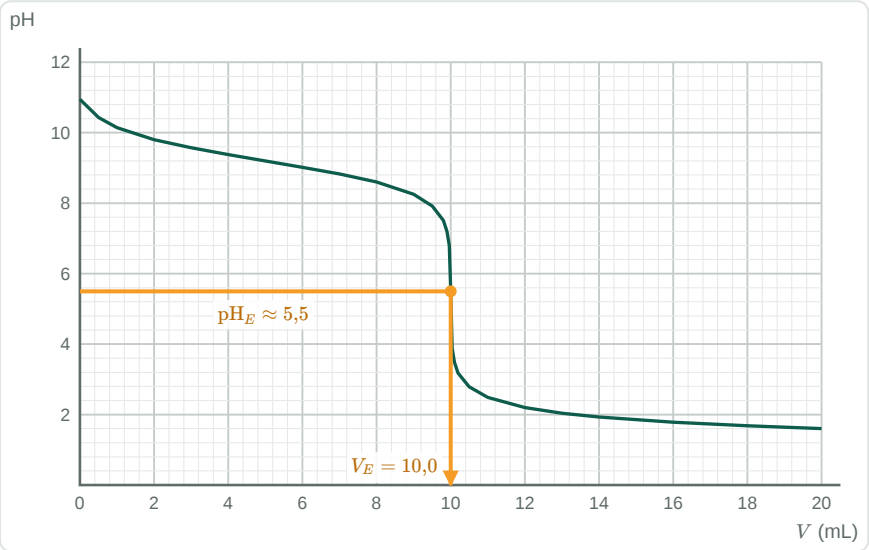
La méthode des tangentes parallèles, appliquée à la courbe de la figure 1, donne le point équivalent E : $V_E = 10{,}0\ \text{mL}$ et $\text{pH}_E \approx 5{,}5$.

Seule la zone de virage du rouge de méthyle contient cette valeur : $4{,}2 < 5{,}5 < 6{,}2$.

Le rouge de méthyle convient : il passe du jaune au rouge à l'équivalence.

PIÈGE
La solution est basique au départ, donc l'indicateur est d'abord jaune. Annoncer un virage « du rouge au jaune » inverse le sens du titrage.

COMPRENDRE
À l'équivalence, la solution contient l'acide faible NH_4^+ : le pH y est inférieur à 7. C'est pourquoi le BBT, adapté aux titrages acide fort – base forte, ne convient pas ici.



Q.8 · Figure 1 du sujet (allure), avec le repérage du point équivalent

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

Données utiles $V_B = 20{,}0\ \text{mL}$; $C_A = 0{,}100\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 10{,}0\ \text{mL}$ (Q8)

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage (1 pour 1) :

$n(NH_3)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{versé}}$, soit $C_B \times V_B = C_A \times V_E$.

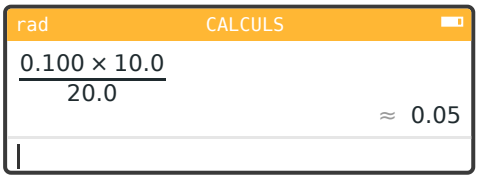
$$C_B = \frac{C_A \times V_E}{V_B} = \frac{0{,}100 \times 10{,}0}{20{,}0}$$

$C_B = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : V_E est lu sur un graphique dont une petite division vaut 0,4 mL ; deux chiffres suffisent pour C_B. Écrire $5{,}00 \times 10^{-2}$ est accepté.

MÉTHODE
Les deux volumes figurent dans un rapport : on peut les laisser en mL, à condition de garder la même unité pour les deux.

À LA CALCULATRICE



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

Réactifs : diazote et dihydrogène ; produit : ammoniac. On ajuste d'abord N (2 de chaque côté), puis H (6 de chaque côté).

$$\mathrm{N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \longrightarrow 2\,NH_3\,(g)}$$

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

Données utiles $n_i(\mathrm{N_2}) = 6{,}0\ \mathrm{mol}$; $n_i(\mathrm{H_2}) = 6{,}0\ \mathrm{mol}$; $n_f(\mathrm{NH_3}) = 0{,}80\ \mathrm{mol}$

Pour un avancement x, les quantités de matière sont : $n(\mathrm{N_2}) = 6{,}0 - x$; $n(\mathrm{H_2}) = 6{,}0 - 3x$; $n(\mathrm{NH_3}) = 2x$.

Avancement final : $2x_f = 0{,}80\ \mathrm{mol}$, donc $x_f = 0{,}40\ \mathrm{mol}$.

Avancement maximal :

- si $\mathrm{N_2}$ est limitant : $6{,}0 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 6{,}0\ \mathrm{mol}$;
- si $\mathrm{H_2}$ est limitant : $6{,}0 - 3x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 2{,}0\ \mathrm{mol}$.

On retient la plus petite valeur : $\mathrm{H_2}$ est le réactif limitant et $x_{max} = 2{,}0\ \mathrm{mol}$.

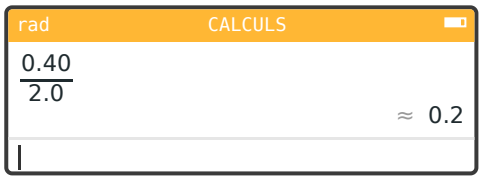
Taux d'avancement final : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}} = \dfrac{0{,}40}{2{,}0} = 0{,}20$.

$x_f = 0{,}40\ \mathrm{mol} < x_{max} = 2{,}0\ \mathrm{mol}$: la transformation n'est pas totale ($\tau = 20\ \%$).

PIÈGE
Les quantités initiales sont égales, mais le dihydrogène est consommé trois fois plus vite : c'est lui le réactif limitant. Prendre $x_{max} = 6{,}0$ mol donne un taux faux.

COMPRENDRE
On retrouve 20 %, la valeur du rendement annoncée plus loin par l'énoncé pour la production d'ammoniac.

À LA CALCULATRICE



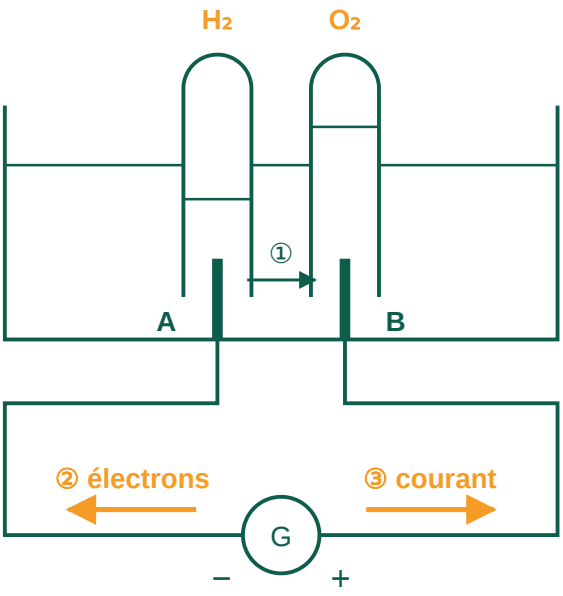
Q.12 Indiquer, parmi les flèches ①, ② et ③ de la figure 4, celles qui représentent respectivement le sens du courant électrique et celui du déplacement des électrons.

À l'extérieur du générateur, le courant électrique sort par la borne $+$: c'est la flèche ③.

Les électrons circulent dans les fils en sens inverse du courant : ils sortent par la borne $-$, c'est la flèche ②.

Courant électrique : flèche ③ ; déplacement des électrons : flèche ②.

PIÈGE
La flèche ① est tracée dans la solution, où aucun électron ne circule : le courant y est assuré par les ions. Elle ne répond à aucune des deux demandes.



Q.12 · Figure 4 complétée : sens du courant, sens des électrons et gaz formés (Q.12 et Q.13)

Q.13 Associer à chacune des électrodes A et B une des équations des réactions électrochimiques des données et nommer les gaz formés à chaque électrode.

L'électrode A est reliée à la borne $-$ du générateur : elle reçoit des électrons, il s'y produit une réduction (cathode).

Électrode A : $2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2\,(g)$; le gaz formé est le dihydrogène.

L'électrode B est reliée à la borne $+$: des électrons la quittent, il s'y produit une oxydation (anode).

Électrode B : $2\,H_2O\,(l) \longrightarrow O_2\,(g) + 4\,H^+\,(aq) + 4\,e^-$; le gaz formé est le dioxygène.

A : réduction des ions H^+, dégagement de dihydrogène ; B : oxydation de l'eau, dégagement de dioxygène.

PIÈGE
Dans une électrolyse, le générateur impose le sens : la cathode est reliée à la borne $-$, à l'inverse d'une pile où la borne $-$ est l'anode.

MÉTHODE
Repérer où arrivent les électrons. Ils sont consommés par une réduction (électrons à gauche de la flèche) et libérés par une oxydation (électrons à droite).

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

Données utiles volumes recueillis : 4,0 mL dans un tube et 2,0 mL dans l'autre

Il faut autant d'électrons captés que cédés : on multiplie la réduction par 2.

$4\,H^+\,(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2\,(g)$ et $2\,H_2O\,(l) \longrightarrow O_2\,(g) + 4\,H^+\,(aq) + 4\,e^-$

En additionnant, les ions H^+ et les électrons se simplifient :
$2\,H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g)$.

D'après cette équation, $n(H_2) = 2\,n(O_2)$. Les deux gaz ont le même volume molaire, donc $V(H_2) = 2\,V(O_2)$.

Expérimentalement, le tube de l'électrode A (dihydrogène) contient le plus de gaz : $\dfrac{V(H_2)}{V(O_2)} = \dfrac{4{,}0}{2{,}0} = 2{,}0$.

$2\,H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g)$; le rapport des volumes vaut 2,0, la stœchiométrie est validée.

COMPRENDRE
Pour des gaz dans les mêmes conditions, $n = V/V_m$ avec le même V_m : un rapport de volumes est égal au rapport des quantités de matière.

Q.15 Calculer la quantité d'électricité Q ayant circulé pendant l'électrolyse au laboratoire et en déduire la quantité de matière d'électrons échangés.

Données utiles $I = 0{,}16$ A ; $\Delta t = 3$ min 20 s ; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1} ; $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C

Durée en secondes : $\Delta t = 3 \times 60 + 20 = 200$ s.

$Q = I \times \Delta t = 0{,}16 \times 200 = 32$ C

Comme $Q = n_{e^-} \times N_A \times e$:

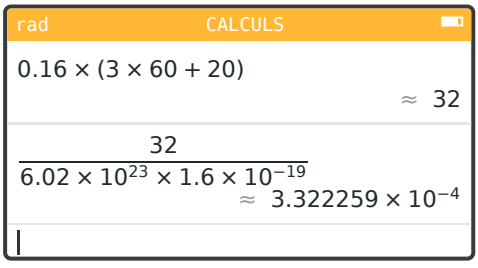
$$n_{e^-} = \frac{Q}{N_A \times e} = \frac{32}{6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}6 \times 10^{-19}}$$

$Q = 32$ C et $n_{e^-} = 3{,}3 \times 10^{-4}$ mol

PIÈGE
Laisser la durée en minutes : la relation $Q = I \times \Delta t$ donne des coulombs seulement si Δt est en secondes.

MÉTHODE
Mettre le dénominateur entre parenthèses à la calculatrice, sinon le résultat est multiplié par e au lieu d'être divisé.

À LA CALCULATRICE



Q.16 En déduire le volume de dihydrogène que l'on pourrait obtenir dans les conditions de l'expérience. Comparer aux données expérimentales.

Données utiles $n_{e^-} = 3{,}3 \times 10^{-4}$ mol (Q15) ; $V_m = 24$ L · mol^{-1} ; volume recueilli à l'électrode A : 4,0 mL

D'après $2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2\,(g)$, il faut 2 moles d'électrons pour former 1 mole de dihydrogène : $n(H_2) = \dfrac{n_{e^-}}{2}$.

$$V(H_2) = n(H_2) \times V_m = \frac{n_{e^-}}{2} \times V_m = \frac{3{,}3 \times 10^{-4}}{2} \times 24 = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}$$

$V(H_2) = 4{,}0$ mL : c'est exactement le volume recueilli à l'électrode A, le modèle est en accord avec l'expérience.

PIÈGE
Oublier la division par 2 conduit à 8,0 mL, le double du volume recueilli : ce désaccord doit alerter.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3.3 \times 10^{-4}}{2} \times 24$

≈ 0.00396

Q.17 Déterminer la masse d'ammoniac qui pourra être produite en 2024 à partir du dihydrogène produit dans l'usine de Pilbara. Commenter.

Données utiles $m(\mathrm{H_2}) = 640$ t par an ; rendement 20 % ; $M(\mathrm{H}) = 1{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{N}) = 14{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; production mondiale : 180 millions de tonnes par an

Masses molaires : $M(\mathrm{H_2}) = 2{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{NH_3}) = 14{,}0 + 3 \times 1{,}0 = 17{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Quantité de dihydrogène produite : $n(\mathrm{H_2}) = \dfrac{m(\mathrm{H_2})}{M(\mathrm{H_2})} = \dfrac{640 \times 10^6}{2{,}0} = 3{,}2 \times 10^8$ mol.

D'après $\mathrm{N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3}$, si la transformation était totale : $n_{max}(\mathrm{NH_3}) = \dfrac{2}{3} n(\mathrm{H_2}) = 2{,}1 \times 10^8$ mol.

Avec un rendement $\eta = 0{,}20$:

$$m(\mathrm{NH_3}) = \eta \times \frac{2}{3} n(\mathrm{H_2}) \times M(\mathrm{NH_3})$$

$$m(\mathrm{NH_3}) = 0{,}20 \times \frac{2}{3} \times 3{,}2 \times 10^8 \times 17{,}0 = 7{,}3 \times 10^8\ \mathrm{g}$$

Commentaire : c'est très peu devant les 180 millions de tonnes produites chaque année dans le monde, environ 4 millionièmes. Ce n'est qu'une première phase, et le rendement de 20 % impose de recycler les gaz qui n'ont pas réagi.

$m(\mathrm{NH_3}) = 7{,}3 \times 10^2$ t, soit environ 730 tonnes d'ammoniac par an.

PIÈGE
Une tonne vaut 10^6 g, pas 10^3 g. Et le rendement s'applique à la quantité maximale d'ammoniac : oublier le facteur $2/3$ ou les 20 % fausse le résultat.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer le plan (masse → quantité de $\mathrm{H_2}$ → stœchiométrie → rendement → masse), garder les valeurs intermédiaires non arrondies en mémoire, n'arrondir qu'à la fin.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{640 \times 10^6}{2.0}$

$\approx 3.2 \times 10^8$

$\frac{0.20 \times 2}{3} \times 3.2 \times 10^8 \times 17.0$

$\approx 7.253333 \times 10^8$

$\frac{7.3 \times 10^2}{180 \times 10^6}$

$\approx 4.055556 \times 10^{-6}$