- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.*

Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est une substance naturelle qui peut également être produite en grandes quantités par synthèse chimique. Il est l'un des plus importants produits chimiques de synthèse du point de vue des quantités produites (plus de 130 millions de tonnes par an).

Très utilisé comme agent de traitement dans l'industrie des fertilisants (de 80 % à 90 %), ce qui permet de juguler la faim dans le monde, sa consommation continue à croître. Les principaux engrais fabriqués à partir d'ammoniac sont : l'urée, le nitrate, le sulfate et les phosphates d'ammonium. L'ammoniac constitue également le réactif de base de nombreuses synthèses : acide nitrique, acrylonitrile, acide cyanhydrique, amides et amines. En métallurgie, l'ammoniac permet les traitements de nitruration des aciers. Il est également un agent de réfrigération classique de l'industrie du froid.

Ce problème propose d'étudier de manière simplifiée quelques aspects de la synthèse industrielle de l'ammoniac. Il est composé de parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

Données :

- Numéro atomique de l'élément azote : Z(N) = 7.
- Constante de Nernst à $25\ ^\circ C$: $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0,059\ V$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.
- Pression de référence : $P^0 = 1\ bar = 10^5\ Pa$.
- Concentration de référence : $C^0 = 1\ mol.L^{-1}$.
- Correspondance des températures : $T(K) = t(^\circ C) + 273$.
- Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.
- Le constituant A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(l)}$.
- Produit ionique de l'eau à $25\ ^\circ C$: $pK_e = 14,0$.
- Potentiels standards à $25\ ^\circ C$:

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1634 - Wadifa Info - page 1/6

Couple	$[Cu(NH_3)_2]^+ / Cu_{(s)}$	$Cu^{2+} / [Cu(NH_3)_2]^+$	$O_{2(g)} / H_2O$
Potentiel standard	$E_1^0 = -0,15\ V$	$E_2^0 = 0,82\ V$	$E_3^0 = 1,23\ V$

- Constantes de formation β des complexes à $25\ °C$:

Complexe	$[Cu(NH_3)]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
Constante de formation globale	$\log(\beta_1) = 4,1$	$\log(\beta_2) = 7,6$	$\log(\beta_3) = 10,5$	$\log(\beta_4) = 12,6$

1. Azote : atome et molécules

1.1. Énoncer la règle de Klechkowski. Donner la configuration électronique qui en découle dans le cas de l'atome d'azote dans son état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence de l'azote. Préciser, en illustrant par un exemple de molécule ou d'ion, les valeurs des degrés d'oxydation extrêmes de cet élément. Justifier votre réponse.

1.2. Donner , en le justifiant, le schéma de Lewis pour les espèces suivantes : N_2 , NH_3 et NH_4^+.

1.3. Rappeler le principe de la théorie VSEPR et déduire la géométrie de la molécule NH_3 et celle de l'ion NH_4^+.

1.4. Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau. Justifier cette grande solubilité.

1.5. Les pictogrammes de sécurité de l'ammoniac sont donnés aux figures (a), (b), (c), et (d) ci-dessous. Que signifient ces symboles ? Quelle(s) précaution(s) doit-on prendre pour manipuler ce produit ?



(a) (b) (c) (d)

2. Etude de la synthèse de l'ammoniac

La synthèse industrielle de l'ammoniac est réalisée en phase gazeuse par réaction directe entre le dihydrogène et le diazote, sous une pression comprise entre $200\ bars$ et $300\ bars$ et à une température comprise entre $350\ °C$ à $500\ °C$. Le catalyseur utilisé est du fer associé à de faibles quantités d'oxydes métalliques jouant le rôle de promoteurs d'activité.

Le procédé industriel de synthèse de l'ammoniac a été mis au point en 1909 par les chimistes allemands Fritz Haber et Carl Bosch à partir de l'équilibre d'équation bilan :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \qquad (1)$$

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1634 - Wadifa Info - page 2/6

2.1. Industriellement, comment se procure-t-on le dihydrogène et le diazote ?

2.2. Définir et calculer la variance de l'équilibre (1) dans le cas le plus général. Commenter le résultat.

2.3. L'expression de l'afinité chimique $A_1^0(T)$ de la réaction (1) vérifie avec une bonne approximation la relation : $A_1^0(T) = 87,0.10^3 - 31,6.T - 25,8.T.\ln(T)$ où T est la température absolue exprimée en K et $A_1^0(T)$ en $J.mol^{-1}$.

2.3.1. La réaction (1) est-elle thermodynamiquement possible à $298\,K$ dans les conditions standards ? Justifier.

2.3.2. Calculer la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^0(298)$ et celle de l'entropie standard $\Delta_r S_1^0(298)$ de la réaction (1) à la température $298\,K$. Commenter le signe de ces deux grandeurs.

2.3.3. Calculer la valeur de la constante d'équilibre $K_1^0(T)$ à la température $T = 25\ °C$ puis à la température $T = 450\ °C$. À laquelle de ces deux températures est-il a priori préférable de réaliser la synthèse de l'ammoniac ?

2.3.4. Pour optimiser la synthèse de l'ammoniac suivant l'équilibre (1), doit-on se placer à haute ou basse pression ? La justification est obligatoire.

2.4. On veut étudier l'influence de la composition sur l'équilibre (1). On note x_1, x_2 et x_3 les fractions molaires respectives en N_2, H_2 et NH_3. On suppose que le mélange ne contient aucun constituant inerte. La pression et la température du système réactionnel sont fixées et le système est en équilibre.

2.4.1. Expliquer, en le justifiant quantitativement, pourquoi il est nécessaire de limiter la présence d'un gaz inerte dans le réacteur siège de la synthèse de l'ammoniac.

2.4.2. Écrire deux relations reliant les trois fractions molaires x_1, x_2 et x_3.

2.4.3. Quelle relation doivent vérifier les fractions molaires x_1 et x_2 pour que la fraction molaire en ammoniac soit maximale ? En déduire dans quelles proportions les produits réagissant doivent être introduits dans le réacteur pour que la fraction molaire en ammoniac soit maximale. Que vaut la variance dans ce cas ?

2.5. Industriellement, la réaction de synthèse de l'ammoniac est réalisée à une température de $T = 450\ °C$ et sous la pression totale constante $P = 300\ bars$ en faisant réagir dans des proportions rigoureusement stœchiométriques le diazote et le dihydrogène gazeux et en présence d'un catalyseur hétérogène à base de fer métallique.

On définit le rendement ρ de la réaction (1) par le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la réaction était totale.

2.5.1. Justifier le choix industriel de la température et préciser si la valeur de la pression choisie pour la synthèse industrielle est cohérente avec le résultat de la question 2.3.4.

2.5.2. Pourquoi utilise-t-on un catalyseur ? Sur quel paramètre agit-il ? Modifie-t-il la valeur de la constante à l'équilibre $K_1^0(T)$? Donner les avantages et inconvénients de ce type de catalyseur.

2.5.3. Lors de la synthèse de l'ammoniac, on élimine toute trace de CO et CO_2, produits secondaires de la synthèse du dihydrogène. Expliquer pourquoi.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1634 - Wadifa Info - page 3/6

2.5.4. Dans le procédé de Haber-Bosch, le fer est finement divisé et déposé sur un support de silice et d'alumine. Justifier pourquoi.

2.5.5. La vitesse globale de la réaction de synthèse de l'ammoniac en fonction des pressions partielles en N_2, H_2 et NH_3 ainsi que de θ_A, taux de sites d'adsorption vacants à la surface du catalyseur peut être modélisée par l'équation :

$$v = \left(k_2 K_1 \frac{P_{N_2}}{P^0} - k_{-2} \frac{1}{K_3} \frac{P_{NH_3}^2 P^0}{P_{H_2}^3} \right) \theta_A^2$$

La réaction possède-t-elle un ordre global ? des ordres partiels ?

2.5.6. Le fer utilisé dans la catalyse de la synthèse de l'ammoniac se présente sous sa variété α dans laquelle il cristallise selon une structure cubique centrée. Dessiner la maille cristalline du fer α. Dénombrer les sites d'insertion. Le paramètre de maille est $a = 0{,}2903\ nm$. Calculer le diamètre maximal d des atomes supposés sphériques qui peuvent s'y loger.

2.5.7. Montrer que la constante d'équilibre $K_1^0(T)$ de la réaction (1) a pour expression :

$$K_1^0(T) = \frac{16}{27} \frac{\rho^2 (2-\rho)^2}{(1-\rho)^4} \left(\frac{P_0}{P} \right)^2$$

2.5.8. Calculer la valeur numérique du rendement ρ de la synthèse lorsque l'équilibre (1) est atteint à $T = 450\ °C$ et sous $P = 300\ bars$.

2.5.9. Dans un réacteur réel de synthèse d'ammoniac et dans ces conditions, le rendement thermodynamique est d'environ 50 %, mais le rendement réel est de 20 %. Proposer une explication à la différence entre rendement théorique et rendement réel.

3. Utilisation de l'ammoniac en hydrométallurgie du cuivre

3.1. NH_3 est un ligand monodentate. Donner la signification de l'adjectif «monodentate».

3.2. Les ions Cu^{2+} forment avec l'ammoniac NH_3 quatre complexes : $\left[Cu(NH_3)\right]^{2+}$, $\left[Cu(NH_3)_2\right]^{2+}$, $\left[Cu(NH_3)_3\right]^{2+}$, $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$. Tracer le diagramme de prédominance du cuivre (II) en fonction de $pNH_3 = -\log\left[NH_3\right]$.

3.3. La lixiviation ammoniacale est la première étape de l'élaboration du cuivre par hydrométallurgie. Elle permet de solubiliser le cuivre. On cherche à définir les conditions de cette lixiviation en utilisant le diagramme $E - pNH_3$, fourni en annexe. Ce diagramme a été tracé pour une concentration totale en cuivre égale à $C_0 = 1{,}0\ mol.L^{-1}$.

3.3.1. Afin de simplifier les calculs, on ne considèrera dans la suite que les espèces $Cu_{(s)}$, Cu^{2+}, $\left[Cu(NH_3)_2\right]^{+}$ et $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément cuivre dans chacune de ces quatre espèces chimiques. Identifier, en le justifiant, les espèces A, B, C et D sur le diagramme $E - pNH_3$.

3.3.2. Calculer la valeur de pNH_3 sur la frontière entre A et C du diagramme.

3.3.3. Déduire du diagramme $E - pNH_3$ le potentiel standard E_4^0 du couple $Cu^{2+} / Cu_{(s)}$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1634 - Wadifa Info - page 4/6

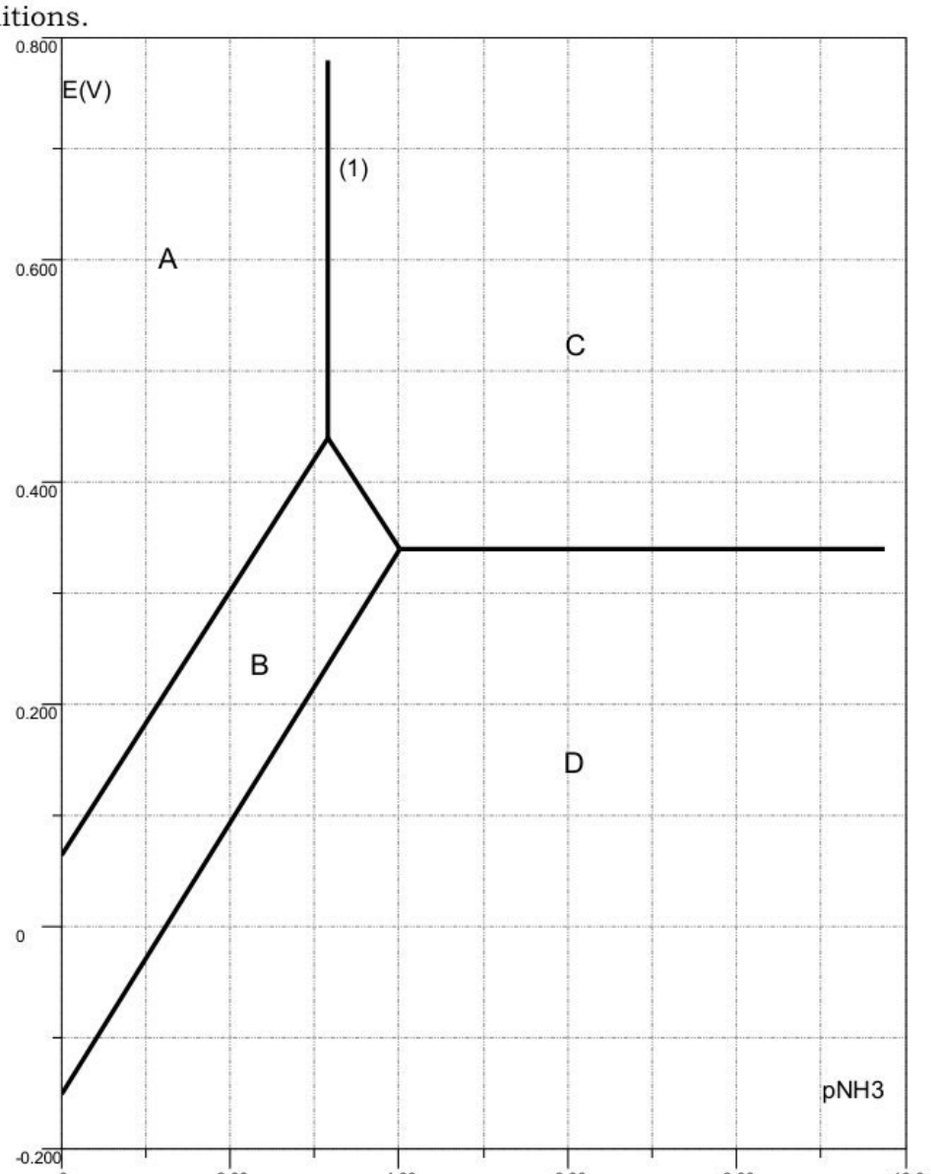
3.3.4. Écrire la demi-réaction redox du couple $\left[Cu(NH_3)_2\right]^+ / Cu_{(s)}$ et donner l'expression du potentiel E_a associé à ce couple redox en fonction de pNH_3.

3.3.5. Calculer le potentiel standard E_5^0 du couple redox $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} / \left[Cu(NH_3)_2\right]^+$.

3.3.6. Le processus d'une lixiviation ammoniacale peut se modéliser par l'équation bilan suivante :

$$Cu_{(s)} + 4NH_3 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^- \qquad (2)$$

Calculer la valeur du potentiel du couple $O_{2(g)} / H_2O$ dans les conditions suivantes: $P(O_2) = P^0$ et $pNH_3 = 0$, ce qui correspond à un $pH = 11$. En déduire qu'il est possible de procéder à la lixiviation du cuivre et donc de le solubiliser dans ces conditions.



Annexe : diagramme $E - pNH_3$ simplifié du cuivre

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1634 - Wadifa Info - page 5/6

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me