

**PHYSIQUE-CHIMIE**  
**RÉSOLUTION DE PROBLÈME**

Durée : 3 heures

*L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.*

*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 expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

*Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.*

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est actuellement produit à 150 millions de tonnes par an dans le monde, sa production présente donc un intérêt majeur. Il est principalement employé pour la fabrication des engrais azotés, mais présente aussi d'autres applications qui seront étudiées dans ce problème.

Ce problème est constitué de cinq parties indépendantes :

Partie A : Synthèse industrielle de l'ammoniac

Partie B : Synthèse électrochimique de l'ammoniac

Partie C : La réaction de Biginelli

Partie D : L'ammoniac comme fluide réfrigérant

Partie E : L'ammoniac et les patinoires

*Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.*

## Partie A : Synthèse industrielle de l'ammoniac

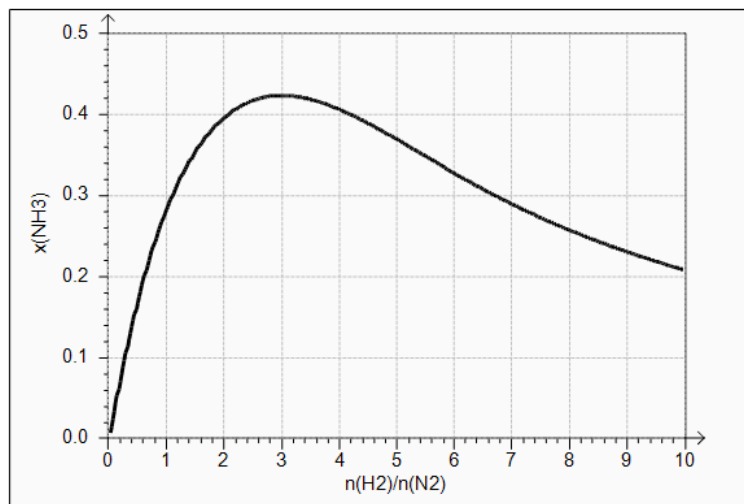
### Document n°1 : Le procédé Haber-Bosch

L'ammoniac pur a été produit pour la première fois en 1774 par Priestley. Les travaux de Haber et la mise au point du procédé Haber-Bosch ont abouti à la première production industrielle de l'ammoniac en 1913 dans l'usine BASF en Allemagne.

La production de l'ammoniac repose sur la combinaison du diazote et du dihydrogène, toutes les espèces étant à l'état gazeux, qui sont portés à haute température (450°C) et haute pression (300 bar) en présence de catalyseurs solides à base de fer.

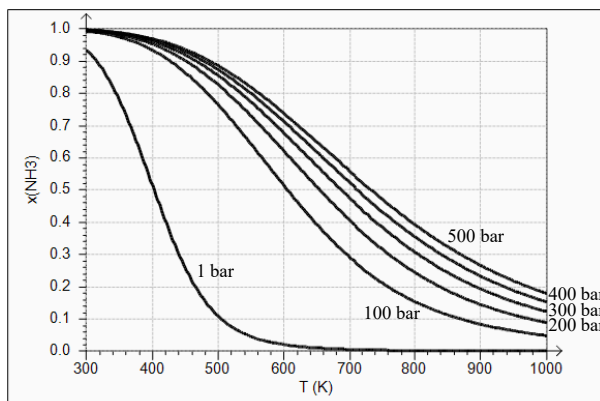
Le diazote provient directement de l'air, le dihydrogène est généralement obtenu par décomposition du méthane.

### Optimisation des conditions opératoires (Courbes simulées à l'aide du logiciel ChimiGéné 1.3.)

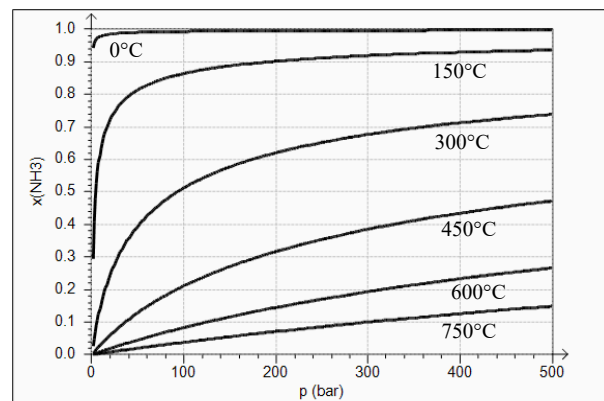


Évolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la composition initiale du système pour une température de 450°C et pour une pression de 300 bar.

Les simulations sont réalisées pour des mélanges N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> en proportion stœchiométrique.



Réseau d'isobares  
Évolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la température à diverses pressions.



Réseau d'isothermes  
Évolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la pression à diverses températures.

**A1.** Donner la formule de Lewis de l'ammoniac, puis représenter la molécule d'ammoniac d'après le modèle VSEPR et préciser sa géométrie.

**A2.** Écrire l'équation de la réaction de formation de l'ammoniac en faisant apparaître les plus petits coefficients stoechiométriques entiers possibles. Cette réaction sera notée (1) dans la suite du problème.

**A3.** Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.

**A4.** À l'aide du document n°1, indiquer pour quelle proportion initiale du mélange  $N_2/H_2$  la fraction molaire en ammoniac est optimale à l'équilibre dans les conditions de la synthèse industrielle ( $T = 450^\circ C$  et  $P = 300 \text{ bar}$ ).

**A5.** Afin d'optimiser la synthèse de l'ammoniac, prévoir s'il faut travailler à haute ou basse température, à haute ou basse pression. Commenter la pertinence de vos prévisions à l'aide du document n°1. Commenter les valeurs réelles lors de la synthèse industrielle.

**A6.** Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 723 K, puis en déduire la valeur de la constante thermodynamique  $K^\circ$  de la réaction (1) à 723 K. Commenter la valeur de  $K^\circ$  et expliquer pourquoi après séparation de l'ammoniac du mélange gazeux final, ce dernier est réinjecté dans le réacteur.

**Données utiles à la partie A :**

Espèce chimique	$H_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$NH_{3(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à 298 K	0	0	-45,9
Entropie molaire standard $S_m^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à 298 K	131	192	193

Numéro atomique :  $Z(H) = 1$  ;  $Z(N) = 7$ .

Constante molaire des gaz parfaits :  $R : 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

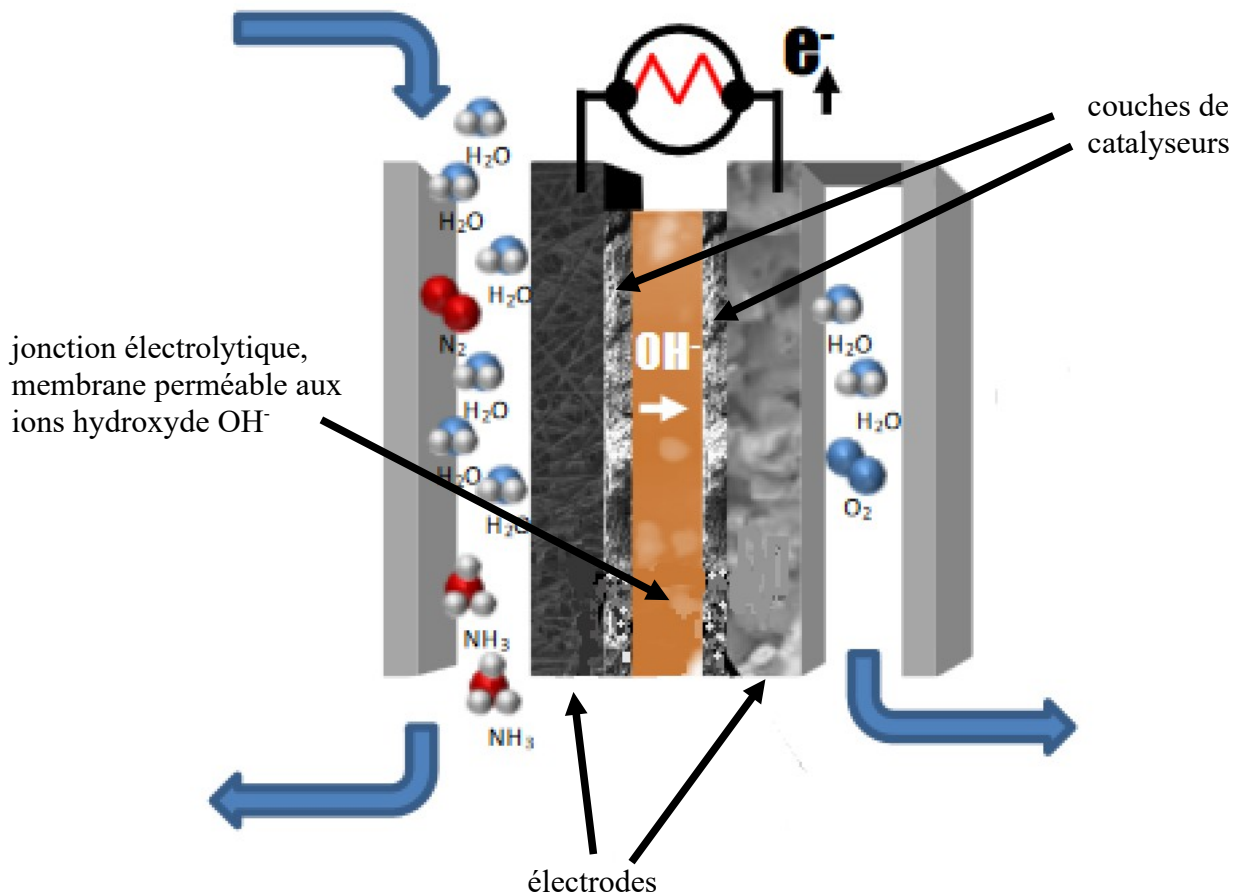
Masse molaire de l'ammoniac :  $M(NH_3) = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rappel :  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  et  $T(K) = t(^{\circ}C) + 273$ .

## Partie B : Synthèse électrochimique de l'ammoniac

Le société Proton souhaite développer une alternative au procédé Haber-Bosch de production de l'ammoniac. Elle mène des recherches sur la production électrochimique de l'ammoniac.

### Document n°2 : Schéma de l'unité de production électrochimique de l'ammoniac



En appliquant une tension de 1,5 V entre les deux électrodes, on réalise à la cathode la réduction du diazote en ammoniac et à l'anode l'oxydation des ions hydroxydes en dioxygène.

### Document n°3 : Objectifs à atteindre pour l'unité de production électrochimique

surface d'électrodes :  $400\,000\text{ cm}^2$   
densité de courant :  $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   
rendement faradique : 50 %  
tension entre électrodes : 1,5 V  
pression et température ambiantes



Le rendement faradique est le rapport de la quantité d'électricité qui sert réellement à produire l'espèce souhaitée sur la quantité totale d'électricité qui traverse la cellule pendant le même temps.

**Document n°4 : Caractéristiques du procédé Haber-Bosch**

production d'ammoniac : 150 millions de tonnes

énergie consommée par cette production :  $2,5 \cdot 10^{18}$  J

émission de  $\text{CO}_2$  : 750 kg par tonne d'ammoniac produit essentiellement par le procédé de production du dihydrogène

- B1.** Écrire les demi-équations redox en milieu basique se produisant à la cathode et à l'anode.
- B2.** En déduire l'équation de la réaction de production de l'ammoniac par ce procédé.
- B3.** Calculer la masse d'ammoniac qui pourrait être produite par an par cette unité.
- B4.** Calculer l'énergie nécessaire à cette production annuelle.
- B5.** À l'aide des documents n°2, 3 et 4, exposer quels avantages et inconvénients présente la production électrochimique par rapport au procédé Haber-Bosch.

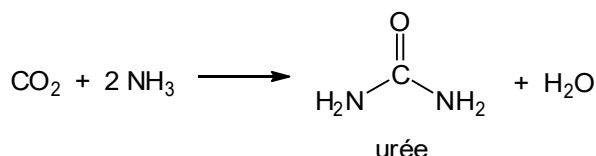
**Données utiles à la partie B :**

Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Partie C : La réaction de Biginelli

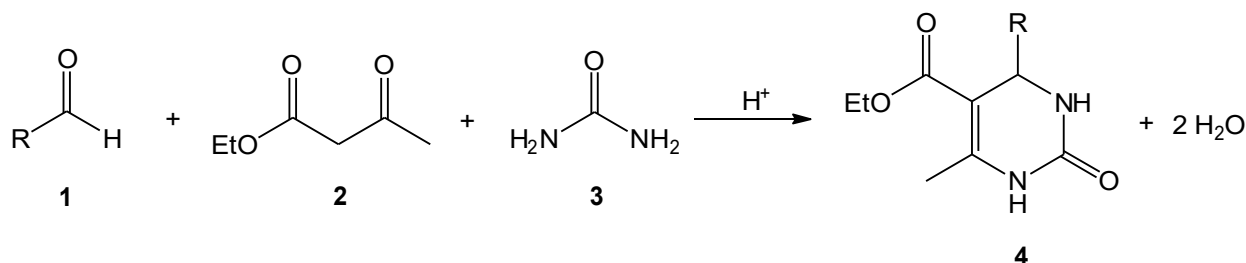
L'ammoniac est rarement directement utilisé en synthèse organique. Il est facilement transformé en urée qui présente plus d'applications.

L'urée est formée industriellement à partir d'ammoniac et de dioxyde de carbone selon la réaction (2) d'équation :



**C1.** L'urée présente une réactivité plus riche que l'ammoniac. Indiquer les sites nucléophiles et électrophiles sur la molécule d'urée.

La combinaison d'un aldéhyde **1**, d'un cétoester **2** et d'urée **3** sous catalyse acide donne une dihydropyrimidinone **4**. Cette réaction a été décrite par Biginelli en 1893.

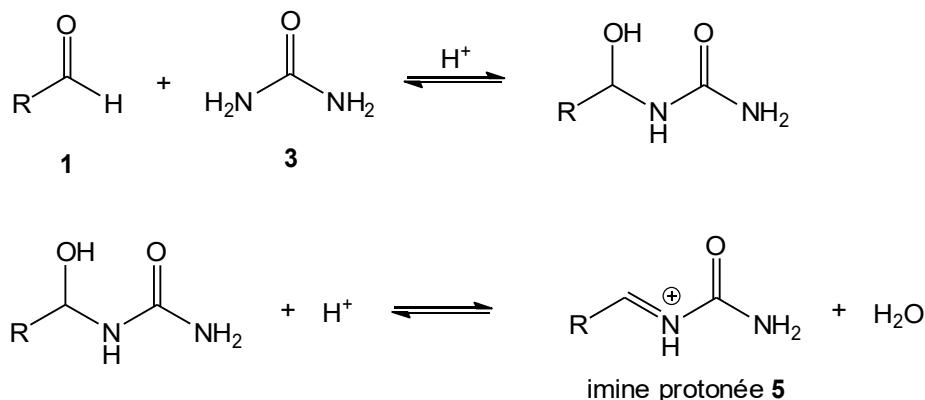


Bien que connue depuis longtemps, cette réaction fait toujours l'objet d'améliorations devant l'intérêt pharmaceutique des dihydropyrimidinones (inhibiteurs calciques, agents anti-hypertension artérielle...).

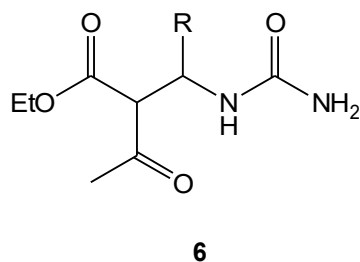
**C2.** Cette réaction présente de nombreux avantages dans le cadre du concept de chimie verte. Indiquer en quoi une synthèse en une étape est plus intéressante qu'une synthèse multi-étapes, puis commenter le bilan de la réaction.

Le mécanisme de cette réaction a fait l'objet de nombreuses études. Le mécanisme retenu est celui de Kappe.

Celui-ci commence par la formation d'une imine protonée **5**.



**C3.** Proposer un mécanisme pour ces deux étapes et indiquer le double intérêt du milieu acide. L'étape suivante consiste en une addition de la forme énol du cétoester **2** sur l'imine protonée **5** qui conduit à **6**.



**C4.** Justifier quel est l'hydrogène le plus acide dans la molécule de cétoester **2**, puis écrire le bilan de l'équilibre céto-énolique entre **2** et sa forme énol.

**C5.** Proposer un mécanisme pour la formation de **6**.

Toujours sous catalyse acide, **6** se cyclise en **7**, qui possède entre autre une fonction alcool, puis **7** subit une déshydratation qui mène à **4**.

**C6.** Donner la formule topologique de **7**.

**C7.** Proposer un mécanisme pour le passage de **7** à **4**.

Cette réaction peut être rapidement réalisée à partir de benzaldéhyde,  $C_6H_5-CHO$ , comme aldéhyde selon le mode opératoire suivant :

Dans un ballon équipé d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, introduire du benzaldéhyde (1,33 g, 12,5 mmol), de l'acétoacétate d'éthyle **2** (2,47 g, 19,0 mmol), de l'urée **3** (0,75 g, 12,5 mmol) et 5 mL d'éthanol à 95%. 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutées au mélange qui est porté au reflux pendant 1h30. Le ballon est ensuite refroidi à 0°C, le solide formé est alors séparé par filtration et lavé avec de l'éthanol froid. Après recristallisation dans l'éthanol à 95%, on recueille un solide blanc (1,89 g,  $M = 260 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

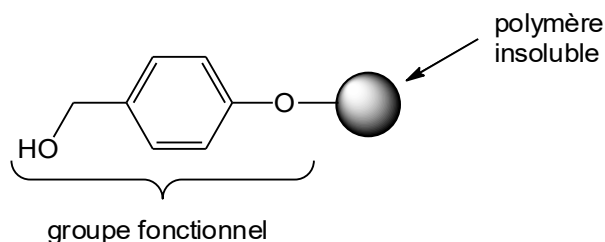
**C8.** Représenter la molécule finale et calculer le rendement de la synthèse.

Pour améliorer le rendement de la réaction, il est possible de remplacer l'acide chlorhydrique par un acide de Lewis comme le trifluorure de bore  $BF_3$ . Le rendement passe alors à 94 %.

**C9.** Donner la formule de Lewis de  $BF_3$  et définir ce qu'est un acide de Lewis. Expliquer comment la réaction est alors facilitée.

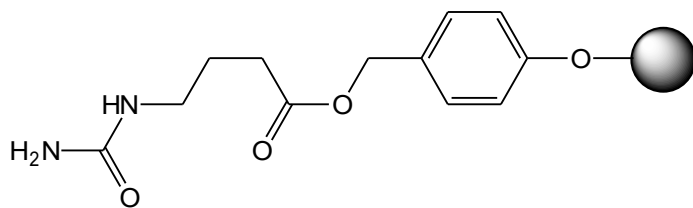
Une autre amélioration consiste à réaliser une réaction supportée sur résine.

La résine utilisée est un polymère insoluble fonctionnalisé par des groupements portant une fonction alcool.

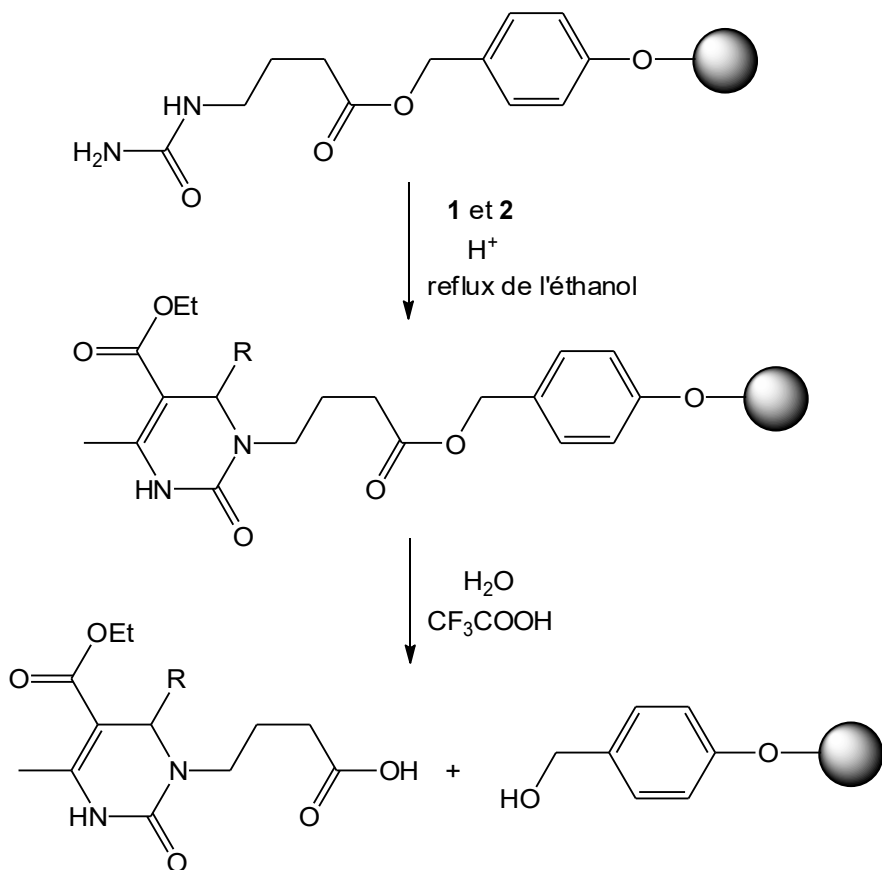


Schématisation de la résine insoluble (un seul groupe fonctionnel est représenté)

Il est possible de greffer l'urée sur cette résine afin d'obtenir :



La suite de la synthèse est la suivante :



dihydropyrimidinone  
fonctionnalisée sur un atome d'azote

**C10.** Proposer une suite de réactions afin de fixer l'urée sur la résine en précisant les réactifs utilisés, les éventuels catalyseurs et précautions à prendre.

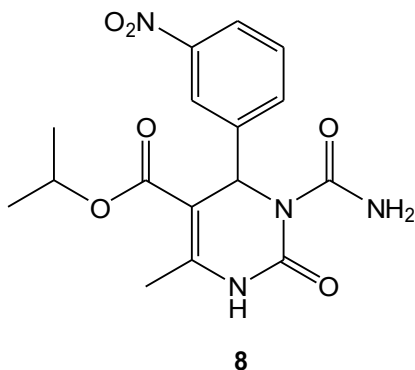
**C11.** La dernière étape qui consiste à décrocher la dihydropyrimidinone de la résine nécessite de l'acide trifluoroéthanoïque,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , comme catalyseur. Commenter cette étape en terme de sélectivité.

**C12.** Malgré l'ajout d'étapes, envisager quel(s) avantage(s) présente ce procédé par rapport à la synthèse classique.



Il apparaît aussi que le centre stéréogène des dihydropyrimidinones peut avoir une grande influence sur l'activité biologique de ces molécules. L'énantiomère R de **8** est un antihypertenseur qui présente une activité 400 fois plus importante que l'énantiomère S. La synthèse asymétrique de ces molécules a donc été développée.

**C13.** Représenter l'énantiomère R de **8** et expliquer l'origine de la différence d'activité des deux énantiomères.



**Données utiles à la partie C :**

Élément	H	B	C	N	O	F
Numéro atomique	1	5	6	7	8	9
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	1		12	14	16	

## Partie D : L'ammoniac comme fluide réfrigérant

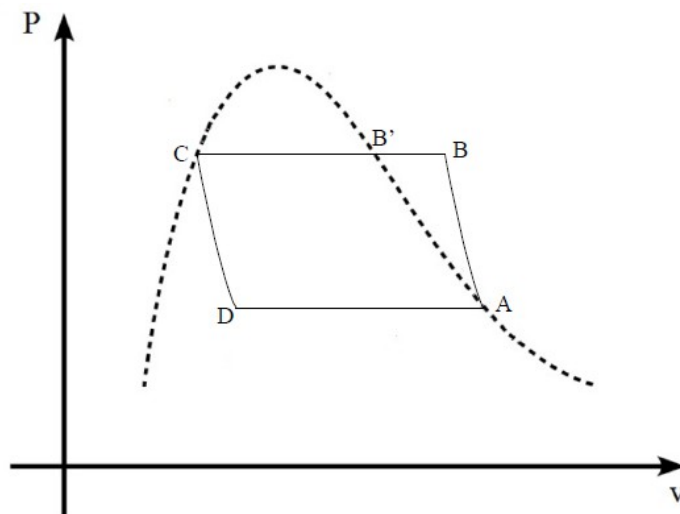
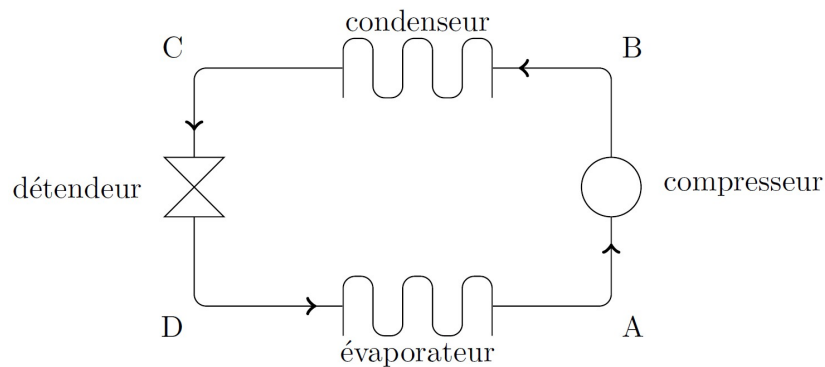
L'ammoniac, nommé aussi R717, est un fluide réfrigérant qui trouve principalement une application dans le froid industriel, grâce notamment à sa grande efficacité énergétique.

De nombreuses patinoires canadiennes utilisent l'ammoniac pour la fabrication de la glace.

Pour obtenir une qualité de glace optimale, la patinoire doit être réfrigérée. On fait ainsi circuler près de 50 tonnes d'ammoniac dans une centaine de kilomètres de canalisations pour assurer 10 cm de glace à  $-10^{\circ}\text{C}$  sur l'ensemble de la piste.

Pour la modélisation, on considère une masse  $m(\text{NH}_3) = 1 \text{ kg}$  d'ammoniac, dont la phase gazeuse est supposée parfaite, qui suit un cycle réversible composé de quatre phases :

- $A \rightarrow B$  est une compression adiabatique réversible : l'ammoniac, constitué uniquement de vapeur, est comprimé de la pression de vapeur saturante  $P_A = 2,8 \text{ bar}$  à la pression  $P_B = 12 \text{ bar}$ . Il passe de la température  $T_A = -10^{\circ}\text{C}$  à la température  $T_B$ .
- $B \rightarrow C$  est une condensation isobare : le gaz est refroidi de manière isobare jusqu'à l'état  $B'$  (vapeur saturante) puis se condense complètement, à la température  $T_C = 30^{\circ}\text{C}$ . La pression est maintenue constante :  $P_B = P_C$ .
- $C \rightarrow D$  est une détente adiabatique de type Joule-Thomson : l'ammoniac est détendu jusqu'à la pression  $P_D = P_A$ . On note  $x$  le titre massique en vapeur obtenu en D.
- $D \rightarrow A$  est une vaporisation isobare : sous la piste, l'ammoniac liquide se vaporise totalement sous la pression  $P_A$ .



**D1.** On donne dans le diagramme de Clapeyron où figurent le volume  $V$  en abscisse et la pression  $P$  en ordonnée, la position des points A, B, B', C et D. Nommer la courbe en pointillés.

**D2.** Calculer les transferts thermiques  $Q_{AB}$  et  $Q_{CD}$ .

**D3.** Montrer que la température  $T_B$  vaut  $95^\circ\text{C}$ .

**D4.** Exprimer le transfert thermique  $Q_{BB'}$  entre les états B et B' en fonction des données.

**D5.** Exprimer le transfert thermique  $Q_{B'C}$  entre les états B' et C en fonction des données. En déduire le transfert thermique  $Q_{BC}$  entre les états B et C. Faire l'application numérique.

**D6.** Justifier sans calcul que l'enthalpie reste constante lors de la détente  $C \rightarrow D$ .

**D7.** En déduire que le titre massique en vapeur au point D vaut :  $x = \frac{c_t(T_C - T_D)}{\Delta_{\text{vap}} h(263 \text{ K})}$ . Faire l'application numérique.

**D8.** En déduire le transfert thermique  $Q_{DA}$  lors de l'évaporation sous la piste de la patinoire. Faire l'application numérique.

**D9.** Par application du premier principe, calculer le travail total  $W$  fourni au fluide lors du cycle.

**D10.** Définir, en justifiant soigneusement, l'efficacité  $e$  de la machine frigorifique puis l'exprimer en fonction de  $Q_{DA}$  et  $Q_{BC}$ . Faire l'application numérique.

**D11.** Une étude entropique montre que l'efficacité maximale  $e_{\text{max}}$  d'une machine frigorifique ditherme vaut :  $e_{\text{max}} = \frac{T_A}{T_C - T_A}$ . Donner le nom du cycle qui permet d'atteindre cette efficacité et préciser de quelles transformations il est composé.

**D12.** On définit le rendement  $r$  comme le rapport de l'efficacité de la machine sur l'efficacité maximale. Calculer le rendement de la machine.

### **Données utiles à la partie D :**

Les pressions de vapeur saturantes de l'ammoniac à  $30^\circ\text{C}$  et  $-10^\circ\text{C}$  valent respectivement :

$$P_{\text{sat}}(303 \text{ K}) = P_{B'} = 12 \text{ bar} \text{ et } P_{\text{sat}}(263 \text{ K}) = P_A = 2,8 \text{ bar}$$

Les enthalpies massiques de vaporisation de l'ammoniac à  $30^\circ\text{C}$  et à  $-10^\circ\text{C}$  valent respectivement :

$$\Delta_{\text{vap}} h(303 \text{ K}) = 1,2 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ et } \Delta_{\text{vap}} h(263 \text{ K}) = 1,3 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La capacité thermique massique à pression constante de l'ammoniac gazeux vaut :

$$c_p = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La capacité thermique massique de l'ammoniac liquide vaut :  $c_t = 4,7 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,3$$

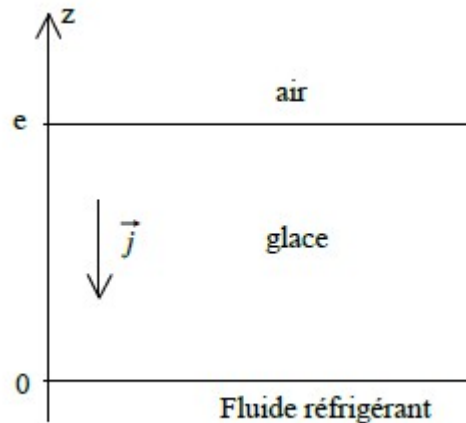
## Partie E : L'ammoniac et les patinoires

La patinoire olympique de Grenoble possède une piste de glace d'une superficie  $S = 1800 \text{ m}^2$  et d'une épaisseur  $e = 10 \text{ cm}$ .

La puissance frigorifique pour maintenir cette installation en fonctionnement permanent est de  $P = 151 \text{ kW}$ .

Le fluide réfrigérant provenant du groupe froid à ammoniac permet de maintenir la couche profonde de la glace en  $z = 0$  à la température  $T(z = 0) = -10^\circ\text{C}$ .

On s'intéresse à la température de surface de la glace. Pour cela on étudie la conduction thermique au sein de la glace dans la direction de sa profondeur.



La loi de Fourier traduisant la transmission de la chaleur par conduction dans un milieu continu et isotrope au point M et à l'instant t s'exprime ici :  $j(z, t) = -\lambda \frac{\partial T(z, t)}{\partial z}$ .

**E1.** Indiquer ce que représente la grandeur physique  $j$  et préciser son unité.

**E2.** Exprimer le flux thermique  $\Phi$  à travers la glace.

**E3.** En régime stationnaire, déterminer la loi de variation de température puis exprimer le flux thermique en fonction des températures  $T(0)$  et  $T(e)$ .

**E4.** On considère que la puissance frigorifique permet de compenser exactement le flux thermique à travers la glace. La température de la glace au niveau du fluide réfrigérant est prise égale à  $T(0) = -10^\circ\text{C}$ . Calculer la température en surface de la glace  $T(e)$ . Commenter le résultat.

**E5.** Le patin à glace est constitué d'une lame fine sous la chaussure. Expliquer, qualitativement et en quelques lignes, le rôle de cette lame sur l'état physique de la glace pour améliorer la glisse.

**Donnée utile à la partie E :**

conductivité thermique de la glace :  $\lambda = 2,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

**FIN DE L'ÉPREUVE**