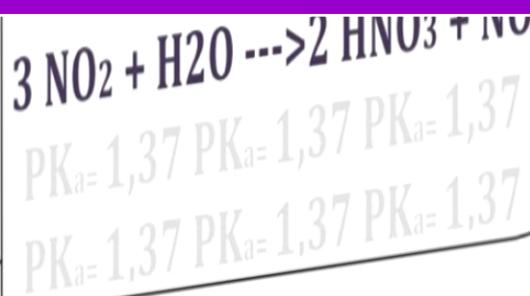


L'Azote et l'Acide nitrique

Cours

Chimie Minérale Descriptive



Saliha Guermouche - Chérifa Rabia

Editions Al-Djazair

Pr. Saliha Guermouche
USTHB

Pr. Chérifa Rabia
USTHB

L' Azote L' Acide nitrique

Chimie Minérale Descriptive

Cours

Editions Al-Djazair

SOMMAIRE

Chapitre VI : L'AZOTE, L'ACIDE NITRIQUE

I. L'azote

I.1 Introduction

I.2 Caractéristiques

I.3 Composés chimiques

I.4 Propriétés acido-basiques et redox

I.4.1 Propriétés acido-basiques

I.4.2 Propriétés redox

I.5 Applications

I.6 Production

II. L'acide nitrique

II.1 Introduction

II.2 Caractéristiques

II.3 Propriétés acido-basiques et redox

II.3.1 Propriétés acides

II.3.2 Propriétés redox

II.4 Applications

II.5 Production

L'AZOTE, L'ACIDE NITRIQUE

I. L'azote

I.1 Introduction

L'azote a été isolé par Rutherford (1772), Lavoisier (1786) a choisi le nom *azote*, signifiant en grec « *privé de vie* », du fait que contrairement à l'oxygène, il n'entretient pas la vie. Le terme anglais pour désigner l'azote est *nitrogen*. Il existe aussi le nom *nitrogène* en français, mais l'appellation *azote* est la plus fréquente. Le symbole chimique N provient du nom latin nitrogenium.

L'azote constituant majoritaire de l'atmosphère terrestre, représente environ les 4/5^e de l'air. L'azote est le 34^e élément constituant la croûte terrestre par ordre d'importance. L'azote ne présente aucun effet nocif pour l'environnement tel que l'effet de serre ou destruction de la couche d'ozone.

Les isotopes de l'azote les plus stables sont : ^{14}N (99,634%), ^{15}N (0,366%). ^{13}N est obtenu par réaction nucléaire à partir de ^{13}C en utilisant des particules β^- et ^{16}N à partir de ^{16}O en utilisant des particules β^- .

I.2 Caractéristiques

L'azote (N), est un élément chimique de la famille des pnictogènes constituant le sous-groupe VA (ou le 15^{ième} groupe) de la classification périodique. Sa structure électronique externe est : $2s^2 2p^3$. Dans les conditions normales de température et de pression, l'azote est sous forme de molécule diatomique, N_2 , gaz incolore et inodore. La triple liaison entre les deux atomes d'azote, rend N_2 très peu actif, expliquant ainsi sa coexistence avec les autres éléments sous les conditions normales.

Sa solubilité dans l'eau égale à $22,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L à 15°C et sous pression atmosphérique, représente la moitié de celle de l'oxygène. Le tableau 1 donne certaines caractéristiques de l'atome d'azote.

Tableau 1 : Caractéristiques de l'atome d'azote

Numéro atomique	7
Masse atomique	14,0067
Electronégativité de Pauling	3,04
Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)	7
Energie d'ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1402,3
Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	943 (N≡N)
Température de Fusion (°C)	-210
Température d'ébullition (°C)	- 195,7
Rayon atomique (Å)	0,65
Masse volumique (g/cm ³)	1,2506

I.3 Composés chimiques

L'azote possède plusieurs degrés d'oxydation (-III; II;III ; IV et V). Avec le degré d'oxydation -III, l'azote peut se combiner à l'hydrogène, et avec des degrés d'oxydation positifs, il se combine à l'oxygène et aux halogènes (fluor et chlore).

- Combinaison avec l'hydrogène

La combinaison de l'azote avec l'hydrogène conduit à la formation de l'ammoniac NH₃ et à celle de l'hydrazine NH₂-NH₂.

Dans les conditions normales de pression et de température, l'ammoniac, NH₃, est un gaz incolore, à odeur suffocante. L'angle de liaison est de 107° et la longueur de liaison N-H de 1,09Å et l'azote est hybridé en sp³. Sous forte pression, le mélange air-ammoniac s'enflamme et explose violemment.

Dans les conditions normales de pression et de température, l'hydrazine NH₂-NH₂ est un liquide incolore, corrosif et fortement hygroscopique. Les longueurs de liaison N-N et N-H sont de 1,45 et 1,02Å respectivement et l'azote est hybridé en sp³.

Le tableau 2 présente certaines caractéristiques de l'ammoniac et de l'hydrazine. Les températures de changement de phase sont élevées en raison de la présence de la liaison hydrogène.

Tableau 2 : Caractéristiques de l'ammoniac et de l'hydrazine

Composés	Ammoniac	Hydrazine
Masse moléculaire g/Mol	17,0310	32,0462
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,75 à -33°C	1,01 à 25°C
Température de Fusion (°C)	-77,7	2
Température d'ébullition (°C)	-33,35	114
Solubilité dans l'eau (g/l)	540 (20°C)	Miscible
Moment dipolaire (D)	1,47	1,75

- Combinaison avec les halogènes

Avec le fluor et le chlore, l'azote donne des molécules covalentes telles que NO₂F (fluorure de nitrile) et NO₂Cl (chlorure de nitrile).

- Combinaison avec l'oxygène

Par réaction avec l'oxygène, l'azote forme plusieurs oxydes regroupés sous la formule NO_x : NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ et N₂O₅.

Les oxydes d'azote NO et NO₂ résultent de l'oxydation de l'azote de l'air (N₂) par l'oxygène de l'air (O₂). L'air pénètre dans le moteur des véhicules et comme la température est très élevée, il y a réaction entre ces deux éléments :



NO₂, gaz polluant, réagit à son tour avec l'eau de pluie pour donner de l'acide nitrique, HNO₃ qui entrainera la formation des nitrates dans les sols.

Les autres oxydes d'azote proviennent des dégagements industriels utilisant l'acide nitrique comme réactif (fabrication de l'acide adipique, matière de base pour la production du nylon)

Les oxydes d'azote sont également responsables de la formation de l'ozone dans les basses couches de l'atmosphère. Le tableau 3 présente certaines caractéristiques des oxydes d'azote.

Tableau 3 : Noms et caractéristiques des oxydes d'azote.

Oxydes d'azote	Nom	Etat
N ₂ O	Hémioxyde d'azote ou oxyde d'azote (I)	gaz incolore (gaz hilarant)
NO	monoxyde d'azote ou oxyde d'azote (II)	gaz incolore
N ₂ O ₃	Hémitrioxyle d'azote	solide bleuté
NO ₂	dioxyde d'azote ou oxyde d'azote (IV)	gaz brun roux
N ₂ O ₄	Hémitétraoxyde d'azote	liquide incolore
N ₂ O ₅	Hémipentoxyde d'azote	solide incolore

L'azote donne également des oxoacides de formule HNO₂ et HNO₃.

I.4 Propriétés acido-basique et redox

I.4.1 Propriétés acido-basiques

- Ammoniac, Hydrazine

NH₃ est une base de Lewis (présence d'un doublet d'électron libre) et de Brönsted.

En solution aqueuse, l'ammoniac se comporte comme une base faible:



L'ion ammonium, NH₄⁺, est un acide faible en milieu aqueux :

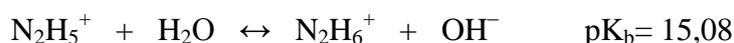
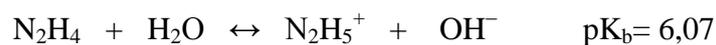


Avec un moment dipolaire élevé (1,44D), l'ammoniac peut se comporter comme un amphotère et jouer le rôle d'un solvant et l'équilibre d'auto-dissociation est le suivant :



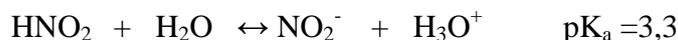
L'ion amidure NH₂⁻ est une base forte.

En solution aqueuse, l'hydrazine, NH₂-NH₂ se comporte comme une base faible. Les équilibres de dissociation sont les suivants:

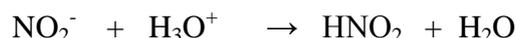


- Acide nitreux

L'acide nitreux HNO_2 est un oxoacide qui n'existe qu'en solution aqueuse. La solution est bleue. L'équilibre de dissociation est le suivant :



A cause de son instabilité, l'acide nitreux ne peut être préparé qu'in-situ à partir d'un mélange aqueux de son sel, NaNO_2 (nitrite de sodium) et d'un acide fort (HCl) :

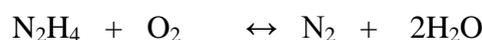
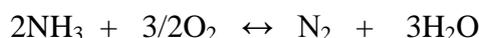


Les nitrites alcalins et alcalino-terreux (NaNO_2 , KNO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) sont obtenus par décomposition des nitrates correspondants vers 1 200 °C. Ils sont solubles dans l'eau et stables à pH= 7.

I.4.2 Propriétés redox

- Ammoniac, Hydrazine

L'ammoniac et l'hydrazine ont des propriétés réductrices. En présence d'oxygène, NH_3 et N_2H_4 s'oxydent selon les équations suivantes :



- Acide nitreux

HNO_2 est particulièrement instable et se dismute à température ambiante selon l'équation suivante :



NO est oxydé à son tour par l'oxygène pour donner NO_2 : $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$

I.5 Applications

Les composés de l'azote ont de multiples applications:

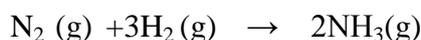
- N_2 est utilisé dans les musées pour la conservation des objets antiques sensibles à certains insectes parasites, dans le gonflage de pneumatiques pour maintenir une pression constante même en cas d'échauffement intense du pneumatique, dans les installations d'extinction, parfois en association avec de l'argon ou du dioxyde de carbone,

- l'ammoniac NH_3 est utilisé dans la synthèse des polymères, d'explosifs, d'engrais, ou comme fluide réfrigérant dans certaines installations industrielles,
- l'hydrazine et autres dérivés sont utilisés comme combustibles de fusée et explosifs,
- le nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 , sulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, monophosphate d'ammonium, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, entrent dans la composition des engrais chimiques.

I.6 Production

- L'azote gaz (N_2) est généralement obtenu par liquéfaction de l'air.

L'ammoniac est synthétisé par le procédé de Haber qui est un des procédés industriels les plus importants :



Cette réaction est réalisée en présence d'un catalyseur à haute température (400°C) et haute pression (250 atm).

II. Acide nitrique

II.1 Introduction

L'acide nitrique a été synthétisé pour la première fois à partir du mélange ($\text{KNO}_3 + \text{CuSO}_4 + \text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) par Jâbir Ibn Hayyân connu sous le nom de Geber (fin du VIII^e siècle). Johann Rudolf Glauber (XVII^e siècle) obtient l'acide nitrique en utilisant KNO_3 et H_2SO_4 . Antoine Lavoisier (XVIII^e siècle) a montré que l'acide nitrique était composé d'oxygène et d'azote. Henry Cavendish (XVIII^e siècle) précisa sa composition.

II.2 Caractéristiques

L'acide nitrique de formule HNO_3 est un oxoacide. La molécule HNO_3 est plane avec N hybridé en sp^2 , les deux angles ONO sont légèrement différents (116° et 114°).

C'est un liquide incolore et inodore et sa densité augmente avec sa concentration et atteint le maximum (1,513) pour une teneur en acide de 100% (acide nitrique fumant), sa température d'ébullition est alors de 86°C . A température ambiante, il libère des fumées rouge ou jaune, du fait de sa décomposition partielle en dioxyde d'azote sous l'effet de la lumière. L'acide nitrique commercial (solution jaunâtre) est en général à 58-70%, avec une densité de 1,31 et 1,42 et une température d'ébullition de $116-121^\circ\text{C}$.

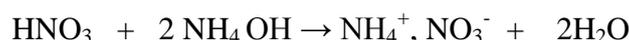
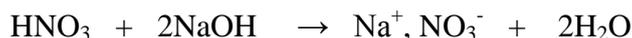
II.3 Propriétés de l'acide nitrique

II.3.1 Propriétés acides

L'acide nitrique est un acide fort de Brönsted :



HNO_3 réagit avec toutes les bases pour donner le sel (nitrate) et l'eau :



Les nitrates sont des sels très solubles dans l'eau.

HNO_3 réagit avec les acides plus faibles que lui ($\text{pK}_a > -1,37$), en cédant un proton

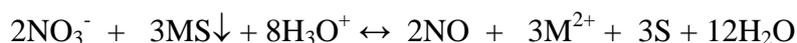
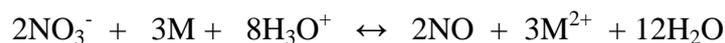


HNO_3 réagit avec les acides plus forts que lui ($\text{pK}_a < -1,37$), en acceptant un proton :



II.3.2 Propriétés redox

L'acide nitrique est un agent oxydant puissant et met en jeu les couples redox NO_3^-/NO ($E^\circ = 0,96 \text{ V}$). Il peut attaquer certains métaux ($M : \text{Cu}, \text{Sn} \dots$) et dissoudre les sulfures très peu solubles ($\text{NiS}, \text{CuS}, \text{CoS}, \text{Ag}_2\text{S} \dots$) :



II.4 Applications

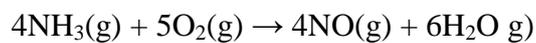
L'acide nitrique est généralement utilisé sous forme de solution aqueuse dans :

- la fabrication d'explosifs, d'engrais, de produits pharmaceutiques, photographiques et colorants,
- des procédés d'oxydation, de nitration,
- la préparation des sels de nitrates métalliques et organiques

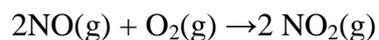
II.5 Production

La préparation industrielle de l'acide nitrique se fait selon le procédé d'Ostwald qui est composé de 3 étapes :

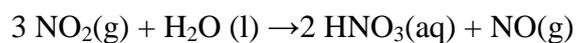
1. oxydation de l'ammoniac par l'oxygène en présence de platine utilisé comme catalyseur



2. oxydation du monoxyde d'azote par l'oxygène



3. dissolution du dioxyde d'azote dans l'eau



Le monoxyde d'azote est recyclé.

Titres du même auteur :

Chimie Minérale Descriptive :

- L'hydrogène ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les alcalins et les alcalino-terreux ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les halogènes ~ Editions Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'oxygène, l'ozone, et les peroxydes ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le soufre et l'acide sulfurique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'azote et l'acide nitrique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le silicium ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013

Copyright Editions El-Djazair — Octobre 2013
13, rue des frères Boulahdour
16000 Alger-Algérie

Cet ouvrage est soumis au copyright. Le présent ouvrage présent sur le site web et à son contenu appartient aux Editions El-Djazair.
Le présent site web et son contenu, que ce soit en tout ou en partie, ne peuvent être reproduits, publiés, affichés, téléchargés, modifiés, utilisés en vue de créer des œuvres dérivées ou reproduits ou transmis de toute autre façon par tout moyen électronique connu ou inconnu à la date des présentes sans l'autorisation écrite expresse des Editions El-Djazair
Les actes ci-dessus sont des infractions sanctionnées par le Code de la propriété intellectuelle Algérienne.