

Dérivés oxygénés de l'azote

1^{ère} partie :
Structure électronique

1.1 ${}_{7}N : 1s^2 2s^2 2p^3$ ou $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow\uparrow$ et ${}_{8}O : 1s^2 2s^2 2p^4$ ou $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$

1.2 la couche de valence de ${}_{7}N$ est : $2s^2 2p^3$ donc la 2^{ème} ligne et la $2 + 10 + 3 = 15$ ^{ème} colonne.

1.3 l'azote possédant 3 électrons célibataires dans sa couche de valence est donc trivalent.

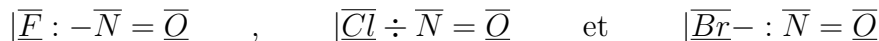
l'oxygène possédant 2 électrons célibataires dans sa couche de valence est donc divalent.

1.4 $\overline{O} = \overline{O}$ et $|N \equiv N|$

1.5
$$\overline{O} = \overset{\oplus}{N} = \overline{O} \quad , \quad \ominus|\overline{O} - \overline{N} = \overline{O} \quad \text{et} \quad |\overline{O}^{\ominus} - \overset{\oplus}{N} - \overline{O}|^{\ominus}$$
$$||$$
$$|O|$$

1.6 NO_2^+ de forme AB_2 est linéaire, NO_2^- de forme AB_2E est coudée en V et NO_3^- de forme AB_3 est plan triangulaire équilatérale.

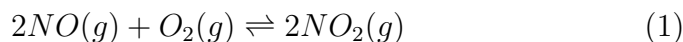
1.7 la représentation de Lewis des molécules est :



de forme AB_2E sont coudées en V, le doublet de la liaison $X - N$ est plus proche de X du fait de l'électronégativité dans l'ordre : F, puis Cl, puis Br.

l'angle $X\widehat{N}O$ sera moins encombré (géné) dans FNO , que dans $ClNO$, que dans $BrNO$.

2^{ème} partie :
Étude de l'oxydation du monoxyde d'azote



2.1 Étude thermodynamique

2.1.1 la loi de Hess s'écrit $\Delta_r H^0(298K) = 2\Delta_r H_f^0(NO_2) - 2 \times 0 - 2\Delta_r H_f^0(NO) = -114 kJ.mol^{-1} < 0$

2.1.2 L'équilibre est exothermique, toute augmentation de température déplacera l'équilibre dans le sens indirecte.

2.1.3 le théorème de Gibbs donne : $v = (n + a) - (r + \varphi + q) = 3$, tel que :

$n = 3$: O_2 , NO et NO_2

$a = 2$: T, p car $\Delta_r H^0 \neq 0$ et $\sum \nu_i(gaz) = 2 - 2 - 1 \neq 0$

$r = 1$: un seul équilibre.

$\varphi = 1$: gaz.

$q = 0$ aucune restriction sur les quantités initiales.

Parmi p_{O_2} , p_{NO_2} , p_{NO} , p et T , on ne peut choisir librement que trois paramètres.

2.1.4 Par décomposition de NO_2 , on aura une relation supplémentaire :

$$p(NO) = 2p(O_2) \implies q = 1 \implies v' = 2$$

Parmi p_{O_2} , p_{NO_2} , p_{NO} , p et T , on ne peut choisir librement que deux paramètres.

2.1.5 :

	$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$			$n_{tot}(gaz)$
$t = 0$	1 mol	0.5 mol	0	1.5 mol
$t = t_{eq}$	$1 - 2x$	$0.5(1 - 2x)$	$2x$	$1.5 - x$

$$\text{on a : } K^{\circ}_1 = \frac{(p(NO_2))_P^2}{\frac{p(NO)_P^2 \cdot p(O_2)_P}{P}}$$

$$\text{la loi de Dalton } p_i = \frac{n_i}{n_{tot}(gaz)} P \text{ soit : } K^{\circ}_1 = \frac{(2x)^2(1.5-x)}{0.5(1-2x)^3} \frac{P^{\circ}}{P_e}$$

$$\text{loi des gaz parfaits : } \left(\frac{3}{2} - x\right)RT = P_e V, \text{ soit : } x = \frac{3}{2} - \frac{4.20 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 400} = 0.24 \text{ mol}$$

on en déduit que :

$$K^{\circ}_1 \approx 1$$

2.1.6 à $T_f = 400 \text{ K}$:

	$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$			$N_2(g)$	$n_{tot}(gaz)$
$t = 0$	1 mol	0.5 mol	0	2 mol	3.5 mol
$t = t_{eq}$	$1 - 2x'$	$0.5(1 - 2x')$	$2x'$	2	$3.5 - x$

2.1.6.1 on a $K^{\circ}_1(400) \approx 1 = \frac{(2x')^2(3.5-x')}{0.5(1-2x')^3} \frac{P^{\circ}}{P_e}$ tel que $P_e = 1 \text{ bar}$.

soit une équation, après simplification, du 2^d degré qui se résout : $x' = 0.125 \text{ mol}$, la valeur négative est non acceptée (ie : $n(NO_2) > 0$).

soit : $n_{eq}(NO) = 0.75 \text{ mol}$, $n_{eq}(O_2) = 0.375 \text{ mol}$, $n_{eq}(NO_2) = 0.25 \text{ mol}$ et $n_{eq}(N_2) = 2 \text{ mol}$.

2.1.6.2 le 1^{er} principe pour les gaz de l'enceinte adiabatique s'écrit :

$$2x' \Delta_r H^{\circ}(400) + \int_{300}^{400} [0.5 \times c_p^{\circ}(O_2) + 1 \times c_p^{\circ}(NO) + 2 \times c_p^{\circ}(N_2)] dT = 0$$

càd que la chaleur dégagée par la réaction à $T_f = 400 \text{ K}$ doit compenser (système adiabatique), la chaleur nécessaire pour chauffer les réactifs (la réaction étant bloquée) de T_i à T_f .

$$\text{soit : } \Delta_r H^{\circ}(400) = - \frac{[0.5 \times 42.5 + 1 \times 31.1 + 2 \times 29.6] \times (400 - 300)}{2 \times 0.125} = -44.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Rq : on peut aussi dire que la chaleur dégagée par la réaction à $T_i = 300 \text{ K}$ sert à chauffer les constituants :

$$2x' \Delta_r H^{\circ}(300) + \int_{300}^{400} [0.5(1-2x') \times c_p^{\circ}(O_2) + (1-2x') \times c_p^{\circ}(NO) + 2x' \times c_p^{\circ}(NO_2) + 2 \times c_p^{\circ}(N_2)] dT = 0$$

2.2 Étude cinétique

2.2.1

2.2.1.1 on a :

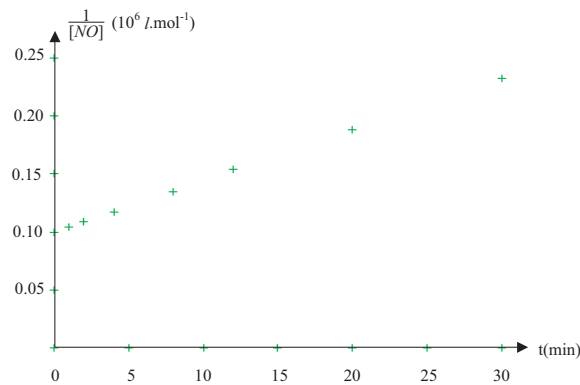
$$-\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = k[O_2]^{\alpha}[NO]^2$$

pour un excès de O_2 devant NO , on aura $[O_2] \approx cte$, donc

$$-\int_{[NO]_0}^{[NO]} \frac{d[NO]}{[NO]^2} = \int_0^t 2k[O_2]^{\alpha} dt$$

$$\implies \frac{1}{[NO]} - \frac{1}{[NO]_0} = 2k[O_2]^{\alpha} t \text{ où } \underline{k' = 2k[O_2]^{\alpha}}$$

2.2.1.2 on représente la loi affine $\frac{1}{[NO]} = f(t) = \frac{1}{[NO]_0} + k't$



la loi est vérifiée ainsi l'ordre partiel par rapport à NO est bien 2.

2.2.1.3 graphiquement $k' = pente = 74 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$

Attention : l'ordre partiel par rapport à O_2 n'est pas précisé, je le prend à priori $\alpha = 1$

$$\implies k = \frac{k'}{2[O_2]^\alpha} = 74 \cdot 10^2 \text{ l}^2.\text{mol}^{-2}.s^{-1}$$

2.2.1.4 oui, car $[NO] < 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \ll [O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

2.2.2

2.2.2.1 on a :

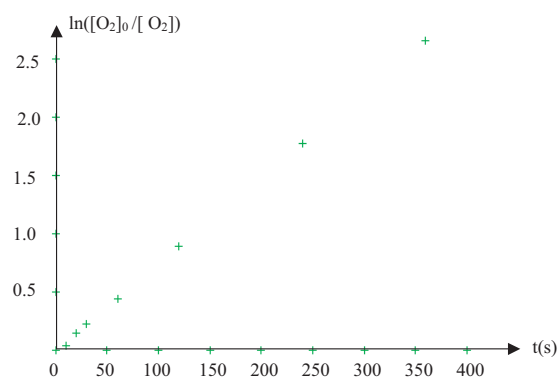
$$-\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$$

pour un excès de NO devant O_2 , on aura $[NO] \approx cte = [NO]_0$, donc

$$\int_{[O_2]_0}^{[O_2]} \frac{d[O_2]}{[O_2]} = \int_0^t -k[NO]_0^2 dt$$

$$\implies \ln \frac{[O_2]}{[O_2]_0} = -k[NO]_0^2 t$$

On représente la loi linéaire $\ln \frac{[O_2]_0}{[O_2]} = g(t) = +k[NO]_0^2 t$



la loi est vérifiée ainsi l'ordre partiel par rapport à O_2 est bien 1.

2.2.2.2 graphiquement $k[NO]_0^2 = pente' = 7.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \implies k = 74 \cdot 10^2 \text{ l}^2.\text{mol}^{-2}.s^{-1}$.

on retrouve la même valeur qu'en 2.2.1.

2.2.3 la vitesse de la réaction d'oxydation s'écrit :

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = 2k[NO]^2[O_2]$$

2.2.4

2.2.4.1 N_2O_2 est un intermédiaire réactionnel car il ne figure pas dans l'équation bilan de la réaction (1).

2.2.4.2 on a :

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = +k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2] = 0$$

soit :

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

2.2.4.3 la vitesse v d'oxydation du monoxyde d'azote s'écrit :

$$v = \frac{d[NO_2]}{dt} = 2k_2[N_2O_2][O_2] = \frac{2k_2k_1[NO]^2[O_2]}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

2.2.4.4 en 2.2.3 on a : $v = 2k[NO]^2[O_2]$ qui est comparable à celle obtenue en 2.2.4.3 à condition que : $k_{-1} \gg k_2[O_2]$, dans ce cas $k = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}$.

2.2.4.5 si $k_{-1} \ll k_2[O_2]$ on aura $v \approx 2k_1[NO]^2$

l'ordre global de la réaction est 2, au lieu de 3, l'étape limitante est l'étape (1) car la loi devient indépendante de $[O_2]$ et k_2 .

3^{ème} partie :

Purification de l'acide nitrique par distillation fractionnée

3.1 :

1	V
2	V+L
3	L
4	V+L

3.2 la frontière $V|(V+L)$ est la courbe de rosée : apparition de la première goutte liquide.

la frontière $(L+V)|L$ est la courbe d'ébullition : apparition de la première bulle de vapeur.

3.3 $T_{eb}(HNO_3) = 82.3^\circ C$, elle dépend de la pression.

3.4

3.4.1 un mélange azéotrope.

3.4.2 on a $v = 3 - \varphi$ en A : $\varphi = 2 (L+V)$ donc $v = 1$, le point A dépend de la pression.

3.4.3 le changement d'état isobare liquide-vapeur se fait à température constante.

3.4.4 à une autre valeur de pression le mélange n'est plus azéotrope et son changement d'état isobare ne se fera plus à température constante.

3.5

3.5.1 on a :

$$w_{HNO_3} := \frac{m_{HNO_3}}{m_{HNO_3} + m_{H_2O}} = \frac{1 \times M_{HNO_3}}{14 \times M_{H_2O} + 1 \times M_{HNO_3}} = 0.2$$

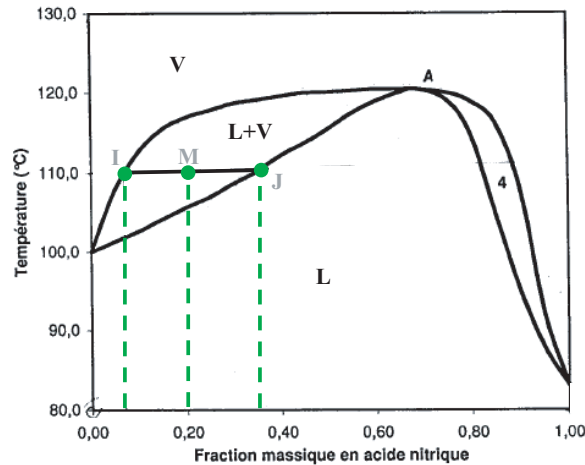
Le point (0.2, 100°C) appartient au domaine (3), le système est donc homogène (1 seule phase) et liquide.

3.5.2

3.5.2.1 par application du théorème des moments chimiques : $IM \times m_V = MJ \times m_L$

ici on note $m_L = m$, on a : $m_V = m_{tot} - m$ avec $m_{tot} = 14 \times M_{H_2O} + 1 \times M_{HNO_3} = 315 \text{ g}$
sur le diagramme on lit (par règle de trois) : $IM = 0.13$ et $MJ = 0.15$

d'où : $m = \frac{IM}{IM+MJ} m_{tot} = 146 \text{ g}$



3.5.2.2 par lecture : $w'_{HNO_3} = 0.35 > w_{HNO_3} = 0.2$, la phase liquide est plus riche en acide nitrique que le mélange initial.

3.6

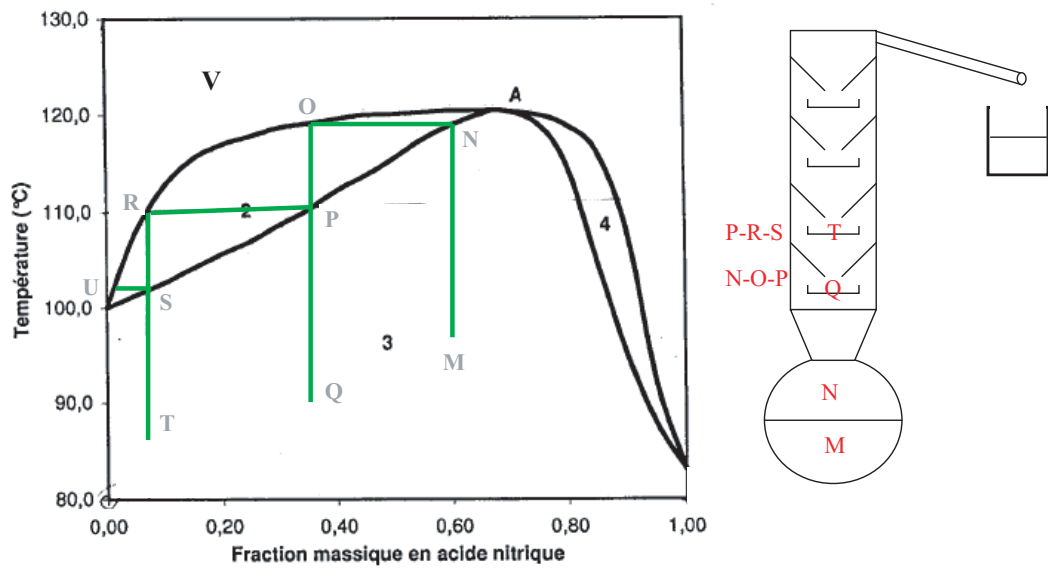
3.6.1 On chauffe le mélange initial de M à N , la première vapeur formée est isolée O puis refroidie Q par contact avec la paroi au niveau de l'étage 1.

Un nouveau cycle commence par chauffage de Q à P , la vapeur est isolée R puis refroidie T par contact avec la paroi au niveau de l'étage 2.

etc...

la vapeur est de plus en plus riche en produit plus volatil.

Rqe : la température décroît du bas vers le haut de la colonne.



- 3.6.2** - le distillat à la sortie de la colonne de fractionnement est l'eau pur (ie : le plus volatil).
 - le résidu de distillation dans le ballon sera donc le mélange azéotrope.

fin du corrigé