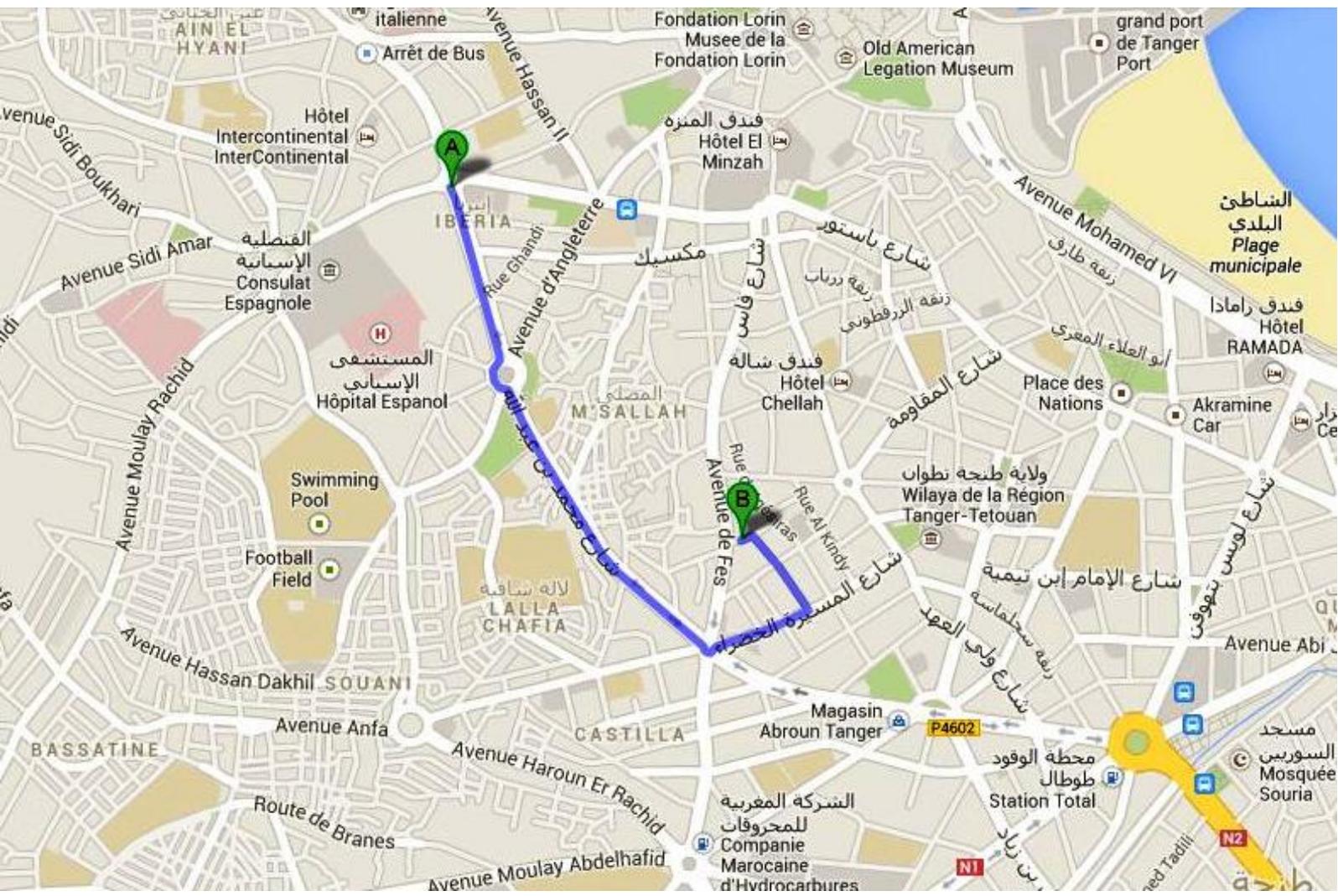




[www.al9ahira.wordpress.com](http://www.al9ahira.wordpress.com)

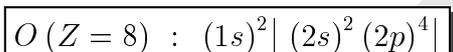
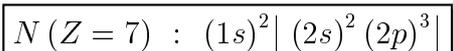


# Dérivés oxygénés de l'azote

(CNC2007)

## 1<sup>ère</sup> partie Structure électronique

1.1. Configuration électronique des atomes d'azote et d'oxygène dans leur état fondamental :



1.2. Dans la table périodique des éléments, l'azote appartient à

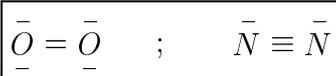
$$\begin{cases} 2^{\text{ème}} \text{ ligne ou période} \\ 15^{\text{ème}} \text{ colonne ou famille} \end{cases}$$

Il appartient au bloc "p", car sa couche périphérique est  $2s2p$  et contient 5 électrons périphériques.

1.3. La valence de l'atome :

- d'azote  $N$  est 3 (valence ( $N$ ) = III) car cet atome a besoin de trois électrons pour compléter sa couche périphérique à 8 électrons selon la règle de l'octet ; ainsi il acquiert la structure du gaz rare le plus proche dans la table périodique.
- d'oxygène  $O$  est 2 (valence ( $O$ ) = II) car cet atome a besoin de deux électrons pour compléter sa couche périphérique à 8 électrons selon la règle de l'octet ; ainsi il acquiert la structure du gaz rare le plus proche dans la table périodique.

1.4. Structure de LEWIS des molécules de  $O_2$  et de  $N_2$  :



1.5. Structure de LEWIS des ions  $NO_2^+$ ,  $NO_2^-$  et  $NO_3^-$  :

Soit :

- $N_v$  le nombre d'électrons de valence de l'atome  $A$  ou de l'atome  $X$ .
- $N_e$  le nombre total d'électrons périphérique de l'ion  $AX_n^q$  de charge  $q$  :

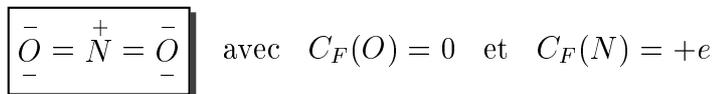
$$N_e = N_v(A) + nN_v(X) - q$$

- Si  $N_e$  est pair, on a  $N_e/2$  doublets électroniques de liaisons et si  $N_e$  est impair, on a  $(N_e - 1)/2$  doublets électroniques de liaisons en plus d'un électron célibataire.
- $C_F(X) = (N_v(X) - N_a(X))e$  la charge formelle de l'atome  $X$  dans l'ion  $AX_n$ .
- $C_F(A) = (N_v(A) - N_a(A))e$  la charge formelle de l'atome  $X$  dans l'ion  $AX_n$ .

•  $N_a(A)$  ou  $N_a(X)$  est le nombre d'électrons apparents de  $A$  ou de  $X$  dans l'ion  $AX_n$ .

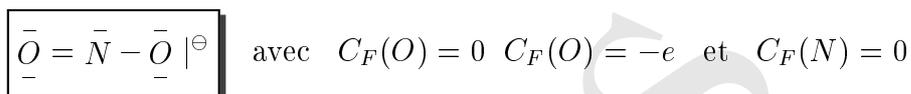
► Pour  $NO_2^+$ , on a :

$$N_e = N_v(N) + 2N_v(O) - (+1) = 16 \quad \text{soit} \quad N_e/2 = 8 \quad \text{doublets}$$



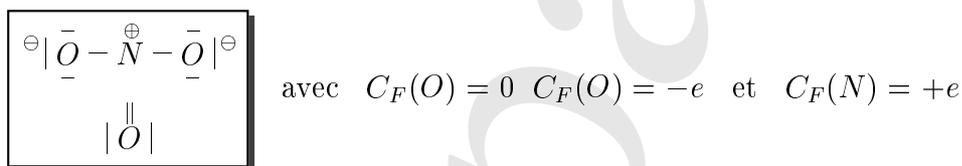
► Pour  $NO_2^-$ , on a :

$$N_e = N_v(N) + 2N_v(O) - (-1) = 18 \quad \text{soit} \quad N_e/2 = 9 \quad \text{doublets}$$



► Pour  $NO_3^-$ , on a :

$$N_e = N_v(N) + 3N_v(O) - (-1) = 24 \quad \text{soit} \quad N_e/2 = 12 \quad \text{doublets}$$



1.6. Géométrie des ions  $NO_2^+$ ,  $NO_2^-$  et  $NO_3^-$  :

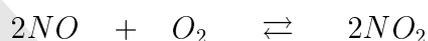
Ions	$NO_2^+$	$NO_2^-$	$NO_3^-$
Formules VSEPR	$AX_2$	$AX_2E$	$AX_3$
Géométrie	linéaire	coudé ou en V	triangulaire

1.7. Toutes ces molécules ont la même formule  $\bar{X} - \bar{N} = \bar{O}$  avec  $X$  est l'un des halogènes  $F$ ,  $Cl$  et  $Br$ . Cette évolution de l'angle  $\widehat{XNO}$  est expliquée par l'électronégativité des halogènes : plus l'halogène est électro-négatif, plus le doublet de la liaison  $X - N$  est loin de l'atome d'azote plus la répulsion des doublets liants  $X - N$  et  $N = O$  est faible, et donc l'angle  $\widehat{XNO}$  est faible, d'où l'évolution remarquée de l'angle  $\widehat{XNO}$ .

## 2<sup>ème</sup> partie

### Étude de l'oxydation du monoxyde d'azote

Soit l'équation bilan de la réaction étudiée :



#### 2.1. Étude thermodynamique

**2.1.1.** Enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  de la réaction (1)

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{NO}_2) - 2\Delta_f H^0(\text{NO})$$

$$\Delta_r H^0 = -114,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**2.1.2.** D'après la loi de VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \text{ avec } \Delta_r H^0 < 0$$

donc une augmentation de la température fait diminuer la valeur de  $K^0$  et donc déplacer l'équilibre (1) vers le sens inverse, c'est-à-dire le sens de décomposition de dioxyde d'azote.

**2.1.3.** La variance est donnée par la règle de GIBBS :

$$v = (N - r) + p - q - \varphi$$

avec :

- $N$  est le nombre de constituants du système étudié ;
- $r$  est le nombre d'équilibres établis entre ces constituants ;
- $p$  est le nombre de facteurs physiques de l'équilibre (en général  $T$  et  $P$ ) ;
- $\varphi$  est le nombre de phases du système ;
- $q$  est le nombre de relations supplémentaires imposées par l'expérimentateur.

Ici :

$$v = (3 - 1) + 2 - 0 - 1 = 3$$

Le système est trivariant, c'est-à-dire pour que tous les paramètres intensifs de l'équilibre soient connus, il faut fixer au minimum 3 parmi eux.

**2.1.4.** Dans ce cas, on possède une relation supplémentaire imposée par la stœchiométrie de la réaction, soit :

$$\frac{n(\text{NO})}{2} = n(\text{O}_2)$$

ce qui fait augmenter la valeur de  $q$  de 0 à 1 ; soit alors

$$v = (3 - 1) + 2 - 1 - 1 = 2$$

Le système devient ainsi divariant. Il suffit de fixer maintenant, pour cet équilibre, au minimum deux paramètres intensifs pour que tous les autres soient déterminés.

En conclusion, la variance du système dépend de l'état initial imposé par l'expérimentateur.

2.1.5. La constante d'équilibre de la réaction (1) s'écrit :

$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_{NO_2}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{NO}}{P^0}\right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)} = \frac{P_{NO_2}^2 P^0}{P_{NO}^2 P_{O_2}}$$

Soit, à  $T = 400$  K, le tableau d'avancement suivant :

	2NO	+ O <sub>2</sub>	⇌	2NO <sub>2</sub>	nombre total de moles
$n$ mol à $t = 0$	1	0,5		0	1,5
$n$ mol à $t = t_{\text{équilibre}}$	$1 - 2x$	$0,5 - x$		$2x$	$1,5 - x$

On a :

$$P_e V = n_T R T = (1,5 - x) R T \quad : \quad x = 1,5 - \frac{P_e V}{R T}$$

$$x = 1,5 - \frac{4,20 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 400} = 0,237 \text{ mol}$$

donc :

$$\begin{aligned} n(NO) &= 1 - 2x = 0,526 \text{ mol} \\ n(O_2) &= 0,5 - x = 0,263 \text{ mol} \\ n(NO_2) &= 2x = 0,474 \text{ mol} \end{aligned}$$

d'où :

$$\left. \begin{aligned} P_{NO} &= \frac{n(NO)}{n_T} P_e = 1,4728 \text{ bar} \\ P_{O_2} &= \frac{n(O_2)}{n_T} P_e = 0,7364 \text{ bar} \\ P_{NO_2} &= \frac{n(NO_2)}{n_T} P_e = 1,3272 \text{ bar} \end{aligned} \right\} \rightarrow \boxed{K^0 = 1,10}$$

2.1.6.

2.1.6.1.

	2NO	+ O <sub>2</sub>	⇌	2NO <sub>2</sub>	$n(N_2)$	$n_T$ (mol)
$n$ mol à $t = 0$	1	0,5		0	2	3,5
$n$ mol à $t = t_{\text{équilibre}}$	$1 - 2y$	$0,5 - y$		$2y$	2	$3,5 - y$

L'équilibre est atteint à  $T = 400$  K, soit donc

$$K^0 = \frac{P_{NO_2}^2 P^0}{P_{NO}^2 P_{O_2}} = 1,10$$

$$\text{avec } P_{NO_2} = \frac{2y}{3,5 - y} P_T ; P_{NO} = \frac{1 - 2y}{3,5 - y} P_T \text{ et } P_{O_2} = \frac{0,5 - y}{3,5 - y} P_T$$

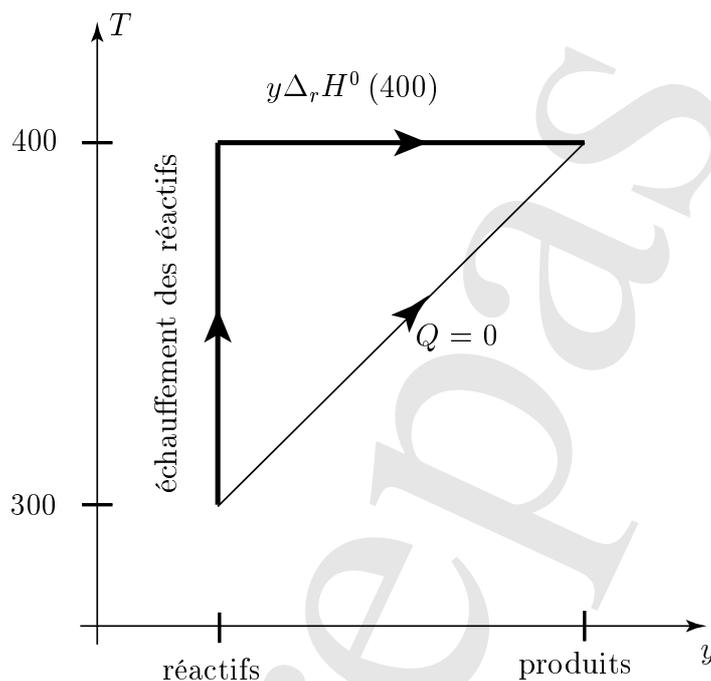
$P_T$  est fixée à 1 bar, on obtient :

$$K^0 = \frac{14y^2 - 4y^3}{0,5 - 3y + 5y^2 - 4y^3} = 1,10 \quad : \quad \boxed{y = 0,122 \text{ mol}}$$

La composition du système à l'équilibre est la suivante :

	$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$	$n(N_2)$	$n_T$ (mol)
$n$ mol à $t = t_{\text{équilibre}}$	0,756      0,378      0,244	2	3,378

**2.1.6.2.** Puisque les parois sont athermanes, donc l'énergie thermique dégagée par la réaction à 400 K sert à chauffer les composés existant à l'état considéré. Puisque  $H^0$  est une fonction d'état, on peut calculer  $\Delta_r H^0(400)$  en considérant le cycle suivant :



$$Q = y\Delta_r H^0(400) + \int_{300}^{400} [n_{(NO)}c_p^0(NO) + n_{(O_2)}c_p^0(O_2) + n_{(NO_2)}c_p^0(NO_2) + n_{(N_2)}c_p^0(N_2)] dT = 0$$

avec  $y = 0,122$  est l'avancement (déjà calculé) de la réaction (1) à la température  $T = 400$  K. soit :

$$\boxed{\Delta_r H^0(400) = -91,4 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

*Commentaire :* la réaction est exothermique.

## 2.2. Étude cinétique

### 2.2.1.

## 2.2.1.1.

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = k [NO]^2 [O_2] \quad \text{ou} \quad v = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = k' [NO]^2$$

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

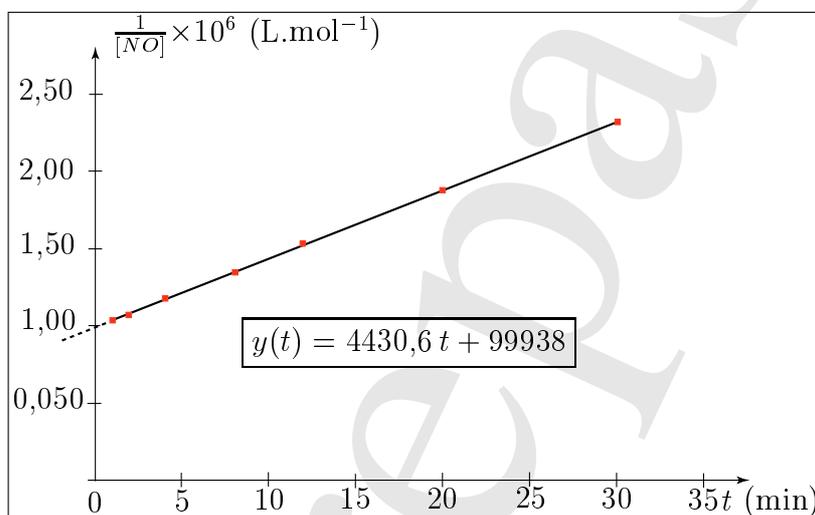
$$\frac{d[NO]}{[NO]^2} = -k' dt \quad :d \left( \frac{1}{[NO]} \right) = k' dt$$

soit, avec  $[NO](t=0) = [NO]_0$  :

$$\frac{1}{[NO]} = \frac{1}{[NO]_0} + k' t \quad \text{avec} \quad k' = 2k [O_2]_0 \quad \text{ou} \quad k' = 2k [O_2]_0^\alpha$$

## 2.2.1.2.

Temps en min	1	2	4	8	12	20	30
$\frac{1}{[NO]} \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}$	0,104	0,109	0,118	0,135	0,154	0,189	0,233



Ce graphique montre que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2 par rapport à  $NO$ .

2.2.1.3. La pente de la courbe ci-dessus nous permet de remonter à la constante  $k'$ , soit :

$$k' = 4430,6 = 4,43 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Sachant que  $[O_2]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , on trouve :

$$k = \frac{k'}{2[O_2]_0} = 4,43 \times 10^5 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{min}^{-1}$$

2.2.1.4. Pour cette question, on cherche la valeur de  $[NO]_0$ . À partir du graphe, on a :

$$\frac{1}{[NO]_0} = 99938 \rightarrow [NO]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

La comparaison des concentrations  $[O_2]_0$  et  $[NO]_0$  montre bien que le dioxygène était en excès et par suite l'hypothèse du travail est bien vérifiée.

**2.2.2.**
**2.2.2.1.**

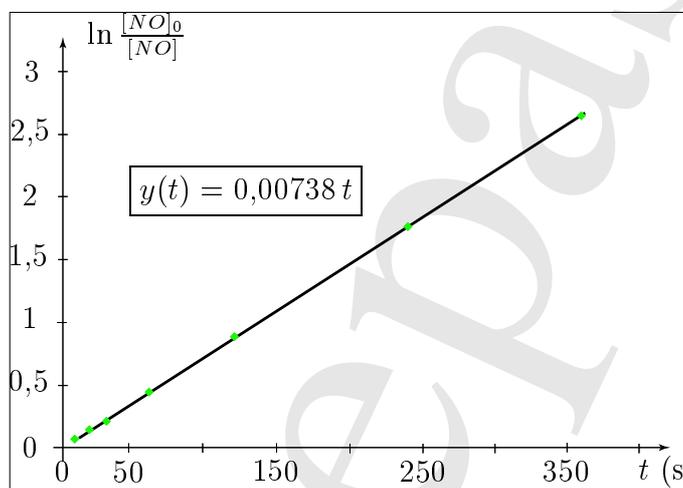
$$v = -\frac{d[O_2]}{dt} = k [NO]^2 [O_2]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} \simeq -k [NO]_0^2 [O_2] = -k'' [O_2]$$

avec  $k'' = k [NO]_0^2$

$$\frac{d[O_2]}{[O_2]} = -k'' dt \rightarrow \boxed{\ln \frac{[O_2]_0}{[O_2]} = k'' t}$$

Temps $t$ en s	10	20	30	60	120	240	360
$\ln \frac{[O_2]_0}{[O_2]}$	0,073	0,15	0,22	0,45	0,89	1,77	2,66



Ce graphique montre que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à  $O_2$ .

**2.2.2.2.** La pente de la droite tracée précédemment est :

$$k'' = 7,38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 0,444 \text{ min}^{-1}$$

Par suite, la nouvelle détermination de  $k$  est donnée par :

$$\boxed{k = \frac{k''}{[NO]_0^2} = \frac{0,444}{(1 \times 10^{-3})^2} = 4,44 \times 10^5 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}}$$

*Commentaire :* On trouve la même valeur de  $k$  que celle trouvée à la question 2.2.1.3.

**2.2.3.** Expression de la vitesse de la réaction d'oxydation d'azote par le dioxygène :

$$\boxed{v = k[NO]^2[O_2]}$$

**2.2.4.**

**2.2.4.1.**  $N_2O_2$  est un intermédiaire réactionnel car il est formé par la première étape et consommé par l'étape successive (deuxième) étape sans apparaître dans l'équation-bilan; donc, il ne s'accumulera pas dans le milieu réactionnel.

**2.2.4.2.** Le principe de l'état quasi-stationnaire donne :

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$k_1 [NO]^2 - k_{-1} [N_2O_2] - k_2 [N_2O_2] [O_2] = 0$$

soit :

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

**2.2.4.3.**

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = k_1 [NO]^2 - k_{-1} [N_2O_2]$$

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

$$v = k_1 [NO]^2 \left( 1 - \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2 [O_2]} \right)$$

d'où :

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

**2.2.4.4.** Si  $k_{-1} \gg k_2 [O_2]$ , la loi de vitesse devient comparable à celle établie expérimentalement en 2.2.3., soit :

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

**2.2.4.5.** Dans le cas où  $k_{-1} \ll k_2 [O_2]$ , la nouvelle loi de vitesse est :

$$v = k_1 [NO]^2$$

Dans ce cas, la réaction du second ordre et la 1<sup>ère</sup> étape est l'étape limitante de la vitesse car c'est cette étape qui impose l'ordre de la réaction.

3<sup>ème</sup> partie

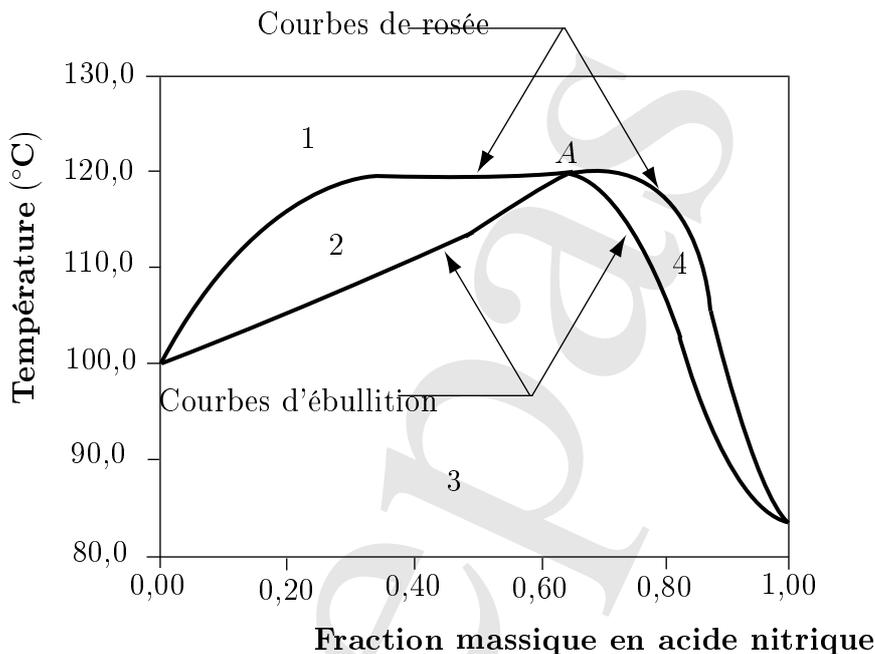
## Purification de l'acide nitrique par distillation fractionnée

3.1. Les phases présentes dans les différents domaines sont :

Domaine	1	2	3	4
Phase	vapeur	liquide + vapeur	liquide	liquide + vapeur

3.2.

- ▶ Courbes de dessus : courbes de rosée
- ▶ Courbes de dessous : courbes d'ébullition



3.3. D'après le diagramme, La température d'ébullition de l'acide nitrique  $HNO_3$  pur est  $\theta_{eb} = 83^\circ C$ . Cette température dépend de la pression.

3.4.

3.4.1. Il s'agit d'un mélange azéotrope. C'est une solution qui a les apparences d'un corps pur lors de l'ébullition et de la liquéfaction mais dont la composition varie avec la pression  $P$ .

3.4.2. Au point A, la variance du système est :

$$v' = 3 - \varphi = 3 - 2 = 1$$

Or, le diagramme binaire est donné à pression constante, cela fait diminuer la variance de 1. Enfin, on a :

$$v = 0$$

C'est un point invariant pour le diagramme considéré ; l'état du point A est totalement déterminé.

**3.4.3.** Un tel mélange subit le changement d'état liquide  $\rightleftharpoons$  vapeur à température constante comme un corps pur.

**3.4.4.** Si on change la valeur de la pression, la composition du mélange  $A$  va changer contrairement à un corps pur dont la composition ( $x = 1$ ) est indépendante de la pression.

### 3.5.

**3.5.1.** Sachant que  $M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{HNO_3} = 63 \text{ g.mol}^{-1}$ , on a :

$$\varpi_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{m_{HNO_3} + m_{H_2O}}$$

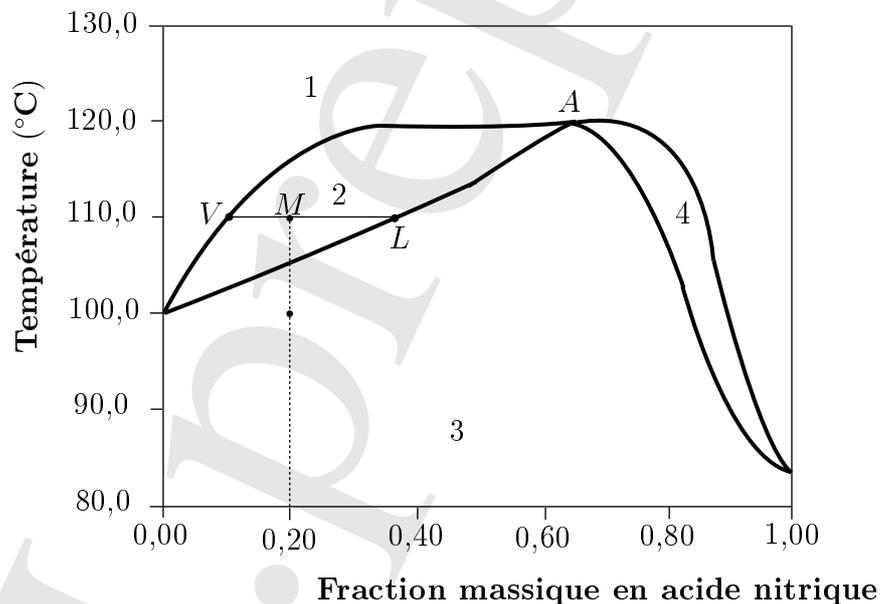
$$\varpi_{HNO_3} = \frac{n_{HNO_3} M_{HNO_3}}{n_{HNO_3} M_{HNO_3} + n_{H_2O} M_{H_2O}}$$

$$\varpi_{HNO_3} = \frac{1}{1 + \frac{n_{H_2O} M_{H_2O}}{n_{HNO_3} M_{HNO_3}}} = 0,20$$

Le point de coordonnées ( $\varpi_{HNO_3} = 0,2$  ,  $\theta = 100^\circ\text{C}$ ) situé dans le diagramme montre que le système est homogène et est constitué d'une phase liquide.

### 3.5.2.

**3.5.2.1.** Soit  $\theta = 110^\circ\text{C}$ . D'après la règle des moments et la conservation de la masse :



$$\begin{cases} m_v \overline{VM} = m_l \overline{ML} \\ m_v + m_l = m_T \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} m_T = m_{\text{mélange}} M_{\text{mélange}} \\ \text{et } M_{\text{mélange}} = x_{HNO_3} M_{HNO_3} + x_{H_2O} M_{H_2O} \end{cases}$$

$$x_{HNO_3} = \frac{1}{15} = 0,067 \quad \text{et} \quad x_{H_2O} = \frac{14}{15} = 0,93$$

d'où :  $M_{\text{mélange}} = 20,96 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $m_T = 315 \text{ g}$

$$\text{soit } \begin{cases} m_v (\pi_M - \pi_V) = m_l (\pi_L - \pi_M) \\ m_v + m_l = m_T \end{cases} \text{ avec } \pi_M = 0,2 \quad \pi_V = 0,07 \quad \text{et} \quad \pi_L = 0,35$$

On obtient le système suivant :

$$\begin{cases} 0,13m_v - 0,1m_l = 0 \\ m_v + m_l = 315 \end{cases} : \quad \boxed{m_l = 177 \text{ g}}$$

**3.5.2.2.** La fraction massique  $\varpi'_{HNO_3}$  dans cette phase liquide est obtenue par la règle de l'horizontale; soit :

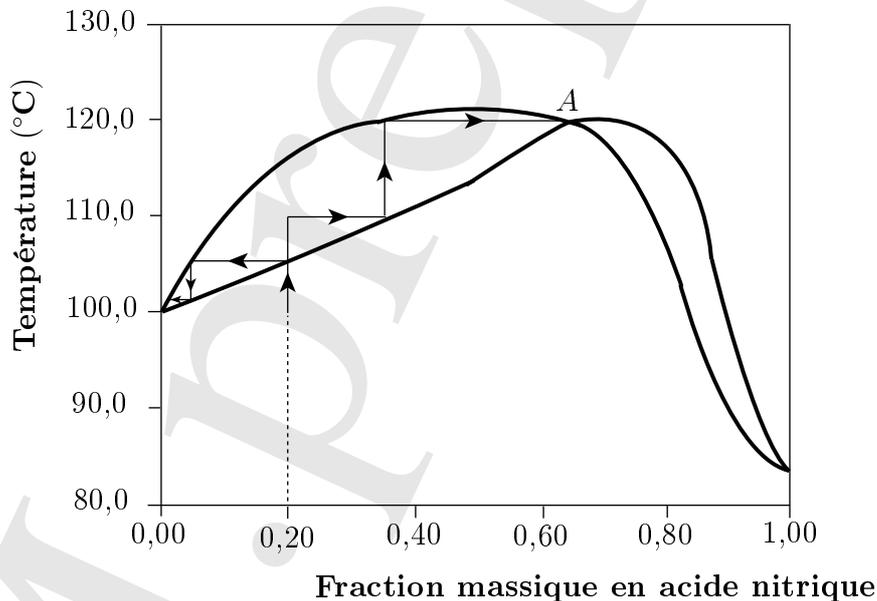
$$\boxed{\varpi'_{HNO_3} = 0,35}$$

Cette phase liquide est plus riche en composé le plus volatile, soit l'acide nitrique  $HNO_3$ .

### 3.6. Distillation fractionnée.

#### 3.6.1. Principe de la distillation fractionnée de l'échantillon :

On effectue une distillation fractionnée de l'échantillon précédent : le principe est la répétition de distillations simples qu'on peut réaliser dans une colonne à plateaux.



#### 3.6.2. En considérant comme efficace la suite des opérations effectuées,

- le distillat à la sortie de la colonne de fractionnement (en haut) est constitué de l'eau ( $H_2O_{liq}$ ) liquide pure.
- le résidu de distillation dans le ballon est constitué du mélange azéotrope.

*La Librairie Papeterie Le Caire a maintenu, depuis son origine, comme principal objectif l'entière satisfaction de l'étudiant en lui présentant l'un des plus larges choix de livres universitaires.*

*Ainsi, après de nombreuses années d'adaptation continue à la demande de l'étudiant et dans le but d'amélioration constante, nous avons créé ce site pour vous atteindre plus rapidement, en maintenant les niveaux de qualité qui nous caractérisent.*

*La Librairie Papeterie Le Caire se propose également, à travers ce site, de contribuer, dans la mesure du possible, à fournir toute l'information recherchée par l'étudiant et de participer à sa réussite académique.*

*Adresse de contact*

*pour les étudiants désireux d'acquérir des livres de prépas :*

*7, rue Égypte*

*Tél : 0539 – 34 33 20*

*Tanger, Maroc*

*[www.al9ahira.wordpress.com](http://www.al9ahira.wordpress.com)*