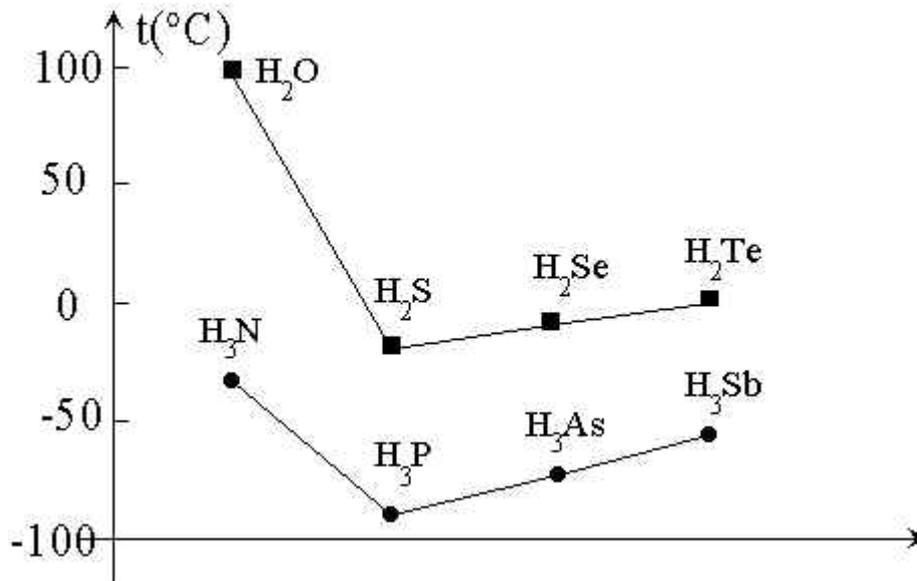


1. Comparaison eau-ammoniac.

1.1. Étude physique.

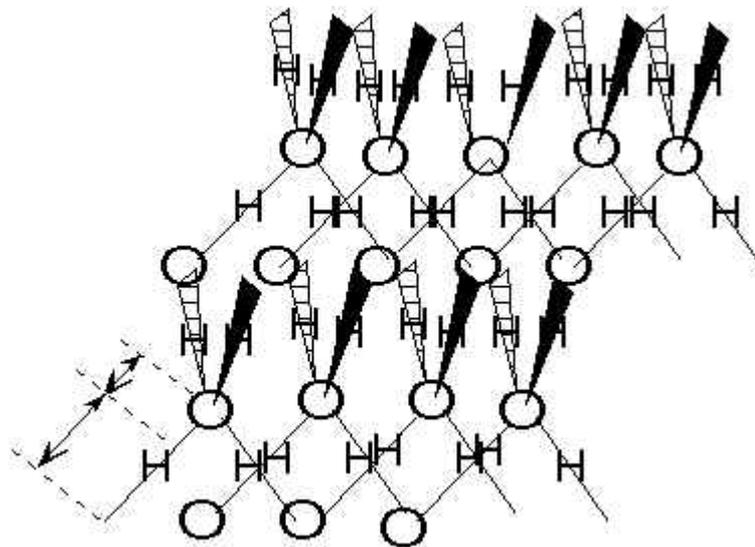
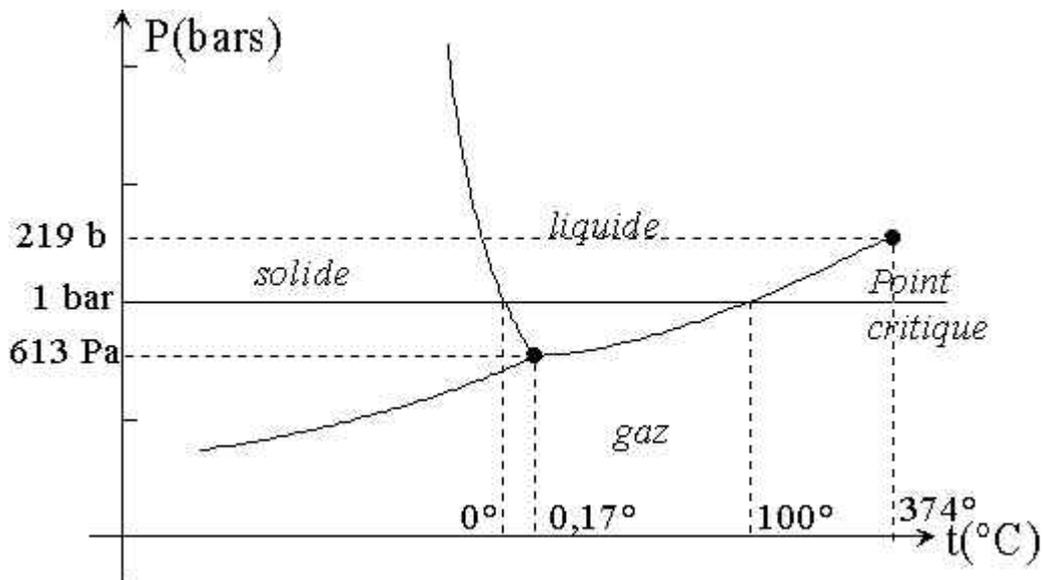
Ces deux composés ont ceci de remarquable que leurs températures de changements d'état n'évoluent pas du tout en fonction de leur masse molaire. voici un graphe donnant l'évolution des températures d'ébullition des hydrures des éléments de la colonne V et de la colonne VI:



On constate donc, qu'en plus des liaisons habituelles entre les molécules, de type Van der Waals, que l'on retrouve pour les hydrures des 3ème, 4ème et 5ème périodes, il existe pour les deux hydrures de la seconde période des forces d'attraction supplémentaires entre les molécules: ce sont les liaisons hydrogène. Ces liaisons hydrogène vont gérer un grand nombre de propriétés chimiques de l'eau et de l'ammoniac.

L'ammoniac est un gaz incolore, d'odeur piquante, suffocant. Il se liquéfie à -33°C , se solidifie à $-77,8^{\circ}\text{C}$. Il est très soluble dans l'eau (1200 litres de gaz à 0°C).

On retrouve l'existence et l'impact de cette liaison hydrogène dans l'étude de l'équilibre solide-liquide de l'eau. En effet, l'eau est un des très rares composés chimiques dont la pente de la courbe d'équilibre solide-liquide soit négative :



plus la pression augmente, plus la glace aura tendance à fondre. Il semble donc, qu'à pression ordinaire, les liaisons intramoléculaires soient plus fortes qu'à pression plus élevée: les liaisons hydrogènes sont rompues par la pression : les liaisons H mesurent 0,178 nm dans la glace et 0,24 nm dans l'ammoniac liquide. La longueur des liaisons OH normales est de 0,090 nm. Ceci est d'ailleurs vérifié par la compacité plus faible de la glace à température ordinaire.

La structure de la glace est celle du diamant, les atomes d'oxygène occupant les sites des atomes de carbone du diamant :

On constate que les liaisons O-H-O créent des sites tétraédriques vides, dans lesquels peuvent se "nicher" des cations métalliques ou des anions : ce sont les clathrates

1.2. Structures.

L'oxygène et l'ammoniac sont hybridés sp^3 . Les angles de liaison sont plus importants

dans le cas de l'ammoniac (107° au lieu de 105°). Les électrons des paires libres étant plus proches du noyau dans le cas de l'eau, celles-ci se repoussent et forcent les paires liantes à se rapprocher. La longueur de liaison est plus faible dans le cas de l'eau (0,096 nm au lieu de 0,1014 nm dans NH_3). Ceci est dû à l'attraction bien plus forte qu'exerce l'oxygène sur les électrons (pourcentage de caractère ionique = 32% pour O-H. Le moment dipolaire de H_2O vaut 1,85 D, celui de NH_3 , 1,49 D.

1.3. Propriétés électrostatiques.

Le moment dipolaire de l'eau est le plus élevé : 1,85 D au lieu de 1,49 D pour l'ammoniac. Les interactions dipôle-dipôle seront donc plus importantes dans l'eau que dans l'ammoniac. Ainsi les composés totalement ionisés (champ électrique créé par l'ion important) seront-ils très solubles dans l'eau et beaucoup moins dans l'ammoniac (KCl par exemple).

L'ammoniac est par contre beaucoup plus polarisable, car les 8 électrons externes (1 PL et 3 PI) sont moins retenus par le champ plus faible créé par le noyau de l'azote ($Z = 7$, alors que $Z = 8$ pour O). Les interactions les plus fortes sont alors les interactions dipôle induit-dipôle induit. Ce seront les substances peu polaires, mais polarisables, qui seront solubles dans l'ammoniac (par exemple CHI_3).

La constante diélectrique d'un solvant représente la somme des deux effets précédents, ainsi que de la liaison hydrogène. Celle de l'eau (= 80) est dès lors bien plus importante que celle de l'ammoniac (= 22).

1.4. Propriétés de solvant.

Celles-ci dépendent directement des propriétés précédentes. Nous allons définir par ailleurs une classification des acides et des bases de Lewis basée sur leur caractère polarisant ou polarisable. Ainsi, les substances polarisantes seront appelées "dures" et les substances polarisables seront appelées "molles".

Voici une liste d'acides et de bases de Lewis :

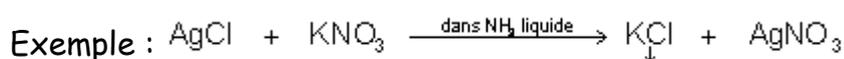
	Acides	Bases
Durs	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{La}^{3+}$ $\text{Sc}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \dots$	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{ROH}, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CO}_3^{2-},$ $\text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \dots$
Intermédiaires	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Os}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{SO}_2, \dots$	$\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{pyridine}, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-$
Mous	$\text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cd}^{2+},$ $\text{I}_2, \text{I}^+, \dots$	$\text{H}^-, \text{R}-\text{CH}_2^-, \text{N} \equiv \text{C}^-, \text{CO}, \text{R}_3\text{P},$ $\text{RS}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{I}^-, \dots$

Les acides et bases durs sont des composés formés de petits cations ou anions, le plus souvent comportant des atomes d'oxygène. Les électrons périphériques sont très retenus par les atomes centraux (bases de Brønstedt plutôt que nucléophiles dans les solvants protiques)

Les acides et bases mous sont inversement de gros cations ou anions, plus généralement des molécules dont les électrons périphériques sont peu retenus (nucléophiles plutôt que bases de Brønstedt dans les solvants protiques)

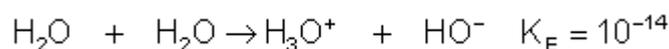
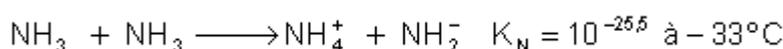
Les sels d'acides et bases durs seront solubles dans l'eau et insolubles dans l'ammoniac liquide (KF).

Inversement, les sels d'acides et bases mous sont solubles dans l'ammoniac et précipitent dans l'eau (AgI).



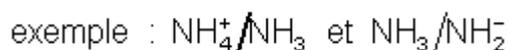
1.3.1. Propriétés des protons dans l'eau et l'ammoniac

La conductivité électrique de ces deux solvants est très faible ($4.10^{-8} \text{ S m}^{-1}$ à 18°C pour l'eau). Cette conductivité est liée à l'autoionisation de ces solvants :



Le proton est très mobile dans ces deux solvants, car, contrairement aux autres ions, le proton saute d'une molécule d'eau ou d'ammoniac à l'autre.

On peut donc étudier, dans l'ammoniac liquide comme dans l'eau, l'échange de protons entre deux couples acido-basiques :



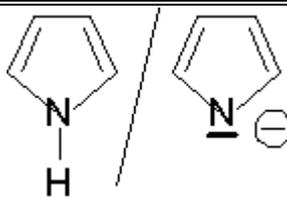
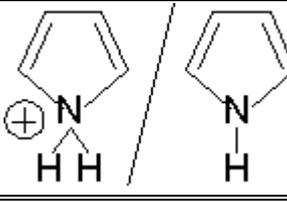
Pour un couple acide base AH/A^- , il est donc possible de définir une constante d'acidité dans l'ammoniac :

$$K_{A_h} = \frac{[\text{A}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{AH}]}$$

Les acides et bases non nivelés dans l'ammoniac sont souvent nivelés dans l'eau. La

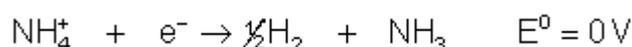
connaissance de ces pK dans l'ammoniac permet d'étendre la connaissance des valeurs relatives des acidités. Il est donc intéressant de déterminer la relation entre les pK dans l'eau et dans l'ammoniac. Lorsqu'il n'y a pas de variation de charge lors de la réaction acide-base, la relation à appliquer est la suivante : $pK_{A_E} - pK_{A_H} = 9,25$.

Lorsqu'il y a augmentation du nombre de particules chargées, la relation devient : $pK_{A_E} - pK_{A_H} = 13,5$. Lorsqu'il y a diminution du nombre de particules chargées, on utilise : $pK_{A_E} - pK_{A_H} = 5$. Voici quelques exemples :

	pK_{A_E}	pK_{A_H}
tbuOH/tbuO ⁻	19	5,5
MeOH/MeO ⁻	15	1,5
NH ₃ /NH ₂ ⁻	39	25,5
HF/F ⁻	4	-9,5
Me-CO-CH ₃ /Me-CO-CH ₂ ⁻	20	6,5
	16	2,5
	0,5	-8,8
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺ /(CH ₃) ₂ NH	11,1	1,8
H ₃ O ⁺ /H ₂ O	0	-9,3

1.3.2. Réactions électrochimiques

Le potentiel rédox de référence sera celui du couple NH₄⁺/H₂.



En général, les valeurs du potentiel rédox sont plus élevées pour un même couple dans l'ammoniac que dans l'eau, car les cations y sont généralement moins solvatés que dans l'eau. Cependant la formation de complexes ammino stabilisant certains cations, les potentiels rédox correspondants seront plus faibles que prévu par la règle ci-dessus.

On remarquera dans le tableau suivant le cas extrême du couple Co³⁺/Co²⁺ qui présente un potentiel rédox plus élevé dans l'eau, à cause de la très forte stabilisation

de Co^{3+} par formation d'un complexe ammino : $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

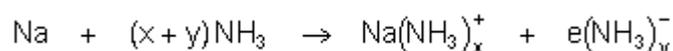
Couples rédox	dans l'eau	dans l'ammoniac	différence
Li^+ / Li	-3,04	-2,34	+0,7
K^+ / K	-2,93	-2,04	+0,89
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	-1,18	-0,56	+0,62
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,44	0	+0,44
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0,28	0	+0,28
$\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$	+1,81	+0,6	-1,21
$\text{Cu}_2^{2+} / \text{Cu}$	+0,52	+0,36	-0,16
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+0,34	+0,4	+0,06
Ag^+ / Ag	+0,80	+0,76	-0,04
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	+1,23	+1,28	+0,05
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	+1,36	+1,91	+0,55
F_2 / F^-	+2,87	+3,50	+0,63

1.5. Solution de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide.

Si on met quelques petits cristaux de sodium dans de l'ammoniac liquide, celui-ci prend immédiatement une teinte bleu très foncé. Si l'on continue à rajouter du sodium, il arrive un moment où un liquide d'aspect semblable au cuivre métallique flotte sur la solution bleue. Si l'on évapore l'ammoniac de la solution "bronze" obtenue, on récupère le sodium.

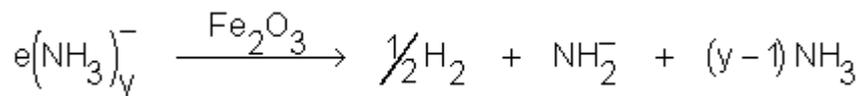
La solution bleue a une densité identique à celle de l'ammoniac et sa conductivité est celle de l'ammoniac ayant dissous des électrolytes. Il existe donc des ions solvatés dans cette solution.

Cette solution est paramagnétique : il y a donc des électrons non appariés. L'étude en résonance paramagnétique électronique (RPE), montre que l'on a pratiquement un électron libre :



On pense que plusieurs molécules d'ammoniac s'associent pour former une "cavité" autour de cet électron. Ces molécules mettent en commun leurs orbitales moléculaires (*) vides, ce qui permet d'obtenir des OM de plus basse énergie, ce qui permet à cet électron d'y "demeurer". La transition de l'électron vers une des nouvelles OM se fait vers 1500 nm, d'où la couleur bleue intense du milieu.

Si on rajoute un catalyseur rédox, cet électron solvaté, métastable, va réduire l'ammoniac :



La solution couleur "bronze" a un éclat métallique, une densité très faible, une conductivité électrique et une susceptibilité magnétique semblables à celles d'un métal.

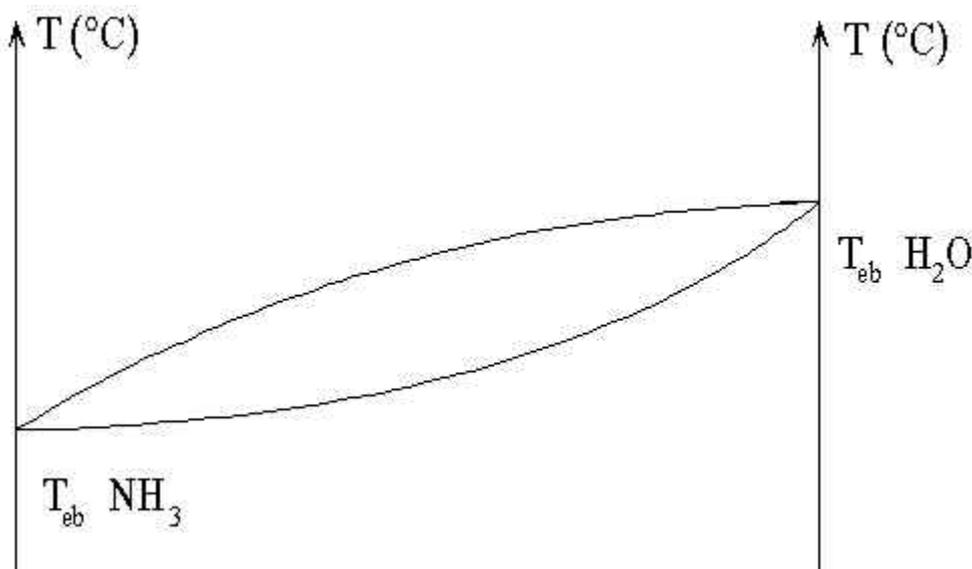
Il s'agit d'un véritable alliage, où des atomes de sodium sont remplacés par des molécules d'ammoniac disséminées. Comme dans un métal, il apparaît - par combinaison linéaire de toutes les OA et OM de même symétrie - des bandes électroniques appelées bande de valence - qui contient les électrons - et bande de conduction - qui s'étend sur tout le métal et permet la conduction électrique - . Cette bande peut être vide, semi-remplie ou pleine d'électrons. Lors de l'ajout du sodium dans la solution, on constate le passage par des propriétés semi-conductrices (non conducteur à basse température, conducteur sous l'effet d'un apport d'énergie extérieur), avant de devenir un conducteur pur. On explique ceci par le rapprochement énergétique de ces deux bandes qui vont jusqu'à se chevaucher : les électrons peuvent, sans apport d'énergie extérieur, se trouver dans la bande de conduction.

L'électron solvaté se trouve aussi dans l'eau, mais sa durée de vie y est beaucoup plus courte : 10^{-3} s.

2. Les solutions aqueuses d'ammoniac.

L'ammoniac est très soluble dans l'eau et ces solutions sont basiques :

$$pK_{A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)} = 9,25$$



Le mélange eau-ammoniac est un mélange binaire idéal, dont voici le graphe des courbes de rosée et de vaporisation :

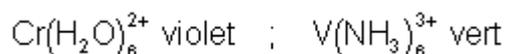
Dans l'eau, il y a compétition entre

la complexation des cations par l'eau et l'ammoniac. Généralement, les complexes ammino sont plus stables avec les acides mous ou intermédiaires, les complexes aquo étant plus stables avec les acides durs :

Ainsi l'ion tétraamminocuivreII est plus stable que l'ion tétraaquocuivre II .

Inversement, l'ion hexaaquolithiumI est plus stable que l'ion hexaamminolithiumI .

Tous les complexes hexacoordinés sont octaédriques :

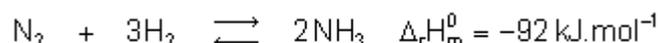


Les complexes tétracoordinés sont généralement tétraédriques. Par contre, les complexes des métaux de la colonne du nickel (palladium, platine) et du cuivre (or) sont plan-carré. Les complexes bicoordinés sont linéaires : (ion diamminoargentI).

La vitesse de remplacement des ligands varie avec la nature de l'ion métallique concerné. Ainsi les substitutions du ligand aquo par le ligand ammino seront-elles rapides sur l'ion cuivrique, et lentes sur l'ion cobalteux.

3. Synthèse de l'ammoniac.

3.1. Enthalpie libre de formation.



	$S_0^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
N_2	191,3
H_2	130,6
NH_3	192,5

Grâce aux données ci-contre, ainsi qu'à la connaissance des C_p , on obtient facilement les expressions de $\Delta_f G_{(T)}^0$ et de $\Delta_f S_{(T)}^0$:

$$C_{p(\text{H}_2)} = 29,08 - 8,31 \cdot 10^{-4} T + 2,10 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_{p(\text{N}_2)} = 27,2 - 5,3 \cdot 10^{-3} T \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_{p(\text{NH}_3)} = 33,64 - 2,93 \cdot 10^{-3} T + 2,13 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{(T)}^0 = -78032,3 - 47,16T - 9,7 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,83 \cdot 10^{-6} T^3 \quad \text{J} / 2 \text{ mol NH}_3$$

$$\Delta_f S_{(T)}^0 = 70,25 - 47,16 \ln T - 1,93 \cdot 10^{-3} T + 2,78 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{J} / \text{K} \cdot 2 \text{ mol NH}_3$$

$$\Delta_f G_{(T)}^0 = -78032,3 + 47,16T \ln T - 117,41T + 9,6 \cdot 10^{-4} T^2 - 9,5 \cdot 10^{-7} T^3 \quad \text{J} / 2 \text{ mol NH}_3$$

La température d'inversion est de 456 K, soit 183°C. Mais à cette température, la vitesse de la réaction est nulle. Le plus souvent, on opère vers 500°C :

$\Delta_f G_{(773)}^0 = 75770,6 \text{ J}$ pour deux moles d'ammoniac formé. Et $K_p = 7,58 \cdot 10^{-6}$, donc extrêmement faible.

3.2. Variation de K_x avec P

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{N}_2} \cdot P^2} = \frac{K_x}{P^2}$$

Pour que $K_x = 1$, il faut obtenir une pression de fonctionnement de :

$$P = \frac{1}{\sqrt{K_p}} = 363 \text{ bars}$$

En général, on travaille entre 500 et 1000 bars. Pour 700 bars, $K_x = 3,714$

3.3. Influence de la composition du mélange initial.

Il nous faut obtenir une fraction molaire en ammoniac maximale, donc nous allons différencier l'expression du K_x et y annuler dx_{NH_3} :

nous disposons de deux relations :

$$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{N}_2}} \quad \& \quad x_{\text{NH}_3} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} = 1$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad \frac{dK_x}{K_x} = 0 &= 2 \frac{dx_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} - \frac{dx_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 3 \frac{dx_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} \quad \& \quad dx_{\text{NH}_3} = -dx_{\text{N}_2} - dx_{\text{H}_2} = 0 \\ &\Rightarrow x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2} \end{aligned}$$

Conclusion : pour avoir un rendement maximum, il faut avoir à l'équilibre trois fois plus de moles d'hydrogène que de moles d'azote. Ces proportions, qui sont les proportions stœchiométriques, doivent donc aussi être utilisées au début de la réaction.

Calculons le taux de conversion de la réaction, en partant des proportions

stœchiométriques à 500°C et à 700 bars.

N ₂	H ₂	NH ₃	n tot
n	3n		
n(1-α)	3n(1-α)	2nα	2n(2-α)

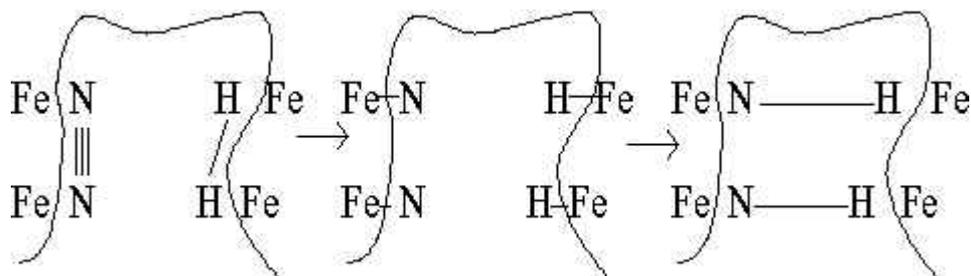
$$x_{\text{N}_2} = \frac{1-\alpha}{2(2-\alpha)} \quad x_{\text{H}_2} = \frac{3(1-\alpha)}{2(2-\alpha)} \quad x_{\text{NH}_3} = \frac{\alpha}{2-\alpha}$$

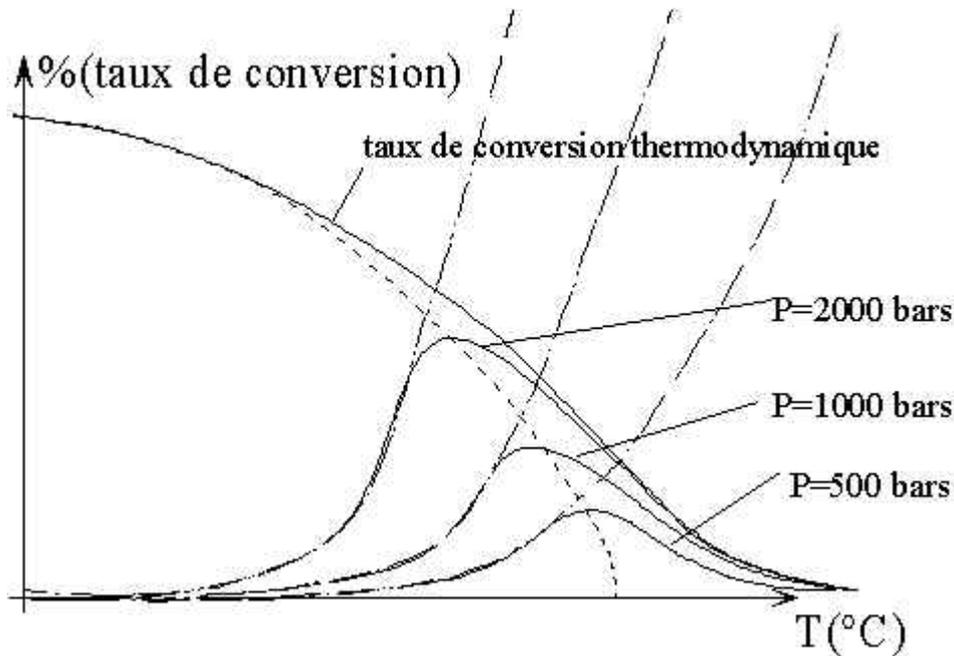
$$K_x = \frac{16\alpha^2(2-\alpha)^2}{27(1-\alpha)^4} \Rightarrow \alpha = 0,465$$

Le taux de conversion est donc bon, mais, plus grave, la vitesse de la réaction est encore insuffisante. Il faut donc avoir recours à un catalyseur, qui permettra de diminuer un peu la température de la réaction.

3.4. Action du catalyseur.

C'est le fer qui est le plus actif et le plus stable entre 400°C et 500°C. En utilisant un mélange de ¹⁴N₂ et de ¹⁵N₂, à 500°C, au contact du fer, on obtient des molécules ¹⁴N¹⁵N, mises en évidence au spectrographe de masse : il y a donc rupture de la liaison N-N sur le fer (voir mécanisme semblable pour l'hydrogénation des alcènes sur Ni)





On obtient le fer activé en réduisant Fe_2O_3 par H_2 à $T < 570^\circ\text{C}$. Il a été possible d'augmenter son activité et de le stabiliser vis-à-vis des poisons (H_2S) par l'adjonction d'oxydes stables tels que Al_2O_3 qui joue le rôle de promoteur. On diminue l'acidité du promoteur en ajoutant un peu d'oxyde alcalin K_2O . CaO va lui permettre d'obtenir une plus grande résistance à l'usure.

3.5. Application industrielle.

3.5.1. Rendement pratique et rendement horaire.

La fraction molaire d'ammoniac à l'équilibre, dans les conditions de notre calcul, vaut 0,005. Il faut donc rechercher les conditions pour lesquelles le taux de conversion est maximum.

Traçons les isobares qui donnent le taux de conversion à l'équilibre de la réaction en fonction de la température. Cet isobare est rectifié pour tenir compte des limitations cinétiques. On obtient un maximum qui varie en fonction de la pression utilisée. La courbe en pointillés représente la variation de ces maxima en fonction de T . Ce taux de conversion est le rendement pratique. Pour que le rendement horaire soit maximum, il faut augmenter le débit des gaz ; ce qui diminue le temps de contact sur le catalyseur, et diminue le rendement pratique. Il faut donc trouver un compromis entre le débit et le temps de contact. Il faudra une grande dilution des gaz de départ, ainsi qu'un recyclage permanent de la partie de ces gaz n'ayant pas réagi.

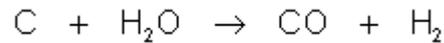
3.5.2. Choix de la pression. Schéma de principe.

Le procédé HABER utilise une pression de 300 bars, une température de 500°C , et un catalyseur en fer. Le rendement pratique est de 7% et la pression partielle de 16 bars.

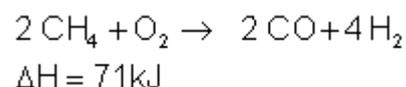
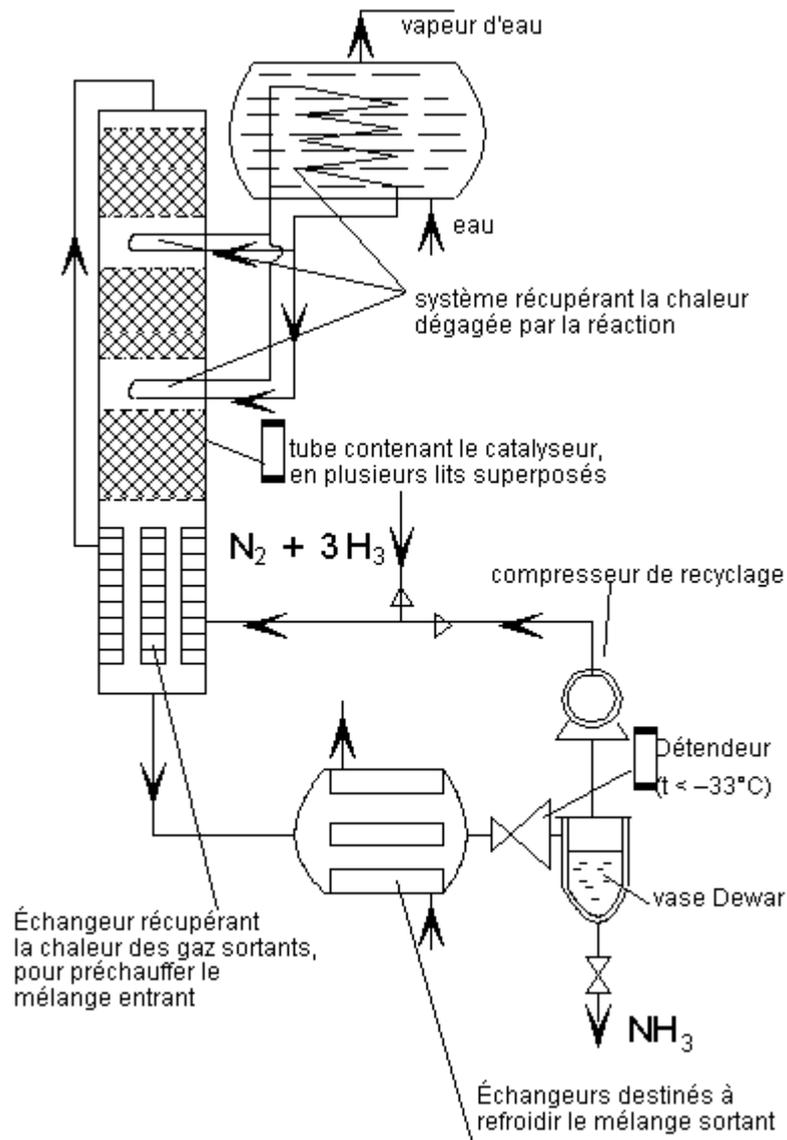
L'extraction nécessite un refroidissement à -60°C avec recyclage de l'azote et de l'hydrogène.

Le procédé CLAUDE utilise une pression de 1000 bars et une température de 500°C . Le rendement pratique est meilleur (25%), la pression partielle d'ammoniac vaut 200 bars.

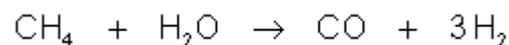
Pour préparer le mélange $\text{H}_2 + \text{N}_2$, Haber utilise la distillation fractionnée de l'air et le gaz à l'eau :



Claude récupère l'hydrogène contenu dans les gaz de cokerie. On peut aussi obtenir l'hydrogène grâce à l'oxydation catalytique du méthane sur Ni à 700°C :



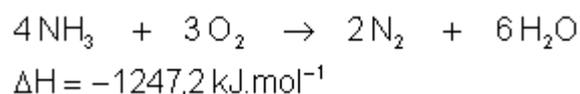
Autre méthode, celle-ci endo-thermique : la conversion du méthane :



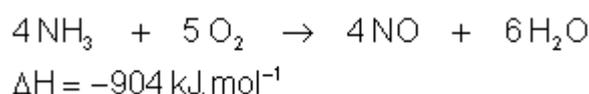
4. Oxydation de l'ammoniac : synthèse de l'acide nitrique.

4.1. Propriétés réductrices de l'ammoniac et de l'ion ammonium.

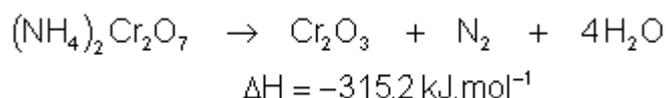
L'ammoniac brûle dans l'oxygène en produisant de l'azote et de l'eau :



En présence de platine, à 800°C, l'oxydation par l'oxygène de l'air donne NO :

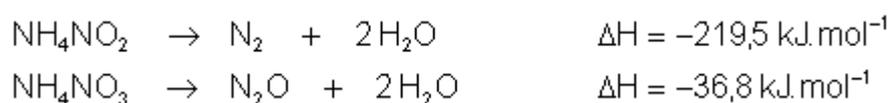


L'ozone donne des fumées blanches de nitrite d'ammonium et de nitrate d'ammonium. L'ion ammonium peut être oxydé en phase solide par les anions oxydants :



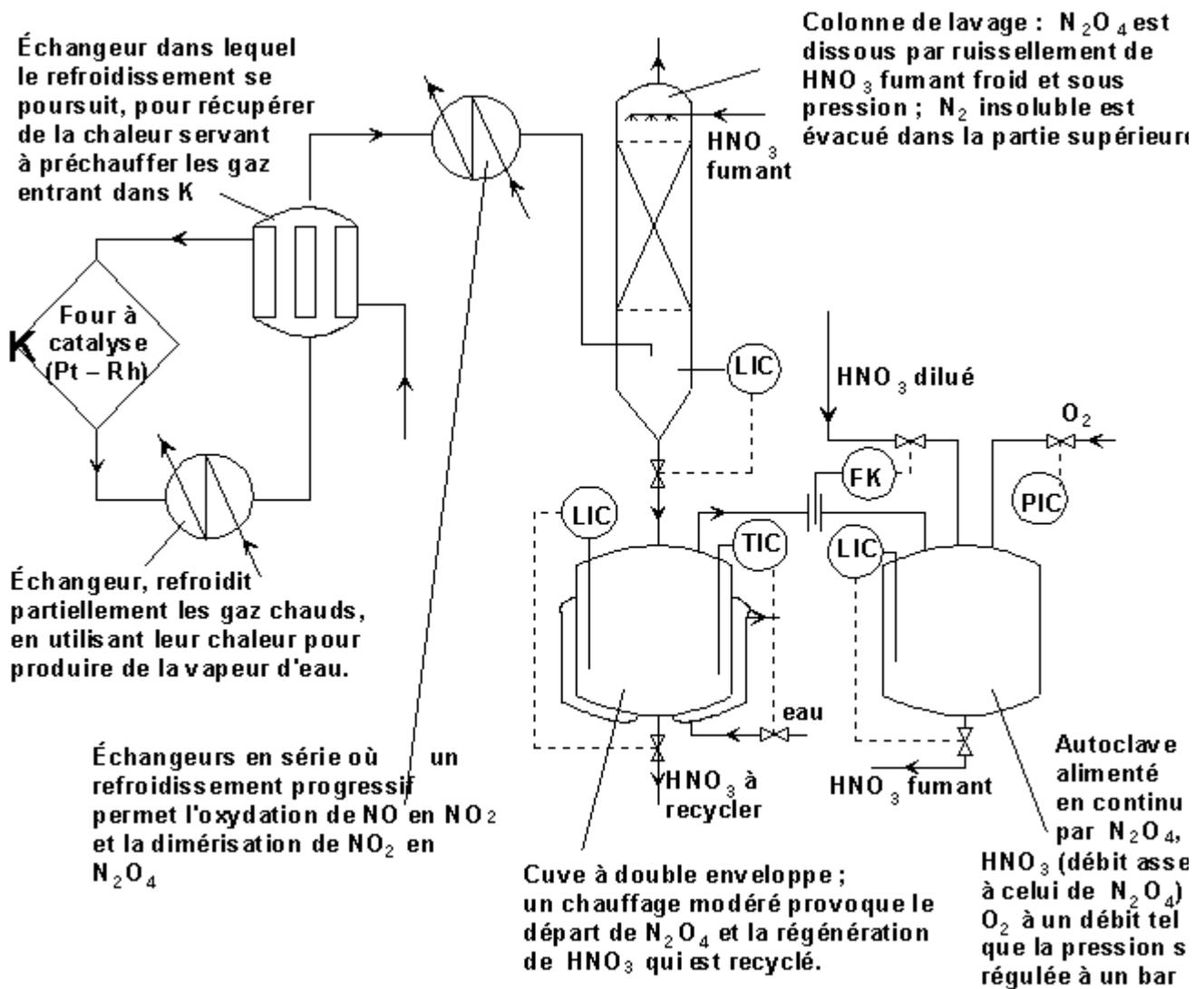
Cette réaction se déclenche par simple chauffage.

Il peut y avoir médiamutation des nitrites et nitrates d'ammonium par chauffage :

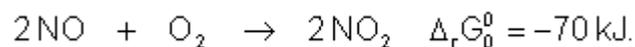


4.2. Passage à l'acide nitrique.

L'ammoniac peut être oxydé de trois manières : en N_2 , N_2O et NO . Pour synthétiser l'acide nitrique, il faut passer par NO , donc utiliser un catalyseur qui défavorise la formation de N_2 et de N_2O , et favorise NO . Ce catalyseur est une toile de platine rhodié à 5-8%. La température optimale d'action du catalyseur est 650°C. Il faut éviter un échauffement excessif et donc avoir une durée de contact très faible (1/1000ème de seconde).



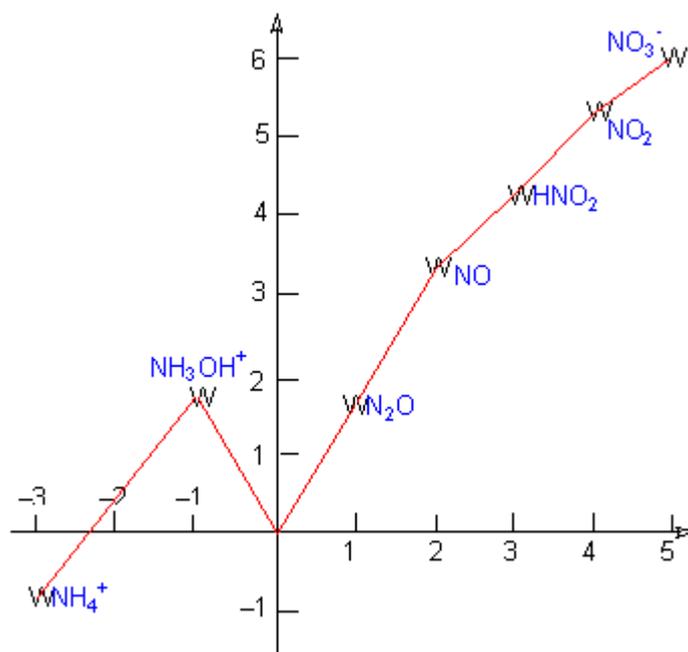
Dans le convertisseur utilisé (convertisseur OSTWALD), un échangeur de chaleur refroidit les gaz formés et réchauffe les gaz qui vont réagir. Le rendement peut atteindre 96%. Lorsque la température chute au dessous de 500°C (ce qui se produit avant l'échange de chaleur), NO réagit avec O₂ pour donner des fumées rousses de NO₂ :



Au dessus de 130°C, NO₂ se dimérise en N₂O₄ qui se dissout à froid dans l'eau, en se dismutant en HNO₂ et HNO₃. HNO₂ est instable au dessus de 0°C, et se dismute à son tour en NO et HNO₃ (NO est recyclé).

On oxyde industriellement NH₃ avec un faible excès d'air pour obtenir NO. Puis on condense l'eau formée. On ajoute l'air nécessaire pour obtenir N₂O₄, que l'on refroidit à -10°C. On termine sous pression et on ajoute HNO₃ dilué, qui dissout mieux N₂O₄ que l'eau, en évitant tout contact entre NO et HNO₃ (ce qui donnerait HNO₂ et NO₂).

Diagramme de Frost de l'azote



Voici les potentiels rédox de quelques couples azotés :

Couples rédox	Potentiels rédox
$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2$	0,8 V
$\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$	0,87 V
$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$	0,94 V
$\text{NO}_3^- / \text{NO}$	0,96 V
$\text{NO}_3^- / \text{N}_2\text{O}$	1,12 V
$\text{NO}_3^- / \text{N}_2$	1,22 V

4.3. Propriétés de l'acide nitrique.

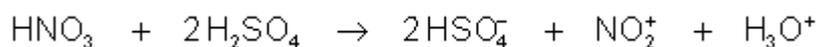
L'acide nitrique pur est un liquide incolore se solidifiant à $-41,59^\circ\text{C}$. Il existe deux hydrates cristallisés : $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Il se décompose à la chaleur et sous l'effet du rayonnement UV : $2\text{HNO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ d'où le caractère oxydant de l'acide nitrique. L'acide fumant doit être conservé à l'abri de la lumière.

L'acide pur est dissocié : $2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^-$

On retrouve ici les propriétés d'agent de nitration de l'acide nitrique.

Le pK extrapolé de l'acide nitrique est de -1,8, cet acide est donc beaucoup moins fort

que l'acide sulfurique ($pK = -4$). Dans l'acide sulfurique (mélange sulfonitrique), la concentration de NO_2^+ est plus importante encore :



L'acide nitrique est donc :

- un acide fort (formation d'esters instables du type nitroglycérine)
- un oxydant (voir infra)
- un agent de nitration (cf le cours de chimie organique)

On pense que l'oxydation du cuivre se fait par passage par HNO_2 , car l'urée inhibe l'oxydation du cuivre et HNO_2 est réduit ensuite en NO .

L'iode est oxydé en acide iodique HIO_3 , et le soufre en acide sulfurique H_2SO_4 , l'arsenic en acide arsénique H_3AsO_4

Le phosphore réagit explosivement avec l'acide nitrique fumant pour donner le décaoxyde de diphosphore.

Les halogénures d'hydrogène réducteurs (HBr , HI) sont oxydés en brome et iode. Le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés constitue l'eau régale, capable de dissoudre les métaux précieux tels l'or et le platine, grâce à la formation de complexes chlorés tels que AuCl_4^- . Ainsi le potentiel du couple $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ vaut-il 1 V, au lieu de 1,691 V pour le couple Au^{3+}/Au .

Le dioxyde de soufre est oxydé par l'acide nitrique en hydrogènesulfate de nitrosyle $\text{O}=\text{N}-\text{OSO}_2-\text{OH}$, dont l'hydrolyse donne de l'acide sulfurique, du monoxyde et du dioxyde d'azote réoxydés et recyclés en acide nitrique permettant d'oxyder d'autres quantités de dioxyde de soufre : c'est le procédé des chambres de plomb.

Tous les métaux sont oxydés par l'acide nitrique, sauf Rh, Ta, Ir, Pt, Au. La réaction d'oxydation met en jeu le couple NO_3^-/NO et non le couple H^+/H_2 . L'acide nitrique fumant passive Fe, Cr et Al, qui peuvent être dépassivés par contact avec un fil de cuivre.

5. Produits de substitution de l'ammoniac.

5.1. Halogénoamines

Le fluor réagit doucement avec dégagement de chaleur, en présence de cuivre (catalyseur) sur l'ammoniac dilué dans l'azote. Si le fluor est en excès, on obtient uniquement NF_3 . Avec un excès d'ammoniac, on obtient un mélange de N_2F_2 , N_2F_4 ,

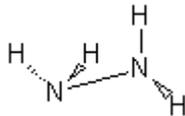
et NH_2F . Le trifluorure d'azote est très stable et sans action sur l'eau.

La nature du produit obtenu par action du chlore sur l'ammoniac en solution aqueuse varie en fonction du pH ($[\text{NH}_3]$ diminue avec le pH, donc le chlore est de plus en plus en excès). On passe donc de la monochloramine NH_2Cl à pH = 14, à la trichloramine NCl_3 à pH = 0 en passant par la dichloramine NHCl_2 à pH = 7.

Les chloramines sont beaucoup moins stables que les fluoramines et, par exemple, NH_2Cl réagit sur un excès d'ammoniac pour donner l'hydrazine :



L'hydrazine a une structure semblable à celle de l'eau oxygénée. Sa structure spatiale est la suivante : elle est gauche et décalée :

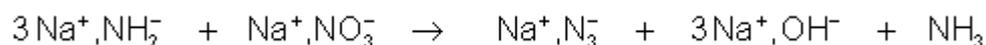


En solution aqueuse, c'est une dibase faible ($\text{pK}_a : 0,27 \text{ \& } 7,97$). C'est un réducteur généralement, mais il peut être réduit en ammoniac. C'est un composé très toxique (tératogène).

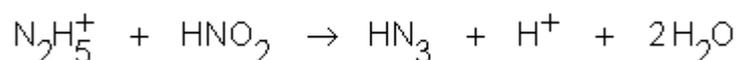
Le nitrure d'iode, stabilisé par solvatisation par d'autres molécules d'ammoniac et obtenu par action directe de l'iode sur de l'ammoniac concentré, est instable et explosif à sec.

5.2. Azotures

À 190°C , le nitrate de sodium réagit avec l'amidure de sodium pour donner l'azoture de sodium :



L'ion azoture est linéaire. L'acide azothydrique, obtenu en acidifiant les azotures, a un pK de 4,72. Il peut être obtenu par oxydation de l'hydrazine par l'acide nitreux :



L'acide azothydrique est explosif, ainsi que les azotures covalents : c'est un pseudohalogène et donne par exemple des azotures d'halogène :



Voici sa structure :

