

Chimie : autour des oxydes d'azote

Les oxydes d'azote sont souvent considérés comme des molécules nuisibles. Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂ par exemple, sont des gaz toxiques qui contribuent largement à la pollution atmosphérique. Produit dans les moteurs à combustion interne, le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote. Ces rejets dans l'atmosphère sont à l'origine de la pollution photochimique, de la formation des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone.

La molécule de NO n'a cependant pas que des effets indésirables. Des découvertes récentes en médecine ont montré ses implications dans un très vaste domaine de fonctions biologiques telles que le contrôle de la circulation sanguine, la régulation de l'activité du cerveau ou celui du système immunitaire.

E. Structures électroniques

- 34) Donner les structures électroniques des atomes d'azote, N ($Z = 7$) et d'oxygène, O ($Z = 8$), dans leur état fondamental. Lequel de ces deux éléments est le plus électronégatif ?
- 35) Le diazote, N₂, constituant principal de l'atmosphère, est un gaz incolore.
- 36) Donner la structure de Lewis de cette molécule.
- 37) Sachant que la molécule de protoxyde d'azote, N₂O, possède un moment dipolaire $\mu = 5,6 \cdot 10^{-31} \text{ C m}$, montrer qu'aucune des deux formes de Lewis suivantes de la molécule ne peut rendre compte à elle seule de la valeur de son moment dipolaire.



des deux formes précédentes.

Données : les longueurs des liaisons dans la molécule sont proches de 120 pm, la charge élémentaire $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

F. Solutions aqueuses et oxydo-réduction

- 37) Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des oxydes d'azote suivants : NO₃⁻, NO₂, HNO₂ et NO.

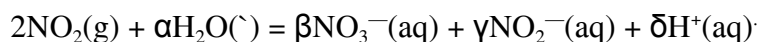
Équilibre acido-basique

L'acide nitreux, HNO₂, et l'ion nitrite, NO₂⁻, forment un couple acido-basique de $pK_a = 3,3$.

- 38) Écrire l'équation bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.
- 39) Donner le diagramme de prédominance de HNO₂ et NO₂⁻ en fonction du pH.
- 40) Lors du dosage par conductimétrie de l'acide nitreux par de la soude concentrée, on observe, avant le point d'équivalence, une croissance quasi linéaire de la conductivité en fonction du volume de soude versé, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente. Interpréter ces faits.

Équilibre de dismutation de NO₂

- 41) Écrire la demi-équation de transfert électronique et relation de Nernst correspondante pour le couple oxydo-réducteur NO₃⁻(aq)/NO₂(g).
- 42) En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrates, NO₃⁻ et en nitrites suivant la réaction



Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation.

Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle, P_{NO_2} en *bar*, du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.

Calculer, à partir des données, la valeur de K à 25 °C.

Cette réaction est à l'origine de la formation des pluies acides.

- 43) Une atmosphère de pression totale 1 *bar*, chargée en dioxyde d'azote, se trouve en équilibre avec une eau de $pH = 4$, l'acidité provenant de la réaction de dismutation de NO₂ dans l'eau. Déterminer la pression partielle, P_{NO_2} en *bar*, du dioxyde d'azote. En déduire la fraction molaire, x_{NO_2} , du dioxyde d'azote contenue dans l'atmosphère.

Données :

* $2,3RT/F = 0,06 \text{ V}$ à 25 °C.

* Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25 °C et $pH = 0$:

$$E^\circ(\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2(\text{g})) = 0,83 \text{ V} \quad E^\circ(\text{NO}_2(\text{g})/\text{NO}_2^-(\text{aq})) = 0,85 \text{ V}$$

Conductivités limites molaires ioniques à 25 °C en S cm²/mol :

H ₃ O ⁺	Na ⁺	OH ⁻	NO ₂ ⁻
349,6	50,1	199,10	71,8

G. Cinétique de décomposition du tétraoxyde d'azote

Le tétraoxyde d'azote se décompose en phase gazeuse en dioxyde d'azote suivant la réaction globale



- 44) En supposant que la réaction corresponde à un acte élémentaire, indiquer l'influence de la concentration sur la vitesse de décomposition.

Déterminer, dans cette hypothèse, l'expression théorique de la concentration [N₂O₄] dans le réacteur en fonction du temps t , de la concentration initiale [N₂O₄]₀ et de la constante de vitesse k de la réaction.

En réalité, il apparaît que la vitesse de réaction dépend non seulement de la concentration en réactif mais aussi de la concentration totale des espèces gazeuses présentes dans l'enceinte ou, ce qui revient au même, de la pression totale.

Ceci se manifeste, en particulier, par un changement de l'ordre global de la réaction qui peut passer de un à deux lorsque la pression totale P varie.

Ce comportement assez fréquent dans les réactions unimoléculaires en phase gazeuse s'explique à l'aide du mécanisme de Lindemann-Hinshelwood suivant

k_2

Dans ces différentes étapes M désigne une molécule quelconque (réactif, produit ou toute autre espèce gazeuse présente dans l'enceinte). N_2O_4 est une molécule de tétraoxyde d'azote qui a acquis suffisamment d'énergie par collision pour pouvoir se décomposer.

45) Donner l'expression de la vitesse d'apparition de l'intermédiaire réactionnel N_2O_4 . Déterminer sa concentration, $[N_2O_4]$, à l'aide du principe de l'état quasi stationnaire, en fonction de k_1, k_2, k_{-2} , $[M]$ et $[N_2O_4]$.

46) Montrer que la vitesse de réaction se met sous la forme $v = k[N_2O_4]$

où k est la constante de réaction unimoléculaire que l'on exprimera en fonction de k_1, k_2, k_{-2} et $[M]$.

47) Donner, à faible pression ($P \rightarrow 0$), l'expression approchée k_0 de k en fonction de k_2 et $[M]$. Quelle est la molécularité de la réaction globale ?

Inversement, à haute pression ($P \rightarrow \infty$), déterminer l'expression k_∞ de k . Que devient la molécularité de la réaction globale ?

Interpréter simplement ces résultats.

H. Thermochimie

L'oxydation du diazote en monoxyde d'azote s'effectue à haute température suivant la réaction



La variation d'enthalpie qui accompagne cette réaction est $\Delta_r H^\circ = 90 \text{ kJ/mol}$ à 298 K, sous la pression standard de 1 bar.

48) Quel nom porte la grandeur $\Delta_r H^\circ$?

49) Quelles sont les conditions thermodynamiques qui doivent être réunies pour que $\Delta_r H^\circ$ corresponde à une quantité de chaleur échangée ? Préciser alors si la réaction est endothermique ou exothermique.

50) Justifier à l'aide de la loi de Kirchhoff le fait que $\Delta_r H^\circ$ ne dépende que très faiblement de la température (moins de 1 J/mol par degré à 298 K).

On considérera les capacités thermiques molaires à pression constante des gaz diatomiques voisines de $c_{p,m} = (7/2) R$.

51) L'enthalpie standard de formation du dioxyde d'azote étant de 34 kJ/mol, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote



Fin de l'épreuve