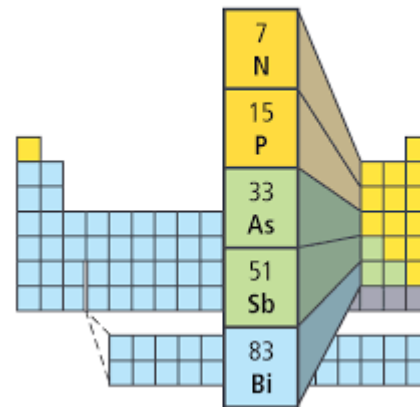


Groupe 15 ('Les Pnictogènes')



The Nitrogen Group



Les Tendances pour les Énergies de Liaison

- La répulsion des paires libres affaiblit la liaison simple N-N.
- Le recouvrement optimal des orbitales $p\pi$ - $p\pi$ est possible avec la liaison triple $N\equiv N$.
- L'énergie de la liaison triple $N\equiv N$ (942 kJ/mol) est plus de 50 % plus importante que trois fois l'énergie de liaison de la liaison simple N-N (600 kJ/mol) $\rightarrow N_2$ est un gaz diatomique.
- L'énergie de la liaison triple $P\equiv P$ (480 kJ/mol) est d'environ 30 % plus faible que trois fois l'énergie de la liaison simple P-P (630 kJ/mol) $\rightarrow P_4$ (phosphore blanc) est une molécule tétraédrique à liaisons simples.

	D(kJ/mol)		D(kJ/mol)		D(kJ/mol)
C-C	346	N-N	160-200	P-P	210
C=C	602	N=N	400	P=P	(330)
C≡C	835	N≡N	942	P≡P	480

L'Azote

- L'azote a été découvert par le physicien écossais Daniel Rutherford en 1772. Il a éliminé l'oxygène et le dioxyde de carbone de l'air et il a démontré que le gaz restant ne permettait ni la combustion ni la vie d'organismes. Il l'appela "brûlé" ou "air sans phlogistique", ce qui veut dire air sans oxygène (phlogistique := feu).
- C'est le cinquième élément le plus abondant dans l'univers et il constitue environ **78% de l'atmosphère terrestre**.
- L'azote est obtenu par distillation fractionnée de l'air liquide.
- La principale utilisation de l'azote est la production d'ammoniac (NH_3).
- L'azote est un gaz inerte qui est utilisé, entre autres, comme gaz protecteur. L'azote liquide (**pt. d'ébullition: $-196\text{ }^\circ\text{C}$**) est un liquide cryogénique peu coûteux utilisé pour la réfrigération, la conservation d'échantillons biologiques et pour des expériences scientifiques à basses températures.



Réservoir d'azote liquide du BCH

L'Azote

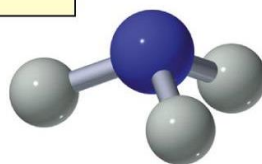
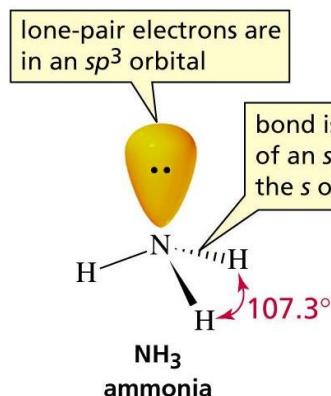
Liquid Nitrogen and the spinning ping pong ball



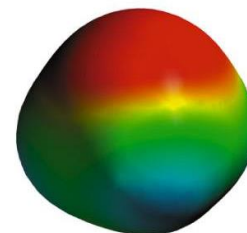
<http://www.youtube.com/watch?v=MvatmPIKOYQ>

L'Ammoniac (NH₃)

- NH₃ est un gaz incolore avec une forte odeur.
- C'est facile de liquéfier l'ammoniac (pt d'ébullition: **– 33 °C**) et le liquide peut être utilisé comme solvant pour de nombreux sels.
- NH₃ est **très soluble dans l'eau**: 772 L de NH₃ peuvent être dissous dans 1 L d'eau à 15 °C. Les solutions ainsi obtenues sont basiques.
- Les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des métaux → '**amidures**' (par ex. NaNH₂) , '**imidures**' (par ex. CaNH) et '**nitrures**' (par ex. Mg₃N₂).

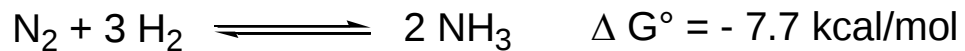


ball-and-stick model of ammonia



electrostatic potential map for ammonia

Production de NH₃: le Procédé Haber-Bosch



25 °C / 1 bar: 96 % NH₃

450 °C / 1 bar: 0.2 % NH₃

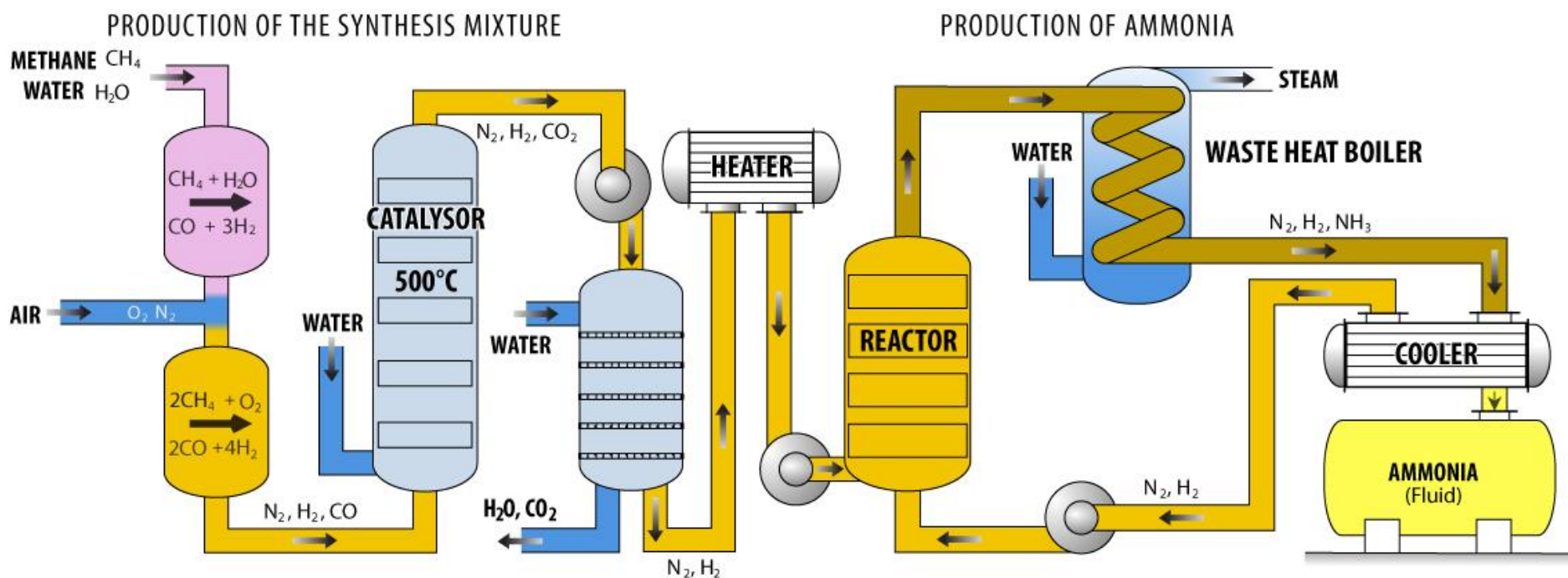
450 °C / 300 bar: 35 % NH₃



Fritz Haber Nobel Prize in 1919 **Carl Bosch** Nobel Prize in 1931

Production de NH_3 : le Procédé Haber-Bosch

The Haber Bosch Ammonia Process



Production de NH_3 : le Procédé Haber-Bosch

Top Ammonia Producing Countries, 2013

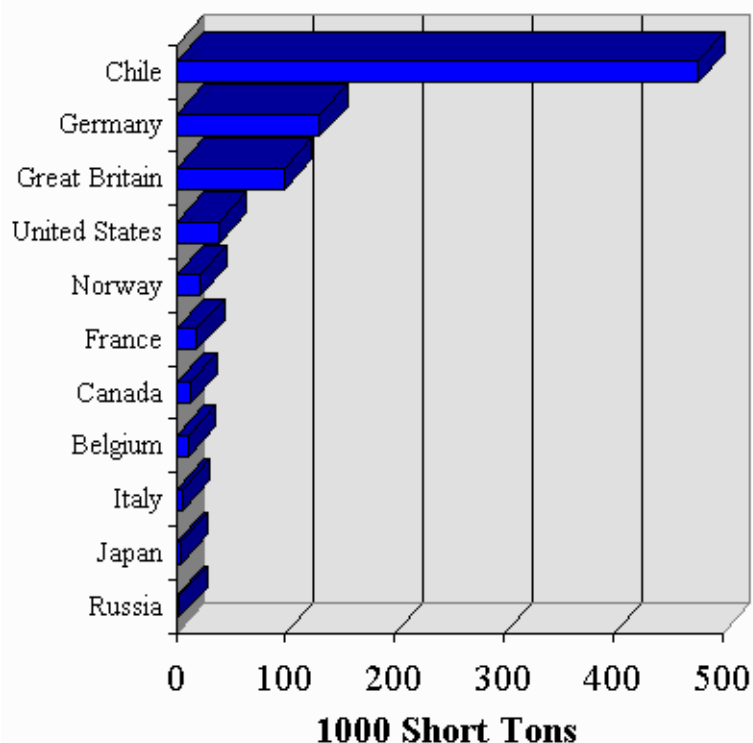


RANK/COUNTRY	THOUSAND METRIC TONS, CONTAINED NITROGEN
1. China	47,300
2. India	12,000
3. Russia	10,300
4. United States	9,170
5. Indonesia	5,200

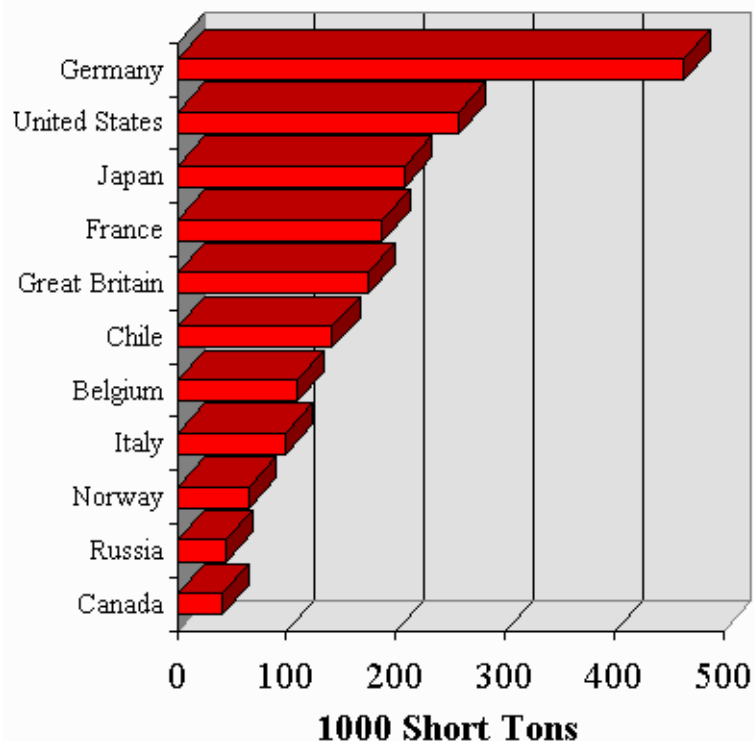


Importance Historique du Procédé Haber-Bosch

1913 Fixed Nitrogen

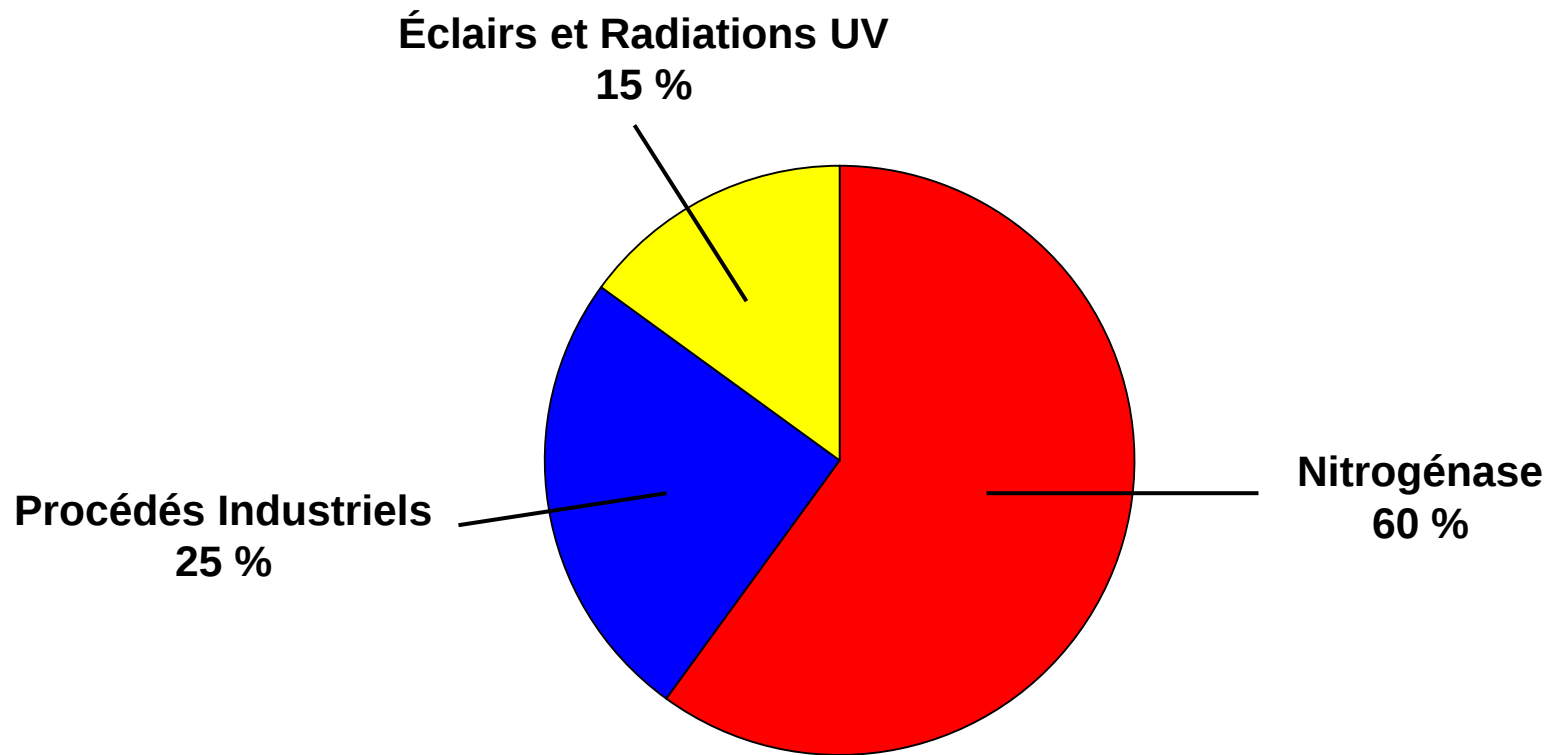


1934 Fixed Nitrogen



Le salpêtre provenant du Chili (NaNO_3), représentait plus de 60% de l'approvisionnement mondial durant la majeure partie du 19^{ème} siècle. Beaucoup d'historiens et de scientifiques pensent que l'Allemagne se serait retrouvée à cours de nitrates début 1916, sans la découverte du procédé Haber-Bosch.

Les Principales Sources de L'Azote Fixé



Production globale: environ 280 Mt / année
80 % de la production technique est utilisée pour les engrais.

NH₃ et CO₂

Industrial ammonia production emits more CO₂ than any other chemical-making reaction. Chemists want to change that

Scientists around the world are working to reduce how much greenhouse gas the ammonia-making process emits

by **Leigh Krietsch Boerner**, special to C&EN

JUNE 15, 2019 | APPEARED IN **VOLUME 97, ISSUE 24**

[Link to C&EN article](#)

**157.3
million:**

Metric tons of NH₃ produced
worldwide in 2010

451 million:

Metric tons of CO₂ emitted by NH₃
synthesis worldwide in 2010.

~1%:

Percentage of global CO₂ emissions
that come from NH₃ synthesis.

“CO₂ emissions from hydrogen production account for more than half of those from the entire ammonia production process.”

“In total, from hydrocarbon feedstocks to NH₃ synthesis, every NH₃ molecule generated releases one molecule of CO₂ as a coproduct.”

Énergie

Production de H₂

NH_3 et CO_2



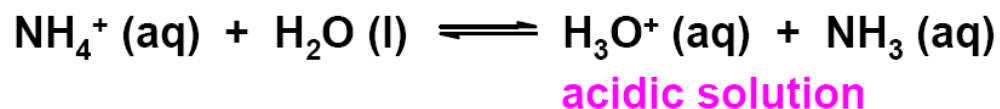
The Siemens green ammonia test plant uses wind power to convert hydrogen and nitrogen to ammonia.

“The small plant, set up in shipping containers, takes electricity from a wind turbine, runs it through a hydrogen electrolysis unit, and then uses the resulting hydrogen to synthesize ammonia. ... It’s a small-scale, proof-of-principle system.”

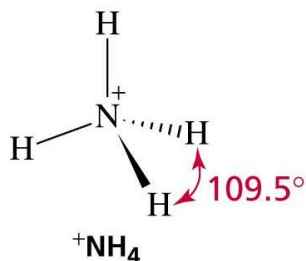
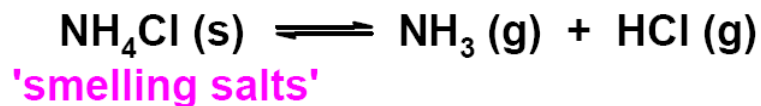
“Ammonia synthesis at a wind farm could help solve one of the biggest problems with renewable energy sources—they produce energy intermittently. ... Similar to gasoline, ammonia can be shipped and stored, and it is easier to deal with than gaseous hydrogen, another possible carbon-free fuel”

L'Ion Ammonium (NH_4^+)

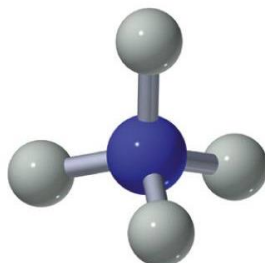
Les solutions de sels de NH_4^+ sont acides:



Les sels peuvent se dissocier et s'évaporer lorsqu'ils sont chauffés:



ammonium ion

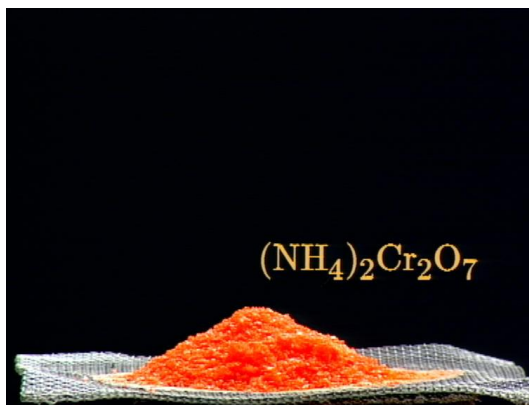


ball-and-stick model of the ammonium ion

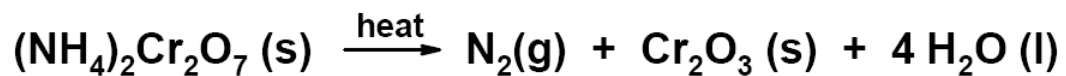


electrostatic potential map
for the ammonium ion

Le Volcan de Dichromate d'Ammonium

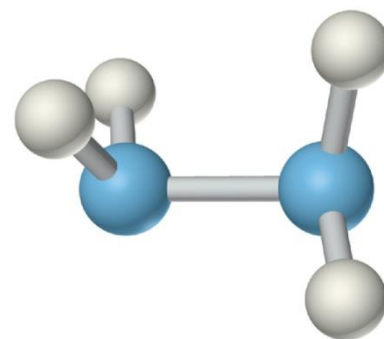


Ammonium dichromate volcano



L'Hydrazine (N_2H_4)

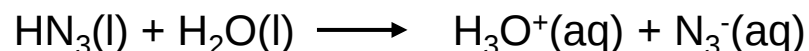
- L'hydrazine est un liquide incolore.
- Les deux groupes NH_2 adoptent une conformation 'gauche'.
- La liaison simple N-N n'est pas très forte $\rightarrow$ lorsque l'on chauffe, l'hydrazine se décompose de façon explosive en NH_3 et N_2 (des solutions aqueuses peuvent être manipulées sans danger).
- Un mélange d'hydrazine et d'eau oxygénée peut servir de carburant pour les fusées:



$$\Delta H_{\text{rx}} = -707 \text{ kJ/mol}$$

L'Azidure d'Hydrogène (HN₃)

- L'azidure d'hydrogène est un liquide toxique et incolore qui donne des solutions acides dans l'eau:



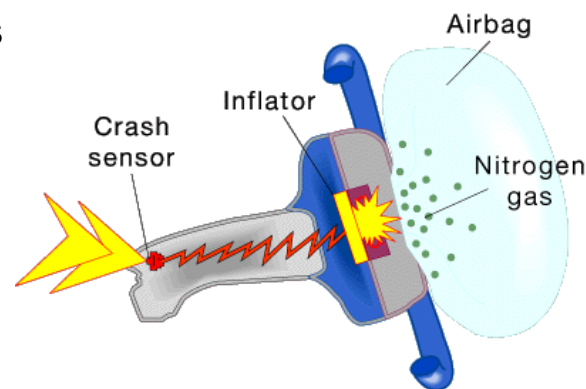
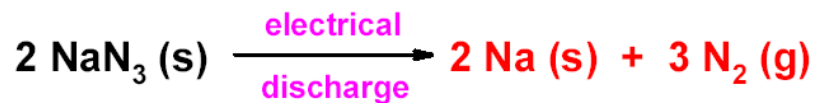
- L'azidure d'hydrogène est **très explosif**, sa décomposition produit un mélange d'hydrogène et d'azote gazeux:



- Les **sels s'appellent des 'azidures'**. Ils sont très utilisés dans la chimie des explosifs (par ex. Pb(N₃)₂, un détonateur sensible aux chocs).

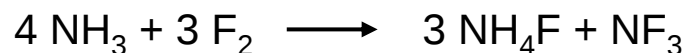
NaN_3

- NaN_3 se décompose rapidement lorsqu'il est chauffé mais est stable à température ambiante.
- Une étincelle électrique suffit à initier la décomposition rapide:



Les Halogénures d'Azote

- NF_3 est le plus stable des halogénures d'azote. Il est préparé par réaction directe entre l'ammoniac et le fluor:



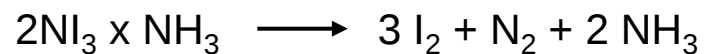
- NCl_3 et NBr_3 se décomposent par explosion en leurs éléments constitutifs. P. L. Dulong, qui le premier a préparé NCl_3 en 1811, a perdu un œil et trois doigt lors de l'étude des propriétés chimiques de ce composé.
- Jusqu'à peu, NI_3 n'avait été préparé que sous sa forme d'adduit avec de l'ammoniac, $2\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$. Le NI_3 libre de l'ammoniac **explose à température ambiante**.



Le Triiodure d'Azote (NI₃)

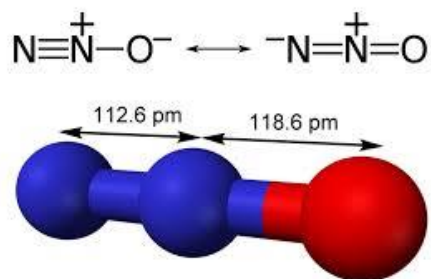


$2\text{NI}_3 \times \text{NH}_3$ est une poudre de couleur noire produite lorsque des cristaux d'iode sont ajoutés à une solution aqueuse, concentrée, d'ammoniaque. Tant que les cristaux de NI_3 sont mouillés, ils sont stables. Mais lorsque la substance est sèche, le NI_3 devient sensible au contact et se décompose de façon explosive en produisant de l'azote (gaz) et des vapeurs d'iode.

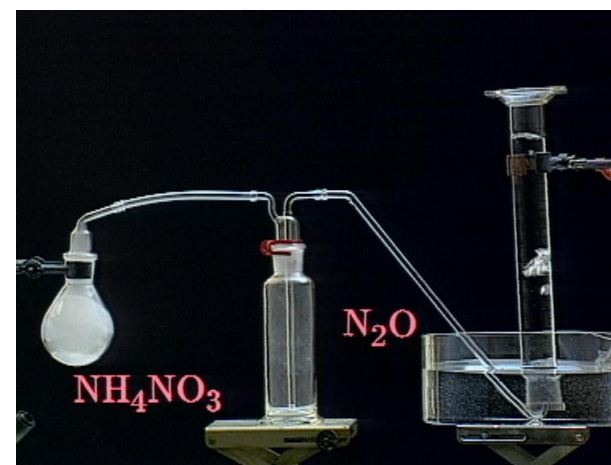
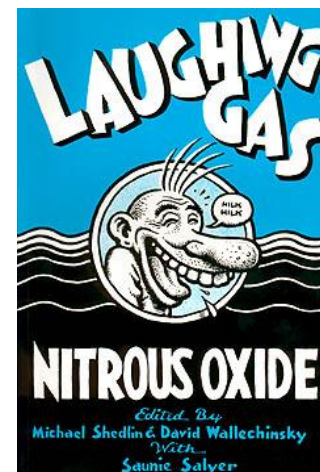
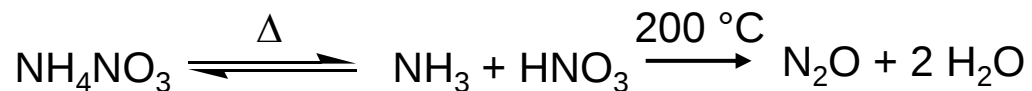


Le Protoxyde d'Azote (N₂O) – ‘Gaz Hilarant’

- N₂O est un gaz non-toxique et inodore.
- Il a une géométrie linéaire; **isoélectronique** au CO₂ et au N₃⁻.



- Quand ce gaz est inhalé, il produit d'abord une hilarité légère, parfois des rires, puis il inhibe la sensation de douleur.
- N₂O peut être préparé par décomposition thermique contrôlée et soigneuse du nitrate d'ammonium:



Le Protoxyde d'Azote (N_2O)



Laughing gas party
1839



N_2O as anesthetic
1844



Childbirth



Whipping agent

Le Protoxyde d'Azote (N₂O)

ATMOSPHERE

Nitrous Oxide: No Laughing Matter

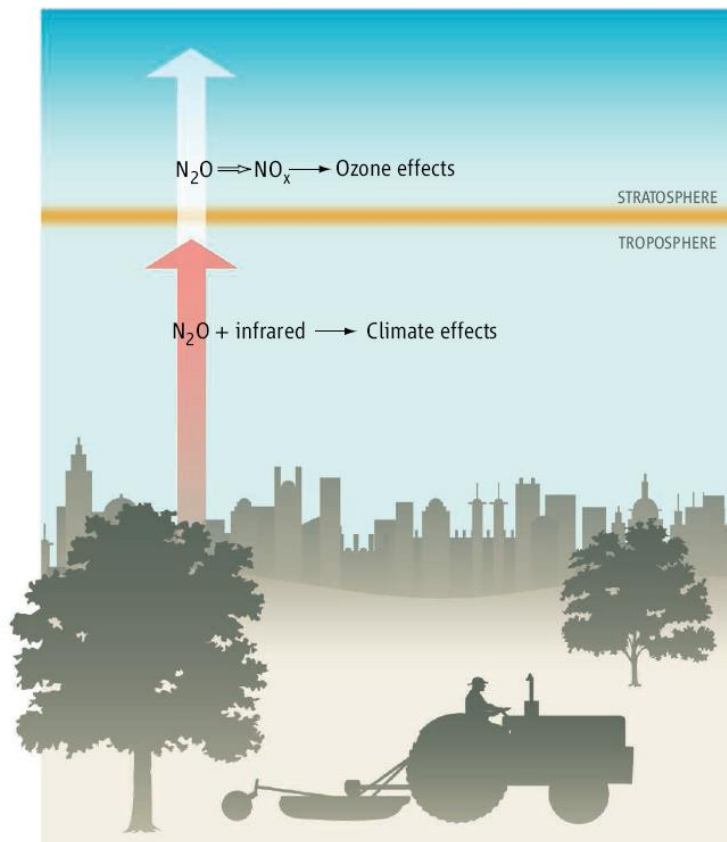
Donald J. Wuebbles

Rising atmospheric concentrations of nitrous oxide are contributing to global warming and stratospheric ozone destruction.

Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century

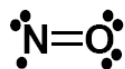
A. R. Ravishankara,* John S. Daniel, Robert W. Portmann

By comparing the ozone depletion potential–weighted anthropogenic emissions of N₂O with those of other ozone-depleting substances, we show that N₂O emission currently is the single most important ozone-depleting emission and is expected to remain the largest throughout the 21st century. N₂O is unregulated by the Montreal Protocol. Limiting future N₂O emissions would enhance the recovery of the ozone layer from its depleted state and would also reduce the anthropogenic forcing of the climate system, representing a win-win for both ozone and climate.

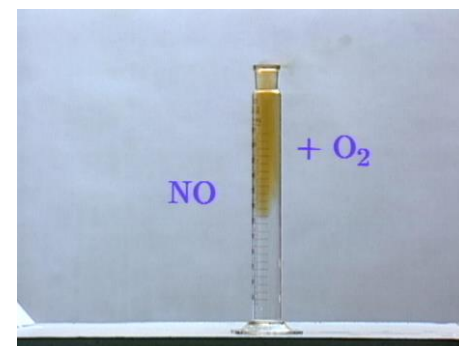
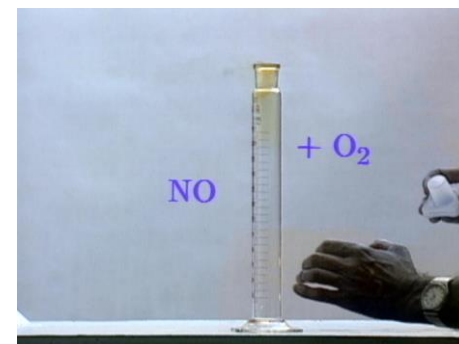
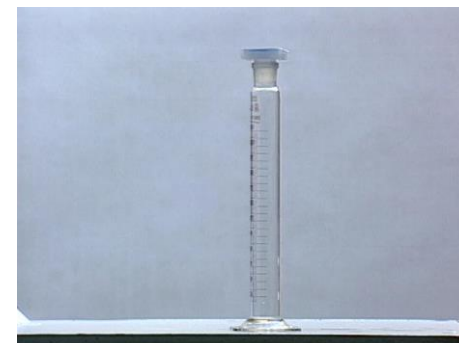
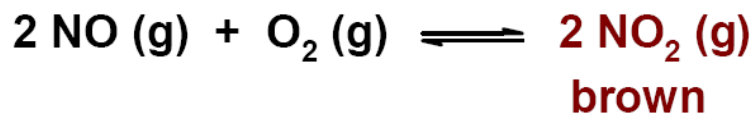


Le Monoxyde d'Azote (NO)

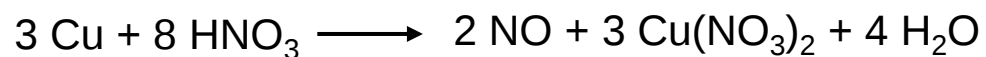
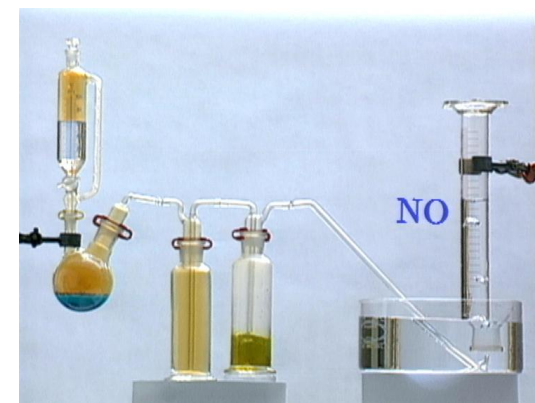
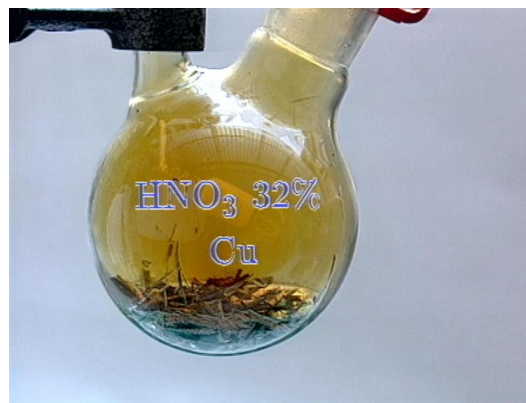
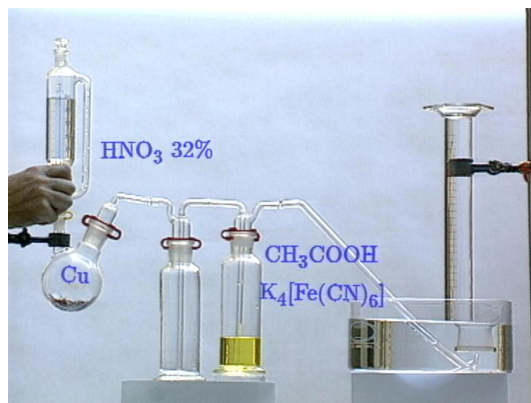
- NO a un électron non-apparié (il est similaire au CO plus un électron supplémentaire dans une orbitale anti-liante).



- NO tend à se dimériser en N_2O_2 .
- Le NO est facilement oxydé en NO^+ (cation nitrosyle); NO^+ est isoélectronique au CO et il est largement utilisé en chimie inorganique.
- NO réagit rapidement avec O_2 :



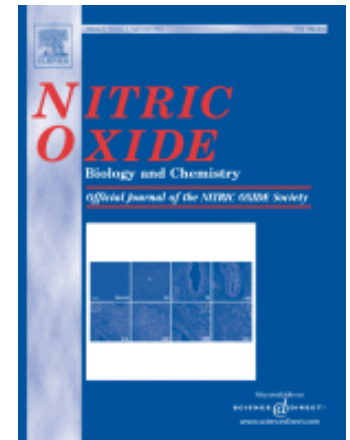
La Synthèse du NO



La production industrielle du NO se fait par combustion catalytique d'ammoniac. Au laboratoire, le NO est produit par réduction de l'acide nitrique.

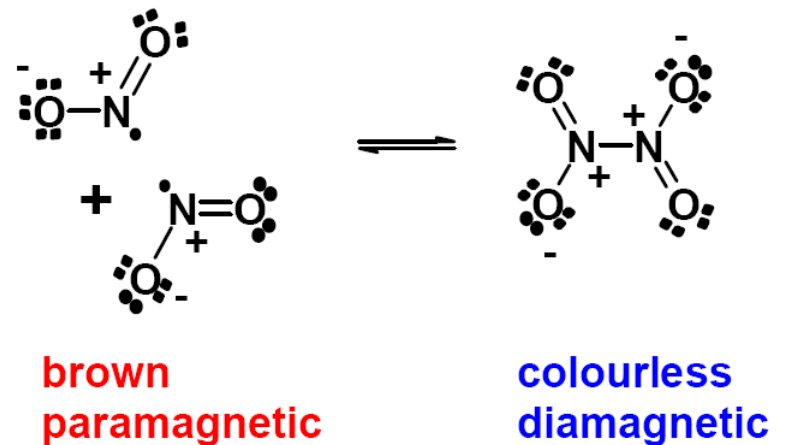
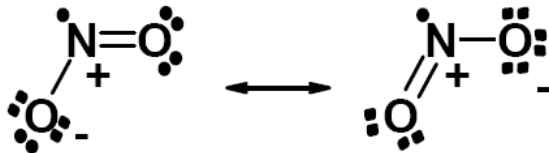
L'Importance Physiologique du NO

- **1979**: Première description du NO comme relaxant efficace du muscle lisse vasculaire (vasodilatateur).
- **1992**: Molécule de l'année pour le périodique *Science*.
- **1998**: Prix Nobel de Médecine.
- Utilisé par le corps comme molécule de transmission d'informations.
- Peut fonctionner en tant que neurotransmetteur, vasodilatateur ou bactéricide.
- Les médicaments pour le coeur de type 'nitro' tels que la nitroglycérine et le nitrite amylique font baisser la pression artérielle en augmentant la concentration de NO.

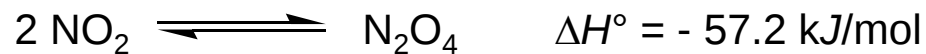
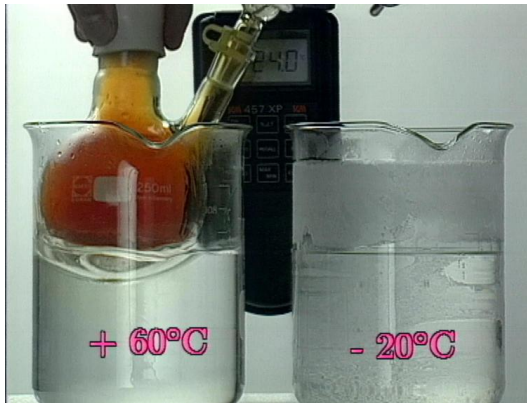


NO_2 et N_2O_4

- NO_2 est un radical avec un ordre de liaison de 1.5.
- NO_2 dimérise à basses températures, mais la liaison N-N est faible.
- C'est un polluant atmosphérique important.
- C'est le produit d'oxydation de NO.

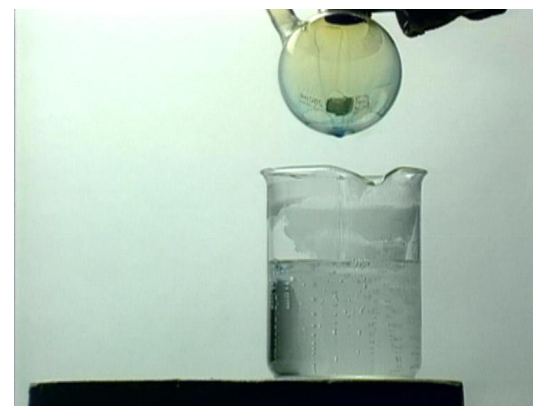
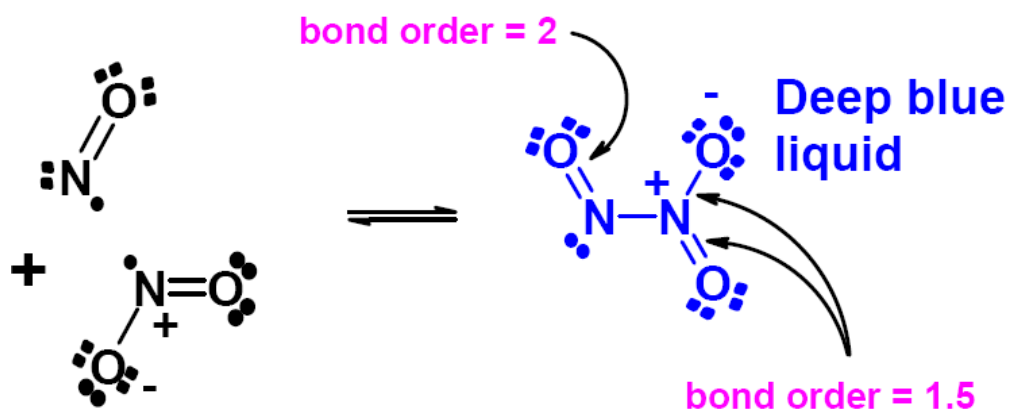
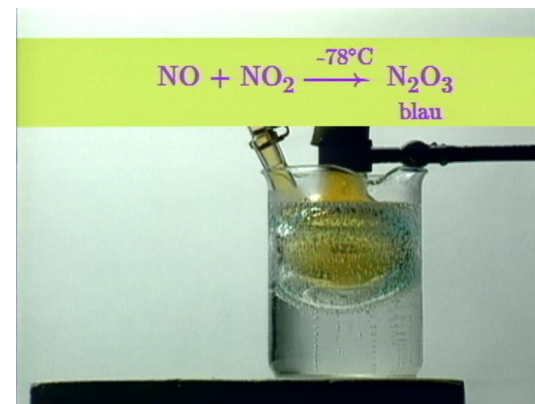
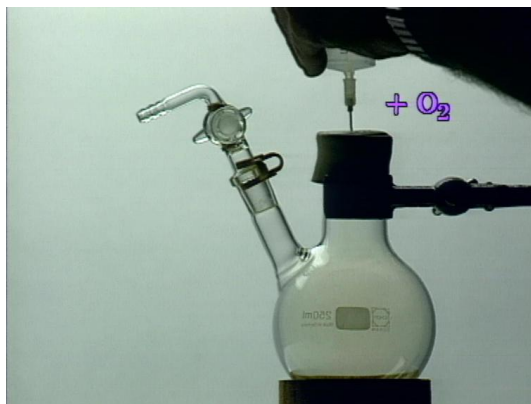


L'Équilibre $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$



Le changement de couleur est dû à l'équilibre entre le dioxyde d'azote, brun et paramagnétique et le tétraoxyde de di-azote, incolore et diamagnétique. A basses températures, N_2O_4 est l'espèce dominante, il n'y a presque pas de NO_2 .

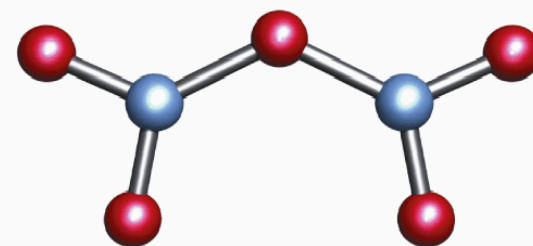
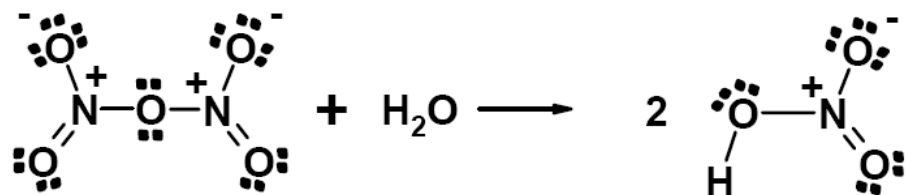
Le Trioxyde de Di-azote (N_2O_3)



Un liquide bleu qui est formé par refroidissement d'un mélange de radicaux NO et NO₂.

Le Pentoxyde de Di-azote (N_2O_5)

L'anhydride de l'acide nitrique



N_2O_5
N-O(terminal) = 119 pm
N-O(bridge) = 150 pm

Problèmes Environnementaux des Gaz NO_x

- NO et NO_2 sont connus sous le nom de NO_x et ils nous sont familiers en tant que polluants trouvés dans les gaz d'échappement des voitures qui sont à l'origine du smog. Dans la chambre de combustion du moteur d'une voiture, N_2 et O_2 réagissent ensemble et forment du NO . Cette réaction n'est normalement pas favorisée, mais à hautes températures dans la chambre de combustion, cette réaction est rapide. (N.B.: smog vient de la contraction de smoke (fumée) et fog (brouillard))
- Une fois relâchés dans l'atmosphère, NO réagit et forme du NO_2 , qui donne l'aspect brun et brumeux au smog.
- NO_2 peut ensuite être décomposé par les radiations ultraviolettes du soleil et cela produit des atomes d'oxygène. Ceux-ci réagissent alors avec des molécules d'oxygène et forment de l'ozone.
- NO_2 (ainsi que le SO_2) se dissout dans les gouttelettes d'eau des nuages et donne des acides (HNO_3 et HNO_2). Ce mélange corrosif peut ensuite retourner sur terre en tant que 'pluies acides'. Ces pluies peuvent être aussi acides que du jus de citron (pH 2.2-2.7).



Smog à Mexico City

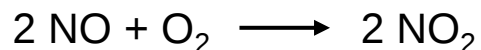
Les Oxydes d'Azote – Résumé

Degré d'oxydation	+1	+2	+3	+4	+5
N-Oxydes	N_2O	NO N_2O_2	N_2O_3	NO_2 N_2O_4	N_2O_5

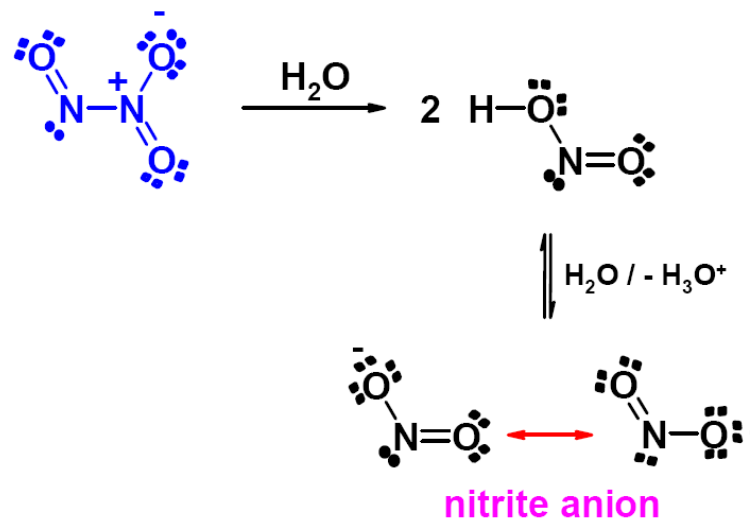
- Les oxydes d'azotes sont -à l'exception de N_2O_5 - des composés métastables et endothermiques, qui se décomposent en leur éléments constitutifs lorsqu'ils sont chauffés.
- Les oxydes NO et NO_2 ont un électron non apparié mais sont des radicaux qui sont stables à température ambiante. Ils sont en équilibre avec les dimères diamagnétiques.

L'Acide Nitreux (HNO_2)

- L'acide nitreux, HNO_2 , est préparé par dissolution de N_2O_3 dans de l'eau ou par addition d'acides à des sels nitrites.
- Il n'a pas été obtenu comme composé pur. A température ambiante, il se décompose rapidement en acide nitrique et en NO , celui-ci réagit ensuite et forme des vapeurs brunes de NO_2 :

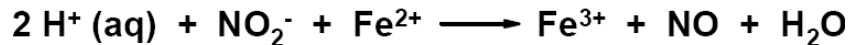


(→ Vidéo)



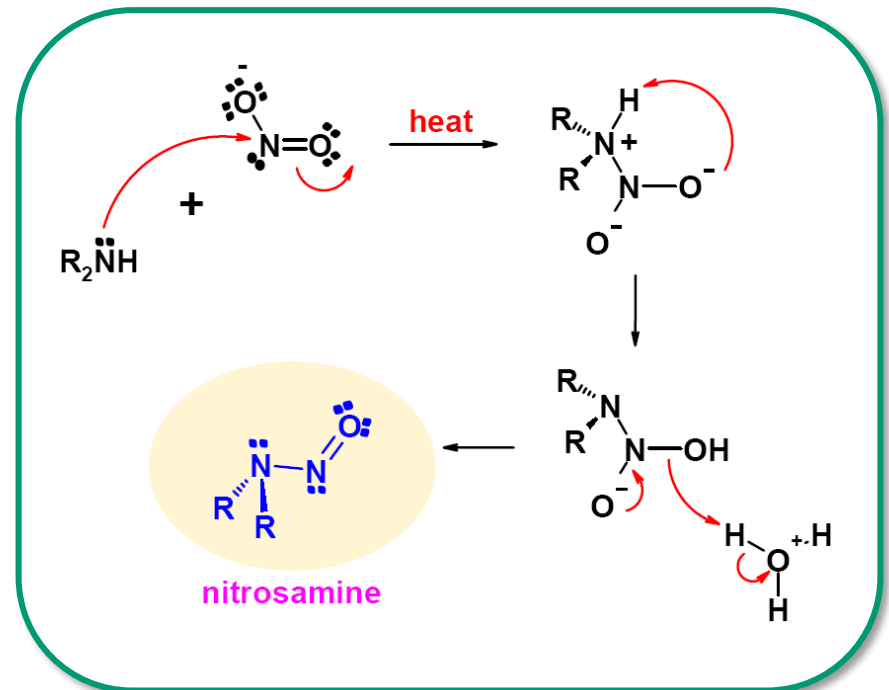
Le Nitrite de Sodium (NaNO_2)

- NaNO_2 est utilisé comme agent conservateur alimentaire pour empêcher la croissance de bactéries. Les ions nitrites (NO_2^-) dans la viande fraîche inhibent la croissance d'une bactérie (*Clostridium botulinum*) qui est à l'origine d'intoxications alimentaires fatales connues sous le nom de *botulisme*.
- Il est aussi utilisé parce qu'il maintient la couleur rouge vif de la viande fraîche qui autrement se transformerait rapidement en un brun peu appétissant.
- Mais la cuisson transforme les nitrites résiduels en nitrosamines – des agents cancérigènes connus.



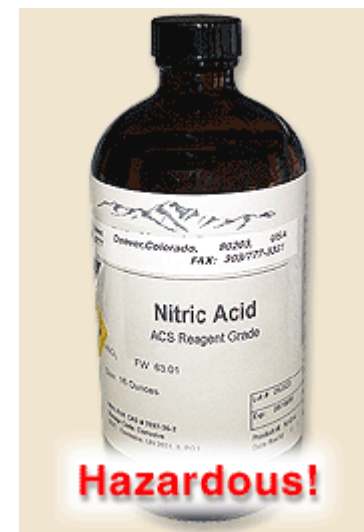
intense red
binds as NO^+
isoelectronic with CO

(heme)Fe-NO



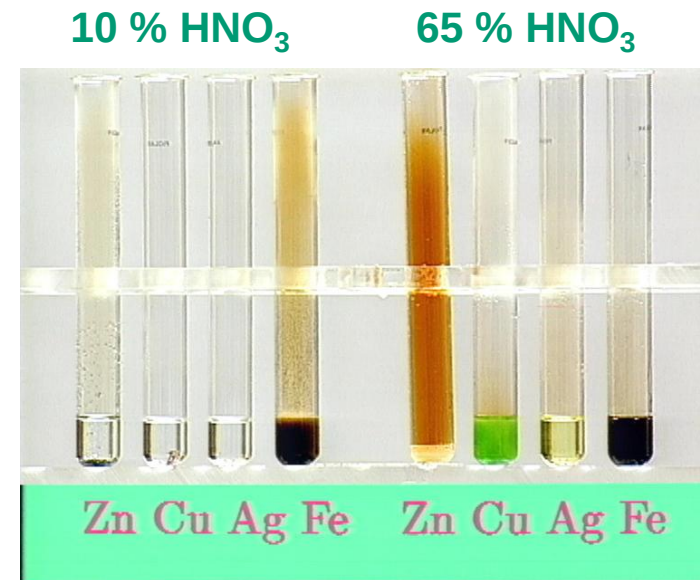
L'Acide Nitrique (HNO_3)

- HNO_3 est préparé en quantités industrielles selon le procédé d'Ostwald.
- L'acide nitrique anhydre pur à 100% est un solide incolore. Ce que nous appelons '**acide nitrique concentré**' est en fait une solution contenant **68% en masse de HNO_3** dans de l'eau.
- HNO_3 est **un oxydant fort**.
- **L'eau régale** (env. 3 volumes de HCl pour 1 volume de HNO_3) attaque même les métaux inertes tels que l'or et le platine.



L'Acide Nitrique et les Métaux

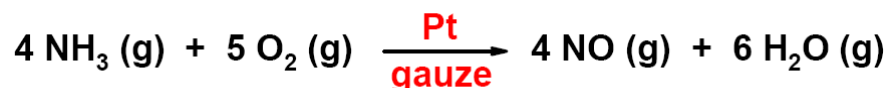
- Le zinc métallique réagit avec des solutions 10% HNO_3 .
 - Une solutions 10% HNO_3 ne dissous pas le cuivre.
 - L'argent ne réagit pas avec une solution 10% HNO_3 .
 - Le fer réagit violemment avec de l'acide nitrique dilué.
-
- Le zinc métallique réagit de façon particulièrement violente avec de l'acide nitrique à 65%.
 - Le cuivre est dissous et forme du nitrate de cuivre(II) vert.
 - Le nitrate d'argent est produit avec de l'acide nitrique concentré.
 - Le fer ne réagit pas avec HNO_3 à 65% à cause de la passivation.



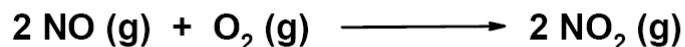
Le Procédé d'Ostwald

HNO₃ est préparé à partir d'ammoniac selon le procédé d'*Ostwald* (développé en 1902 par le chimiste allemand Wilhelm Ostwald, qui a reçu le prix Nobel en 1909). Ce procédé fait réagir de l'O₂ et de l'NH₃ à 850°C sous une pression de 5 atmosphères, à l'aide de catalyseurs de platine et de rhodium, pour fabriquer du NO. Celui-ci est ensuite oxydé en NO₂, qui est ensuite dissous dans de l'eau pour finalement obtenir HNO₃.

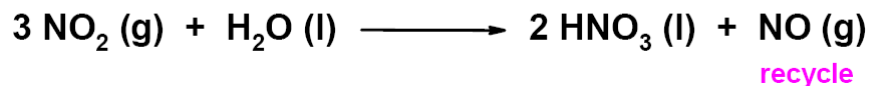
Stage 1 primary oxidation



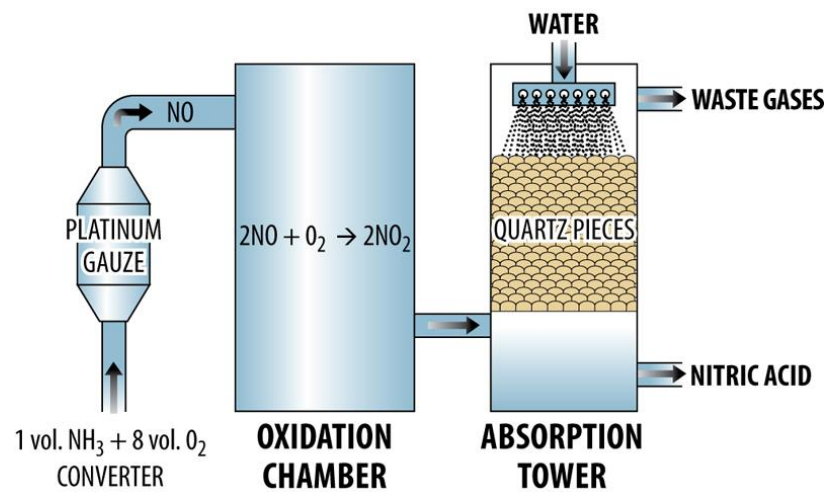
Stage 2 secondary oxidation



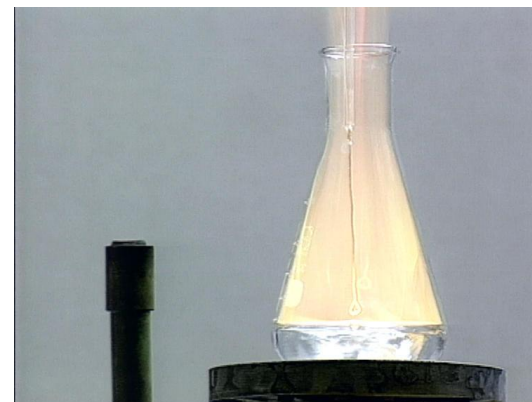
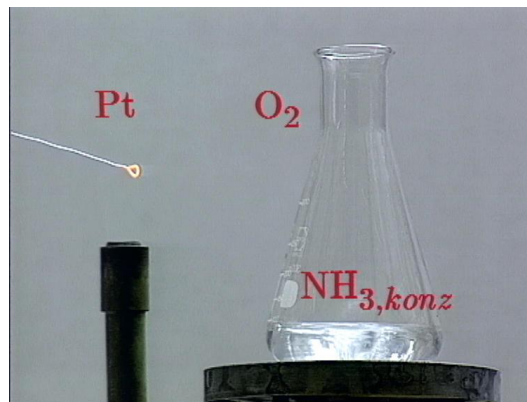
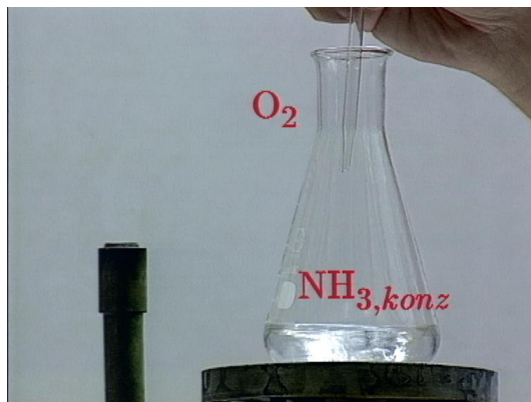
Stage 3 disproportionation and hydration



The Ostwald Process of Creating Nitric Acid



L'Oxydation Catalytique de l'Ammoniaque

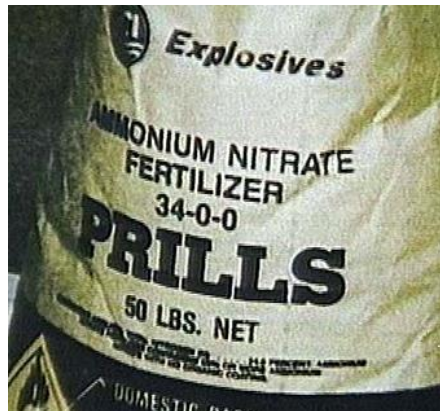


- Un Erlenmeyer qui contient une solution concentrée d'ammoniac est rempli d'oxygène. Un bout de platine chauffé à rouge est introduit dans l'atmosphère NH_3 / O_2 et il y a auto-ignition spontanée.
- Cr_2O_3 peut aussi être utilisé comme catalyseur.



Le Nitrate d'Ammonium (NH_4NO_3)

- L'acide nitrique est principalement utilisé (80%) pour préparer du nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 .
- NH_4NO_3 est utilisé pour la préparation de la poudre à canons, et c'est un **explosif** important, mais son **utilisation principale est en tant qu'engrais**.



NH_4NO_3 est un des engrais les plus fréquemment utilisé.



Citrouille d'une demi-tonne

Le Nitrate d'Ammonium (NH_4NO_3)



Explosion de nitrate d'ammonium à Beirut 2020
(218 morts, ~ 300'000 sans-abris)



Explosion de nitrate d'ammonium à Oppau 1921
(561 morts, > 7000 sans-abris)

ACTION OF HEAT ON
NITRATES

(→ Video)

L'Hydroxylamine (NH₂OH)

- L'hydroxylamine est le dérivé hydroxo de l'ammoniac. C'est un solide incolore.
- Elle se décompose lentement à température ambiante – à 100 °C, elle explose et donne NH₃, N₂ et H₂O:



- Le sel [NH₃OH]Cl ('hydrochlorure d'hydroxylamine') est plus stable que l'hydroxylamine.



L'hydroxylamine est à l'origine d'accidents récents, par exemple une explosion à Concept Sciences, en Pennsylvanie, le 19 février 1999. Il y eut 5 morts, 13 blessés et l'explosion a détruit un bâtiment de 4000 mètres carrés.