

LA PRÉPARATION de petites quantités de dioxyde d'azote au laboratoire nécessite des précautions particulières car il s'agit d'un composé toxique. Plusieurs procédés sont utilisables selon le degré de pureté que l'on souhaite obtenir. Ils sont examinés ici. Une difficulté supplémentaire vient du fait que le dioxyde d'azote subit une réaction de dimérisation.



1. DE LA NATURE DU DIOXYDE D'AZOTE

Le gaz que l'on appelle dioxyde d'azote est souvent un mélange de $\text{NO}_{2(g)}$ et de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ (tétraoxyde de diazote). Pour en savoir plus, rendez-vous au paragraphe « Dimérisation et décomposition de NO_2 » en annexe 2 de cet article.

2. LE PRINCIPE

Le procédé le plus direct consiste à réaliser l'oxydation du nitrite de sodium solide par l'acide nitrique concentré.

3. RÉACTION DU NITRITE DE SODIUM AVEC L'ACIDE NITRIQUE CONCENTRÉ

- ◆ Dans une sorbonne opérationnelle, réaliser le montage de la figure 1.
- ◆ Dans le ballon, placer le nitrite de sodium.
- ◆ Dans l'ampoule de coulée, on verse une solution de HNO_3 concentré (acide nitrique à 65 ou 68 %).

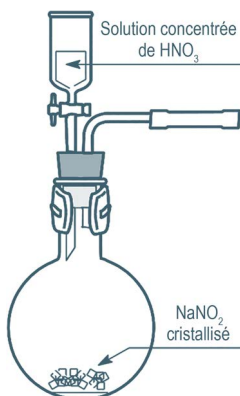


Figure 1

Pour produire le dioxyde d'azote gazeux, faire couler l'acide nitrique goutte à goutte. On observe des vapeurs rousses. Agiter doucement pour faciliter le dégagement du $\text{NO}_{2(g)}$.

Le dioxyde d'azote obtenu par ce procédé est suffisamment pur pour être utilisé directement. Il est possible de le condenser ($\text{N}_2\text{O}_{4(l)}$) en le recueillant dans un récipient placé dans un mélange « glace – eau ». Il est aussi possible de l'obtenir à l'état solide avec un mélange « glace – sel » à $-15\text{ }^\circ\text{C}$. **Attention**, le N_2O_4 liquide ou solide présente un risque accru s'il redevient gazeux.

Le dioxyde d'azote est un gaz plus dense que l'air. Voir l'article « Remplir un ballon avec un gaz ».

Important : le tuyau de dégagement doit toujours rester libre. C'est la respiration du réacteur. Sa fermeture conduit à une surpression dans le réacteur et peut faire sauter le bouchon.

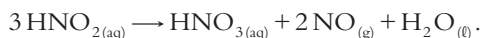
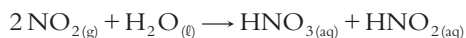
4. ÉQUATION DE RÉACTION



5. QUELQUES PARTICULARITÉS DU DIOXYDE D'AZOTE

- ◆ Température de fusion : $-11,2\text{ }^\circ\text{C}$.
- ◆ Température d'ébullition : $21,15\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{NO}_{2(g)}$ est très soluble dans l'eau, eau avec laquelle il réagit pour donner de l'acide nitrique :



Le $\text{NO}_{(g)}$ formé réagit avec le dioxygène de l'air pour donner du $\text{NO}_{2(g)}$ qui est recyclé.

6. QUELLES QUANTITÉS DE RÉACTIF PEUT-ON UTILISER ?

- ◆ *L'acide nitrique concentré* : le plus courant est l'acide nitrique à 68 %, de masse volumique $1,41\text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$. Soit une concentration de $15,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- ◆ *Le nitrite de sodium est un solide* : $M = 69,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; pureté 97 à 98 %.

Une mole de NaNO_2 (69,0 g) et deux moles de HNO_3 (environ 132 mL d'acide nitrique à 68 %) vont produire deux moles de $\text{NO}_{2(g)}$. À température et pression ambiantes, cela fait un peu moins de 30 L de gaz.

Note : avec deux moles de « $\text{NO}_{2(g)}$ », on s'attendrait à environ 50 L de gaz. Mais le mélange gazeux ne contient qu'environ 16 % de $\text{NO}_{2(g)}$ et 84 % de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$.

En théorie, pour préparer 1 L de mélange gazeux à 25 °C et 1,0 bar, il faut 4,5 mL d'acide nitrique à 68 % et 2,3 g de nitrite de sodium. En prévoir un peu plus.

7. ARRÊT DE LA MANIPULATION

Une fois le $\text{NO}_{2(\text{g})}$ récupéré, il convient d'arrêter la réaction puis de nettoyer le générateur. Il faut le faire dans une sorbonne. $\text{NO}_{2(\text{g})}$ est soluble dans l'eau et les solutions basiques. L'idéal est de neutraliser l'acide nitrique présent avec une solution de soude concentrée. Une fois le mélange à $\text{pH} \approx 7$, il ne contient plus que du nitrate de sodium.

8. CONDENSER LE GAZ PRODUIT POUR OBTENIR N_2O_4 LIQUIDE

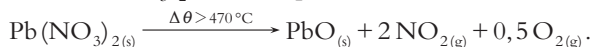
Quelles précautions prendre ?

À 0,0 °C, la masse volumique $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{l})}$ est de $1,493 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. 1,0 mL de liquide représente 25 mmol de N_2O_4 , soit un volume gazeux de $\sim 0,6 \text{ L}$ à 25 °C. En conséquence, lorsque l'on prépare du $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{l})}$, il faut être extrêmement vigilant. Si la température d'ébullition de $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{l})}$ est proche de 20 °C, il est probable que le liquide se vaporisera avant cette température, libérant un volume important de gaz toxique.

Autres procédés d'obtention

◆ Décomposition thermique du nitrate de plomb

Au-delà de 470 °C, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ se décompose :



Ce procédé permet l'obtention du NO_2 très pur en le condensant dans un flacon plongé dans un mélange « eau – glace » pour le séparer du dioxygène. Prendre soin de ne pas condenser de l'eau atmosphérique. Procédé coûteux. Résidu : PbO !

◆ Oxydation spontanée à l'air du monoxyde d'azote

$\text{NO}_{(\text{g})}$ est produit par la réduction de l'acide nitrique concentré sur le cuivre métallique :



Le $\text{NO}_{2(\text{g})}$ obtenu par ce procédé ne peut être garanti exempt d'autres oxydes d'azote.

9. SÉCURITÉ

Consulter les **fiches toxicologiques** sur le site de l'INRS (Institut national de recherche et de sécurité) :

- ◆ **Nitrite de sodium** : oxydant et toxique.
- ◆ **Acide nitrique** : acide oxydant ; liquide et vapeurs corrosifs.
- ◆ **Oxydes d'azote** : gaz toxique ; oxydant.

Annexe 1

Les états de la matière et le dioxyde d'azote

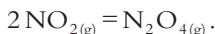
- ◆ État solide : N_2O_4 .
Température de fusion : $-11,2\text{ }^\circ\text{C}$.
- ◆ État liquide : essentiellement N_2O_4 .
Température d'ébullition : $21,15\text{ }^\circ\text{C}$.
À $-11,2\text{ }^\circ\text{C} \sim 0,01\text{ }\%$ de NO_2 ; à $21,1\text{ }^\circ\text{C} \sim 0,1\text{ }\%$ de NO_2 .
 $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{l})}$ est utilisé comme solvant non aqueux.
Masse volumique à $0\text{ }^\circ\text{C}$: $1,493\text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ◆ État gaz :
À $21,2\text{ }^\circ\text{C} \sim 16\text{ }\%$ de NO_2 ; à $100\text{ }^\circ\text{C} \sim 90\text{ }\%$ NO_2 ; $t > 140\text{ }^\circ\text{C}$ – dissociation totale.
 $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$ est incolore alors que $\text{NO}_{2(\text{g})}$ est roux. La dissociation de $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$ peut être suivie en observant l'évolution de la teinte du mélange gazeux.
À $150\text{ }^\circ\text{C}$ début de la décomposition thermique, celle-ci est totale vers $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Annexe 2

Dimérisation et décomposition de NO_2

1. L'ÉQUILIBRE DE DIMÉRISATION

La structure électronique de NO_2 laisse apparaître un électron célibataire, l'appariement de deux électrons célibataires est responsable de la réaction de dimérisation :



Cet équilibre rend impossible l'étude de NO_2 ou de N_2O_4 entre -10 °C et 140 °C . De plus, il n'est pas possible de connaître la densité du gaz produit.

Données thermodynamiques à 298 K pour la réaction de dimérisation (état gaz) :

$$\Delta_r G_{298}^0 = -4,77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = -57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = -175,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Température d'inversion T_i ($\Delta_r G_{T_i}^0 = 0,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) à $325,6 \text{ K}$ ($52,4\text{ °C}$).

2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL POUR OBSERVER LA DISSOCIATION THÉORIQUE DE NO_2

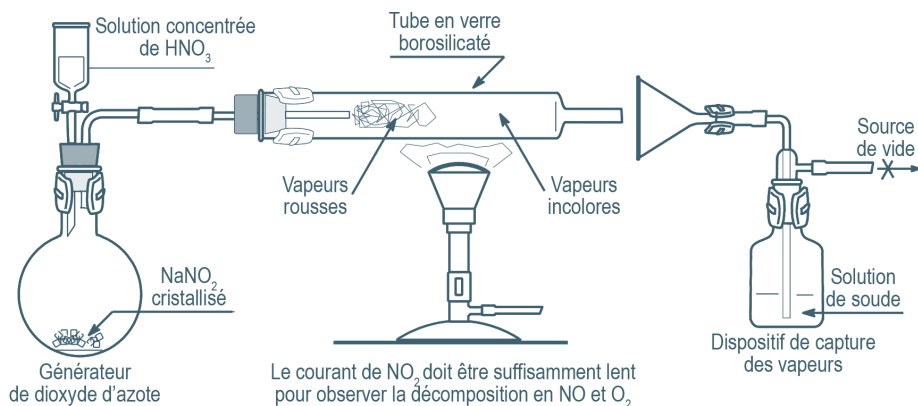


Figure 2