

Azote

Nitrogen

anegeo 08/07/2025
(fiche personnelle de repère)

I. Atome N et molécule N ₂	...	...	...	...	..	...	...	...	...	2
II. Composés réactifs de l'azote	...	...	...	...	..	...	...	...	...	5
II-1. Le coté oxydé										
N ₂ O NO NO ₂ ⁻ N ₂ O ₃ NF ₃ NO ₂ N ₂ O ₄ HNO ₃										
II-2. Le coté réduit	...	...	...	...	..	...	...	...	...	12
N ₃ ⁻ NH ₂ OH (NH ₂) ₂ NH ₃ /NH ₄ ⁺ N ₃ ⁻										
II-3. Autres composés azotés	...	...	...	...	..	...	...	...	...	16
III. L'azote est une composante du vivant				...	...	...	...	...	...	19
composantes, assimilations, fins de cycles										
IV. cycles de l'azote	...	...	...	...	..	...	...	...	...	22
V. Sources azotées anthropiques		..	...	...	..	...	...	...	...	24
V-1. Fabrication involontaire de molécules azotées										
V-2. Usage volontaire de molécules azotées autres que engrais					...	...	...	...	...	24
VI. Fabrications de base	...	...	...	...	...	...	...	...	...	37
VI-1. Fabrication de l'ammoniac	...	...	...	...	...	...	...	...	...	37
VI-2. Fabrication de l'acide nitrique	...	...	...	...	...	...	...	...	...	40
VI-3. Fabrication d'autres composés azotés	...	...	...	...	...	...	...	...	...	42
nitrate d'ammonium, urée, phosphates d'ammonium, sulfate d'ammonium, mélamine, résines aminoplastes, amines aliphatiques, éthanolamine, hydrazine, acide cyanhydrique, nylons 6,6 et 6, kevlar, acrylonitrile, polyuréthanes, pesticides										
VII. Stockage-transport	...	...	...	...	...	...	...	...	...	52
VIII. Destinées à être rejetées dan l'environnement (hors agricole)	...	...	...	...	...	...	...	...	...	56
IX. L'azote agricole	...	...	...	...	...	...	...	...	...	61
IX-1. Les engrais chimiques azotés										
IX-2. Le bouleversement de l'arrivée des engrais chimiques	...	...	...	...	...	...	...	...	...	62
IX-2-1. Un exemple, la Champagne crayeuse										
IX-2-2. L'azote réactif perdu sur la surface : sols, eaux	...	...	...	...	...	...	...	...	...	63
IX-2-3. Des composés réactifs d'azote s'échangent entre la surface et l'atmosphère		...	...	...						65
- Introduction-résumé										
- Quelques études	...	...	...	...	...	...	...	...	...	66
- A échelle globale, importance des émissions de molécules réactives par les sols agricoles ? et quand										
IX-2-4. Herbicides-pesticides azotés.	...	...	...	...	...	...	...	...	...	70
- Atrazine										
- Chlorothalonil										
X. Saupoudrage <i>gratuit</i> d'engrais chimiques à la surface de la Terre par la voie aérienne	...	...								72
Bibliographie	...	...	...	...	..	...	...	...	...	72

I. Atome N et molécule N₂

I-1. L'atome N

"N" est pour **Nitrogen**, du latin Nitrogenium ou nitrum du grec nitron qui veut dire salpêtre, et genes = former. Lavoisier avait préféré le nom azote, du grec sans vie car pur il est (passivement) asphyxiant dans la mesure où il déplace l'oxygène qui nous est indispensable. Le nom allemand **stickstoff** a un sens semblable (stickig étouffant).

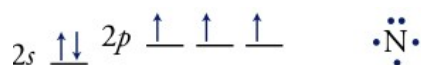
- Dans le tableau périodique des éléments, l'azote est en tête de la colonne V_b (ou V_A ou 5_A ou groupe 15, suivant la nomenclature utilisée) et il est dans la deuxième période, i.e. la deuxième ligne, qui commence par Li et se termine par Néon. Il s'y trouve entre le carbone et l'oxygène.

3A	4A	5A	6A	7A	8A
5	6	7	8	9	10
Boron B	Carbon C	Nitrogen N	Oxygen O	Fluorine F	Neon Ne
10.811	12.0112	14.0067	15.9994	18.9984	20.18
13	14	15	16	17	18
Lithium Li	Beryllium Be	Boron B	Carbon C	Nitrogen N	Oxygen O

C'est un "non-métal" typique.

L'azote a 7 protons, Z=7 (6 pour le carbone, 8 pour l'oxygène), a une masse atomique de 14 (et il y a 0,366 % d'un isotope de masse 15).

La configuration électronique basique de l'atome N est $1s^2 2s^2 2p^3$ qu'on peut écrire $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ou $[\text{He}] 2s^2 2p^3$. Il a 5 électrons sur son niveau électronique extérieur, dits de valence, ceux qui importent, d'autant que l'énergie des orbitales (2s) et (2p) de ce niveau sont peu différentes et accessibles sans excitation trop importante. De ces cinq électrons, trois sont célibataires (les 3 orbitales p). On peut le représenter comme (dite structure de Lewis) :



L'azote fait partie du "bloc P", à droite du tableau périodique des éléments ([ici](#) § VI-2-3-1.). Cela veut dire que sa (sous-)couche électronique de valence, les 3 électrons célibataires, sont de la couche P. L'azote se trouve au centre du groupe P.

L'azote peut gagner jusqu'à 3 électrons pour avoir toutes ses orbitales complètes. Il peut au contraire perdre ses 5 électrons de valence. Ainsi l'azote peut avoir un nombre variable de liaisons covalentes, c'est-à-dire présentant dans leurs combinaisons plusieurs degrés d'oxydation, de -3 à + 5.

Présence

L'azote est la composante principale de l'atmosphère terrestre (dont l'épaisseur est d'environ 150 km en densité décroissante).

Par contre dans la croûte terrestre, les roches, il y a peu d'azote, moitié moins que l'atome cuivre (estimation moyenne 20 ppm à comparer à 55 ppm pour le cuivre). Il a deux minéraux principaux, KNO₃ nitre, salpêtre (K₂O 46,5 %, N₂O₅ 53,5%) et NaNO₃ nitronatrite qui sont communs en petite quantité comme évaporites dans les régions arides. On peut le trouver en tant que NH₄⁺ à la place de K⁺ en interfeuillés dans minéraux type micas, et il est présent en tant qu'une composante du paléo-organique : charbon, pétrole.

II. La molécule N₂

Le di-azote est le **gaz** principal de l'air terrestre, 78,1 % vol, 78,3 % en %-atome ou 75,5 % en poids. (**dinitrogen**, ou **nitrogen dioxide**, ou **nitrogen elemental**).

- Rappel bref sur la formation/stabilité des molécules diatomiques homonucléaires et donc symétriques. Ce sujet a été traité [ici](#) § VII.

- Une règle pour "construire" (ce sont des représentations mentales, des "modèles") les orbitales de molécules diatomiques, est que le nombre d'orbitales doit être égal à celui d'orbitales atomiques (i.e. s'il y a une orbitale sur chaque atome il doit y avoir deux orbitales à faire la molécule).

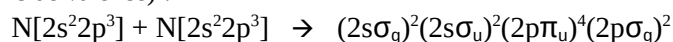
- Il y a deux types de liaisons, **a)** les liaisons sp sur l'axe entre le centre des deux atomes, appelées **orbitales σ** , et, **b)** parce que lorsque les noyaux s'approchent l'un de l'autre, les cotés des orbitales p_y ou p_z coalescent, cela amène à deux bandes de densité de charges, un au dessus et un au dessous de l'axe inter-noyaux. Ces orbitales là sont appelées **orbitales π** .

- Les fonctions d'ondes d'orbitales ont une signification de probabilité (leur carré), Si elles sont de signe opposé, cela signifie que la probabilité au point de contact est nulle, situation dite **anti-liaison**. Il faut que ces fonctions d'onde d'orbitales soient de même signe pour que leur somme représente une **liaison** (probabilité de présence de l'électron dans l'espace entre-noyaux importante).

Nomenclature : pour les orbitales σ , l'indice "g" est pour liaison et l'indice "u" pour anti-liaison. A l'inverse, pour les orbitales π , l'indice "u" est pour liaison, l'indice "g" pour anti-liaison.

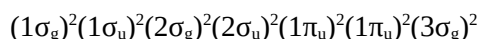
- Ensuite, les orbitales, $1s$, $2s$, $2p$..., susceptibles de se former sont celles les plus favorables en terme d'énergie, i.e. il y a un ordre préférentiel de remplissage (là Fig. 51), cela quelles qu'en soient les conséquences, liaison ou anti-liaison. Or ces deux dernières agissent en sens contraire et ce qu'on regarde est la conséquence en termes nets : y-a-t-il un excès d'électrons de liaison sur celui d'anti-liaison ou pas ? (Moore 1963, p. 531). Par exemple, deux atomes d'hélium mis au contact donneront : $(1s\sigma_g)^2$ et $(1s\sigma_u)^2$: "puisque'il y a deux électrons de liaison et deux d'anti-liaison, il n'y a pas de tendance à former de molécules He_2 stable."

- En suivant ces règles, la formation de N_2 s'établit comme suit (en ignorant le niveau $1s^2$ interne, sans rôle, il reste donc $2 \times 5 = 10$ électrons de valence) :



et, Moore (1963, p. 533) : "Puisqu'il y a six électrons net de liaison, on peut dire qu'il y a une triple liaison entre les deux N. L'un de ces liens est un lien σ ; les deux autres sont des liens π à angle droit l'un par rapport à l'autre (il est possible cependant, de former trois orbites de liaison équivalente identiques qui peuvent être considérées comme ayant un mélange des caractères σ et π)."

A noter qu'il y a une autre écriture avec la notation dite SCF-LCAO-MO qui est :



qui semble très différente mais signifie la même chose (voir là Table 12.)

- N_2 est dit "inerte" de par cette triple liaison. Elle est courte et extrêmement stable, son énergie de dissociation est de 941 kJ/mol :



Les triples liaisons ne sont pas très communes. Ici chaque atome partage ses 3 électrons célibataires, il y a 6 électrons en partage et reste les doublets.

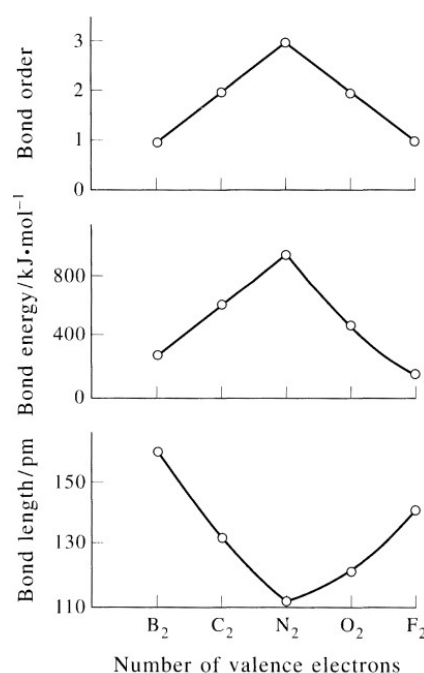


Fig. 1. "Graphe de propriétés variées de liaisons pour les molécules diatomiques homonucléaires, de B_2 à F_2 (McQuarrie et Simon 1997, p. 345) qui montre bien les caractéristiques de N_2 ."

La constante de force (le "ressort" entre les deux atomes qui vibrent) pour N_2 est $\sim 2240 \text{ k/N}\cdot\text{m}^{-1}$ alors qu'elle est de $\sim 1140 \text{ k/N}\cdot\text{m}^{-1}$ pour O_2 (McQuarrie et Simon 1997, p. 169).

- Le di-azote est incolore, sans odeur et sans goût. Il ne devient liquide que en dessous de $\sim 196^\circ\text{C}$, sa densité à 20°C est de $1,16 \text{ kg/m}^3$.
- C'est à cause de la force de cette triple liaison que l'azote se retrouve partitionné dans l'air (ce qui n'est pas évident de sa place dans le tableau de Mendeleïev entre C et O). La constante de Henri (à l'état standard) du di-azote, N_2 , est très élevée : 1560, ce qui signifie que l'azote a une très forte tendance à sortir de l'eau pour faire un gaz. N_2 n'aime pas l'eau (solubilité à pression atmosphérique, 2,33 ml/l à 0°C , 1,42 ml/l à 40°C). il y a donc l'océan dessous, l'atmosphère azotée dessus...

"La barrière énergétique d'activation [qui l'empêche de réagir avec autres molécules] très forte, bien que regrettable sur le plan économique, est en fait essentielle à la vie puisque, en son absence, tout l'oxygène de l'air serait consommé rapidement et les océans seraient une solution diluée d'acide nitrique et ses sels." (Greenwood et Earnshaw 1998, p. 466).

- Cette relative inertie du gaz di-azote est en opposition aux autres composés de l'azote qu'on voit ci-dessous qu'on appelle formes "réactives".

Mais si la triple liaison $N\equiv N$ est forte, la simple liaison $N-N$ est l'une des plus faible (160 kJ/mol à comparer à 347 kJ/mol pour $C-C$) ce qui explique qu'il n'y a pas de longues chaînes à colonne vertébrale d'azote comme il y en a avec le carbone.

II. Composés réactifs de l'azote

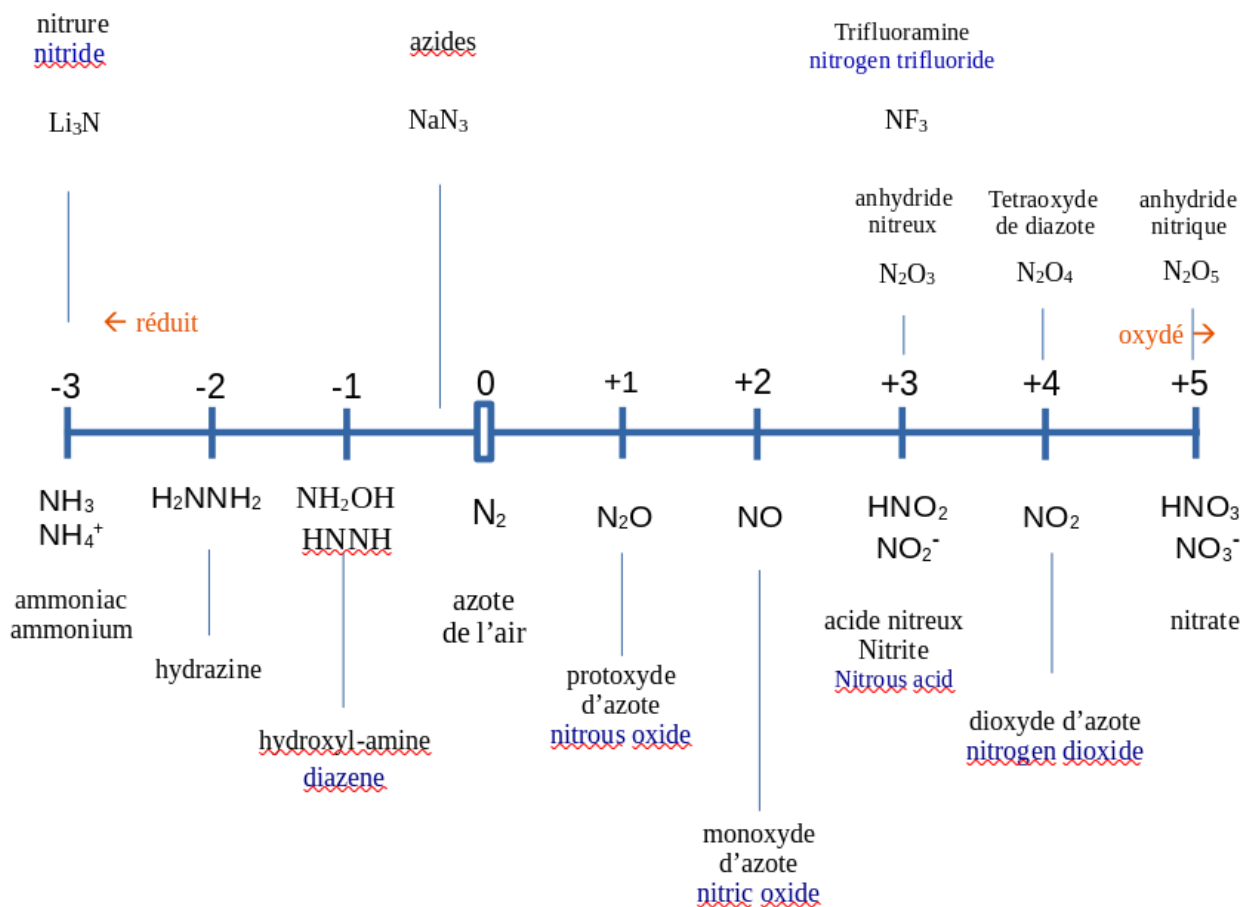
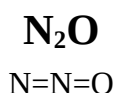


Fig. 2. Molécules élémentaires de l'azote sur l'échelle du degré d'oxydation (english)

II-1. Le coté oxydé (oxydation +1 à +5)

Dans tous ses états d'oxydation + 5 à + 1, l'azote forme des composés oxo- et oxianions. Tous ces composés sont à lien-multiple (en partie au moins) parce que les liaisons simple N-N et N-O (seules) sont comparativement faibles.



gaz, protoxyde d'azote ou oxyde nitreux ou hémioxyde d'azote (nitrous oxide, dinitrogen monoxide). C'est le dit *gaz hilarant* (utilisé depuis 1840 en anesthésie, surtout par les dentistes) incolore est sans goût, une soluble faible dans l'eau, mais plus élevée dans les solvants organiques.

$\text{N}=\text{N}=\text{O}$ est une molécule linéaire mais asymétrique (la structure symétrique $\text{N}=\text{O}=\text{N}$ n'est pas permise pour des raisons d'énergie des orbitales électroniques; Greenwood et Earnshaw 1998, p. 444). Point d'ébullition $-88,5^\circ\text{C}$. Il est un support de la combustion presque aussi bien que l'oxygène parce que c'est un oxydant, il a un plus grand pourcentage d'oxygène que l'air ordinaire. Pour cette raison son plus gros usage a été comme oxydant dans certains moteurs-fusées (pour cela obtenu par décomposition, avec précaution, de NH_4NO_3 fondu 250°C ; Greenwood et Earnshaw 1998, p. 443).

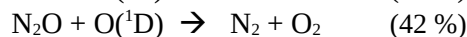
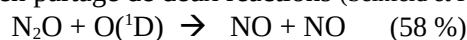
▪ Il est produit par des processus biologiques naturels dans les sols, par un groupe ubiquiste de bactéries dénitrificatrices qui utilisent les nitrates comme leur accepteur d'électron terminal en l'absence d'oxygène (et dans une moindre mesure quelques zones marines déficientes en oxygène).

Exemple, étudiant les émissions d'un sol fertilisé Johansson et Granat (1984 p. 29) trouvent que "la concentration à l'équilibre et le flux de N_2O étaient presque deux ordres de grandeur au dessus de celle de NO "; et l'émission de NO_2 était moins de 10% de NO .

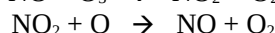
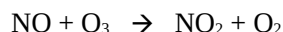
▪ N_2O n'a pas de réaction connue dans la troposphère dans laquelle on le trouve donc partout. Il est estimé que 0,1 % de l'azote de l'air est N_2O (beaucoup plus que les NH_3 et NO_x). Il a donc une durée de vie longue, estimée de 110 à 150 ans.

▪ Cette estimation parce qu'une portion du N_2O finit par passer dans la stratosphère, notamment via la cheminée équatoriale sur l'équateur météorologique. C'est la seule molécule azotée autre que N_2 à pouvoir le faire, et N_2O agit donc comme intermédiaire de transport des molécules azotées réactives (voir Fig. 7). Dans les années 1970s il a été argumenté que N_2O génère la formation de NO dans la stratosphère.

90 % du N_2O , y est décomposé par les UV, $\lambda < 0,25 \mu m$: $N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$. Mais de toute façon la source principale de $O(^1D)$ dans la stratosphère vient de la photodissociation de O_3 . Ce sont les 10 % restant de N_2O qui réagissent avec $O(^1D)$ en partage de deux réactions (Seinfeld et Pandis 2016 , p. 130) :



Et c'est ce NO dans la stratosphère qui, à son tour, peut servir de catalyseur (car en lui-même il est très peu abondant par rapport à O_3) pour réduire de l'ozone via la double réactions (Bishop 2001, p. 269) :



La première détruit une molécule d'ozone directement, la deuxième retire un oxygène libre qui aurait pu sinon donner de l'ozone et en plus régénère NO . "Le temps de séjour de N_2O dans l'atmosphère est de l'ordre de 150 ans... Le principal mécanisme d'élimination du N_2O est la photolyse dans la stratosphère et la réaction avec l'oxygène atomique, qui aboutit à la formation de monoxyde d'azote." (AIE/OCDE 1991). "De ce N_2O introduit dans l'atmosphère, environ 98 % sera converti en N_2 et environ 2 % converti en NO ." (Heicklen 1976, p. 75).

▪ Selon AIE-OCD (1991) qui réfère au GIEC, la "puissance de réchauffement" de N_2O rapportée à celle du CO_2 (=1) est de 290, ce chiffre varie, il est aussi donné de 310.

Mais, pour le niveau de la mer où l'on vit, une partie de la bande d'absorption de N_2O , 7,8 μm , est déjà en partie absorbée sur le flanc de l'importante bande d'absorption "6,3 μm " de la vapeur d'eau qui va de 5 à 8 μm , et de plus elle superposée pile sur celle de CH_4 (7,7 μm).

▪ Outre l'aéronautique, N_2O a aussi été utilisé dans les bonbonnes de crème chantilly et pour aérer les crèmes glacées (gaz propulseur, code européen E942), il est (à concentration élevée) ou a été une des composantes en anesthésie (provoque un peu d'hystérie) et à 50-50 % avec O_2 comme analgésique en clinique pour les naissances.

La quantité de N_2O s'accroît parce qu'il y a plus d'émissions que de disparition (Fig. 3). "L'accroissement depuis le début des années 1950s est dominé par les émissions des sols traités avec les engrais d'azote synthétiques et biologiques. Les mesures systématiques de N_2O ont commencé à la fin des années 1970s..." (Seinfeld et Pandis 2016 , p. 946). Rejets aussi de Orano-Malvesi, etc.

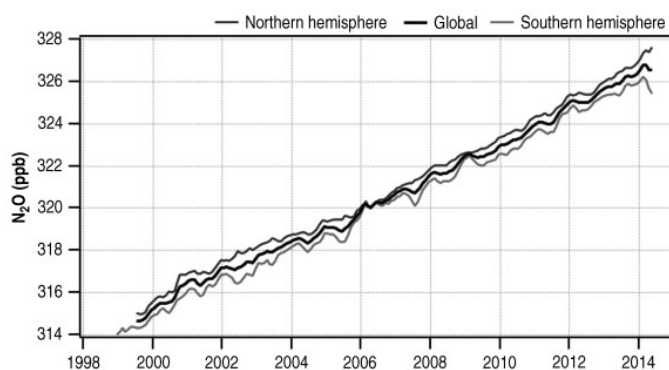


Fig. 3. Rapport de mélange atmosphérique global de N₂O entre 1999 et 2003 (NOAA/ESRL in Seinfeld et Pandis 2016, p. 30).

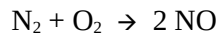
- L'ion N₂O₂⁻² **hyponitrite**, est aussi au degré d'oxydation +1.

NO

Monoxyde d'azote (**nitric oxide**) ou nitrosyle, **gaz** incolore, insoluble dans l'eau. point d'ébullition -151,8 °C, paramagnétique (brièvement défini là § III).. Il ne supporte pas la combustion de la plupart des substances. C'est une molécule qui comporte un électron solitaire donc réactive, ce qu'on appelle un radical noté avec un point en exposant, voir ici § II. Mais NO, (contrairement à NO₂) "a une tendance très faible à former des dimères en phase gazeuse, probablement parce que son électron célibataire est délocalisé dans une orbitale π anti-liaison" (Cox 2004, p. 163). Quelques représentations :

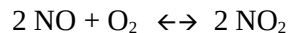


- C'est une molécule partiellement oxydée. Les électrons ne sont pas transférés complètement et cela ne donne pas des ions mais une molécule à lien covalent dans laquelle les électrons sont partagés. Il y a une charge négative partielle coté oxygène, une charge positive partielle coté azote (Bishop 2001 p. 211).
- NO est émis au cours de processus microbiens de nitrification (oxydation d'ammonium en : N₂O, NO, NO₂⁻ et NO₃⁻) et de de-nitrification (réduction de NO₃⁻ en : NO₂⁻, NO, N₂O et N₂) dans les sols.
- NO ne peut être produit à partir des azote et oxygène de l'air que à très haute température (comme par les éclairs dans le ciel), Greenwood et Earnshaw (1998, p. 445) donnent 1100-1200°C, comme par exemple (mais pas seulement) les combustions (formule bilan très simplifiée) ;



Cette réaction est un apport d'énergie très important. Même si son but est autre, elle *fixe* (réfère à la conversion chimique de N₂ en un composé réactif d'azote) du N₂ qui finira en nitrate (engrais...) dans l'environnement, comme l'industrie le fait spécifiquement pour fabriquer l'ammoniac et de là le nitrate. Mawxell (2004, p. 9) : "Le monoxyde d'azote est produit en des quantités considérables dans la préparation de l'acide nitrique. Dans ces réactions le gaz n'est pas isolé. Il est immédiatement oxydé en dioxyde d'azote".

- Là où la concentration de NO est élevée se produit l'oxydo-réduction :



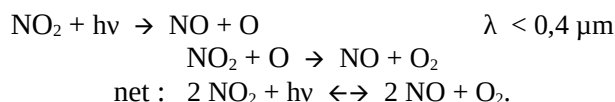
l'azote passant de +2 à +4 et de l'oxygène 0 à -2.

"NO réagit rapidement avec O₂ moléculaire pour donner NO₂ brun, et ce gaz est le produit normal des réactions qui produisent NO si elles s'effectuent dans l'air... Cette réaction est aussi non usuelle ayant un coefficient négatif de température, i.e. le taux diminue progressivement avec la température. Par exemple le taux chute d'un facteur 2 entre la température ambiante et 200°C." ; "... la décomposition de NO₂ en NO et O₂ devient significative au dessus de 150°C et est complète à environ 600°C" (Greenwood et Earnshaw 1998, p. 446-7, p. 456).

Mais, écrivent Atkins et al (2010 p. 390), dans l'atmosphère c'est la concentration de NO qui est faible. Or la réaction se fait en deux temps, déjà un dimère transitoire (NO)₂ se forme [il ne le fait qu'à une température assez basse] qui ensuite entrera en collision avec une molécule O₂. Dans l'atmosphère il faudra du temps pour que ces rencontres se fassent, ce qui peut aller de plus d'un an lorsqu'il y a très peu de NO, à moins de une heure lorsqu'il y en a beaucoup (Galbally et Roy, 1978). Et cette réaction d'enlèvement de NO pourrait se produire de manière plus compliquée que ça (NO + HO₂ → OH + NO₂).

Crutzen et Zimmermann (1991) considèrent qu'on ne trouvera pas de concentrations appréciables à plus de une à semaine de la source pour NO et NO₂ car ils ont une durée de vie "de l'ordre de quelques jours" dans la troposphère.

Les UV-A solaires cassent le dioxyde d'azote et, parmi les nombreuses réactions qui s'en suivent, peut se reformer du NO :



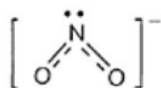
- "Jusqu'aux années 1980s, il n'y avait pas de rôle biologique bénéfique connu pour NO. Cependant, depuis il a été trouvé que NO était généré in vivo, et qu'il a des fonctions comme la réduction de la pression

sanguine, la neurotransmission et la destruction des microbes... mais notre connaissance fondamentale de sa biochimie est encore bien maigre." (Atkins et al. 2010 p. 378).

- La mesure (la plus courante) de NO est moins simple que celle de l'ozone par exemple. Il faut fournir de l'ozone avec lequel réagit NO pour former du NO₂ à un stade électronique excité dont la descente à l'état de base produit parfois un photon IR qui est ce qui est mesuré.

NO₂⁻, HNO₂, HONO

ion nitrite, acide nitreux (**nitrite ion**, **nitrous acid**)



L'acide nitreux, HO-N=O, peu stable en solution aqueuse (se décompose à la chaleur), est un agent oxydant fort. Il a des usages industriels (production des composés fluorés, traitement des métaux, synthèse de teintures...).

L'acide nitreux/ion nitrite est formé dans l'atmosphère lorsque NO et NO₂ sont présent, en résultat de leur interaction avec H₂O :



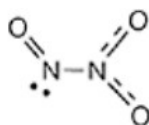
Au soleil c'est par NO + OH⁻ mais en petite quantité car la réaction marche dans les deux sens.

Les sols basiques cultivés lorsqu'ils ont peu d'eau les jours chauds d'été émettent des quantités importantes de HONO (Oswald et al. 2013).

Dans les sols les nitrites, NO₂⁻ sont principalement d'origine microbienne.

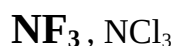
Le nitrite de sodium, NaNO₂, code E 250, cristaux de synthèse à peine jaunâtres très solubles dans l'eau (jusqu'à 820g/l), est utilisé en charcuterie (sous la forme de sel nitrité à 0,6 %; l'emploi pur est interdit) parce que d'une part (en milieu légèrement acide et plutôt réducteur d'où l'ajout simultané de sucres acidifiants et d'acide ascorbique) il forme avec la myoglobine de la viande un pigment de couleur rose assez stable à la température (mais sensible à l'oxygène et à la lumière), et d'autre part il a un effet notamment contre la bactérie pathogène *Clostridium botulinum*, retarde l'oxydation des graisses et contribue au goût (utilisé depuis le XVII^e siècle). Cependant une consommation importante peut provoquer la méthémoglobinémie, les ions nitreux oxydent le Fe²⁺ de l'hémoglobine en Fe³⁺ et l'oxygène ne peut plus être transporté par le sang (coloration bleu de la peau qui commence lorsque la méthémoglobinémie atteint 10 %). Par ailleurs avec les amines de l'organisme se forment des nitrosamines qui sont des cancérogènes (pancréas, colon, vessie). Si la réglementation (arrêté 11/01/2007) recommande de ne pas dépasser 25 mg/l en ions nitrates dans les eaux de consommation, elle est de 3 mg/l pour les ions nitrites. Une partie des ions nitrates peut être réduit en ion nitrite dans l'organisme.

- RNO₂ écriture pour les nitrites organiques, R étant pour CH₃ ou CH₂CH₃, ou noyau aromatique, etc.
- Les nitrites de métaux sont des agents oxydant forts, en général très solubles dans l'eau (Cox 2004, p. 163).
- Le cation NO⁺ est aussi au degré d'oxydation +3 :



Trioxyde d'azote ou anhydride nitreux (**dinitrogen trioxyde**), O=N-NO₂, degré d'oxydation +3. Il n'existe strictement qu'à l'état solide (sous -100°C) et liquide (gardé sous compression), de couleur bleu et à odeur déplaisante. Son point d'ébullition est +3,5 °C. A l'état gazeux, dans l'atmosphère, il se dissocie en NO et NO₂. Acide, il est perdu par hydrolyse : N₂O₃(g) + H₂O(g) → 2 HNO₂(g).

- L'ion NO⁺, **nitrosonium** (**nytrosyl cation**) est aussi au degré d'oxydation +3.



trifluorammine, **nitrogen trifluoride**, gaz (point d'ébullition – 129°C) incolore à odeur de moisi (due à des impuretés, sans odeur si pur), plus lourd que l'air, in-inflammable, est le seul trihalogène d'azote stable à température ambiante. Il ne réagit pas à l'eau. Il est dit non toxique (Cox 2004 p. 164) ou toxique selon d'autres sources mais le serait moins que NO_x (mécanisme assez lent ? : fait de la methemoglobine dans le sang, [la](#)).

- NCl₃ est une huile jaune dense (1,65 g/cm³ à 20°C, point d'ébullition 71°C), volatile, explosive en ses éléments (si instable qu'on ne peut l'étudier). Elle s'hydrolyse facilement pour donner :

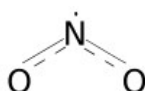
$\text{NCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{NH}_3 + 3 \text{HClO}_{(l)}$. L'usage principal de NCl₃ a été pour blanchir la farine sous forme de gaz dilué.

NBr₃ est une huile rouge explosive et NI₃ est hautement explosif.

NO₂

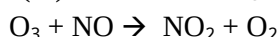
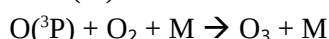
gaz, dioxyde d'azote (**nitrogen dioxyde**). Il est brun orange à forte concentration (jaune pâle en se refroidissant car se transforme en N₂O₄) et avec une odeur acre piquante déplaisante caractéristique. Le point d'ébullition de NO₂ est 21,1°C mais sa basse pression partielle dans l'atmosphère fait qu'il ne condense pas. Il se dépose par contre très facilement sur les surfaces solides et il est très soluble. Ainsi son émission est moindre que NO dans l'atmosphère, et de l'activité biologique des sols, et en combustion, parce qu'il a tendance à être retenu par les particules et par l'eau.

NO₂ a un électron qui n'est pas en paire, c'est un radical, il est réactif. "*L'électron solitaire apparaît être plus localisé sur l'atome N qu'il ne l'est dans NO et cela pourrait expliquer la dimérisation facile.*" [en N₂O₄] (Greenwood et Earnshaw 1998, p. 455, aussi Atkins et al. 2010 p. 378). Il est paramagnétique ([la](#) § III.).



▪ Dans l'atmosphère, on a vu que NO peut être oxydé en NO₂ avec l'oxygène de l'air, conversion assez lente si la concentration est faible, rapide dans le cas contraire.

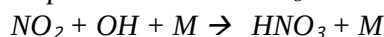
NO₂ absorbe les UV et les longueurs d'ondes du bleu de la lumière visible en continuité (d'où sa couleur coté des oranges). C'est, avec l'autre radical NO₃, la seule molécule connue pour être photo-dissociée dans la troposphère sous l'effet des UV solaires qui atteignent la surface de la terre, qui sont surtout les UV-A de 0,32 ≤ λ ≤ 0,40 μm.



La quantité de formation d'ozone dans la troposphère dépend directement de la quantité de NO₂. Mais par l'ensemble de ces trois réactions, la concentration peut rester stationnaire.

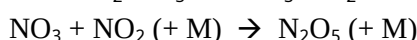
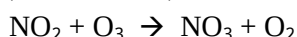
Crutzen et Zimmermann (1991) considèrent qu'on ne trouvera pas de concentrations appréciables à plus d'une semaine de la source pour NO et NO₂ car ils ont une durée de vie "*de l'ordre de quelques jours*" dans la troposphère.

Marécal (2014, sl. 36) : "*Le temps de vie des NO_x (NO+NO₂) est principalement déterminé par la conversion de NO₂ en composés à un état d'oxydation supérieur comme HNO₃*



La concentration en OH est très forte près du sol ce qui conduit à des temps de vie de l'ordre de 9 h au sol et de plus de 10 jours en haute troposphère."

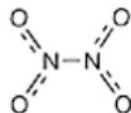
C'est une réaction de jour parce que la nuit la concentration de OH est très basse. Ainsi lors des épisodes de pollution anticycloniques, NO₂ réagit avec OH⁻ pour former des particules fines PM_{2,5} d'acide nitrique qui peuvent former 40 % des particules PM_{2,5} (Yun et al 2018). La nuit NO₂ disparaît par :



(de jour NO₃[•] est immédiatement détruit par photolyse par le spectre visible, en NO + O₂ ou en NO₂ + O(^3P), durée de vie de 5 sec., détruit aussi par réaction avec NO).

▪ Concentré NO₂ est un toxique pour les poumons puisqu'il se transforme en acide. C'est l'étape finale de la production industrielle d'acide nitrique en des quantités considérables. Mais dans les concentrations qui se trouvent dans la basse troposphère, lors des pollutions, c'est l'ozone qui est le toxique essentiel.

La mesure (la plus courante) de NO_2 est indirecte. L'air échantillonné passe dans un convertisseur (il y en a de plusieurs types) qui transforme NO_2 en NO alors qu'une mesure parallèle sans le convertisseur doit donner la quantité de NO originale. On considère que la différence entre les deux valeurs est NO_2 (ou équivalent- NO_2 qui comporte peut-être du N_2O_4 par ex.).

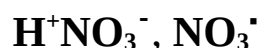
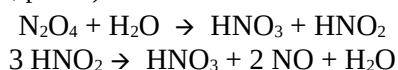


liquide ou **gaz**, tétraoxyde de diazote, ou peroxyde d'azote (**dinitrogen tetroxide**), point d'ébullition $21,2^\circ\text{C}$, jaune pâle (surtout du à un peu de dissociation en NO_2). Dans l'atmosphère il est toujours en équilibre avec NO_2 , on ne peut pas les avoir séparés purs car c'est plus ou moins un dimère, le lien N-N étant faible :



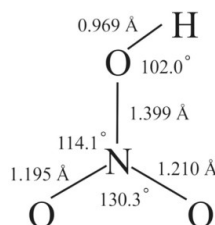
Dès le point d'ébullition la phase gaz contient 16 % de NO_2 et à 135°C c'est 99 % NO_2 (Greenwood et Earnshaw 1998, p. 455), mais on peut avoir N_2O_4 pur en solide en dessous du point de fusion de $-11,2^\circ\text{C}$ (262 K), il est alors incolore et diamagnétique (définition diamagnétique [là](#) § III).

" $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ réagissent avec l'eau pour former de l'acide nitrique et les gaz humides sont donc hautement corrosifs" (Greenwood et Earnshaw 1998, p. 456):



Acide nitrique - **anion** nitrate (**nitric acid**, **nitrate ion**), $\text{HO}-\text{NO}_2$, liquide incolore s'il est pur, point d'ébullition $82,6^\circ\text{C}$, volatil, densité de HNO_3 anhydre 1,504, se solidifie à $-41,6^\circ\text{C}$ (cristaux blancs).

Dès lors qu'un proton H vient au contact d'un groupement $[\text{NO}_3]$, cela oriente la molécule et affecte les liaisons. Il en vient une liaison longue entre N et l'O auquel se lie l'hydrogène ($1,4 \text{ \AA}$ comparé à $1,2 \text{ \AA}$; Kalemoss 2020) dans la molécule stable (non radical) HNO_3 :



Paramètres géométriques
de HNO_3 en modèle; [in](#)
Kalemoss 2020

"En dépit de sa grande stabilité thermodynamique... HNO_3 pur ne peut être obtenu que à l'état solide ; dans les phases gaz et liquide il se décompose spontanément en NO_2 et cela se produit plus rapidement à la lumière du jour (ce qui explique la couleur brunâtre qui se développe dans l'acide au repos)" (Greenwood et Earnshaw 1998, p. 465) :



L'acide nitrique anhydre devrait être stocké en dessous de 0°C pour éviter sa décomposition. "Le dioxyde d'azote reste dissout dans l'acide nitrique et crée une couleur jaune à température ambiante et une couleur rouge aux températures plus élevées. Alors que l'acide pur a tendance à donner des fumées blanches quand exposé à l'air, l'acide avec du dioxyde d'azote dissout donne des vapeurs rouge-brunes ce qui donne le nom courant "acide rouge fumant", qui selon une classification US contient plus que 17 % NO_2 et a une densité de plus de $1,48 \text{ g/cm}^3$ (Maxwell 2004, p. 214).

- C'est un mono acide fort pratiquement totalement dissocié dans l'eau : $\text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Les sels de nitrates comme NaNO_3 , KNO_3 , sont également totalement dissociés dans l'eau.
- HNO_3 est un oxydant assez fort (d'autant plus qu'il est concentré et à une température élevée) mais lent, il attaque le cuivre et la plupart des métaux en dégageant des vapeurs nitreuses.

Le mélange acide nitrique concentré et acide chlorhydrique concentré, orange et fumant, est appelé **aqua regia**. C'est l'un des rares agents qui dissout le platine et l'or.

- "Étant un agent d'oxydation puissant (accepteur d'électrons), l'acide nitrique réagit violemment avec de nombreux matériaux organiques et la réaction peut être explosive. Comme règle générale, les réactions d'oxydation se produisent surtout avec l'acide concentré et favorise la formation de dioxyde d'azote (NO_2)" (Maxwell 2004, p. 213).

- Les nitrates de métaux sont des agents oxydant forts, en général très solubles dans l'eau (Cox 2004, p. 163).

▪ On trouve ses sels, les nitrates, dans tous les sols fertiles ou fertilisés.

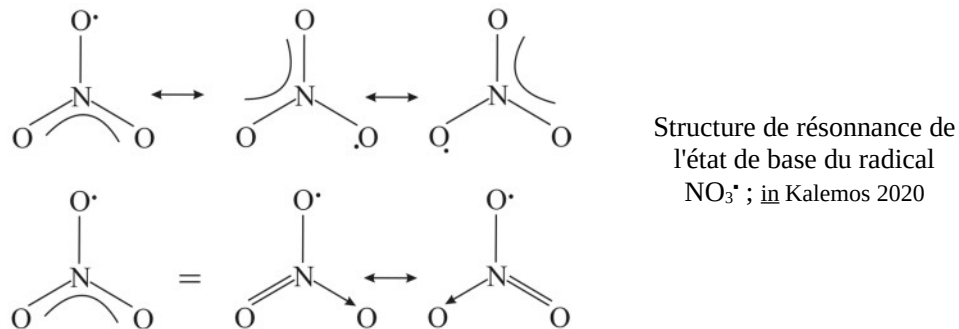
Et dans les eaux l'ion nitrate est un soucis dans la mesure où dans le corps humain une partie peut-être transformée en nitrite, qui on l'a vu est toxique. Il est dit que cela concerne surtout les enfants en dessous de 6 mois. Cela est vrai aussi pour les ruminants (bovins, ovins) dont la panse contient des bactéries capables de réduire les ions nitrates en ions nitrites.

- RNO_3 : écriture pour les nitrates organiques, R étant pour CH_3 ou CH_2CH_3 , ou noyau aromatique, etc.

Dans l'atmosphère

En l'absence de H, dans l'air (i.e. molécule électriquement neutre) $\text{NO}_3^\bullet$ est un radical (il lui manque un e^- , cf. [ici](#) § II.).

Ce radical a 3 types de liaisons différentes entre N et les oxygènes mais il est homogénéisé par résonance en une structure équilibrée de symétrie équilatérale :



Ces trois types de liaisons sont : a) une σ *donative*, i.e. au lieu que chaque atome donne un électron, un seul, dans ce cas N, donne les deux électrons à un oxygène excité $\text{O}(^1\text{D})$, b) une double liaison (i.e. $\sigma + \pi$) avec un $\text{O}(^3\text{P})$, et c) une σ "*régulière* ($2e^- - 2\text{centre}$)" avec un $\text{O}(^3\text{P})$. L'électron célibataire passe sur chacun des trois O (Kalemoss 2020).

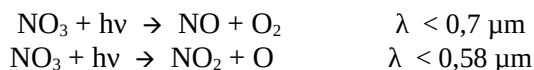
▪ Dans l'atmosphère NO_3 est la voie majeure d'évacuation des formes actives de l'azote. Et il est physiquement évacué en HNO_3 par voie humide dans les gouttelettes de pluie-brouillard, ou sur aérosols humides, ou à sec (il est dit "collant").

On a vu plus avant la réaction à partir de NO_2 :

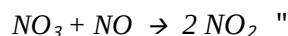


réaction qui se fait le jour parce que la nuit la concentration de OH est très basse.

Mais le radical $\text{NO}_3^\bullet$, dans la journée (soleil), disparaît rapidement par photolyse par deux voies (selon Seinfeld et Pandis 2016, p. 193) :

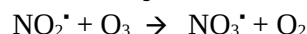


"avec une durée de vie à midi de $\sim 5\text{s}$, et réagit avec NO :



suffisamment rapidement pour que NO_3 et NO ne coexistent qu'avec un rapport de mélange extrêmement faible.

▪ Par contre la nuit il n'y plus de photolyse de $\text{NO}_2^\bullet$, $\text{NO}_3^\bullet$, et la chimie de l'atmosphère change. NO_2 réagit avec O_3 formé la journée pour produire le radical $\text{NO}_3^\bullet$:

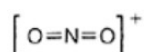


(mais la suite ci-dessous avec N_2O_5)

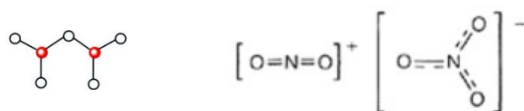
(Si de l'ammoniac est présent, se forme du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 aérosol)

- " $p\text{NO}_3$ " : est une écriture pour les nitrates sous forme de particules fines.

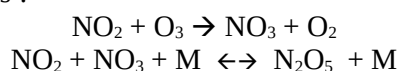
▪ L'ion NO_2^+ , **nitronium (nitryl cation)** est aussi au degré d'oxydation +5 :



Il peut être formé par action d'agents oxydants forts en solvants acides comme H_2SO_4 sur NO et NO_2 (Cox 2004, p. 163).



Anhydride nitrique (**Dinitrogen pentoxide**). solide blanc ionique $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$, se sublime entre 30 et 47°C (points théoriques de fusion et ébullition), en fait il devient instable au dessus de la température ambiante. Dans l'atmosphère c'est surtout un composé d'existence nocturne, quand la photodissociation (NO_2 et NO_3) n'est plus active, avec les gaz présents :



N_2O_5 va être sous forme d'aérosol $\text{PM}_{2.5}$ et redistribuera, par ex. NO_3 et NO_2 . C'est un composant important du passage jour-nuit, lié à NO_3 , lors des périodes de pollution anticyclonique (Yun et al. 2018).

Dans l'air ambiant N_2O_5 réagit avec l'eau, H_2O :



donc gaz humide corrosif, mais aussi une voie majeure d'enlèvement de NO_x de l'atmosphère.

Réciproquement N_2O_5 est obtenu en déshydratant de l'acide nitrique.

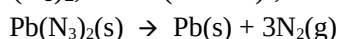
II-2. Le coté réduit (réduction -1/3 à -3)

D'une manière générale, dès lors qu'il n'y a que H ou C liés à N, comme dans de nombreux composés organiques, le degré d'oxydation est -3, c'est même une règle de la chimie.



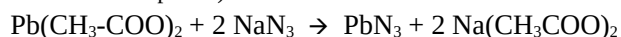
Azoture ou azide (**azide**) le degré d'oxydation moyen de l'azote y est de -1/3. Acide conjugué **hydrazoic**, HN_3 . Ils sont très instables et très toxiques.

Avec des métaux lourds ils font des détonateurs très utilisés pour explosifs, sensibles aux chocs assez fiables même en conditions humides, comme $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, i.e. $\text{Pb}(\text{N}-\text{N}-\text{N})_2$, ou $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$:

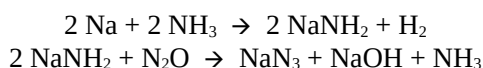


Ce type d'*explosif primaire* (comme le fulminate de mercure) est une molécule "dans un état métastable qui sous l'effet d'une excitation (choc, étincelle) se décomposent en libérant l'énergie stockée dans leur structure sans que l'on puisse parler de véritable combustion." (Perrin et Scharff 1995 p. 799).

Il est préparé "de manière discontinue, par petites quantités, par réaction de solutions d'azoture de sodium et d'acétate de plomb..." (Perrin et Scharff 1995 p. 799) :



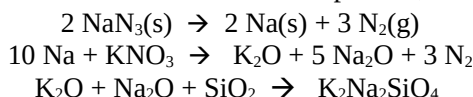
L'azide ionique de sodium, NaN_3 (densité 1,85), est une poudre cristalline incolore, soluble dans l'eau (400g/l) *raisonnablement* stable (néanmoins sensible aux chocs et au chauffage). Il est préparé en deux étapes en partant de l'ammoniac :



C'est un toxique utilisé comme biocide (pour limiter la trop rapide dégradation biologique des biopolymères dits biodégradables) ou agent de conservation pour les solutions biologique (comme échantillons de sérum). Il est utilisé pour lutter contre des nuisibles.

NaN_3 est utilisé dans les airbag parce que lorsqu'il est chauffé ou percuté il explose en libérant du N_2 . Un airbag typique contenait environ 50 g de NaN_3 , soit 0,77 mole. Il libère 1,2 mole de N_2 . Cette quantité occupe 26 dm^3 à 20°C et 1 atmosphère. Comme le volume de l'airbag est plus petit, l'azote sera sous haute pression pour protéger les personnes. Aujourd'hui il y a plusieurs types d'airbag, tous fonctionnant avec des molécules d'azote pour produire N_2 (ceux du constructeur japonais Takata ont utilisé du nitrate d'ammonium ce qui a

fini en désastre car il vieillissait mal). Les pastilles de NaN_3 sont mélangées avec KNO_3 et SiO_2 . Dans les voitures c'est un déclenchement par chauffage électrique, accéléromètres reliés à ordinateur de bord qui décide et allume un petit conducteur au milieu de la matière explosive, alors :



NH_2OH

Hydroxyl-amine, composé synthétique (commence par oxydation de l'ammoniac) en cristaux blancs hygroscopiques sans odeur, fond à 32°C . A sec il se décompose. Il est plus stable en solution aqueuse acide où il gagne un proton, $[\text{NH}_3(\text{OH})]^+$ (peut être utilisé comme anti-oxydant en développement photo). La molécule existe aussi comme intermédiaire dans la nitrification par les bactéries spécialisées (mais *Escherichia coli* en fait aussi).

Par contre la littérature est contradictoire sur son usage lors de la fabrication du nylon-6.

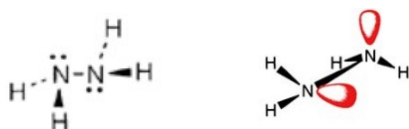
Selon Greenwood et Earnshaw (1998, p. 432) : "... l'usage majeur de NH_2OH , qui vient du fait de sa capacité de former des oximes $[\text{RR}'\text{NOH}]$ avec les aldéhydes $[\text{R}-\text{CH}=\text{O}]$ et les cétones $[\text{RCR}'=\text{O}]$, est dans la fabrication du caprolactam, un intermédiaire essentiel dans la production des fibres de polyamide-6, tel que le nylon. Cela consomme plus de 97 % de la production mondiale de NH_2OH , qui est de au moins 650 000 tonnes par an." . Maxwell (2004, p. 377) écrit que l'hydroxyl-amine est obtenu sous la forme : $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Puis écrit, lui aussi, que c'est cet ensemble $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ qui est utilisé pour la formation de l'oxime qui aboutira au caprolactam.

Perrin et Scharff par contre écrivent (1995 p. 567) : "Le sulfate d'hydroxylammonium est souvent écrit à tort $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ et appelé aussi à tort sulfate d'hydroxylamine.". Pour eux c'est $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$, i.e. hydroxylammonium qui est utilisé.

- Le diazène ou diimide, $\text{HN}=\text{NH}$, gaz jaunâtre, est connu (et obtenu par oxydation de l'hydrazine) mais n'a qu'une existence qu'éphémère.

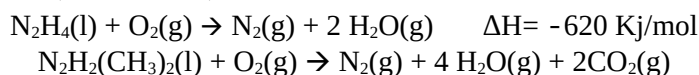
$(\text{NH}_2)_2$ (ou HHN-NHH)

L'**hydrazine** est la diamine la plus simple :



Ça n'est néanmoins qu'un produit synthétique, un liquide incolore comme de l'eau mais fumant et irritant, très corrosif, à forte odeur de type ammoniac mais perceptible avant un niveau où l'on est déjà en danger, également un poison violent par ingestion. Son état liquide (un réducteur) et similaire à celui de l'eau : de 2 à 114°C . Elle est thermiquement stable et peut être gardée des années si sans contact avec l'air.

Comme sa combustion avec un oxydant comme N_2O_4 est extrêmement exothermique, un usage important est la propulsion aérospatiale. Et sa dérivée diméthylhydrazine $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ qui a l'avantage de rester liquide jusqu'à -57°C encore mieux (fusée Ariane) (Atkins et al 2010, p. 384, Cox 2004, p. 163; Perrin et Scharff 1995, p. 810) :



Elle est également employée (comme attaquant) en gravure humide de circuit intégré en silicium (Perrin et Scharff 1995 p. 775)

NH_3 , NH_4^+ R- NH_2

gaz ammoniac, **ion** ammonium. (**ammonia**, **ammonium ion**). C'est la forme la plus réduite de l'azote, (donneuse d'électrons). Les 3 électrons libres de l'azote sont en liaison covalente avec l'hydrogène, il reste une paire libre d'électrons :

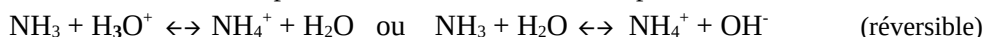


Quatre représentations de l'ammoniac (in Bishop 2001)

Le gaz ammoniac est plus léger que l'air (0,771 g/l contre 1,293 g/l). Il est incolore mais avec une forte odeur détectable par l'humain à partir de 20-50 ppm et il devient irritant aux yeux à partir de 100-200 ppm et peut-être dangereux au-delà (poumons, yeux, œsophage). Il est alcalin et inflammable. Il se liquéfie assez facilement, soit à -10 bars à température ambiante, soit à -33°C à pression ambiante ce qui est sa température d'ébullition. Elle est élevée par rapport à la tendance de son groupe ce qui témoigne de la force de liaisons hydrogène. Sa densité liquide est ~ 0,683 kg/l.

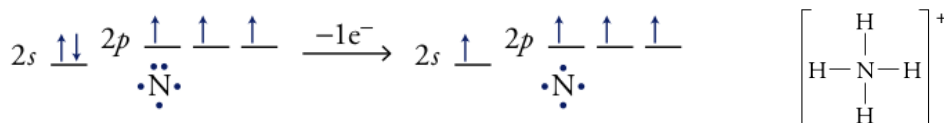
"L'ammoniac est facilement absorbée par H_2O avec un dégagement de chaleur considérable (~ 37,1 kJ par mole de gaz NH_3)."
(Greenwood et Earnshaw 1998, p. 423). Il est donc très soluble dans l'eau. Le Coarer (2003 p. 57) donne à la pression atmosphérique : à 0°C : 899 g/l; à 20°C : 520 g/l; à 100°C : 74 g/l (p. 57). Maxwell (2004, p. 206). donne : % massiques, à 0°C : 42,8 %, à 20°C : 33,1 %, à 40°C : 23,4 %, à 60°C : 14,1 %.

Dans l'eau une fraction des N se lie par le doublet libre d'électrons pour donner des ions ammonium.



NH_3 et NH_4^+ forment une paire conjuguée acide/base de Brønsted mais qui est faible (i.e. peu dissociée, dans la solution il y a infiniment plus de molécules NH_3 que de NH_4^+ , ce qui veut dire aussi beaucoup moins de OH^- formés que pour une base forte).

- En terme du modèle de Lewis le comportement de l'azote peut être expliqué comme s'il perdait un électron de l'orbitale 2s (Bishop 2001, p. 452) :



4 électrons célibataires étant alors partagés avec des atomes d'hydrogène. "Parce que l'azote doit perdre un électron pour former ce type de liaison, la structure globale de l'ion ammonium a une charge +1.

- L'ammoniac est un ligand pour les ions métalliques (Me^{n+}) en solutions aqueuse. "... parce que l'atome d'azote dans la molécule d'ammoniac a une orbitale qui contient une paire d'électron non partagée. Ces électrons qui font que l'atome d'azote porte une légère charge négative dans les molécules NH_3 libres (tout à fait comme l'atome d'oxygène dans la molécule d'eau) peuvent être partagés avec des ions métalliques pour former des liens $Me-NH_3$...



▪ L'ammoniac réagit avec les acides forts pour former des sels d'ammonium stables (chlorure d'ammonium, nitrate d'ammonium, sulfate d'ammonium). Les composés avec NH_4^+ sont solubles. L'ion ammonium NH_4^+ a un rayon similaire à celui de K^+ .

▪ L'ammoniac (pur) est un bon solvant pour certaines substances, car comme dans l'eau (mais dans une moindre mesure), il y a de l'autoprotolyse :



▪ "L'ammoniac est le gaz primaire basique de l'atmosphère et c'est le composé azoté le plus abondant après N_2 et N_2O . Les sources significatives de NH_3 sont les déjections animales, l'ammonification de l'humus suivie par l'émission des sols, les pertes des engrais à base de NH_3 des sols, et les émissions industrielles". Une estimation des émissions globales annuelles publiée en 1997 donnait en % (Seinfeld et Pandis 2016, p. 31) :

Agricole (animaux domestiques, engrais chimiques, récoltes)	65 %
Naturel (océans, sols non travaillés, animaux sauvages)	10,7 %
combustion de biomasse	11 %
Autres (humains et animaux de compagnie, procédés industriels, combustibles fossiles)	5 %

"L'ion ammonium (NH_4^+) est une composante importante des aérosols troposphériques continentaux. Parce que NH_3 est facilement absorbé par des surfaces telles que l'eau et les sols, on estime que son temps de

résidence dans la basse atmosphère est plutôt court, environ 10 jours. Les principaux mécanismes atmosphériques de retrait de NH_3 sont les dépôts humide et sec. En fait, le dépôt de NH_3 et NH_4^+ atmosphérique pourrait représenter un nutriment important dans certaines zones. Les concentrations atmosphériques de NH_3 sont plutôt variables, dépendantes de la proximité d'une région source. Le mixing ratio atmosphérique de NH_3 au dessus des continents varie de manière typique entre 0,1 et 10 ppb." (Seinfeld et Pandis 2016, p. 31).

- Les dérivées organiques de l'ammoniac obtenues en remplaçant un hydrogène par des groupes carbonés sont les **amines** (de "am"-moniac), exemple méthylamine (CH_3NH_2).

- NH_2 est dite fonction amine.

Ce sont donc à la fois des composés organiques, et ils sont basiques. Dans l'atmosphère les amines proviennent d'abord de l'élevage animal, puis de source marine et de combustion de biomasse (Seinfeld et Pandis 2016, p. 32).

Lorsque un seul H est remplacé, c'est une amine primaire, lorsque deux H sont remplacés, c'est une amine secondaire (ex. diméthyl-amine, $\text{H}_3\text{C-NH-CH}_3$) et enfin amine tertiaire (comme triméthyl-amine, $\text{N(CH}_3)_3$). Comme l'ammoniac les amines sont basiques et forment des complexes avec les métaux de transition. Ex. avec R-NH_2 "l'attachement d'un troisième ion H^+ à l'azote retire un H^+ de la solution (donc l'azote agit comme une base) et forme RNH_3^+ , un analogue de NH_4^+ ." (Benjamin 2002, p. 146).

- Dans l'atmosphère l'ammoniac est le seul gaz se comportant comme une base. Il "précipite" avec des éléments acides pour former des particules fines ($\text{PM}_{2,5}$), avec HNO_3 , avec H_2SO_4 ...

- Exemple 1 : "L'étude démontre que les deux tiers de dépôt acide en Hollande sont formés de dépôts secs... ...La plus grosse contribution hollandaise au dépôt total en Hollande en 1989 vient de l'agriculture. Le dépôt à sec de NH_3 a contribué pour environ 25 % du dépôt acide potentiel total en 1989. La part de NH_x dans le dépôt acide total était en moyenne environ 45 % en Hollande en 1989 dont 80% originaire de Hollande et 20 % de l'extérieur du pays." (Erisman et Heij 1991).

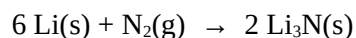
- Exemple 2 : "Coronavirus en Bretagne : Sans trafic routier pourquoi la qualité de l'air est-elle si mauvaise ? ... D'après les données de l'association AirBreizh... l'indice est 8 sur 10 sur l'ensemble des départements bretons... ... Mais comment expliquer la présence si concentrée de particules dans l'air alors que la France est confinée et que le trafic routier est quasi inexistant ? (...) La première raison est vraisemblablement issue des champs. En cette période de printemps, l'activité agricole est intense en Bretagne. Les odeurs ne trompent pas... une partie de cet azote vient polluer l'eau... On le sait un peu moins qu'une bonne partie s'échappe aussi dans l'air, générant de l'ammoniac, qui favorise la création de particules fines..." (C. Alain, 20 minutes, 27/03/2020)

NH_3 est produit notamment par les élevages et les stations d'épuration.

N^{3-}

Lorsqu'il est composé avec un métal, l'azote réduit (-3) s'appelle un nitrure (**nitride**)

Si le diazote subit très peu de réactions directes, il y a une exception notoire, si l'on chauffe le lithium dans un courant d'azote à 400 °C :



Le nitrure de lithium est un solide noir-rougeâtre. Il a une structure originale basée sur des couches hexagonales de Li_2N^- séparées par des couches de l'ion Li^+ . Ces ions Li^+ sont hautement mobiles comme on peut l'attendre d'espace libre entre les couches et ce nitrure est classé comme conducteur rapide à ions (mais il réagit directement avec l'eau pour former de l'ammoniac, se dégrade avec l'humidité).

- Il y a d'autres nitride avec des ions métalliques qui forment des substances dures, inertes, avec un lustre et une conductivité métallique utilisés comme matériel réfractaire. Ils ne peuvent être produits que par des voies plus complexes.

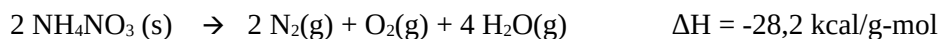
II-3. Autres composés azotés

- **Nitrate d'ammonium** (**ammonium nitrate**), NH_4NO_3

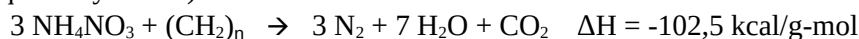
Son contenu azote est de 35% si pur. C'est un solide à température ordinaire, point de fusion : 160 à 170°C suivant son humidité; point de décomposition : > 210°C.

Il est très soluble dans l'eau, à 0°C : 118,3 g/100g; à 20°C : 190 g/100g, à 80°C : 576g/100g; sa densité est de 830 à 1,100 kg/m³ (Maxwell 2004, p. 264).

La première utilisation industrielle du nitrate d'ammonium a été comme explosif. Lorsque le nitrate d'ammonium est fortement chauffé ou détoné, la décomposition de 2 moles dans la réaction (Atkins et al. 2010 p. 384) :

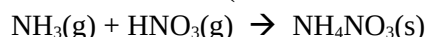


... produit 7 moles de molécules gazeuses, ce qui correspond à un accroissement de volume d'environ 200 cm³ à environ 140 dm³, un facteur 700. L'oxygène qui est relâché peut être utilisé pour plus que tripler l'effet explosif en le mélangeant à un combustible fossile comme du fuel (l'ensemble est bien meilleurs marché et moins dangereux que la dynamite) :



C'est après la deuxième guerre mondiale que son usage en tant qu'engrais s'est développé rapidement.

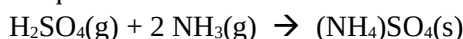
- Dans l'atmosphère "les fines [aérosols] de nitrate sont habituellement le résultat de réaction acide-nitrique-ammoniac pour la formation de nitrate d'ammonium.." (Seinfeld et Pandis 2016, p. 352, 430) :



ce qui neutralise les composantes acides. Comme il est très soluble il sera capté par les goutelles si présentes alors sous la forme NH_4^+ et NO_3^- .

● Sulfate d'ammonium (ammonium sulfate), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

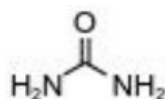
Il est formé par réaction d'acide sulfurique et ammoniac :



C'est un sel blanc à gris-brunâtre, soluble dans l'eau.

"Dans la troposphère où il y a l'ammoniac de source biologique, la plupart des aérosols de sulfate sont un mélange d'ammonium de sulfate et de bisulfate $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$." (Catling et Kasting 2017, p. 36).

● Urée (urea) : NH_2CONH_2



L'urée (ou carbamide car faite d'un groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$ avec 2 amines) est un solide blanc sans odeur de toxicité très limitée, ininflammable, qui contient 46,65 % d'azote.

Il fond à 132,6°C, se décompose avant de bouillir. L'urée est très soluble dans l'eau (g/100g-total ou % du poids) : à 0°C : 41; à 20°C : 51,6 ; à 40°C : 62 (Maxwell 2004, p. 268). Dissoute dans l'eau, elle n'est ni acide, ni alcaline.

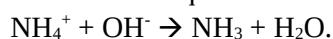
Sa densité (phase solide à 20°C) $\sim 1,32 \text{ g/cm}^3$.

L'urée est excrétée dans l'urine des mammifères.

L'urée est de plus en plus utilisée comme engrais. Le degré d'oxydation de l'azote est -3 et elle est facilement hydrolysée en ammonium et bicarbonate en présence de l'enzyme uréase, qu'on trouve chez les plantes, microorganismes et sols :



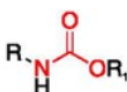
Si le sol est un peu alcalin cela produira de l'ammoniac qui se volatiliserait :



Dissoute dans l'eau, l'urée s'hydrolyse lentement en carbamate d'ammonium $(\text{NH}_2\text{COONH}_4)$ et finalement se décomposera en ammoniac et CO_2 (d'où odeur si non évacuée). Et dans tous les cas en environnement oxydant pour l'azote non prélevé par les plantes le processus de nitrification se mettra en route qui conduit vers le nitrate.

● carbamates ou uréthanes

Ils sont dérivés de l'acide carbamique, NH_2COOH , mais qui instable ne peut être isolé. Mais sous forme d'ester, les carbamates, R-O-CO-NH-R_1 eux sont plus stables.



Il est possible d'y faire des substitutions variées et on les retrouve dans des médicaments (certains ont été utilisés comme somnifères) et surtout dans des pesticides-herbicides (depuis les années 1950s) et même comme armes chimiques.

● **mélamine** : $C_3N_3(NH_2)_3$

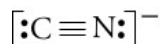


C'est une fine poudre cristalline blanche, densité 1,57, pratiquement sans odeur et peu soluble dans l'eau (3g/l à température ambiante, alors faiblement alcalin, pH 8). Elle fond à 354°C mais la décomposition commence vers 300°C (vapeurs d'ammoniac), Elle est très riche en azote, 66% en masse., C'est essentiellement une composante des résines Mélamine-formaldéhyde (MF) pour faire des surfaces, moulages, planches de bois aggré, etc. (attention à usage frauduleux dans la nourriture, Gossner et al. 2009).

● **Acide cyanhydrique, cyanures (hydrogen cyanide, hydrocyanic acid) HCN**

L'acide cyanhydrique a une triple liaison entre carbone et azote, $H-C\equiv N$. C'est un liquide incolore (0,689 kg/l à 20°C) dont les vapeurs plus légères que l'air à l'odeur d'amande amère se dissipent rapidement (point d'ébullition 25,6°C).

Le mot cyanure vient de cyan un ton de bleu foncé, qui est la couleur intense du ferri(o)cyanure = bleu de Prusse $[Fe(III)]_4[Fe(II)(CN)_6]_3$ (qui a le même caractère dangereux), utilisé pour les encres. La couleur est due au transfert facile des électrons entre les états différents du fer. L'acide cyanhydrique est souvent lui-même bleuté à cause d'un légère contamination.



"HCN polymérise de manière exothermique à un pH de 5 à 11 pour former un composé solide noir. Cette polymérisation peut devenir violente explosive, surtout s'il est confiné. Cette réaction de polymérisation se produit entre HCN et les ions cyanures, et la présence d'eau et la chaleur contribuent à l'initialisation de polymérisation. Par conséquent HCN en stockage devrait contenir moins de 1 % d'eau et gardé à la fraîcheur, et il devrait être inhibé avec de l'acide sulfurique ou phosphorique ou acétique." (Maxwell 2004, p. 349).

L'ion CN^- est présent dans le vivant en petite quantité (amandes amères...). "Il existe toujours une petite concentration de cyanure (0,02 à 0,04 mg/l) dans le corps d'une personne, et le corps a un mécanisme pour un enlèvement continu des petites quantités de cyanure." (Maxwell 2004, p. 348).

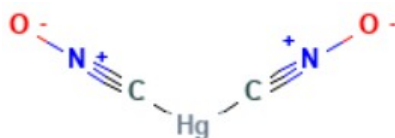
"Les cyanures sont des poisons protoplasmiques non cumulatifs. Cela veut dire qu'il peuvent être détachés sans difficulté. Le cyanure se combine avec ces enzymes à l'interface du sang et du tissu qui régule le transfert d'oxygène aux tissus cellulaires..." (Maxwell 2004, p. 348).

- L'ion CN^- se combine sur un cytochrome (une metalloprotéine) et bloque la chaîne de transport des électrons entre nourriture à oxyder et oxygène à réduire, sources de notre énergie. Il bloque ainsi la respiration des cellules. Le cerveau est rapidement affecté. Les enfants sont les plus sensibles.

"Cette puissance de rendre inconscient sans odeur irritante rend l'acide cyanhydrique très dangereux. De nombreuses personnes peuvent détecter l'acide cyanhydrique par l'odeur ou sensation de goût à une concentration de 1 ppm dans l'air alors que la plupart des gens peuvent détecter 5 ppm... 100 ppm est dangereux pour des expositions de 30 à 60 mn et 300 ppm peut être rapidement fatal à moins qu'une première aide prompte et effective soit administrée." (Maxwell 2004, p. 348).

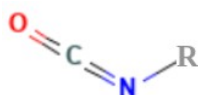
A forte dose l'acide cyanhydrique est utilisé comme fumigène pour tuer les rongeurs dans les navires. Il a été utilisé pour le suicide (cyanure de potassium) et historiquement les homicides.

● **Fulminate** (du latin fulmen, foudre) "L'oxydation de l'ion cyanure donne naissance à l'ion cyanate stable, OCN^- . L'ion fulminate CNO^+ , par contre, est très instable. Les sels de l'acide fulminique explosent au moindre choc." (Zumdahl 1999, p. 468). Fulminate de mercure :



L'ordre des atomes n'est plus débattu mais la géométrie de la molécules, les caractéristiques des liaisons le sont encore (liaison covalente entre Hg et C; double liaison faible entre N et O...).

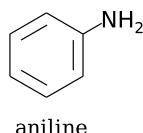
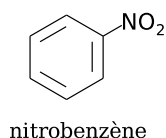
- **Les isocyanates** sont de la forme : $R-N=C=O$



Par exemple : acide isocyanique : $O=C=N-H$, isocyanate d'ammonium : $O=C=N-NH_4$ (sont classés cancérigène probables). L'un d'entre eux le toluènediisocyanate, TDI, est le principal composant des polyuréthanes flexibles.

"La structure générale des isocyanates est $R-N=C=O$ qui est distincte des du cyanate $N\equiv C-O-H$. La réactivité des isocyanates organiques est due à la déformation dans le cumul des liaisons doubles. La plupart des isocyanates utilisés commercialement sont des diisocyanates et R est un anneau aromatique. Le MIC [methyl isocyanate] est une exception; sa structure est $H_3C-N=C=O$. Les propriétés physicochimiques du MIC diffèrent de celles des autres isocyanates. A cause d'une réactivité élevée avec les alcools, il sert comme intermédiaire dans la production du pesticides carbaryl..." (Gupta 2009 p. 295) :

- **Aniline : $C_6H_5-NH_2$ et Nitrobenzène**



L'aniline est un liquide transparent, gras, qui est légèrement soluble dans l'eau (3,5g/100g à 20°C) et infiniment soluble dans l'alcool et l'éther. Point de fusion -6°C, point d'ébullition 184°C à la pression atmosphérique (cancérigène suspecté, pénètre les tissus biologiques). L'aniline est combustible mais ne s'enflamme pas spontanément et n'est pas explosive.

De nos jours l'aniline est surtout un élément pour fabriquer les polyuréthanes rigides.

- Nitrobenzène $C_6H_5NO_2$

Il est aussi connu sous le nom de *essence de mirbane* (dite avoir été utilisée autrefois comme parfum de savons, interdite depuis en cosmétique car elle est très toxique; c'est un répulsif terrifiant pour les abeilles).

C'est un liquide jaune pâle à l'odeur d'amande amères, point de fusion 5,4°C, point d'ébullition : 210,9°C.

C'est le précurseur majeur de l'aniline, 97 % de son usage.

- **Pyridine**

L'azote est capable de former des composés hétérocycliques tel que C_5H_5N , pyridine, liquide entre -42 et + 155°C.

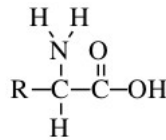


III. L'azote est une composante du vivant

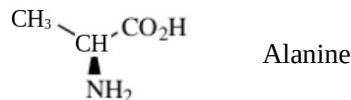
III-1. Composantes

On trouve l'atome azote dans les organites de base du vivant : acides aminés donc protéines, ATP /ADP pour les transferts d'énergie, acides nucléiques (leur composante bases aromatiques comme pyrimidines et purines), et pour les usages spécifiques, vitamines, hormones. On trouve le noyau azoté porphyrine dans les cytochromes, catalases, hémoglobine, phycobilines et chlorophylles (Fig. 5).

- Tous les acides aminés naturels ont le groupe chimique :



exemple simple, l'alanine, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$:



NH_2 est le groupe amine, et COOH le groupe carboxyle. Ces deux groupes régissent pour former un lien peptide, un processus de condensation avec perte d'une molécule d'eau (Fig. 4).

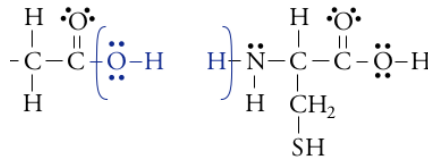
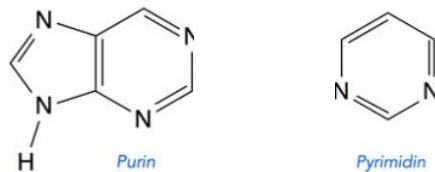


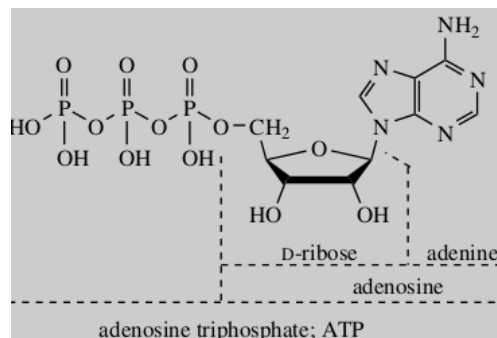
Fig. 4. Lien peptide entre deux acides aminés (ici glycine et cystéine)

15-16 % du poids des protéines en moyenne est en azote.

- Les protéines ont des rôles multiples : actine et myosine fibreuses pour la contraction des muscles, collagène pour les tendons et les poils, la globulaire hémoglobine pour le transport, l'insuline pour la régulation, et toutes ces protéines d'une structure précise complexe que sont les, enzymes indispensables aux réactions, etc.
- Les acides nucléiques qui forment le code génétique ou transmettent l'information, ADN et ARN, sont constitués de trois sortes de matériaux : bases + sucre pentose + acide phosphorique. Les bases dérivent du noyau purique : Adénine et Guanine ou du noyau pyrimidique : cytosine, uracile, Thymine.



- L'ATP, est chargée du stockage temporaire d'énergie :



ATP. Adénosine triphosphate

- D'autres sont chargées des processus métaboliques comme la photosynthèse, les chlorophylles (Fig. 5).

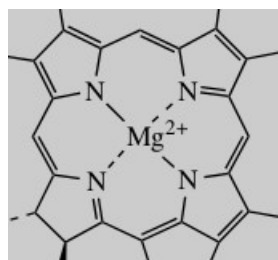


Fig. 5. Système en anneau de la porphyrine dans la chlorophylle a. Il se complexe avec le métal bivalent Mg^{2+} , les atomes d'azote étant idéalement placés pour cela. C'est le pigment des plantes qui capte l'énergie de la lumière.

- L'azote est l'élément le plus abondant des tissus vivants derrière l'oxygène, le carbone et l'hydrogène. Dans tous ces composantes l'azote est sous la forme réduite, nombre d'oxydation -3. Donc tout azote incorporé dans une plante, par exemple du nitrate, sera réduit de +5 à -3 pour qu'il puisse devenir composante de matière organique.

III-2. Assimilations

Le di-azote de l'air N_2 n'est pas assimilable par la plupart des plantes qui vont donc chercher l'azote dont elles ont besoin coté sol. Seules les légumineuses peuvent bénéficier de N_2 indirectement grâce à des bactéries symbiotiques, *Rhizobium*, qui le réduisent à des composés ammonium. La plante en échange offre un environnement contrôlé, dans ces nodules racinaires dans lesquels le niveau d'oxygène est bas, et apporte du carbone réduit (mais selon Atkins et al. 2010 p. 380, si ces plantes disposent de molécules de nitrates, nitrite ou ammoniac, elles répriment ce système de fixation).

Il y a dans le sol des bactéries libres capables de fixer l'azote de l'air (*Azotobacter*, mobiles) mais elles sont limitées par le manque d'énergie pour le faire.

Cette transformation par symbiose et celle dans le plasma des éclairs, sont les deux seules voies naturelles qui apportent de l'azote *réactif* dans l'environnement (qu'on retrouve dans la biosphère). Le cycle écologique de l'azote assure le recyclage du stock existant.

- Une plante qui a un déficit en azote est chétive voir naine (sauvée par l'azote de sa graine ! Billen (2022) : *"L'azote est l'élément limitant principal en agriculture. Les réserves d'azote disponible dans le sol sont faibles, il faut donc en amener de manière régulière à la plante. La fertilisation se fait donc chaque année, et même parfois plusieurs fois par an, et l'absence de cette fertilisation aurait des effets immédiats sur le rendement... .. Donc quand on parle de carence possible à court terme, on parle d'azote."*
- Aujourd'hui il faut prendre en compte qu'il existe un saupoudrage par les retombées humides ou sèches du stock d'azote anthropique grandissant, par exemple sur l'Europe, que certains évaluent à $> 4 \text{ kg-N/ha/an}$. Les céréales notamment ont besoin de beaucoup d'azote, le blé (*"qui contribue à hauteur de 59 % des productions végétales françaises, en valeur"*; CGDD 2015, p. 5) étant un des plus exigeants de ce point de vue.

III-3. Fins de cycles

● Produits végétaux : rôle de la vie des sols pour arriver aux produits finaux C, N et S.

La végétation meurt ou se dépouille (feuilles). Les microflore, microfaune et animaux saprophages dégradent les déchets biologiques du sol : bactéries (*Bacillus*, *Clostridium* tellurique anaérobique, *Corynebacterium*...), actinomycètes (*Streptomyces*, *Nocardia*), champignons (levures ou filamenteux, "pourritures" blanche, brune, molle), protozoaires (amibes, thécamibes, zooflagelés, ciliés), nématodes, tardigrades, rotifères, collemboles, acariens, myriapodes (iules, scolopendre), familles des lombricidés (épigés en surface, endogés dans le sol, les anéciques à galeries subverticales : les tortillons), petits insectes (larves de coléoptères et diptères), termites, fourmis avec leurs commensaux, limaces, escargots, crustacés isopodes (cloportes)...

Les relations entre tous ces êtres sont complexes et variées (suivant les sols), les dégradations se font par petites touches. Cette vie et ces relations sont très évolutives (saisons déjà).

"On estime que dans le sol d'une prairie contenant 4 % de matière organique, les organismes vivants représentent 20 % de cette matière organique; il y a environ 2,5 kg d'organismes vivants au mètre carré dont 10 % appartiennent à la faune." ("Zoologie", Encycl. Pléiade, 1974).

Ces transformations successives dans le sol amènent à des rejets *"finalement "minéralisés (CO_2 , H_2O et NH_3 ...)"*, avec des restes de produits difficiles à dégrader comme la lignine. Notamment *"Les amino-acides,*

peptides et protéines sont dans le sol transformés en CO_2 et NH_3 mais une faible partie se retrouve dans les corps microbiens et dans les constituants humiques du sol." (Duchaufour et Souchier 1979, p. 136, 140).

• Oiseaux reptiles : acide urique

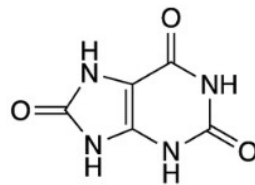
Boundless (2023 § 41.6) : "... les déchets azotés ont tendance à former de l'ammoniac toxique, qui élève le pH des fluides corporels..."

Tandis que les animaux aquatique peuvent excréter facilement l'ammoniac dans leur environnement d'eau, les animaux terrestres ont développé des mécanismes spéciaux pour éliminer l'ammoniac toxique de leurs systèmes. Les animaux doivent détoxifier l'ammoniac en le convertissant dans des formes relativement non toxique telles que l'urée ou l'acide urique. (...)

"Les oiseaux, reptiles et la plupart des arthropodes terrestres tels que les insectes... convertissent l'ammoniac toxique en acide urique ou le composé qui lui est très proche guanine (d'où le nom guano ou vice-versa), plutôt qu'en urée" et c'est pour eux le produit final principal.

§. 29.51.1. "... absence d'une vessie urinaire. Les oiseaux possèdent un cloaque : une structure qui permet à l'eau d'être réabsorbée des déchets dans le flux sanguin. L'acide urique n'est pas rejeté comme un liquide, mais est concentré en des sels d'urates, qui sont rejetés en même temps que la matière fécale."

"L'acide urique est un composé semblable aux purines que l'on trouve dans les acides nucléiques. Il est insoluble dans l'eau et tend à former un pâte ou poudre blanche. La production d'acide urique implique un chemin métabolique complexe coûteux en énergie par comparaison au procédé d'autres déchets azotés tel que l'urée... ou l'ammoniac; cependant il a l'avantage de réduire les pertes d'eau, et donc, de réduire le besoin d'eau."



Acide urique

L'acide urique contient 33 % d'azote (c.f. usage engrais du Guano). C'est un acide relativement fort. Les sels d'acide urique peuvent former des cristaux.

Guano c'est une accumulation de fientes un peu transformée par le temps et qui contient aussi du phosphate et potassium, car s'y trouve aussi des fragments d'œufs, de carcasses d'animaux. C'est un dépôt de climat chaud particulièrement sec (agglutination anticyclonique du Pacifique Sud Ouest particulièrement).

▪ Les mammifères (incluant les humains)... aussi forment de petites quantités d'acide urique comme produit final du métabolisme des purines des ARN-ADN. La concentration normale dans le sang est d'environ 4 mg/100 ml. Il est excrété dans l'urine.

La goutte est une forme d'arthrite qui résulte du dépôt de cristaux d'acide urique au niveau de quelques articulations. Elle se produit par crises douloureuses qui durent quelques jours. Elle se produit quand le corps produit trop d'acide urique ou que les reins ne l'excrètent pas correctement. L'excès d'acide urique sanguin augmente également le risque de formation de calculs d'acide urique dans les voies urinaires. Un usage frauduleux de mélamine très riche en azote dans du lait en Chine a provoqué des calculs rénaux chez les enfants et provoqué 6 décès; Gossner et al. 2009).

• Mammifères : urée

Chez les mammifères, humain inclus, le premier produit du métabolisme des acides aminés non utilisés dans la synthèse des protéines est l'ammoniaque, dont l'accumulation serait dangereuse.

C'est le foie qui synthétise l'urée de deux molécules d'ammoniac et d'une molécule de dioxyde de carbone.

La réaction globale est :



ATP : Adénosine triphosphate

ADP : Adénosine diphosphate

AMP : Adénosine monophosphate

P_i : phosphate inorganique

Le cycle de l'urée utilise cinq étapes intermédiaires, catalysées par cinq enzymes différents pour convertir l'ammoniac en urée... Les deux premières réactions se produisent dans les mitochondries, alors que les trois dernières réactions se produisent dans le cytosol.

- mitochondries : centrales d'énergie de la cellule, site des principales réactions d'oxydation et des mécanismes par lesquelles l'énergie libérée par ces réactions est récupérée et mise à disposition de la cellule sous forme utilisable.

- cytosol : le fluide intérieur de la cellule (gelée avec un cytosquelette)

L'urée est évacuée dans l'urine (30 g/jour en moyenne pour les humains).

IV. Cycles de l'azote

"Une fois "activé", l'azote subit un cycle complexe : après fixation sous forme ionique, il peut être végétal, animal, cadavre, urine, excréments, humus, etc. L'humus en se minéralisant libère à nouveau de l'azote minéral utilisable par les plantes. Potentiellement, l'ensemble de l'azote produit par l'agriculture peut-être recyclé (purins, fumiers, stations d'épuration, déchets ménagers, etc.) et les pertes sont compensées par la fixation symbiotique et les apports des océans (via les embruns).

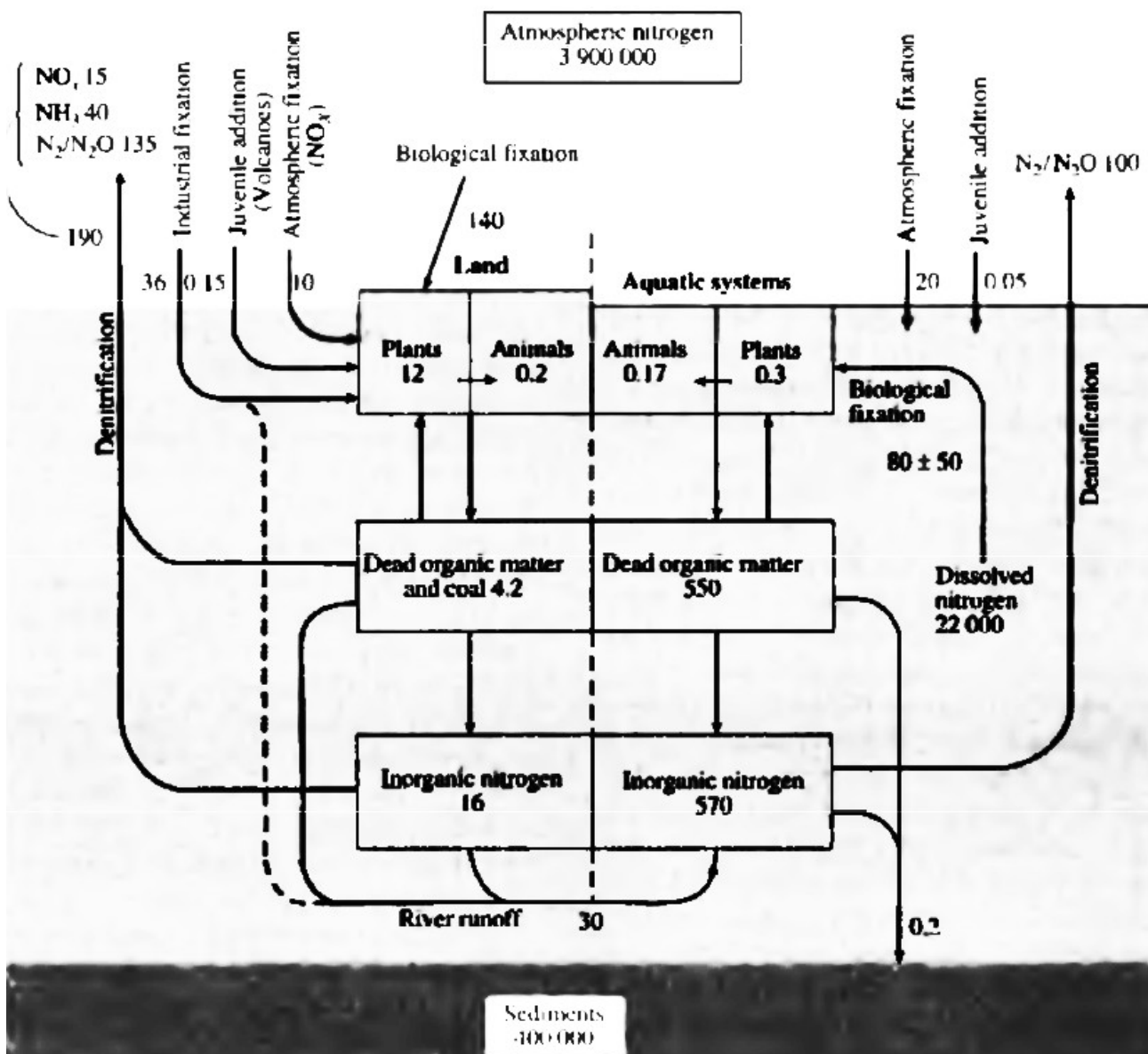


Fig. 6. Répartition de l'azote dans la biosphère et transferts annuels. L'inventaire (dans les boîtes) est exprimé en milliards de tonnes de N, les transferts (indiqués par des flèches) sont en millions de tonnes de N. Les deux seules quantités vraiment connues sont la quantité dans l'atmosphère et le taux de fixation industriel. Les autres sont des estimations avec des limites larges (in Greenwood et Earnshaw 1998, p. 410; la quantité dans la croûte terrestre est estimée à $140\,000\,000\,10^9\text{ t N}$).

Les engrais azotés de synthèse, en mettant à la disposition des plantes de plus grandes quantités d'azote minéral assimilable, ont permis des rendements beaucoup plus élevés et la compensation de grandes productions non restituées aux sols." (CGDD 2015, p. 9).

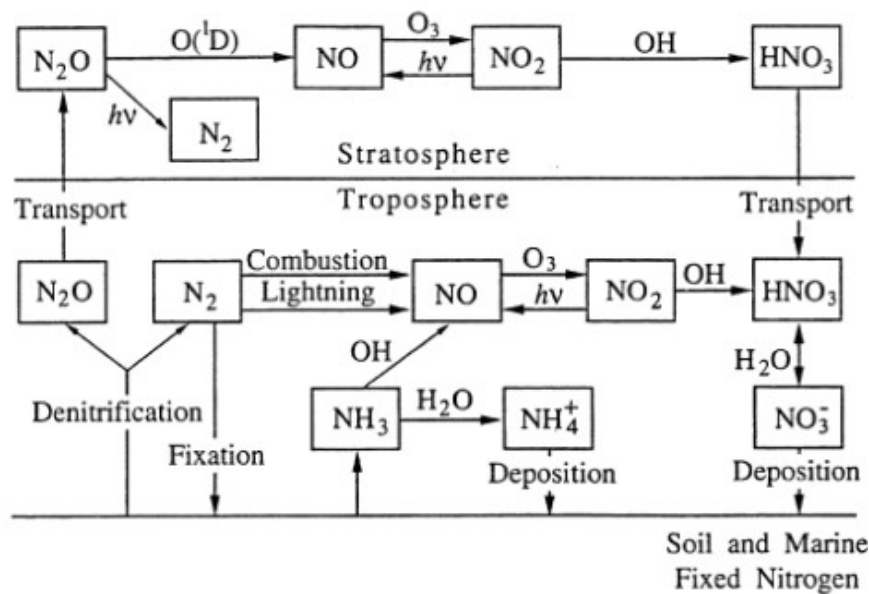


Fig. 7. Dans l'atmosphère, processus des composés réactifs de l'azote (in Seinfeld et Pandis 2016, p. 29)

La dépendance actuelle de la population humaine sur les engrais synthétiques a un impact énorme sur le cycle de l'azote. Entre 1/3 et 1/2 de l'ensemble de l'azote fixé l'est par des moyens technologiques et agricole plutôt que de manière naturelle. Les réservoirs naturels ne sont pas suffisants et nitrate et nitrites s'accumulent de manière indésirable dans les eaux continentales et régions côtières.

V. Sources azotées anthropiques

L'azote de l'air est abondant mais il n'est pas réactif à température ambiante. Mais cela change à haute température $\pm$ haute pression.

V-1. Fabrication involontaire de molécules azotées

- On a vu que NO ne peut être produit directement à partir des molécules de diazote et dioxygène de l'air que à très haute température (comme par les éclairs dans le ciel), que Greenwood et Earnshaw (1998, p. 445) donnent 1100-1200°C. C'est notamment (mais pas seulement) le cas dans les combustions (avions, camions, bateaux, voitures, centrales d'électricité...).

- Cela ne provient pas de (par exemple) l'essence qui est un produit distillé. Si elle est totalement oxydée, cela fait : $C_7H_{16} + 11 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 8 H_2O$. Par contre le charbon et la biomasse, issu de production biologique brute ont dans leur composition entre 0,1 et 1% N.

Comme cela se fait en présence d'air puisqu'il faut de l'oxygène, à ces températures des molécules N_2 et O_2 sont "cassées" et des recombinaisons s'en suivent.

- "les procédés ... tel que la fabrique des verres, les fours électriques, fours à clinker de ciment..." génèrent pareillement du NO (USP technologies 2015).

- Les normes de rejets NOx des incinérateurs de déchets sont de 200 mgN/m³ en moyenne journalière. Selon Le Figaro (14/09/2022) celui de Toulouse a rejeté 322 tonnes de NOx en 2020 alors qu'il est bien en dessous des normes. Il y a 126 incinérateurs en France pour 14,5 millions de tonnes (selon zerowastes) de déchets. Leur installation est quelque chose de relativement récent.

Dans une agglomération/paysage, de nombreuses sources comme toutes celles-là sont mélangées.

- Puisqu'il est question de hautes températures, les champions sont les tirs atomiques qui amènent l'atmosphère, non pas 1100-1200°C, mais à quelques dizaines de millions de degrés :

"Une autre source d'oxydes d'azote qui pourraient être significative est donnée par les explosions nucléaires intenses, qui étaient particulièrement nombreuses dans les années 1950s et 1960s. Par exemple la productions des oxydes d'azote par les tests soviétiques à l'automne 1962 (équivalent à 180 MT de TNT) a atteint entre 0,7 et 2,7 10³⁴ molécules de NO. Il faudrait comparer ce chiffre au nombre total de molécules de NO présentes entre 10 et 50 km (4-16 10³⁴, Bauer, 1978) ou le taux annuel global de production naturelle de NO à partir de N_2O (4,5 10³⁴; Johnson et al. 1979)" (Brasseur et Solomon 1986, p. 5). Il n'y a pas eu que cet automne 1962, et il n'y a pas eu que des bombes soviétiques...

- N_2O est émis par les sols, mais dès lors qu'est pratiquée l'agriculture commerciale intensive avec engrais, ces émissions sont accrues mais l'agriculture sera traitée plus loin. Sur le plan industriel on peut citer Orano-Malvési qui, ne soit-ce que par ses cheminées à Narbonne rapporte un thésard : *"le cumul des rejets de N_2O de l'usine, hors lagunes, de 1959 à 2016 serait de 42 144 t."* (Er-Raki 2021, p. 77) [ce qui doit être équivalent 21,8 millions de mètres cubes (normés) de N_2O (pur)].

V-2. Usage volontaire de molécules azotées autres que engrais

▪ L'azote N_2

Purifié est obtenu industriellement par liquéfaction de l'air. Ce dernier est alors constitué d'un mélange d'oxygène liquide (qui bout à -183°C) et d'azote liquide (qui boue à -195°C). Par un contrôle soigneux on peut séparer ces deux gaz par distillation fractionnée et produire de l'azote pur à 99,90 % et au delà (il y a d'autres méthodes, plus lentes; au niveau laboratoire il peut en être séparé de l'air par des membranes plus perméables à l'oxygène).

On en était à 56 millions de tonnes en 1991. L'azote est utilisé largement dans l'industrie du fer-acier, la verrerie, l'électronique, pour les purges dans les raffineries et en chimie, et autres industries (dont alimentaire) où il faut une atmosphère inerte. Et 10 % de son usage est comme réfrigérant sous forme d'azote liquide (densité 0,808 kg/l) aussi bien à échelle industrielle que de laboratoire.

Par ailleurs l'azote de l'air est prélevé pour la fabrication de l'ammoniac (et de là l'acide nitrique et toute la chimie de l'azote.).

▪ Ammoniac, NH_3

Il est la racine de la chimie azotée,

- sert à la fabrication de l'urée, et de là indirectement pour la mélamine et les résines aminoplastes
- rentre dans la fabrication des amines aliphatiques ou pas (qui servent notamment à faire les isocyanates, pour polyuréthanes souples, pesticides, etc.), de l'éthanolamine, de l'acide cyanhydrique, de l'hexaméthylènediamine, du sulfate d'hydroxylammonium (nylon 6 avec un traitement subséquent à l'ammoniac), du Rilsan®, l'acrylonitrile...
- nitrates, sulfates et phosphates d'ammonium. Le Chlorure d'ammonium, NH_4^+Cl^- est un électrolyte majeur dans les piles (dites salines par opposition à alcalines).
- Aérospatial : le combustible hydrazine N_2H_4 est fait à partir d'ammoniac (procédé Rauschig : $2 \text{NH}_3 + \text{NaOCl} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, Cox 2004, p. 163).
- Industrie semi-conducteurs : a) c'est une des voie de fabrication (NH_3 avec le gaz F_2) du trifluorure d'azote, NF_3 de plus en plus employé dans la fabrication des puces; b) de l'ammoniac anhydre de très grande pureté est utilisé pour la fabrication du nitrure de Gallium, GaN , pour des LED bleues, écrans cristaux liquides, lasers

Il a aussi de nombreux usages comme intermédiaire/intercesseur :

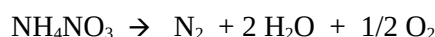
- Prés des mines, le minerai d'uranium sorti de terre, broyé fin, dissous à l'acide sulfurique, est extrait en liquide-liquide avec la tri-iso-octylamine puis ressorti avec du sulfate d'ammonium. Et il est finalement précipité en *yellow cake* [diuranate d'ammonium, $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$], par traitement avec de l'ammoniac gazeux à chaud (50 à 85°C).
- Puis (notamment à Orano-Malvesi) c'est redissout à l'acide nitrique qui, au moins jusqu'en 2017 sur plus de 50 ans, re-précipitait l'uranium sous forme de *yellow cake* $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ (purifié) en envoyant de l'ammoniac gazeux sur la solutions réchauffée. Après une nouvelle transformation (en UO_3) l'ammoniac est de nouveau utilisé dans le réacteur de réduction-fluoruration, cette fois pour être craqué à haute température pour en extraire l'hydrogène H_2 (17,65 % en poids de l'ammoniac). Ils utilisaient de l'ordre 4000 tonnes d'ammoniac/an. Il y a "d'autres Malvésis", au Canada (Blind River, Ontario), aux États-Unis (Metropolis), en Russie (Angarsk et Seversk en Sibérie), en Grande Bretagne (Springfields, maintenant fermée), un projet d'ouverture au Kazakhstan...
- Industrie du froid : l'ammoniac anhydre est un agent de réfrigération de l'industrie du froid en circuit fermé, surtout des grosses installations. C'est parce qu'il a une chaleur latente élevée, une faible densité de vapeur, est stable chimiquement et est peu corrosif pour le fer.
- Pour une filière hydrogène lancée par l'Europe dans les années 2020s, le transport de l'hydrogène se ferait sous forme d'ammoniac, NH_3 , pour être re-craqué thermiquement en hydrogène sur les lieux d'utilisation. L'ammoniac c'est 83 % d'azote, c'est en masse plus une "filiale azote" que hydrogène...
- L'ammoniac craqué (H_2 et N_2), en général une qualité très pure, est utilisé comme atmosphère réducteur dans plusieurs types de procédés en métallurgie.

▪ L'acide nitrique HNO_3 et al.

- Il est lié à tous les nitrates et molécules d'azote oxydé de base, notamment la grande classe des divers explosifs, nitrocellulose, A. picrique, et également le nitrobenzène pour arriver aux polyuréthanes rigides. Le dioxyde de diazote N_2O_4 obtenu en mettant NO_2 en compression, qui alimente les missiles intercontinentaux, Ariane, etc. peut être dérivé lors de son élaboration.
- Il est fournisseur d'oxygène pour l'élaboration de l'acide adipique (nylon 6,6)
- Et il a des propriétés dissolvantes/décapantes pour les métaux
 - utilisé en métallurgie dans diverses opérations de finition des surfaces métalliques et en électronique à diverses étapes pour le nettoyage de surfaces dans la fabrication des puces (Maxwell 2004, p. 202, 250).
 - Orano-Malvési a besoin de l'ordre de 16 000 m^3 d'acide nitrique concentré (13 M) pour dissoudre 12 000 t d'uranium (~ 1 an).
 - Orano-La Hague dissout à l'acide nitrique fumant (et bouillant) en conditions irradiantes extrêmes. L'uranium séparé est gardé sous la forme de nitrate liquide, cuves envoyées de l'autre côté de la France à Pierrelatte-Tricastin.

▪ Nitrate d'ammonium, NA, NH_4NO_3

C'est un engrais mais 21 % de son usage va aux explosifs. La réaction de décomposition peut être résumée à :

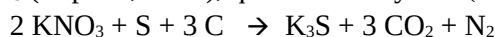


Cependant il ne se décompose pas spontanément à température ambiante (cela peut arriver s'il y a un choc sérieux), mais cela change avec des additifs. L'explosif nitrate d'ammonium/gasoil est un mélange de 94 % AN et 6 % gasoil (s'il y a plus de 6% de gasoil, cela crée un déficit en oxygène). C'est un explosif à bas prix utilisé dans les mines, carrières, génie civil. Sont utilisés des granulés poreux, faible densité (fabriqués notamment par le Sud-Africain Sasol) qui absorbe le gasoil. C'est facile à faire et de maniement non dangereux. Il a plusieurs autres mélanges d'explosifs différents (avec TNT, etc.).

▪ Explosifs et propulsion spatiale et militaires

On classe à part les explosifs dits *primaires*, comme le fulminate de mercure ou l'azoture de plomb, qui sont la décomposition d'un composé instable qui libère une énergie stockée dans leur structure, décrit comme amorce. La partie principale est alors l'explosif *secondaire*, souvent des composés organiques contenant, juxtaposés sur la molécule, des éléments comburants (oxydants) et combustibles (réducteurs)

Une réaction explosive se produit lorsque interagissent en milieu confiné un corps combustible et un corps (très) oxydant. Ainsi dans la **poudre noire** inventée en Chine un ou deux millénaire(s) avant notre ère (feux d'artifice puis poudre incendiaire), introduite en Europe vers le 13^e siècle et seule poudre à canon utilisée par les armées jusqu'à la guerre de 1870 incluse, le charbon de bois (15 %) et soufre (10 %) réducteurs réagissent avec le nitrate de potassium, KNO₃ (salpêtre, 75 %), qui est très oxydant (Perrin et Scharff 1995 p. 1007) :



Le nitrate déjà... , car puisque que l'alimentation adéquate en oxygène ne peut venir de l'air, la source d'oxygène doit se trouver dans le mélange ou la molécule explosif/ve.

Ses performances dépendaient du charbon de bois utilisé, ceux d'aulne et de bourdaine étant les meilleurs (bonne inflammabilité et taux de cendre réduit). "... perfectionné lentement au cours des âges, opère d'abord sur les mélanges binaires (salpêtre + charbon, salpêtre + soufre), puis sur le mélange ternaire final additionné d'un peu d'eau. La galette de poudre est ensuite désagrégée en grains de taille voulue et les grains tamisés et lissés pour les arrondir; enfin on sèche et on conditionne... La grande sensibilité des poudres noires aux chocs, frottements et étincelles conduit à prendre des précautions sévères pour leur fabrication... le lavage fréquent des ateliers, la lutte contre les poussières, l'utilisation d'outil en bronze et le port de sabots à semelles de bois encore exigé pour pénétrer dans les ateliers." (Perrin et Scharff 1995 p. 792).

Le travail est accompli par l'expansion des gaz produits. Dans une "détonation", la vitesse de réaction qui produit les gaz excède la vitesse du son dans le matériel lui-même, produisant une onde de choc supersonique qui a un effet brisant (pour les roches dures par ex.). L'énergie de choc a un pic de pression élevé mais qui est éphémère, alors que l'énergie des gaz dure plus longtemps, avec un pic de pression plus bas (effet des souffle, la température de réaction contribuant à l'augmentation de la pression).

Beaucoup de composés aromatiques polynitrates (déficients en électrons) sont de puissants explosifs.

▪ La propulsion aéro-militaro-spatiale, beaucoup plus récente, cherche des composés/mélanges d'un pouvoir énergétique le plus concentré possible, domesticables pour que l'énergie soit libérée progressivement. Elle n'est pas forcément azotée mais, "... propergols composites : les Nitrargols... ... ils se composent d'un liant polyester plastifié par une huile nitrée (nitroglycérine) chargé par une nitramine (octogène ou hexogène), de l'aluminium et du perchlorate d'ammonium. Ces propergols sont plus particulièrement destinés à la propulsion de missiles stratégiques et ils sont déjà utilisés sur plusieurs étages de missiles balistiques américains mais servent également à la propulsion d'un certain nombre de missiles tactiques." (Perrin et Scharff 1995 p. 809).

Collodion, celluloïd

La nitrocellulose existait avant d'avoir été orientée vers l'armement. Du papier fin (type papier à cigarettes qui était fabriqué à partir de tissu de coton) était trempé dans un bain d'acide nitrique et sulfurique en remuant (1/2h à 1 h suivant température entre 30 et 20°C); Composition de ce *bain nitrant* en poids : Acide sulfurique, 65 %, acide nitrique : 17 %, eau : 18 %. (Michel n.d.-1, p. 8). Cela devait être suivi, pour qu'elle soit stable et incolore, par une dizaine de rinçages à l'eau pure. Ensuite le produit passe au pulpage comme dans l'industrie papetière, lavage puis traitement de blanchiment (par ex. à l'hypochlorite de soude pour supprimer mat.org. non cellulosique et fer des appareillage), puis ébullition par une solution de carbonate de soude (stabilisation; Michel n.d.-1, p. 10).

"La nitrocellulose traitée se présente donc sous la forme d'une masse agglomérée contenant 40 à 50 % d'eau. C'est sous cette forme transformable sans risque, qu'elle sort de l'atelier pour être transformée ou commercialisée." (Michel n.d.-1, p.10). Ces solutions s'appelaient **collodions**.

"La nitrocellulose pure, sans additifs, ne se moule pratiquement pas. Par évaporation de ses solutions organiques, elle forme un film continu dont les propriétés sont médiocres (il est cassant) et sans intérêt pratique." (Michel n.d.-1, p.11).

Pour l'usage désiré les collodions doivent être transformés par des ajouts. Une fois déshydratés (notamment par presse) ils sont mouillés par des solvants comme l'alcool (éventuellement huiles, éthers) qui les gélatinisent. Puis ces solvants sont évaporés. Ces mélanges là sont parfois appelés collodions aussi.

On peut dès lors en faire des enduits transparents qui sont complètement hydrophobes, applications aux reliures et, sous forme plus concentrée faire des feuilles plus ou moins rigides, transparentes ou non, voir des moulages, comme des boutons. Des huiles oxydées, cires, gomme de camphre par contre, raidissent le produit final.

C'est ainsi que les frères Hyatt, américains, en 1869 fabriquent **la première matière plastique**.

"... le camphre associé à la nitrocellulose, présente, vis à vis du coton poudre, un certain pouvoir de solubilisation et que le système nitrocellulose-camphre, sans autre solvant additionnel, sous la seule action de la pression et de la chaleur, donne un produit transparent aussi dur qu'un morceau de bois". (Michel n.d.-3, p.7), mais qui peut être moulé au stade intermédiaire. Ce produit là a été appelé **celluloïd*** par ses inventeurs, qui va devenir un nom de marque. Le camphre a été réduit en poudre et intimement mélangé et le tout est chauffé sous pression. La cellulose des collodions-celluloïd est moins nitrée que celle des munitions militaire, 10,5 à 12,5 % d'azote vs 13,5 %. Seront fait plus tard avec cette matière, des stylo-plumes à succès, des têtes de poupées, objets qui avaient, est-il dit un toucher agréable (que n'a pas l'acétate de celluloïd).

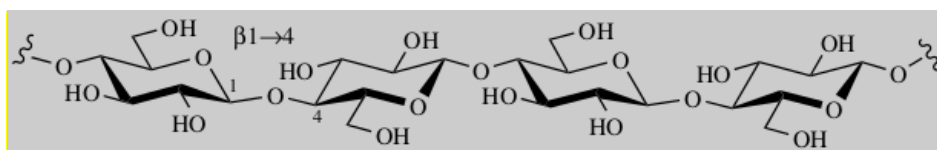
La fabrication des films photographiques et cinématographique sur celluloïd souple n'a été lancée la première fois qu'en 1892 aux USA par Eastman Kodak cie en collaboration avec Edison. Il faudra du temps pour avoir des pellicules satisfaisantes (en celluloïd impliquant plusieurs solvants, et en général du camphre) et la mécanique pour les passer en film, puis des normes internationales (taille, vitesse...).

* par la suite le terme celluloïd deviendra plus vague, incluant l'acétate de celluloïd thermo-plastique moins cher mais toujours produit sur une base végétale : les trois groupes OH libres des sous-unités de cellulose sont estérifiés avec de l'anhydride acétique.

Nitrocellulose/guncotton/fulmicoton

C'est la même base que les collodions bruts qui existaient déjà, mais avec une nitration poussée au maximum, un "réglage"-emploi différent.

La cellulose est une substance végétale très abondante qui constitue les parois rigides des cellules. On peut l'avoir avec le bois (composé en moyenne de 50 % cellulose, 25 % d'hémicellulose, 25 % de lignine + substances diverses) mais cela demande un traitement chimique sévère (sulfure de sodium-soude à 150°C par ex.) avant d'avoir un pâte utilisable. Les fibres qui recouvrent les graines de coton sont constituées elles de 98 % de cellulose.



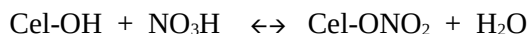
La cellulose est un polymère fait de la répétition de un seul monomère, le glucose (en forme de cycle pyrane à 3 plans différents dit "en chaise) de formule chimique $C_6H_7O_2(OH)_3$ donc avec trois groupements hydroxyles OH. C'est un cycle à l'endroit, un cycle à l'envers, etc. si bien que la maille à l'identique, dite cellobiose (taille 1,03 nm), est formée de deux monomères. Ces monomères sont reliés par des ponts dits osidiques en 1-4 (avec par dessus une liaison hydrogène intra-chaîne) formant de longues chaînes tendues. Ces chaînes sont à leur tour groupées entre elles en structure microfibrillaire (de plusieurs dizaines de chaînes, structures visibles au microscope électronique) condensée par des liaisons hydrogène (entre H d'un groupement hydroxyle et O du pont osidique de la chaîne voisine), faibles, mais qui répétées un grand nombre de fois donnent une grande cohésion. Les chaînes du coton sont formées d'environ 5000 cellobioses, et de longueur 5 μm (Guignard et al, 1985, p. 58).

- La nitrocellulose est faite par nitration de cellulose, du coton, qui doit être très épurée, trempée dans de l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique comme catalyseur. La nitration est faite plus complète que pour les procédés civil de collodion et celluloïd. Suffisamment purifiée elle est rincée et séchée, a un aspect de coton, un peu plus rêche, d'où les noms qui lui sont donnés (d'autres sources de cellulose que le coton, sciure de bois, paille, papier, linges sont utilisables dans le principe).

Il s'agit du remplacement d'une quantité donnée d'hydrogène de groupements hydroxyles par une quantité correspondante de groupement NO_2 . En opérant sur la cellulose on obtient les cotons mononitrés, binitrés ou trinitrés (i.e. les 3 groupements hydroxyle du monomère remplacés), ce dernier, trinitrocellulose appelé coton-poudre.

Michel (n.d.-1, p.7) : "L'action de l'acide sur la cellulose est en principe un acte chimique simple : l'estérification d'une fonction alcool par un acide minéral - une réaction relativement rapide à température ordinaire. Un trempage de quinze à trente minutes du coton dans le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique est suffisant pour accéder à un taux de conversion de l'ordre de 80 %... (...)

C'est une réaction d'équilibre :



- la vitesse de nitration est fonction de la composition du bain; elle croît avec le taux d'acide sulfurique. Rapide au début, elle tend vers une valeur asymptotique. Le taux de nitration maximum (14,14 %) n'est jamais atteint.

- la viscosité des solutions de nitrocellulose décroît avec les taux de conversion croissants. Une élévation de la température n'a pratiquement pas d'effet....".

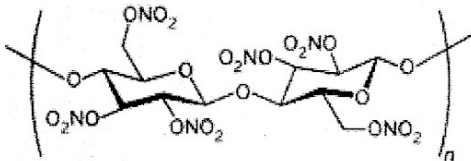


Fig. 8. Maille de la nitrocellulose

Mais dans la pratique ce n'est pas si simple, à cause de l'hétérogénéité du milieu, de la structure de la cellulose, de l'action complexe de l'acide sulfurique, de réactions secondaires et intermédiaires.

- La poudre B,

La poudre noire trop nerveuse ne convenait pas depuis qu'on essayait des fusils se chargeant par la culasse d'où recherche, coté français par le service des poudres. En 1885 a été mise au point la "poudre B". C'est une reprise de la recette du collodion des photographes qui faisaient presque de la poudre B (moins nitrée) sans le savoir, et adaptée aux besoins militaires (autant nitrée que possible, mais stable). Pour que la poussée soit progressive le produit a été coupé en petits morceaux (c'était comme cela avec la poudre noire, moins nerveuse si les grains étaient plus gros). Et ce produit s'est révélé avoir toutes les propriétés voulues, un *game-changer* sur le terrain de bataille. Il est adopté aussitôt. C'était de la nitrocellulose à 96%, sous deux formes, trinitrocellulose 68%, binitrocellulose 30%, mélangés à de l'éthanol et de l'éther comme dans les collodions initiaux. A poids égal et dans les nouveaux fusils, la nitrocellulose est plus puissante que la poudre noire et ne fait pas de fumée.

L'armée anglaise avaient opté pour un mélange un peu différent nitrocellulose + nitroglycérine, et 5 % de vaseline (gelée pétrolière) qu'ils ont nommé *cordite* [car au départ c'était sous la forme physique de fils]. C'est le vieillissement qui posera problème dans les deux cas avec des explosions mémorables.

Trinitrotoluène, TNT, tolite

Le toluène est un benzène avec groupe CH_3

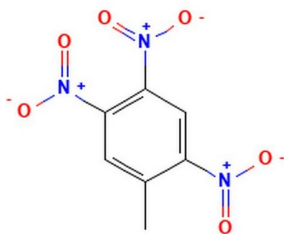


Fig. 9. Trinitrotoluène, TNT

Le TNT est déficient en oxygène (employée seul cela produit du CO dans les gaz)

Nitroglycérine, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$

Un autre produit extrêmement explosif pur avait été trouvé par l'italien A Sobrero à Turin en 1846, la piroglicerina, nitroglycérine. Huile jaunâtre à température ambiante, elle est obtenue en injectant de la glycérine (= glycérol, $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$) concentrée dans les acides concentrés nitrique et sulfuriques à

température contrôlée. Hautement dangereuse, elle explose au moindre choc, elle est vue à ce moment comme curiosité de laboratoire.

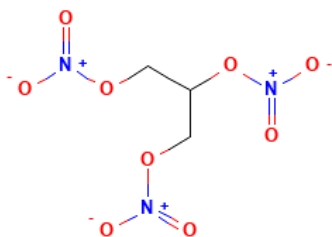
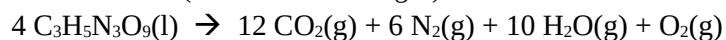


Fig. 10. Nitroglycérine

Pareil que la nitrocellulose c'est une estérification. L'acide nitrique réagit avec la glycérine (avec perte de molécules d'eau) pour donner un ester qui est la trinitroglycérine. Le catalyseur est généralement l'acide sulfurique ou l'acide benzènesulfonique (Perrin et Scharff 1995 p. 187).

Décomposition (idéale) de la nitroglycérine pure (Bishop 2001 p. 219), explosive parce que produisant une grande quantité de gaz et de la chaleur (à droite tout est en gaz) :



Elle n'est donc pas employée seule mais rentre, apprivoisée, dans la composition de nombreux explosifs, particulièrement depuis A. Nobel dans sa dynamite.

▪ Dynamite

En 1867 le suédois A. Nobel dont le père faisait des explosifs élaborés pour le Tsar en Russie arrive à mettre au point un nouvel explosif avec la nitroglycérine, stabilisée (initialement) par imprégnation dans de la poudre de diatomées et actionnée via un minuscule détonateur au fulminate de mercure dans une capsule métallique, qui en rend l'usage pratique, et qui développe 900 à 1200 cal/g. Il choisit de le nommer *dynamite* (du grec *dynamis*). Il y a alors de grands chantiers très demandeurs d'explosifs des deux cotés de l'Atlantique. A. Nobel a fait construire 14 usines entre 1867 et 1875 en Europe et Amérique (ce qui ne se fait pas sans explosions ni sans décès comme un des frères Nobel). Par exemple la 40 % *straight dynamite*, standard au *US Bureau of Mines*, contenait 40 % de nitroglycérine, 44 % de nitrate de sodium, 15 % de pulpe de bois et 1 % de CaCO_3 . Alfred Nobel (1833-1896), avec ses brevets et autres activités, était l'une des personnes les plus riches du monde à son décès. La *dynamite* ne convenait pas pour la poussée de projectiles parce qu'elle brûle bien trop vite, ce n'est pas pour la propulsion mais pour une onde de choc destructrice.

Acide picrique (mélinite)

L'acide picrique est un phénol (benzène avec une fonction alcool) sur lequel a été greffé trois fonctions nitrate : trinitrophenol. C'est presque du TNT (trinitrotoluène, le toluène étant un benzène avec groupe CH_3 au lieu de la fonction alcool) et qui est au dessus du TNT et en force et en vitesse de détonation. C'est un explosif, pas une charge propulsive.

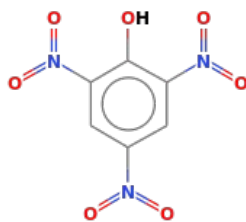
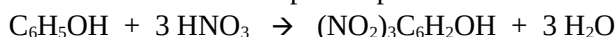


Fig. 11. Acide picrique

Il peut être fabriqué à partir du chlorobenzène ou du phénol par action de l'acide nitrique :



A l'état de poudre cristalline il est très sensible au chocs (explosif), dangereux. Mais il a cette curieuse propriété que une fois fondu (à partir de 122°C, dans un bain marie d'huile, sans aller beaucoup plus loin car il explose à 300°C), et coulé dans les obus (avec un système détonateur inclus), l'a. picrique, couleur jaune paille, est devenu très peu sensible aux chocs et à la température. Aussi il a rapidement été utilisé ainsi dans les guerres coloniales sous le nom en France de **mélinite** (avec éventuellement du collodion ou autre

substances, appelé *lyddite* coté anglais, *Grf. 88* coté allemand, *Schimose* coté japonais), avec lequel beaucoup d'*indigènes* ont été tués, puis largement utilisé pendant la première guerre mondiale.

Il est aussi utilisé comme colorant de la laine, en pharmacie et en chimie. Soluble dans l'eau, c'est un irritant (peau sauf dilué sous 1,2 % où au contraire il soigne).

▪ **Perchlorate d'ammonium**, NH_4ClO_4 , cristaux incolores inodores, oxydant très puissant était utilisé dans les explosifs de la première guerre (on retrouve aujourd'hui l'ion perchlorate dans les eaux souterraines tout le long de la ligne de front). Il est utilisé pour les missiles stratégiques ou la fusée Ariane 5 et dans le système de déclenchement des airbags des voitures (société Herakles 4000 t/an à Toulouse et Saint-Médard-en-Jalles, FiatAvio BPD, et aux USA WECCO de American Pacific Corporation dans l'Utah 13 600 t/an) et dans les feux d'artifices.

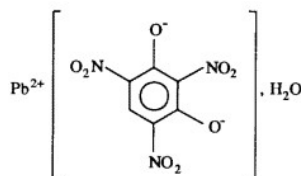
Les amorces d'explosifs, munitions...

- Fulminate de mercure, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ ou : $\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$

substance découverte accidentellement par l'habile autodidacte E. CK Howard en 1799, qu'il publie en 1800 (cela le rend célèbre) et utilisée dans toutes les munitions, qui ne peuvent faire sans, jusqu'à après la deuxième guerre mondiale, cela depuis les brevets de A. Nobel en 1864 (à noter que la détonation vaporise du mercure métallique).

- Styphnate de plomb

trinitrorésorcinolate de plomb, c'est aussi un explosif *primaire* (Perrin et Scharff 1995 p. 799) :



• Relance des fabrications de munitions

Avant la guerre en Ukraine (démarrée le 24/02/2022) on lisait que 15 % de la production d'acide nitrique était pour les substances explosives [ce qui doit faire dans 9 millions de tonnes chaque année, 9 fois la consommation de la guerre 14-18]. Mais en temps de guerre qui dure, la consommation d'acide nitrique sera bien plus forte. Justement aujourd'hui... :

- "[Thierry] Breton... a dit que l'Europe atteindrait en mars ou avril son but d'avoir une capacité de production de un million d'obus par an. "Nous allons continuer à pousser nos capacités de production, probablement environ 1,3 à 1,4 millions... à la fin de cette année et continuerons de l'augmenter de manière significative l'année prochaine", a-t-il dit. (Euractiv english, 20/01/2024).

- Et aussi, "Le ministre français [Sébastien Lecornu] a... déclaré que le pays parviendrait à produire 3000 munitions de 155 mm par mois à partir de cette année, soit environ 36 000 par an... « Il nous faut basculer dans **une logique de production...** repose sur notre capacité à **passer en économie de guerre...**" (Euractiv français, 19/01/2024).

- "Héritier de la Société des poudres et explosifs (SNPE), l'**entreprise publique Eurenco** va... investir... sur son site de Bergerac. L'industriel produit aujourd'hui cette poudre en Suède, et en achète auprès de fournisseurs italiens, allemands et suisses... L'export.. constitue des deux-tiers du chiffre d'affaire d'Eurenco... Aujourd'hui j'ai des commandes fermes jusqu'en 2027, a affirmé le PDG...

La nouvelle usine devra ouvrir au premier semestre 2025. Les 1,200 tonne de poudre propulsive permettront à Eurenco de fabriquer 500 000 charges modulaires, soit 95 000 « coups complets », a-t-il détaillé. Un « coup complet » est constitué d'un obus, fabriqué en France par **Nexter**, et de charges propulsives produites par Eurenco. En fonction de la distance... il faut jusqu'à 6 charges modulaire par obus tiré." (Le Parisien/AFP 22/02/2023).

▪ **L'hydrazine** ($\text{NH}_2)_2$ est le combustible (avec un oxydant) le plus utilisé en aéronautique. Cela a commencé avec les missiles longues portées à têtes nucléaires américains comme Titan II (portée 8000 km) et de fusées comme Ariane, depuis 50 ans comme propergol, en association avec du tétraoxyde de diazote. Donc beaucoup des satellites militaires et civils ont été envoyés avec ça. Les chasseurs F-16 américains actuels ont un petit réservoir d'hydrazine comme système de secours des systèmes électriques et hydrauliques. Il faut être en combinaisons intégrales en cas de problèmes.

La fusée Ariane utilise comme propergol liquide le couple hypergolique UDMH-N₂O₄, le UDMH étant le diméthyl-hydrazine asymétrique : (CH₃)₂N-NH₂ (Perrin et Scharff 1995 p. 810).

L'hydrazine est sinon vendue sous forme hydratée, NH₂-NH₂·H₂O, et a également de nombreux usages en synthèses de substances chimiques et production de revêtements et dans divers traitements. Oranao-La Hague l'utilise "comme stabilisant des espèces uranium et plutonium dans le procédé".

▪ **Le tetraoxyde de diazote, N₂O₄** (NTO [Nitrogen TetraOxide](#)), liquide, est utilisé de manière extensive comme l'oxydant du carburant de type hydrazine, X(NH₂)₂, en système hypergolique (= ignition spontanée dès que les constituants sont en contact) en astronautique. Il a propulsé les missiles Titan II, puis Titan III, 34D, et IV. Le module d'atterrissage des missions habitées Apollo portait plus de 6,5 tonnes de N₂O₄ (Greenwood et Earnshaw 1998, p. 458). De nouveau le module de service habité Orion des prochaines explorations sera propulsé par 8,5 tonnes de ce mélange hypergolique ([là](#)). La fusée Ariane aussi utilise le couple hypergolique UDMH-N₂O₄ (Perrin et Scharff 1995 p. 810).

▪ **Acide cyanhydrique HCN**

Il entre dans la fabrication de divers composés organiques : adiponitrile pour le nylon surtout, 47%; puis acetone cyanohydrin, 27 %; ensuite pour methionine, agents chélateurs, ferrocyanides..., et NaCN 8%.

Par ailleurs il est lié à l'industrie de la fibre synthétique puisqu'il est un sous-produit de la production d'acrylonitrile (ACRN; qui elle-même fournit l'industrie de la fibre synthétique).

Il a été utilisé au départ par Monsanto pour produire le Roundup (plus après 1996).

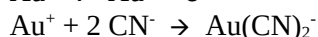
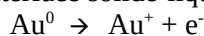
Plus d'un million de tonnes de HCN est produit dans le monde chaque année.

- L'acide cyanhydrique, versé à très basse température pour former des cristaux avec un stabilisant comme de la terre de diatomées (kieselguhr) ou papier ou bois, était fabriqué comme pesticide en boîtes hermétiques de 200g à 1,5 kg sous l'appellation Zyklon-B (en allemand cyclone, et B pour Blausäure, terme désignant l'acide prussique ou acide cyanhydrique) par Degesch (Deutsche Gesellschaft für Schädlings-bekämpfung, dont les trois gros actionnaires étaient Degussa, IG Farben et Goldschmidt) à Dessau dans l'Est de l'Allemagne. En France il l'était sous licence Degesch par la société Durferit-Sofumi du groupe Ugine (germanisé à 49 % pour Degesch pendant l'occupation) à Villers-Saint-Sépulcre 12 km au SE de Beauvais dans l'Oise (2 t/an dans l'Oise en 1939, la production, de "cyanures" globalement, de cette usine française "S" a soudain augmenté de février à juin 1944, a priori à partir de produits de base envoyés d'Allemagne, suite au bombardement de l'usine de Dessau en mars 1944 ; pour deux usages, cémentation des métaux et Zyklon-B; Lacroix-Riz 2013, p. 183-7). Le gaz était versé par des lucarnes dans des pièces chaudes (nécessaire pour la sublimation de HCN) ou chauffées par le nombre de personnes entassées, à portes rendues hermétiques à Auschwitz.

▪ Pour extraire le césium-137 et 135 des solutions de nitrate 0,3 à 2 molaires des usines de retraitement de combustible nucléaire, ils utilisent du ferrocyanure de potassium ou de sodium précipité avec du nickel. Les K ou Na du précipité mixte K₂Ni[Fe(CN)₆] pouvant être remplacés par le Cs. Cela représente 13,7 % des sels de la station des effluents liquides (STEL) de Marcoule et 9% de ceux de La Hague (Lefèvre 1986, p. 362-66; Andra 1995, chap. III, p. 27-30) soit une moyenne de 11% de l'extrait sec qui compose 38-40% du poids total de 280kg de bitume. A titre grossièrement indicatif pour les 105 000 fûts annoncés, cela fait de l'ordre de 1200 tonnes.

▪ **Cyanures**

Le cyanure de sodium, NaCN est ce qui est utilisé pour séparer l'or. Car l'élément or n'est pas facile à dissoudre en dehors du mélange acides nitrique-chlorhydrique, l'aqua regia, sauf par les solutions de cyanure alcalins à partir du minerai broyé (sur le concentré de flottation). C'est une réaction électrochimique à l'interface solide-liquide, réaction anodique :



la réaction cathodique correspondante réduisant l'oxygène : (O₂, H₂O) → (H₂O₂, OH⁻). Le milieu est gardé alcalin, 11 < pH > 12, pour éviter la formation du gaz HCN et l'ajout d'oxygène augmente la vitesse de réaction.

C'est environ un milliards de tonnes de minerai d'or qui sont traités par an (2-4 g/tonne)

Environ 70 % du NaCN produit dans le monde sert à extraire l'or (Sc & Avenir 20/08/15, Ineris...)

Le cyanure de potassium est utilisé en métallurgie dans la galvanoplastie.

▪ **Amines aliphatiques**

aliphatique : chaîne carbonée linéaire ou ramifiée ouverte (par opposition à aromatique) = alkyle si on lui retire un atome d'hydrogène

Ce sont des bases, dérivées de l'ammoniac. Dans ces composés des radicaux monovalents d'alkyles remplacent les atomes d'hydrogènes dans l'ammoniac. Suivant le nombre d'atomes d'hydrogènes déplacés, ils sont classés en amines primaires (RNH_2), amines secondaires (R_2NH) ou amines tertiaires (R_3NH). Les amines peuvent être catégorisés plus précisément en fonction du type des radicaux alkyles qui se substituent aux atomes d'hydrogènes : aliphatiques (saturés ou insaturés), aromatiques, hétérocycliques, ou toutes combinaisons de ces derniers (Maxwell 2004, p. 307).

- Les **imines** sont un groupe de composés qui sont similaires aux amines. Les imines contiennent une molécule d'ammoniac dans laquelle deux atomes d'hydrogènes sont déplacés par un radical bivalent : $\text{RC}=\text{H}$.
- Les **nitriles** sont un autre groupe de composés similaires aux amines. Dans les nitriles, tous les atomes d'hydrogènes dans l'ammoniac sont déplacés par un radical hydrocarbure trivalent : $\text{RC}\equiv\text{H}$.

Les trois méthylamines et éthylamine sont gazeux à température ordinaire. Diéthylamine, triéthylamine et amines d'ordre supérieurs (jusqu'à environ 12 atomes de carbone par chaîne alkyle) sont liquides et les amines à chaînes longues qui contiennent des groupes alkyles encore plus grands sont solides. Toutes les alkyle-alamines ont une odeur caractéristique d'ammoniac, surtout celles inférieures, avec une pression vapeur élevée.

nombre d'atomes C	nom de l'alcane	formule brute	nom du groupement alkyle correspondant	formule
1	méthane	CH_4	méthyl	CH_3-
2	éthane	C_2H_6	éthyl	C_2H_5-
3	propane	C_3H_8	propyl	C_3H_7-
4	butane	C_4H_{10}	butyl	C_4H_9-

Les amines aliphatiques sont des intermédiaires importants de la fabrication de solvants, insecticides, herbicides, produits pharmaceutiques et détergents.

Propriétés physiques des méthyle-amines anhydres (Maxwell 2004, p. 308)

	monométhylamine MMA CH_3NH_2	diméthylamine DMA $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	triméthylamine TMA $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
point d'ébullition	- 6,3°C	6,9 °C	2,9 °C
gravité spécifique (air = 1)	1,1	1,6	2.0
densité liquide, 25°C, g/ml	0,6562	0,6496	0,627

CH_3NH_2 est un groupe fonctionnel du vivant.

Le plus important est le DMA qui entre "dans la fabrication des [N,N-diméthylformamide](#) et [N,N-diméthylacétamide](#) qui ont larges applications en tant que solvants. Il est utilisé aussi dans les produits chimiques de traitement de l'eau, pour faire du [diméthylaminoéthanol](#), des amines tertiaires grasses, de la [diméthylaminopropylamine](#) et des pesticides." (Maxwell 2004, p. 315).

Et il y a tout un tas d'autres alkyl amines qui rentrent dans des usages spécifiques, comme les pesticides/herbicides, dont les iso-propylamines dans le glyphosate/Round-up.

▪ Éthanolamines

Ils sont surtout utilisés comme détergents, émulsifiants, cosmétiques, purification des gaz (notamment dans la fabrication de l'ammoniac) et autres usages.

Elles sont mono, di ou tri (MEA, DEA, TEA) : $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$, ou $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ou $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$.

Ce sont des liquides clairs visqueux avec une légère odeur d'ammoniac. Elles sont corrosives et attaquent certains plastiques et caoutchouc, absorbent l'eau et le CO_2 de l'air, sont solubles dans l'eau. Les vapeurs sont irritantes et mauvaises pour le système nerveux (Maxwell 2004, p. 318).

▪ Tri-iso-octylamine

Cette dite TiOA a trois chaînes à 8 carbones attachées à l'azote : $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, commercialement *Alamine 336* (chaînes de 8 à 10 carbones; vendu par ex. par Cognis and BASF). C'est l'agent extracteur de l'uranium près des mines d'uranium dans le monde en technique liquide-liquide (procédé AMEX). La TiOA forme un complexe

non miscible dans l'eau avec les espèces d'uranium (aussi molybdène et cobalts s'ils sont présents mais pas le reste)

La récupération de l'uranium en solution se fait ensuite par déprotonation de l'amine (libère l'ion, passe en sulfate d'uranyle)) en augmentant doucement le pH. Cela est fait beaucoup en ajoutant une solution de sulfate d'ammonium forte (100-300g/l) qui a un pouvoir tampon (eau, NH_3 , air), l'ammonium/ NH_3 régule le pH.

▪ Atrazine

"L'urée sert également à la synthèse de dérivés cyanuriques et isocyanuriques pouvant conduire, par l'intermédiaire du chlorure de cyanuryle, à la synthèse d'herbicides tels que l'atrazine." (Perrin et Scharff 1995 p. 347).

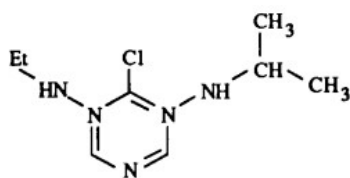


Fig. 12. Atrazine

Elle est largement utilisée comme herbicide dans les maïs.

• Les Nylons

Ce sont des polyamides fusibles. Ils résultent d'une polymérisation entre groupes amine, HNR_2 , et groupes acide carboxyle, RCOOH , chaque lien forme un amide, $\text{R}_2\text{-NH-CO-R}$. C'est un essai d'imitation (par la grosse chimie) du vivant, lien appelé dans leur cas peptidique : la soie naturelle est faite des acides-aminés glycine et alanine en liens peptides.

Il y a le nylon-6,6 et le nylon-6.

Greenwood et Earnshaw (1998, p. 467) : "Quelques 8 – 9 % de HNO_3 part à la fabrication de cyclohexanone, le matériel brute pour l'acide adipique et le ϵ -caprolactam, qui sont les monomères pour le nylon 6,6 et nylon-6 respectivement."

- Le **nylon-6,6** (inventé en 1935) est fait à partir de l'acide adipique. Le nylon-6,6 est très utilisé dans le domaine des textiles (un de ses tous premiers usages a été le bas féminin), des moquettes, fil de pêche, brosses à dents... Il fond à $\sim 260^\circ\text{C}$ (se maintient à 100°C sans déformation). L'acide nitrique est utilisé comme oxydant dans la production d'acide adipique (Maxwell 2004, p. 249).

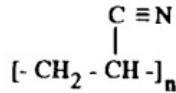
- Le **nylon-6** (inventé en 1938, aussi appelé Perlon®) est fait à partir de caprolactame, utilisé pour faire des textiles, moquettes, ceintures de sécurité, fibres de pneus, fil de pêche.... Son utilisation se développe dans le domaine des plastiques techniques (Maxwell 2004, p. 389; Perrin et Scharff 1995, p. 569). "Dans la production du caprolactame, l'ammoniac est utilisé dans une étape pour maintenir une réaction pH 7, et dans une autre étape, l'ammoniac est utilisé pour neutraliser l'acide sulfurique." (Maxwell 2004, p. 200).

▪ Le **Rilsan®** est un autre polyamide, PA 11. Il est homopolymère, sa maille étant produite par réaction d'ammoniac avec l'acide bromoundécanoïque élaboré à partir d'un sous-produit d'huile de ricin (donc assez coûteux). Puis en 1973 le P12 est fait à partir de butadiène pétrolier.

▪ **Kevlar®** (commercialisé depuis 1972) = **Aramide** est constitué de groupe amide : $-\text{CO-NH}-$ dont la plupart sont liés à deux noyaux aromatiques. La fibre, traitée ensuite par contrainte, a un module, 135 GPa 10 à 20 fois supérieur à ceux des fibres de nylon.

▪ **Dérivés acryliques** (acide acrylique : $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$) azotés, dont le plus important en tonnage est l'**acrylonitrile** : $\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{N}$, 4 millions de tonnes par an au début des années 2000 (toxique, cancérigène potentiel). Il sert à faire des fibres telles que l'**Orlon®**, le **Dralon®** (en France Crylor® jusqu'en 1985), résistantes à la lumière et intempéries, vêtements, de sport, bâches, stores...

L'**Acrylonitrile** sert aussi à faire du "caoutchouc synthétique acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et du polyacrylonitrile (PAN) dont la principale application est l'emballage alimentaire." (Perrin et Scharff 1995, p 557-8) :



—Polyacrylonitrile—

L'Acrylonitrile sert aussi notamment à faire de l'acrylamide ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) utilisé comme floculant dans le traitement des eaux. Le Cyanoacrylate de méthyle a usage en adhésifs.

▪ Mise en forme des fibres chimiques

"... il existe aujourd'hui sur le marché mondial plus de cinq mille noms commerciaux de fibres chimiques bien que celles-ci ne concernent en fait qu'une dizaine de familles chimiques" (Perrin et Scharff 1995, p. 709).

Pour la mise en forme ils opèrent classiquement en trois étapes distinctes : le filage, l'étirage, la texturation.

- **Filage** : la viscosité du polymère fondu est de l'ordre de $100 \text{ à } 500 \text{ N.s.m}^{-2}$ *. "Il est envoyé sous pression sur une plaque filière en acier qui comporte une ou plusieurs plages de 3 à 200 orifices parfaitement calibrés. Chaque orifice est distant de ses voisins de quelques mm pour éviter les collages de brin à brin alors que le polymère n'est pas encore refroidi. Les brins extrudés sont refroidis par un courant d'air puis rassemblés pour former un fil lorsque la température devient inférieure au point de transition vitreuse. Après dépôt sur le fil d'un produit [des huiles végétales à dominante oléique dans l'industrie du textile; p. 735], opération appelée ensimage et destinée à apporter des propriétés antistatiques de glissant et de cohésion, ce fil est enroulé sur des bobines à une vitesse comprise entre 1000 et 2000 m/minute. L'étirage qui se produit entre l'orifice d'extrusion et la bobine se traduit par une faible orientation macromoléculaire."

* $\text{N.s.m}^{-2} = \text{Pa.s}$ (pascal seconde du S.I., aussi appelé poiseuille; alors que poise du système cgs = $0,1 \text{ Pa.s}$).
Quelques repères (T° ambiante) : huile d'olive $\sim 0,08 \text{ Pa.s}$; glycérine $\sim 1,4 \text{ Pa.s}$; dentifrice $\sim 70 \text{ à } 100 \text{ Pa.s}$; beurre de cacahuète $\sim 150 \text{ à } 250 \text{ Pa.s}$; magma basaltique (vers $1190\text{-}1200^\circ\text{C}$) $\sim 100 \text{ à } 1000 \text{ Pa.s}$.

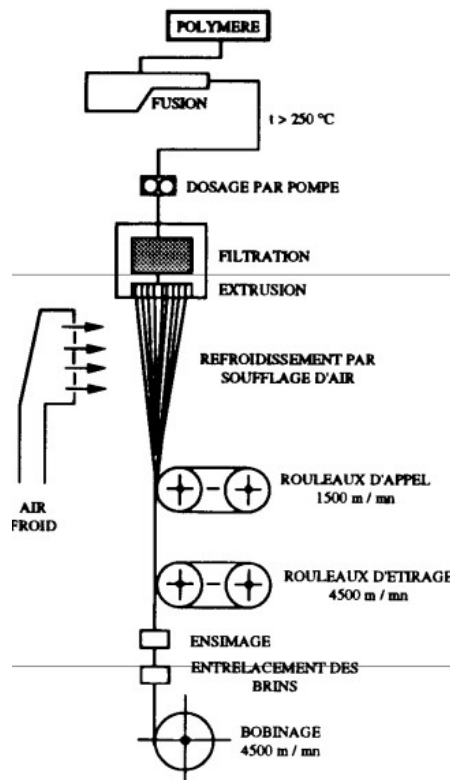


Fig. 13. "Schéma d'un procédé de filage à l'état fondu avec étirage intégré (polyester)" (Perrin et Scharff 1995, p 713).

- **Étirage** : Les fils issus du processus de filage ne présentent pas de caractéristiques d'orientation macromoléculaire et de cristallinité suffisante pour obtenir toutes les propriétés recherchées. On procède alors à l'opération d'étirage entre des rouleaux tournant à des vitesses différentes. On applique une déformation longitudinale dans un domaine de température compris entre le point de transition vitreuse T_v

et une température maximale au dessus de laquelle l'orientation donnée aux fils n'est plus "méorisée" par ceux-ci.

Le taux d'étirage est en général compris entre 2 et 4, et obtenu en une ou plusieurs fois...."

"C'est au cours de l'étirage que se produisent les arrangements macromoléculaires conduisant à une partie des propriétés recherchées. Si l'orientation macromoléculaire et la cristallisation générées pendant l'étirage sont encore insuffisantes pour abaisser le retrait thermique et la valeur visée, un supplément de cristallisation peut être obtenu par un traitement thermique complémentaire réalisé sur la machine d'étirage elle-même, en général entre 100 et 200°C."

- **Texturation** : "Certains fils peuvent être utilisés directement dès la sortie d'étirage; ce sont les fils dits "plats", mais pour une bonne part d'entre eux une augmentation de voluminosité est nécessaire..."

L'opération de texturation consiste à modifier la structure physique des fils continus d'origine chimique par déformation de leurs filaments en utilisant généralement leurs propriétés thermoplastiques. Ce traitement confère aux fils un toucher plus doux et des caractéristiques plus proches de celles des fibres naturelles : nervosité, gonflant, élasticité, etc.

Dans les procédés les plus répandus, on déforme le fil par torsion, on fixe cette déformation thermiquement puis on tend à redonner au fil sa forme primitive par torsion en sens inverse. En principe la torsion finale est donc nulle, mais comme la torsion amont a été fixée thermiquement avec évolution de la structure macromoléculaire, le fil devient plus gonflant et plus élastique qu'avant le traitement." (Perrin et Scharff 1995, p 713-4).

● **Polyuréthanes** (aniline, nitrobenzène, toluènediisocyanate...)

a) Mousses polyuréthanes rigides

Les mousses rigides faites à partir du **diphénylméthanediisocyanate**, noté **MDI**, servent à l'isolement des maisons, ainsi que revêtements de sols, vitrage d'avion, de guichets de banques, chaussures de ski (Perrin et Scharff 1995, p. 555, 624). Renforcés ces polyuréthanes font des éléments de carrosserie.

L'**aniline** (~ 3 millions de tonnes/an au début des années 2000) est essentiellement un élément de la chaîne de fabrication de la mousse rigide et des élastomères de polyuréthane via l'isocyanate (85%), sinon comme participant chimique des caoutchouc (9%) puis d'autres usages (pesticides, colorants). Son précurseur est le nitrobenzène (= *essence de mirbane*).

Par ajout sur la molécule de base aniline $C_6H_5NH_2$, on obtient différentes couleurs (jaune, violet, rouge, vert., noir... ; le sigle BASF est pour : Badische Anilin & Sodafabrik)

b) Mousses polyuréthanes élastiques

Faites à partir de **diisocyanate de tolylène**, **TDI** (de l'anglais toluènediisocyanate, qu'on verra plus loin en § VI-3), ces mousses alimentent "les marchés de l'ameublement, de la literie, des sièges d'automobiles, des élastomères, des colles, des peintures, des vernis. Elles constituent un important matériau de protection et d'amortissement du bruit dans l'industrie automobile (Perrin et Scharff 1995, p.375, 554-5),

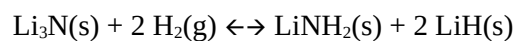
● **NF₃**

Le gaz trifluoramine (**nitrogen trifluoride**) est devenu un favori de la high-tech. Décomposé par un plasma il peut servir comme un fournisseur stable de fluor : $2 NH_3(g) \rightarrow 6 F(g) + N_2(g)$. Dans l'industrie des semi-conducteurs et il est utilisé comme attaquant de la silice ou gaz de décontamination (comme de nombreux autres gaz fluorés mais certains ont été interdits), de même dans la manufacture des cristaux liquides et dans celle des panneaux solaires, anodes de batteries lithium-ion, lasers. Aussi la production de ce gaz 100% anthropique (fourni dans des cylindres d'acier sous pression) a décollé avec ces industries, de 1000 t en 1992 c'est passé à 28 500 tonnes en 2019. Sa durée de vie lâché dans l'atmosphère où on le trouve de plus en plus maintenant (les industriels parlaient d'un taux de fuite de 2 % mais il semble que ce soit plutôt 20 % et plus) est estimée à ~ 500 ans ce qui en fait un gaz à l'effet de serre 16 600 fois plus fort que le CO₂ ([là](#)).

● **Li₃N**

- Le nitrure de lithium (solide noir-rougeâtre) a une structure de couches hexagonales de Li_2N^- séparées par des couches de l'ion Li^+ . Ces ions Li^+ sont hautement mobiles comme on peut l'attendre d'espace libre entre les couches. C'est un conducteur rapide à ions. Mais il ne pouvait être la base des batteries lithium construites en masse aujourd'hui. Cela parce que : a) il doit être gardé strictement à sec car il réagit directement avec l'eau pour former de l'ammoniac; b) il se dégrade avec l'humidité; c) il est incompatible avec les solvants nécessaires.

- Dans certaines conditions, le nitrure de lithium peut stocker de l'hydrogène, jusqu'à 11,5 % en poids. Il faut une pression hydrogène de 3 bars et une température de 210°C pour avoir :



et quand on chauffe les LiNH_2 et LiH à 1700°C , où alors que l'on travaille sous vide à plus de 320°C , ils réagissent ensemble pour former Li_3N et libèrent l'hydrogène. Là aussi le problème est que la décomposition partielle peut se produire qui produit de l'ammoniac.

VI. Fabrications de base

Pour avoir les produits énumérés ci-dessus, il faut de l'acide nitrique ou de l'ammoniac. L'acide nitrique lui-même est fait à partir du gaz ammoniac. Tout commence donc là.

VI-1. Fabrication de l'ammoniac NH_3

L'ammoniac, NH_3 , est le deuxième produit chimique de synthèse le plus produit au monde, 176 millions de tonnes en 2014 et toujours 180 Mt au début des années 2020s avec une capacité de production de 230 millions de tonnes par an.

La technique, Fritz Haber et Carl Bosch (1911) date du début du 20ème siècle en Allemagne, qui va servir surtout alors dans la fabrication des explosifs. "Avant la deuxième guerre mondiale, la capacité de production d'ammoniaque est restée relativement stable. Mais pendant la guerre le besoin pour les explosifs a provoqué une augmentation de la production d'ammoniac pour la fabrication d'acide nitrique. Puis après la guerre les usines d'ammoniac ont été utilisées pour faire des engrais. De 1940 à 1950, le nombre d'usine d'ammoniac a doublé; puis de 1950 à 1960 le nombre de nouveau a plus que doublé. Depuis 1963, il y a eu une révolution dans la technologie de fabrication de l'ammoniaque... la capacité a triplé dans la période d'environ 1958 à 1968..." (Maxwell 2004, p. 25). Il n'y a pas eu "que" les engrais, loin de là : « *A la fin de la guerre du Viêt Nam, 7 millions de tonnes de bombes avaient été lâchées sur le pays, plus de trois fois le tonnage utilisé en Europe et en Asie durant la seconde guerre mondiale.* » (Bouny 2010, p. 27). "En 2001 les États-Unis ont consommé 22 % de tout l'ammoniac qui a été utilisé dans les usages non-engrais." (Maxwell 2004, p. 199).

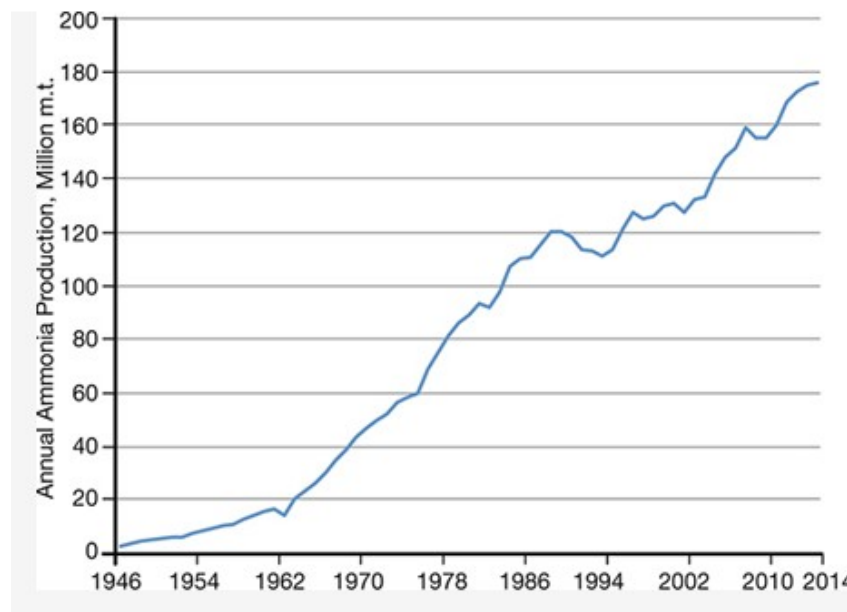
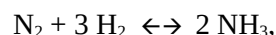


Fig. 14. Production mondiale de l'ammoniac, NH_3 (in AIChE, 2016)

- L'ammoniac est fabriqué en mettant deux gaz ensemble, de l'hydrogène H_2 , et de l'azote N_2 :



trois molécule de dihydrogène pour une molécule de diazote.

Déjà il faut ces deux gaz. L'azote est celui de l'air, introduit dans le procédé au moment voulu.

a) Fabrication de l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz non toxique, transparent, sans odeur et sans goût. Sa densité est $0,08988 \text{ kg/m}^3$.

Il est inflammable entre la quantité, en volume, de 4,1 à 74 %. Il s'enflamme à 530°C .

C'est la composante majeur de l'univers mais qui, dans l'atmosphère terrestre, n'est présent qu'à des niveaux extrêmement bas, 0,1 ppm (Maxwell 2004, p. 47).

L'ammoniac est le plus gros consommateur d'hydrogène de l'industrie chimique. Et typiquement la production d'hydrogène est incluse dans le design des usines de production d'ammoniac. Et donc, en dehors de certains cas, ces industriels se considèrent comme des consommateurs de gaz naturel (plutôt que d'hydrogène).

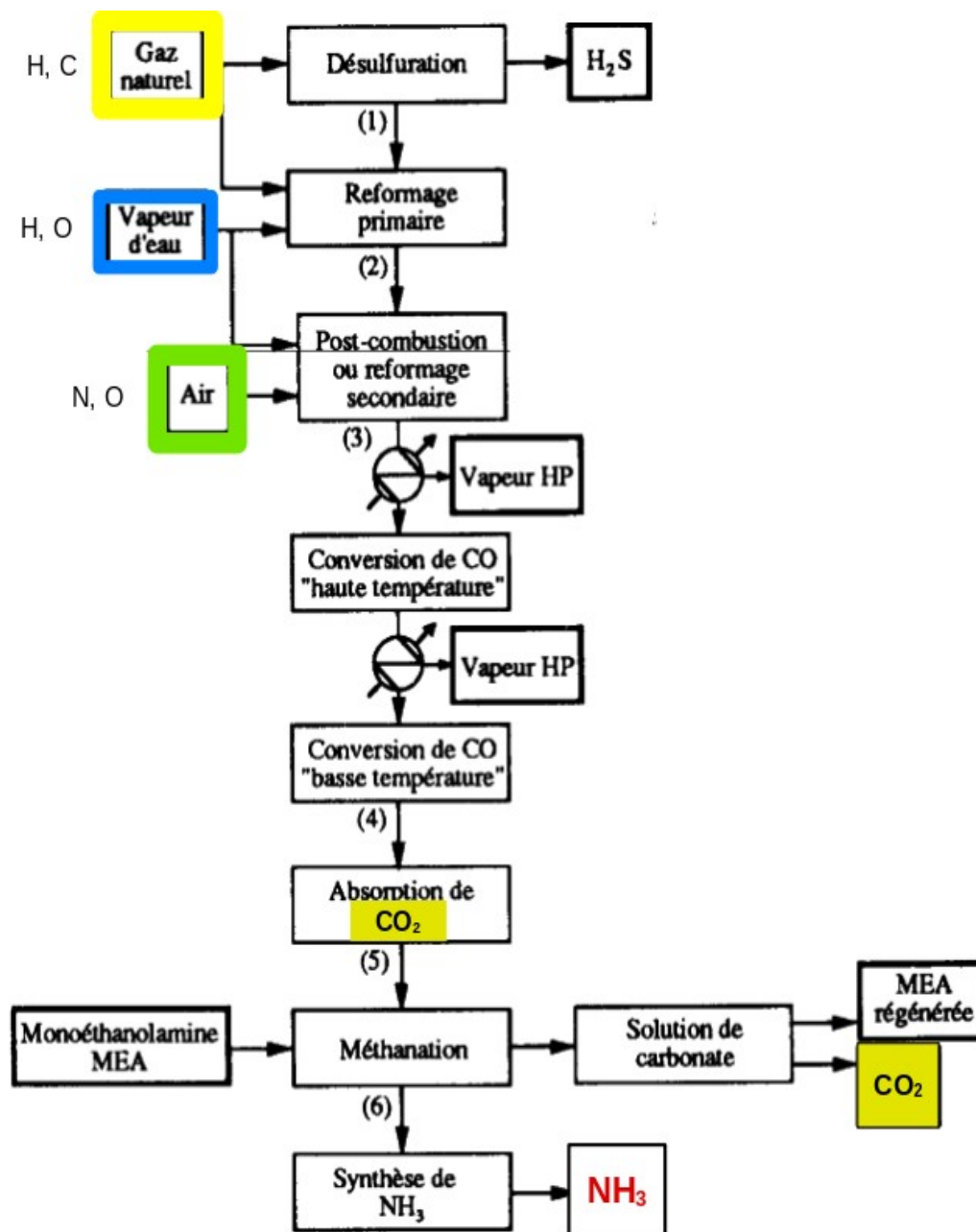


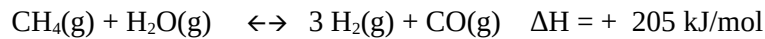
Fig. 15. "Schéma de principe de la production d'ammoniac à partir de gaz naturel"; "à l'issue de chaque étape les composants principaux du flux gazeux sont : (1) : CH_4 ; (2) : H_2 , CO , CO_2 , CH_4 ; (3) : H_2 , N_2 , CO , CO_2 ; (4) : H_2 , N_2 , CO_2 , $\text{CO}(0,25\%)$; (5) : H_2 , N_2 , CO et $\text{CO}_2 < 1\%$; (6) : H_2 , N_2 . La vapeur d'eau résiduelle est condensée après la phase de méthanisation" (Perrin et Scharff 1995 p. 339). [méthanation = transformation de CO et CO_2 en CH_4 et H_2O ; 320°C , 25 bars, catalyseur nickel]

L'atome hydrogène est présent dans les combustibles biologiques fossiles et dans l'eau. Il peut-être produit par trois méthodes différentes :

- par les procédés pétrochimiques (80 % de sa production dans les années 1980s),
- par des procédés chimiques basés sur le charbon (16 % dans les années 1980s),
- par l'électrolyse (4 % dans les années 1980s).

En 2002 sa provenance industrielle était à 48 % à partir du gaz, à 30 % à partir du pétrole, à 18 % à partir du charbon, et à 4 % par l'électrolyse (Maxwell 2004, p. 54).

En pétrochimie les produits finaux sont d'abord H₂ et CO, ce dernier oxydé en CO₂ pour rejet ou capture. Le soufre qui endommagerait le catalyseur est retiré en premier (au niveau de la pétrochimie, il vient notamment de l'odorisation anthropique du gaz, en général par du méthyle mercaptan = méthane-thiol : CH₃SH). Il y a un certain nombre de méthodes. On ne résume ici que le principe de celle dominante, le **reformage à la vapeur** du gaz naturel. Celle-là produit, en concentration molaire, 75 % H₂, 15 % CO et 10 % CO₂ :

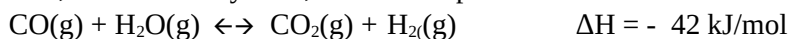


Le principe est la réduction de l'hydrogène avec le carbone du matériel carboné de départ (on part ici de molécules à liaisons covalentes; dans ce cas les degrés d'oxydation sont plus théoriques, voir [ici](#) § VIII).

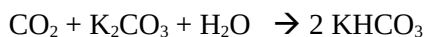
Dans le reformage à la vapeur, 1/3 de l'hydrogène est apporté par l'eau.

- Le méthane à une pression de 30 atmosphères est mélangé avec de la vapeur pressurisée et le mélange est chauffé à 800-900°C et envoyé dans un réacteur. Le rapport H₂O/CH₄ est de 2,5 à 3 pour promouvoir l'équilibre vers plus de H₂ et décroître la tendance à la génération de coke sur la surface catalytique. La constante d'équilibre est défavorable à 298°C ($K = 9 \cdot 10^{-10}$), il faut une température de jusqu'à 900°C ($K = 1,4 \cdot 10^3$) pour avoir une conversion acceptable. Quant à la pression, elle gêne la réaction de par le principe de Le Chatelier mais sinon, il faudrait comprimer l'hydrogène pour stockage ce qui est au moins aussi pénalisant. Le réacteur est composé de batteries de centaines de tubes de 5 à 11 cm de diamètre, remplis avec le nickel métallique comme catalyseur sur billes poreuses en aluminium Al₂O₃ (bon conducteur), les parois étant aussi en Al₂O₃. Ces tubes sont au sein d'une chaudière qui brûle du gaz naturel (alternance de brûleur et de tubes), l'ensemble est haut d'une 30aine de mètres. Le petit diamètre des tubes est une nécessité pour que tout leur volume, jusqu'à leur centre, soit maintenu à une température suffisante pendant la conversion endothermique (qui sinon n'avance plus). Il faut apporter autant de chaleur que la réaction en consomme. La chaleur des gaz d'échappement de la chaudière est récupérée par un échangeur utilisée pour chauffer les réactants et autres (Farrauto et al. 2016, p. 106-8).

- Les produits sont refroidis avant d'entrer dans une seconde unité le *shift reactor* ou *Water gaz Shift* où la plus grande partie du monoxyde de carbone est converti en deux étapes à températures décroissantes de 450 à 250°C, avec les catalyseurs, fer-chrome puis Cu-Zn-Al :



- La décarbonatation se fait dans une troisième unité (*separation unit*) par ex. par lavage avec des solutions basiques du type monoéthanolamine MEA, diéthanolamine DEA, triéthanolamine TEA. Peuvent être utilisés des sels de bases fortes tel que carbonates, borates, phosphates. Par ex. dans le cas courant du carbonate de potassium :



l'absorption s'effectue à contre-courant sous pression à des températures comprises entre 60 et 100°C (Perrin et Scharff 1995 p. 341).

- Reformage à la vapeur : "*Le procédé induit des émissions de dioxyde de carbone d'approximativement 7 kg de dioxyde de carbone par kilo d'hydrogène produit.*" (Dincer et al. 2018). [dont il semble 40 % de la chaudière du reformeur]

- La composante principale du coût (amortissements inclus) est le prix du gaz naturel, 60 %.

- **L'électrolyse** a beaucoup d'avantages et d'abord celui de la pureté :



C'est la réaction opposée à l'oxydation de l'hydrogène qui se produit dans la pile à combustible.

Mais l'électricité fait 65 % des coûts d'opération selon Norsk Hydro (Maxwell 2004, p. 118)

b) puis de l'ammoniac

- La réaction de synthèse de l'ammoniac est :



à très haute pression, 150 à 250 atmosphères (15 à 25 MPa) avec un catalyseur qui est du *fer α* en poudre. La haute pression favorise le déplacement de la réaction vers la droite parce qu'il y a deux molécule au lieu de quatre à gauche (principe de Le Chatelier), et sert à réduire le volume des gaz. La température doit être maintenue vers le bas, fonctionnement vers 350 - 550 °C, parce que la réaction est exothermique (circuit de refroidissement, besoin d'une source froide).

"Dans les conditions commerciales habituelles..., la conversion atteinte n'est que de 20 à 30 % par passage.. Dans le procédé de Haber l'ammoniac est séparé du gaz recyclé par refroidissement et condensation. Ensuite le gaz de synthèse non converti est complété avec un nouveau gaz frais et il est retourné comme alimentation au convertisseur de synthèse d'ammoniac." (Maxwell 2004, p. 163).

La séparation de l'ammoniac se fait général par réfrigération mécanique (parfois par absorption/distillation) afin que ce qui est renvoyé pour un nouveau passage dans le convertisseur ne contienne plus, en général, que 3 à 4 % d'ammoniac (Maxwell 2004, p. 188).

● Ammoniac industriel et gaz naturel

Au milieu des années 1990s la production de NH_3 comptait pour 5 % de la consommation mondiale de gaz naturel (Sciences et avenir 08/12/21, Maxwell 2004, p. 195) donc sans compter le NH_3 produit par pétrole et charbon. Ou encore, Billen 2022 : *"Ce qui coûte cher dans la fabrication des engrais azotés, c'est le gaz naturel, car il en faut beaucoup. Pour fixer une tonne d'azote sous forme d'ammoniac, il faut une tonne d'équivalent pétrole (tep)..."*

- "Une usine typique de classe mondiale construite dans les années 1970s consommait environ 42 milliards de BTU [44 300 MJ] de gaz naturel par tonne d'ammoniac produite." (Maxwell 2004, p. 175), cela peut être réduit à environ 30 milliards de BTU [31 650 MJ] dans les plus récentes, notamment par économie d'échelle (usines d'une capacité de 3 000 tonnes/jour (pays du Golfe comme la qatari Qafco, [la](#), ou Trinidad..., qui ont le gaz chez eux). Dans le coût de l'ammoniac, le prix qui revient au gaz est au moins 2,5 plus élevé que celui de la conversion en soi, mais si le prix du gaz s'envole ça pourrait monter jusqu'à six fois... (Maxwell 2004, p. 195).

- Parce qu'il dépend beaucoup des combustibles fossiles, les graphiques du prix de l'ammoniac ressemblent à ceux de ces derniers avec des pics et des vallées.

- Perrin et Scharff (1995 p. 343) : *"Produits obtenus : Les unités modernes fabriquent de 1000 à 1500 t/j d'ammoniac anhydre à l'état liquide à la température de - 33 °C ce qui permet son stockage dans des réservoirs en acier à la pression atmosphérique, ainsi que du dioxyde de carbone en quantité importante de 0,740 t par tonne de NH_3 ... (...) Consommation... Dans le cas où l'hydrocarbure est le gaz naturel, et pour la production de 1 t d'ammoniac, environ 22 GJ sont utilisés comme gaz de procédé (matière première) et 8 GJ comme gaz de chauffage (utilité)."*

VI-2. Fabrication de l'acide nitrique

Le monde produit 60 millions de tonnes d'acide nitrique par an dont 20 millions de tonnes par l'Europe. *"les deux principales utilisations concernent la fabrication de NH_4NO_3 pour engrais et explosifs et de l'acide adipique, matière première pour obtenir du nylon 6,6."* (Perrin et Scharff 1995 p. 381). "Depuis le début des années 1980s, l'urée a commencé à se substituer au nitrate d'ammonium comme engrais. La réduction de la demande d'acide nitrique qui en a résulté a été en partie contrebalancée par l'augmentation de l'utilisation du nitrate d'ammonium pour les explosifs et par l'augmentation de production de mousses de polyuréthane et de nylon 6,6." (Maxwell 2004, p. 247). "L'acide nitrique est vendu commercialement en des concentrations variées qui sont exprimées en degré Baumé (Be)... :

Acide nitrique, grade (° Baumé*) marchands et contenu				
	36°Be	38°Be	40°Be	42°Be
densité spécifique	1,330	1,335	1,381	1,408
% HNO_3	52,3	56,5	61,4	67,2

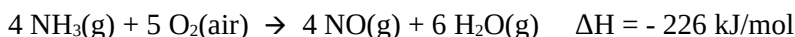
Des grades variés d'acide nitrique concentré ou fumant (95% ou plus HNO_3/NO_2) sont disponibles. L'acide concentré fume fortement et se décompose à la lumière ou aux températures élevées." (Maxwell 2004, p. 247).

* Le "degré Baumé", °Bé, est obtenu par un aëromètre (instruments construits comme un densimètre, mais gradué selon une convention arbitraire) dont la graduation était obtenue selon une manip (15 graduations égales entre son enfoncement dans eau distillée puis dans 85 g d'eau avec 15g de sel marin bien sec, puis ces graduation étendues). Le chimiste Antoine Baumé qui l'a proposé publiait vers 1760-1770 (il a purifié le salpêtre et établi une fabrique de sels d'ammoniac et réalisé des procédés de teinture). Le degré Baumé (basé sur deux points sur une substance naturelle en dehors de toute autre information) peut servir de repère pratique dès lors qu'on connaît sa substance, mais il n'est pas utilisable en calcul et son usage a été interdit à plusieurs reprises.

▪ *"L'acide nitrique HNO_3 est un oxyacide de l'azote dans lequel l'élément N est à son degré d'oxydation maximal. Il ne peut donc être obtenu que par oxydation d'autres composés azotés. Le rendement extrêmement médiocre de la réaction directe de l'azote avec l'oxygène pour former le monoxyde d'azote NO a conduit à l'utilisation de la seule voie d'obtention à partir de l'ammoniac."* (Perrin et Scharff 1995 p. 378).

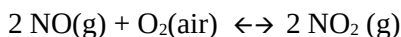
La fabrication à partir de l'ammoniac a été découverte par l'allemand Wilhelm Ostwald en 1901. Il a été utilisé par l'Allemagne pendant la première guerre mondiale pour faire des explosifs. Depuis plusieurs procédés existent basé sur celui de Ostwald.

C'est donc une application importante de l'ammoniac. L'acide nitrique se fait sous formes essentiellement gazeuses par les étapes suivantes :



réaction très exothermique, $T^\circ \approx 850\text{-}930^\circ\text{C}$ avec, catalyseur toile de platine + 5-10 % rhodium $\pm$ palladium, indispensable (consommation 50 à 250 mg Pt/t NH_3) ; pression entre 1 et 12 atmosphères (réaction d'Ostwald)

La réaction doit se faire en un éclair, l'ensemble gazeux vite évacué du réacteur et de suite ramené à 40°C , ré-ajout d'air, oxydation :



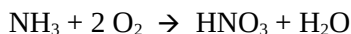
apport d'eau en sens inverse :



par ex. dans une colonne d'absorption.

L'acide nitrique aqueux produit ainsi est limité à $\sim 60\%$ car au-delà il se décompose en oxydes d'azote.

Ces réactions sont très exothermiques, une première partie de la chaleur peut être récupérée pour produire de l'énergie mais dans tous les cas il faut une source froide. La réaction-bilan est :



● Acide nitrique très concentré

Pour les usages qui nécessitent de l'acide nitrique très concentré, "fumant" (comme Orano La Hague, Orano-Malvesi prend du 63 %), c'est plus compliqué.

Le mélange $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ forme un azéotrope (du mot grec signifiant "bout sans évoluer") à une concentration HNO_3 de 63,4 % en poids : Fig. 16.

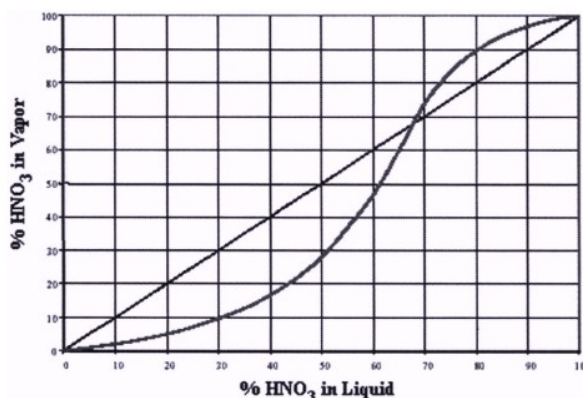


Fig. 16. "Équilibre vapeur-liquide du système acide nitrique - eau" à pression atmosphérique
(in Maxwell 2004, p. 228)

Il n'est pas possible d'obtenir des produits purs par distillation dans ce système, l'équilibre entre les deux ne bougeant plus à ébullition à l'azéotrope (le mélange boue à une température constante comme s'il était un corps pur).

L'acide nitrique concentré, au delà de 63,4 % est encore obtenu à partir de solutions d' "acides faibles" mais c'est, notamment, par déshydratation à contre courant avec de l'acide sulfurique concentré, H_2SO_4 (3 ou 4 fois le poids d'acide nitrique), ou du nitrite de magnésium.

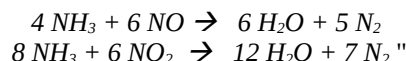
Il y a une série d'autres méthodes, toutes coûteuses.

- Une fiche du gouvernement du Québec (CNESST) écrit : "L'acide nitrique pur (anhydre) est très difficile à préparer et à conserver dans cet état puisqu'il se décompose assez rapidement, produisant du dioxyde d'azote et de l'eau, entre autres... On trouve... sur le marché l'acide nitrique blanc fumant, ainsi que l'acide nitrique rouge fumant. Dans les deux cas, la concentration en acide nitrique de ces solutions aqueuses est de 80 % ou plus; la différence provient de la concentration de dioxyde d'azote présent. L'acide nitrique blanc fumant contient au plus 0,5 % de dioxyde d'azote, alors que l'acide nitrique rouge fumant peut en contenir jusqu'à 18 %".

■ Effluents.

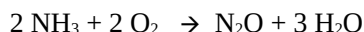
- Perrin et Scharff (1995 p. 380) : "Lors de la fabrication d'1 t de HNO_3 concentré plus de 3000 m^3 d'effluents gazeux sont produits. Ils contiennent des oxydes d'azote... NO_x avec des traces de N_2O . Pour les unités

récentes, des raisons écologiques évidentes ont conduit à abaisser les teneurs en NO_x à des valeurs inférieures à 200 ppm en volume. Parmi les diverses possibilités de traitement, l'élimination par réduction catalytique des NO_x par l'ammoniac apparaît comme la voie la plus intéressante puisqu'elle se traduit par la formation d'azote et d'eau suivant les réactions :



- USP technologies indique en 2015 : "Typiquement, les usines existantes d'acide nitrique ont le droit de produire 2,5 kg de NO_x par tonne d'acide nitrique produit.". Ils disent qu'au moment où ils écrivent (les normes devant devenir alors beaucoup plus contraignantes) les émissions de NO_x sont de l'ordre de 1500 à 3000 ppm, ce qui donne des rejets de l'ordre de 2 à 5 grammes NO_x par mètre cube rejeté dans l'atmosphère (cf. [là](#) § IV : unités gaz traces).

- Il se produit un peu de la réaction non désirée :



N₂O qui n'est pas transformé dans les étapes ultérieures du procédé. La limite des émissions dans les nouvelles unités est fixée depuis mars 1993 à 7 kg de N₂O par tonne d'acide nitrique produit. Les autres avaient 8 ans pour diminuer leur rejet à ce niveau. Dans le gaz de rejet avec le N₂O, il y a entre 1500 et 300 ppm de NO (Esteves 2002, p. 28).

▪ En France, le producteur d'engrais chimique est la société Grande Paroisse, qui a changé souvent de propriétaires, devenue GPN puis Borealis, avec les sites de Grand Quevilly à côté de Rouen, Seine Maritime, et GrandPuits dans la campagne au SE de Paris, Seine et Marne.

● Acide sulfurique

Si dans la dernière étape, HNO₃ est formé à partir de NO₂, et qu'il faut de l'acide sulfurique pour avoir du HNO₃ très concentré, dans l'autre sens on retrouve NO₂ "comme agent d'oxydation dans la fabrication d'acide sulfurique. Le dioxyde d'azote amène à l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre, qui alors se combine à de l'eau pour former l'acide sulfurique." (Maxwell 2004, p. 10).

VI-3. Fabrication d'autres produits azotés

▪ Nitrate d'ammonium, NA, NH₄NO₃

C'est le plus économique. Il est fabriqué directement par injection de gaz ammoniac dans de l'acide nitrique liquide à 45-70% à la température de 150°C avec un bon mélange (exothermique) :



L'eau (puisque ça part d'une solution) est évaporée par la chaleur de réaction. Cette vapeur est utilisée pour évaporer l'ammoniac ou pré-chauffer l'acide nitrique.

La zone de l'ancienne Union Soviétiques était le plus grand exportateur.

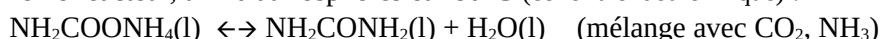
▪ L'urée, (NH₂)₂CO

Depuis 1913 l'urée est produite par réaction de l'ammoniac avec le CO₂. Comme ce dernier est un coproduit de la synthèse de l'ammoniac à partir du gaz naturel on trouve de nombreuses unités de production ammoniac-urée intégrées.

De nouveau cela se fait sous forte pression, 140-200 atmosphères (suivant les industriels), à 160-190°C (conversion 60-70%) :



puis dans un deuxième réacteur, à 140 atmosphères et 180°C (celle-là endothermique) :



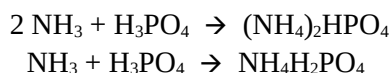
puis, car celle-là est une réaction d'équilibre, et est obtenu un mélange, il faut décomposer le carbamate restant, et il est procédé à un *stripage*. Le carbamate décomposé (à haute pression, et température, 200-210°C ce qui demande des tubes bimétallique au zirconium), puis décompression dans une autre unité, l'urée extraite du mélange et NH₃ et CO₂ qui sont remis au départ. L'urée est fondue (T_{fusion} = 132,6°C) puis envoyée au sommet d'une tour de granulation → granulés blancs.

L'urée contient 45 à 46 % d'azote en poids (contre 33 à 34,5 % pour le nitrate d'ammonium) et est maintenant l'engrais le plus utilisé, et de très loin. En 2001, 42 % de la production mondiale d'ammoniac était pour faire de l'urée avec désormais 3 gros producteurs, Snamprogetti (SNAM), Stamicarbon (STAC) et Toyo et principalement en Asie (Maxwell 2004, p. 200, 281). L'urée est essentiellement utilisée comme engrais (aussi pour

nourriture bétail pour celle sans additifs) sous différentes formes, 46 % sous forme solide, 41% en solution (en général mélange avec nitrate d'ammonium) 5 % comme nourriture animale, 6 % pour des résines urée-formaldéhyde (Maxwell 2004, p. 284).

▪ Phosphates d'ammonium

C'est d'abord le phosphate diammonique, DAP, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ puis le phosphate monoammonique, MPA, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$. Ils sont préparés en neutralisant, par l'ammoniac anhydre, de l'acide phosphorique dilué (45-55 %) obtenu par voie humide :



Tous les deux sont des composés solides, blancs, entre 0 et 75°C (après quoi ils se décomposent pour redonner de l'ammoniac et phosphates). Tous les deux sont complètement solubles dans l'eau et donc 100% disponibles pour les plantes (le produit vendu a 6-8 % d'humidité). Ils sont vendus essentiellement comme engrais (70 en DAP et 23 % en MAP).

▪ **Superphosphates.** *"On produit... des superphosphates par attaque nitrique des phosphates naturels avec l'avantage d'une matière première telle que le gaz naturel (pour la fabrication initiale de l'ammoniac) et d'un coproduit qui est le nitrate de calcium, source d'azote, au lieu du gypse peu valorisable."* (Perrin et Scharff 1995, p. 381).

▪ Sulfate d'ammonium, SA

On peut l'obtenir par réaction directe de l'ammoniac avec l'acide sulfurique :



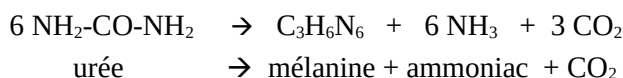
Mais c'est un sous-produit en quantité de la fabrication du caprolactame pour le nylon 6 (75 % aux USA) ou des centrales électriques au charbon.

- Il est utilisé comme engrais à plus de 90 % soit seul soit en mélanges mais qui, pour l'azote, ne représente que 2 % des apports par engrais.
- Il est utilisé dans la chimie d'extraction de l'uranium près des mines, après l'étape de séparation à la tri-isooctylamine, et avant celle à l'ammoniac qui donnera le yellow cake [diuranate d'ammonium : $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$]

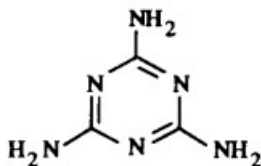
▪ La mélamine, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$

La mélamine ([melamine](#), 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) a un contenu de 66% d'azote en masse. C'est surtout une composante de la résine aminoplaste : Mélamine-formaldéhyde (MF) (et à cause de sa richesse en azote, elle est aussi utilisée frauduleusement dans certains aliments pour faire croire qu'ils sont riches en protéines, cas du lait en Chine qui a donné des calculs aux reins aux enfants, et 6 décès; Gossner et al. 2009).

Sa production commerciale a commencé en 1937 au départ à partir d'un dérivé du cyanure de calcium, procédé abandonné dans les années 1980s. Elle est obtenue désormais par cyclisation à partir de l'urée à une température de $\sim 350\text{-}400^\circ\text{C}$, soit à basse (1-10 atmosphères) soit à haute pression (90 à 150 atmosphères) ($\Delta H = + 153 \text{ kcal/mole}$) :



L'urée est décomposée en acide iso-cyanide ($\text{HN}=\text{C}=\text{O}$) et ammoniac par la chaleur et pression, le mélange passe ensuite dans un catalyseur (oxyde d'aluminium ou aluminosilicate) et se forme la mélamine et du CO_2 . Mais aux pressions de 90 à 150 atmosphères, en phase liquide, le catalyseur n'est plus nécessaire. En recyclant ammoniac et CO_2 en entrée, le rendement atteint 95 %.



Mélamine.

C'est refroidi avec de l'eau, puis filtré, centrifugé et cristallisé. Elle est souvent livrée en sac papier de 25 kg (ou en vrac). En 2001 la capacité de production était de 1,1 million de tonnes par an dont 35 % en Europe de l'Ouest mais a beaucoup augmenté en Chine (Maxwell 2004, p. 305).

▪ Résines aminoplastes, UF et MF

Elles sont obtenues par des réactions de polycondensation à partir de :

- urée + formaldéhyde $\text{CH}_2=\text{O}$: dits UF (Urée-Formol) = 80%
- mélamine $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ + formaldéhyde : dits MF (Mélamine-Formol) = 17 %

qui forment des résines thermodurcissables qui servent pour :

- les plus fabriquées, les UF, à la fabrication de panneaux de bois-contreplaqué majoritairement, et lamellé-collés.
- les MF c'est le formica, i.e. pour faire des surfaces dures, c'est aussi des poudres de moulage, des planches de bois agrégé, des plateaux est récipiens de restauration, etc. (schémas : Perrin et Scharff 1995, p. 658; puis Carrega et Verney 2017, p. 273) :

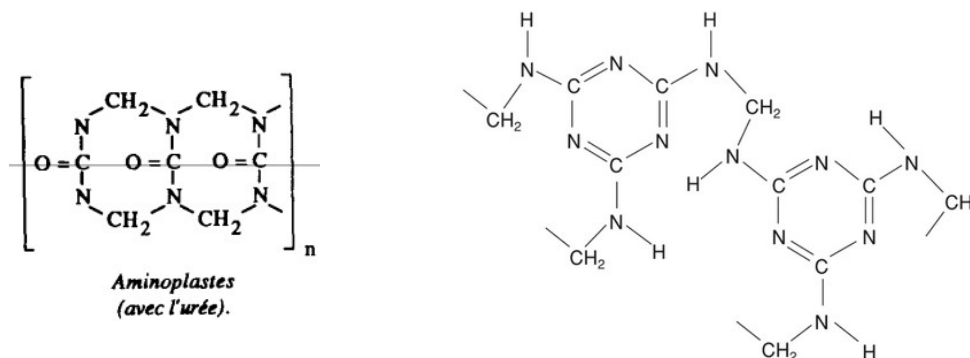


Figure 11.6 – Réseau mélamine-formol.

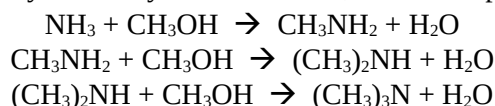
▪ Amines aliphatiques

On a vu plus avant dans § V-2. que les amines aliphatique sont des intermédiaires importants de la fabrication de solvants, insecticides, herbicides, produits pharmaceutiques et détergents.

La voie commerciale la plus commune pour faire les alkyle*-amines tourne autour de la réaction d'un alcool avec l'ammoniac mais il y a un certain nombre d'autres routes.

* alkyle = morceau d'alcane (i.e. aucune fonction, que des H)

L'amination d'alcool, connue comme réaction d'alkylation se fait entre 350 et 500°C et entre 15 à 30 atmosphères, en présence d'un catalyseur d'oxyde d'aluminium, silicate ou phosphate :

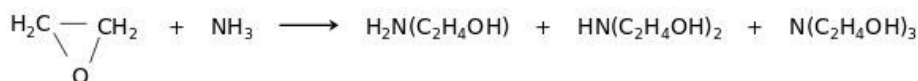


Ces réactions là sont exothermiques. En variant les proportions, la présence d'un peu d'eau, et en réintroduisant les produits obtenus au départ, est obtenu un mélange des trois amines qui peuvent ensuite être séparées.

Il y a évidemment tout un tas d'autres réactions pour obtenir des produits spécifiques.

▪ Éthanolamine

Elles sont obtenues commercialement par réaction de l'oxyde d'éthylène sur solution ammoniacale à 20 - 30 % entre 60 et 150°C et entre 30 à 150 atmosphères. C'est une réaction exothermique

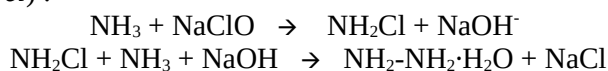


Les trois sont produits ensemble et il y a des moyens de pousser plus pour l'un ou l'autre.

▪ Hydrazine, $\text{NH}_2\text{-NH}_2$

La production commerciale à partir de ses constituants a échoué, il faut des voies plus compliquées.

L'hydrazine est fabriquée sous forme hydratée surtout à partir d'ammoniac en passant par une réaction avec de l'hypochlorite (eau de Javel) :

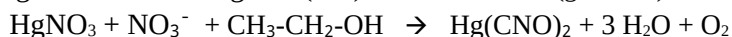
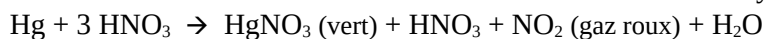


L'hydrazine est un azéotrope (comme l'acide nitrique fumant, et HCl) et ne peut être obtenue pure par simple distillation. Elle est alors traitée par distillation extractive avec de l'aniline (= aminobenzène), et ensuite une distillation pour séparer l'hydrazine de l'aniline. Et pour qu'elle soit ultra pure il faut passer par la cristallisation.

L'hydrazine a comme usages : éliminateur d'oxygène, source d'énergie, et intermédiaire dans diverse productions. Elle est vendue sous forme anhydre, ou sous la forme du monohydrate (64 % d'hydrazine) et en solution à 54,5 % (85 % hydrazine monohydrate) (Maxwell 2004, p. 346).

Fulminate de mercure, $\text{O-N}\equiv\text{C-Hg-C}\equiv\text{N-O}$

Il est obtenu en traitant le mercure métal par l'acide nitrique concentré en excès, solution versée ensuite dans de l'alcool éthylique pur. Le mécanisme de réaction est débattu mais avec un bilan de type :



ce précipité solide est récupéré par filtration (le mercure oxydé à +2, azote réduit; deux anion CNO^-) doit être lavé à l'eau distillée pour retirer tout acide (et conservation dans l'eau et à l'abri de la lumière).

Il a l'aspect de petites cristaux blanchâtres (quand pur) très peu solubles dans l'eau (gravité spécifique 4,4). Il est très sensible aux chocs surtout avec les métaux et détone vers 190°C. En raison de sa facilité et sa violence d'explosion, on ne l'utilise que pour les amorces.

C'est un explosif *primaire* = une molécule "dans un état métastable qui sous l'effet d'une excitation (choc, étincelle) se décompose en libérant l'énergie stockée dans leur structure sans que l'on puisse parler de véritable combustion." (Perrin et Scharff 1995 p. 799) :



A noter que la détonation vaporise du mercure métallique.

▪ Acide cyanhydrique

Il est fabriqué autant que possible sur le lieux d'utilisation parce que son transport est problématique vu que sa polymérisation, quand la température monte un peu, est exothermique, et que d'autre part en solution il attaque l'acier commun. HCN peut être fabriqué à partir de presque n'importe quel hydrocarbure et d'azote si assez d'énergie est fournie. Aussi de nombreux procédés sont utilisés. De plus 25 % de la production arrive comme sous-produit de la production d'acrylonitrile (ACRN) qui elle-même fournit l'industrie de la fibre synthétique.

Le procédé de fabrication d'HCN Andrussov est le plus commun, à partir d'ammoniac (13-15%), de méthane (11-13%) et d'air (~72-76% du volume) à haute température (1000-1200°C) à 1 ou 2 atmosphères sur catalyseur de toile de platine-rhodium :

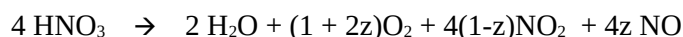


La réaction est très rapide et il faut promptement refroidir les produits (qui comporte 6-12 % HCN, 50-55% N_2 , 20-25% H_2O , 3-15 % NH_3 ...). La chaleur (qui vient essentiellement par la combustion du méthane) est récupérée. Avant de pouvoir séparer HCN, il faut déjà enlever l'ammoniac car il favorise la polymérisation de HCN. Ensuite HCN est absorbé dans de l'eau froide (rendue légèrement acide) dans des aciers spéciaux. L'effluent avec contient assez d'hydrogène et monoxyde de carbone pour qu'il ait valeur de combustible (Maxwell 2004, p. 351).

● Les nylons, hexaméthylènediamine, caprolactame

▪ Les deux briques du nylon 6,6 sont :

1) L'acide adipique $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, solide cristallin fondant à 153°C, toxicité faible. Il ne comporte pas d'azote mais l'une des oxydations (à partir d'un cyclohexane) pour l'obtenir fait intervenir l'acide nitrique en tant que fournisseur d'oxygène conformément au schéma réactionnel (Perrin et Scharff 1995 p. 564) :



NO et NO_2 sont recyclés (en O_2 et HNO_3)

Et de cette façon, l'acide adipique dérive du cyclohexanol ou du cyclohexanone (Fig. 17).

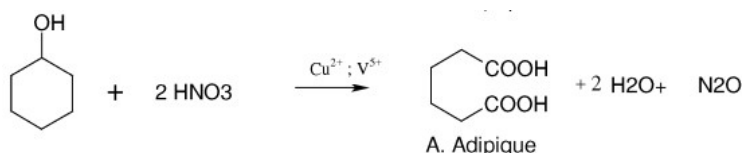
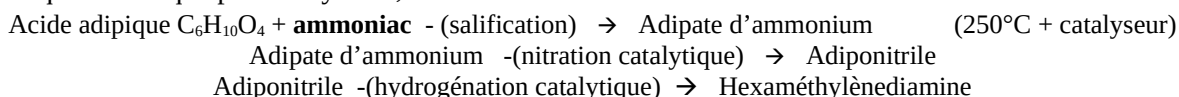


Fig. 17. Élaboration de l'acide adipique (in Esteves 2002, p. 24).

2) L'hexaméthylènediamine, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$, solide fondant à 42°C , production mondiale de l'ordre de 1,2 Mt/an qui ne sert que pour le nylon 6,6. Il est corrosif :



(Il y a aussi une voie possible via l'acide cyanhydrique HCN utilisé par Butachimie à l'usine de Chalampé en Alsace au début des années 1970s).

Ces deux produits en mélange stœchiométrique (dits "sel N") étaient produits dans des usines ou ateliers, puis livrés à d'autres, en solutions aqueuses généralement, pour faire les produits textiles, à commencer par la polycondensation.

Cette condensation est faite en masse, après concentration puis chauffage à 220°C , "polycondensation de l'ordre de 200" :

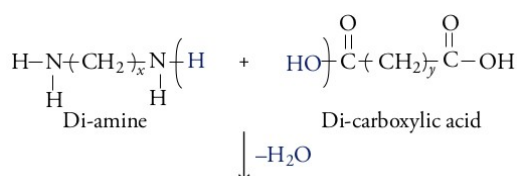


Fig. 18. Formation du nylon par condensation d'un di-amine (à gauche) et un di-acide carboxylique (à droite) avec départ de H_2O formant un lien amide, ce binôme répété un grand nombre de fois. Quand $x = y = 6$, c'est le nylon 6,6 (avec hexaméthylènediamine et acide adipique). Cela se fait en réacteur à $200\text{--}250^\circ\text{C}$, en éliminant l'eau petit à petit en sous-vide.

▪ En France, les produits nécessaires au nylon 6,6, de la dernière guerre aux années 1970s ont été produits par Rhodiacéta à Péage-Roussillon entre Lyon et Valence, puis à Belle Étoile banlieue Sud de Lyon puis Chalampé en Alsace, et le nylon 6,6 longtemps sur le site de Vaise (3 700 personnes en 1965; Michel n.d.-5), actuel 9^e arrondissement de Lyon, et Besançon, ensuite Arras (Norsyntex) et Valence.

Au niveau mondial les principaux producteurs d'acide adipique sont Asahi, BASF, Bayer, Dupont, Rhône-Poulenc, ICI.

▪ Effluents

On voit de l'équation de Fig. 17 qu'il se forme une molécule de N_2O pour une molécule d'acide adipique, soit par monomère du nylon... (une petite partie doit se transformer en NO_x et N_2). Par conséquent la composition en volume de N_2O dans les effluents gazeux est d'environ 20 à 30 %.

La société Asahi Chemical a un brevet de décomposition thermique, le gaz à traiter est mis sous pression ($1,5 \text{ kg/cm}^2$) et passé en réacteur thermique à 1054°C . Cela détruit N_2O mais 21 % du N_2O est transformé en NO_x qu'il faut essayer d'utiliser ailleurs. Dupont et BASF ont d'autres méthodes qui donnent des choses du même type. Ainsi, en 1990 14 % des émissions mondiales de N_2O étaient attribuées à la production d'acide adipique (Esteves 2002, p. 24).

▪ Le nylon 6

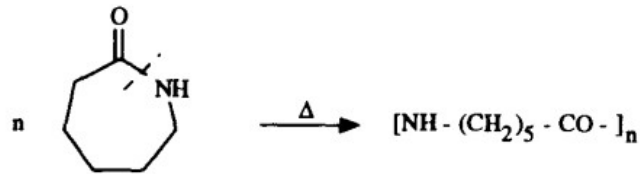
Il est fait à partir de **caprolactame**, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, un solide cristallin de toxicité faible, qui fond vers 69°C , capacité mondiale 3,5 Mt/an, et qui ne sert qu'à faire le nylon-6.

Le caprolactame est fabriqué à partir d'un cyclohexane avec du sulfate d'hydroxyl ammonium, $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$, qui est passé dans de l'acide sulfurique très concentré, devient du sulfate de "caprolactamium" qui traité par l'ammoniac libère le caprolactame (qui est extrait avec un solvant tel que le toluène). Cela laisse une grande quantité de sulfate d'ammonium (peut être valorisé comme un certain engrais).

Pour faire le sulfate d'hydroxylammonium, NO est produit par oxydation de l'ammoniac (par l'oxygène en présence d'eau) puis NO est réduit par l'hydrogène en présence d'acide sulfurique avec catalyseur palladium (Perrin et Scharff 1995 p. 568) :

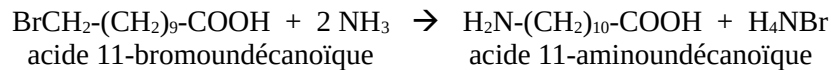


"La réaction de polymérisation résultant de l'ouverture du cycle [le caprolactame] sous l'influence de la température est la suivante" (Perrin et Scharff 1995 p. 569) :

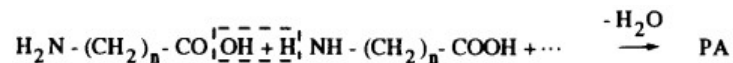


• Le Rilsan®

Ce monomère du polyamide 11 est produit par réaction de l'ammoniac sur l'acide 11-bromoundécanoïque (Perrin et Scharff 1995, p. 181) :



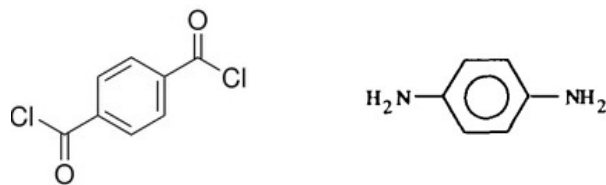
puis polycondensation linéaire par enchaînement tête à queue de l'acide 11-aminoundécanoïque (Perrin et Scharff 1995, p. 576) avec ici $n=10$ qui donne PA 11 :



▪ Le polyamide 12 est obtenu par polymérisation du lauryllactame (Perrin et Scharff 1995 p. 716).

• Le kevlar®/Aramide/Twaron®

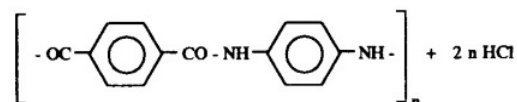
Il est obtenu par action du chlorure de téréphtalyle (toxique) avec la paraphénylènediamine, PPD (nombreux usages, photo, coloration foncées, textile, cuirs, capillaires, mais toxique et allergisant)



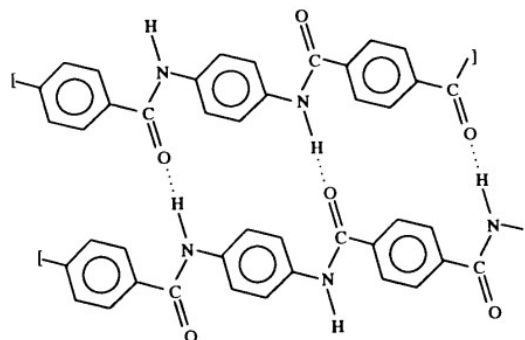
chlorure de téréphtalyle

paraphénylènediamine

puis condensation qui donne (Perrin et Scharff 1995, p. 550) :



La fibre est constituée de groupe amide : $-\text{CO}-\text{NH}-$, dont la plupart sont liés à deux noyaux aromatiques d'où leur appellation d'aramide. Les chaînes y sont forcément orientées suivant l'axe de la fibre et leur cohésion est renforcée par des liaisons hydrogène transversales. L'anisotropie des fibres d'aramide fait qu'elles sont souvent associées à des fibres de carbone ou de verre isotropes dans des composites devant subir des contraintes en compression (Perrin et Scharff 1995, p. 716) :

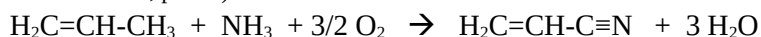


• Acrylonitrile

(pour fibres synthétiques, caoutchoucs synthétiques et autres)

Les dérivés acryliques sont sur le groupe : $\text{CH}_2=\text{CR}'-\text{R}$. L'azote est ajouté en liaison triple soit sur R (acrylonitrile) soit sur R' (cyanoacryliques)

Le principal en tonnage est l'Acrylonitrile. Il est fabriqué par l'action conjointe de l'ammoniac et de l'oxygène sur du propène (Perrin et Scharff 1995, p. 556) :



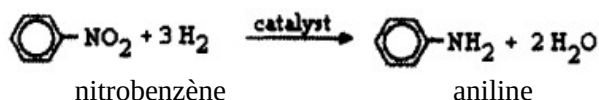
réaction très exothermique, température 500°C quelques secondes dans un lit fluidisé, catalyseur métalliques (Bi, Fe, Mo, Co, Ni, K). C'est un procédé (Sohio) assez compliqué par le nombre de constituants à séparer en aval. Trois sous produits, acide cyanhydrique, acétonitrile et acroléine qui exèdent la demande sont souvent incinérés (Perrin et Scharff 1995, p. 557). Il faut environ 0,48 tonnes d'ammoniac pour produire une tonne d'acrylonitrile (Maxwell 2004, p. 199).

L'acrylonitrile est liquide transparent à température ambiante, sa densité est 0,8 (/eau) mais sa densité de vapeur est 1,8 (/air=1). Il boue à 77,3°C. Sa solubilité dans l'eau est 74,5g/l à 25°C. Ses facteurs de conversion dans l'air sont : 1 ppm = 2,17 mg/m³, et 1 mg/m³ = 0,46 ppm (NRC 2014, table 1-2). L'acrylonitrile est volatile, avec une odeur d'ail-oignon, très inflammable avec de l'acide cyanhydrique parmi ses composés de combustion. Sa toxicité ressemble à celle de l'acide cyanhydrique, et elle est considérée cancérueuse possible.

• Polyuréthanes, Aniline, MDI, TDI...

a) Polyuréthanes rigides

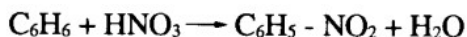
La première voie de fabrication de l'**aniline** est par hydrogénation (H₂) de nitrobenzène sous forme gazeuse (entre 270 et 470°C) en présence d'un catalyseur métallique :



Différents métaux sont utilisés comme catalyseurs suivant les unités, sulfure de Ni ou Cu, Mn, Fe, Cr... sur supports (qui peuvent être lits fluidisés). La réaction est exothermique (nécessité de système de refroidissement)

Une autre voie de fabrication était avec H₂O et du fer (qui va s'oxyder en ferreux ou ferrique) en présence d'acide chlorhydrique.

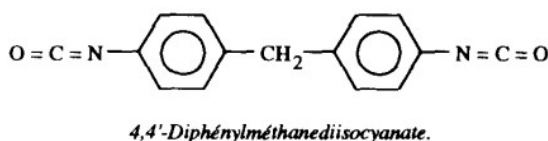
- Le nitrobenzène lui est obtenu en faisant réagir du benzène avec un mélange vers 50°C d'acide nitrique (40%) en présence d'acide sulfurique (40 %) et eau (20%)



Benzène.

Nitrobenzène.

- L'aniline est ensuite matériel de base pour faire le diphenylméthanediiisocyanate, noté **MDI**, qui est un solide fondant à environ 40°C pour les mousses de **polyuréthanes** rigides ou semi-rigides (Perrin et Scharff 1995, p. 552) :



b) Polyuréthanes souples

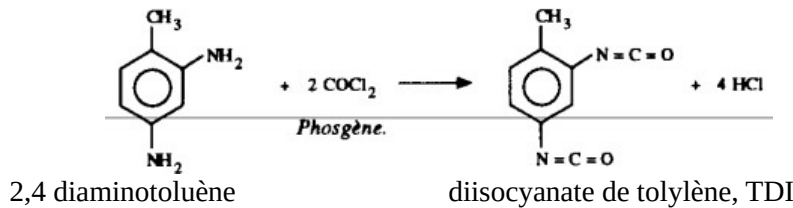
La synthèse des **isocyanate** se fait avec une amine R-NH₂ avec COCl₂ chlorure de carbonyle (*phosgène* très toxique) à la pression atmosphérique à 200°C (Perrin et Scharff 1995, p. 375) :



Mais on peut obtenir l'acide isocyanique HN=C=O (en duo avec de l'ammoniac) par décomposition de l'urée à haute température et pression, qui est une des étapes pour produire la mélamine (Maxwell 2004, p. 300).

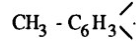
La plupart des isocyanates utilisés commercialement sont des diisocyanates.

- Le **diisocyanate de tolylène ***, **TDI** (de l'anglais toluènediiisocyanate), est le liquide de base pour les mousses **polyuréthanes** flexibles. Il est fait à partir du 2,4 diaminotoluène :



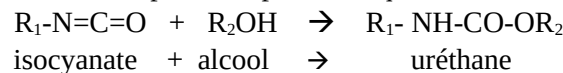
La nitration du toluène en amont étant faite avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

* le mot tolylène désigne le groupe :



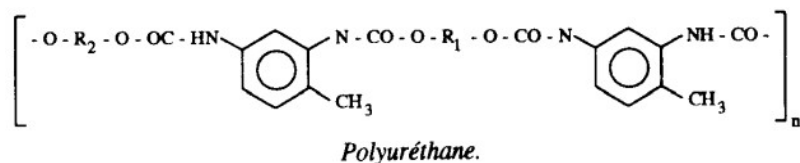
▪ Gels synthétiques Polyuréthane

"... les isocyanates... servent... de matières première pour fabriquer des mousses... :



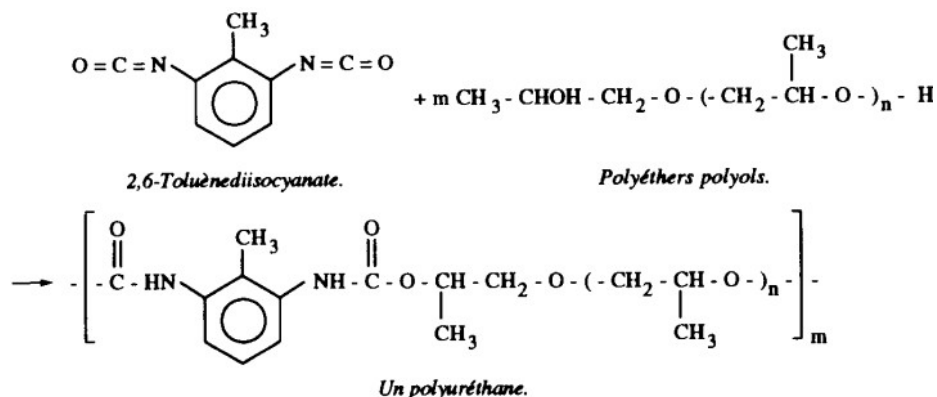
R₁ est un groupe hydrocarboné qui peut comporter d'autres groupes -N=C=O et R₂ est un groupe hydrocarboné qui peut comporter d'autres groupes -OH. L'alcool peut être un polyol ce qui conduit à des produits ramifiés.

Un des composants de base des polyuréthanes est le diisocyanate de tolylène, TDI. "La polyaddition résulte du fait que certains groupes fonctionnels peuvent réagir à température ambiante avec des composés comportant des hydrogènes labiles. Il se crée ainsi une liaison covalente sans élimination de petites molécules. C'est le cas des groupes... isocyanate...", on arrive finalement à :



"Les groupes hydrocarbonés R₁ et R₂ peuvent porter des groupes OH supplémentaires. Leur nature, la longueur de la chaîne hydrocarbonée par exemple, est en relation avec les propriétés physiques du produit obtenu. L'apport d'une quantité contrôlée d'eau permet de fabriquer in situ le dioxyde de carbone gazeux qui peut assurer ainsi la transformation du matériau polymère en mousse. D'autres agents de gonflage sont utilisés tels le chlorofluorocarbure CCl₃F." (Perrin et Scharff 1995, p. 554-5).

- Exemple d'un polyuréthane produit par condensation du diisocyanate de tolylène, TDI, avec un polyéther polyol (Perrin et Scharff 1995, p. 510) :



"Le moulage par injection-réaction ou RIM (de l'anglais *Reaction Injection Molding*) est un procédé de mise en forme de matériaux plastiques formés à partir d'au moins deux monomères ou prépolymères liquides régissant très rapidement. Le principe du RIM consiste à injecter dans un moule fermé sous faible pression les monomères liquides qui réagissent entre eux directement dans le moule. Cette technique utilisée au départ pour les polyuréthanes..." (Perrin et Scharff 1995, p. 863, 971).

● L'isocyanate de méthyl comme intermédiaire pour insecticide/pesticide

On a vu ci-dessus que les diisocyanates sont fabriqués par réaction du phosgène, COCl_2 , avec les amines correspondantes. *"Ces réactions sont effectuées en solution dans l'orthodichlorobenzène, à la pression atmosphérique et à une température qui est augmentée progressivement jusqu'à 200°C. La mise en œuvre de ces réactions nécessitent un savoir faire sans faille compte tenu de la toxicité du phosgène et des produits fabriqués ainsi que la corrosion provoquée par l'acide chlorhydrique."* (Perrin et Scharff 1995, p. 553).

▪ Gupta (2009 p. 295) : "la structure générale des isocyanates est $\text{R-N}=\text{C}=\text{O}$ qui est distincte du cyanate $\text{N}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$. La réactivité des isocyanates organiques est due à la déformation dans le cumul des liaisons doubles. La plupart des isocyanates utilisés commercialement sont des diisocyanates et R est un anneau aromatique. Le MIC [**methyl isocyanate**] est une exception; sa structure est $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Les propriétés physicochimiques du MIC diffèrent de celle des autres isocyanates. A cause d'une réactivité élevée avec les alcools, il sert comme intermédiaire dans la production du pesticide carbaryl... (...). Les étapes variées dans la production du pesticide carbamate à Bhopal étaient :

1. réaction de coke de pétrole (2C) avec de l'oxygène pour produire 2 CO.
2. réaction de CO et du chlore pour produire du phosgène (COCl_2)-.
3. réaction du phosgène avec méthylamine (CH_3NH_2) pour former du chlorure de méthylcarbamoyl (CH_3NHCOCI) plus HCl.
4. pyrolyse du méthylcarbamoyl pour produire l'isocyanate de méthyl (CH_3NCO) et HCl.
5. Finalement, réactif du MIC avec un léger excès de α -naphthol en présence d'un catalyseur dans un solvant de tétrachlorure pour produire le pesticide désiré carbaryl."

Le MIC est un liquide transparent, inflammable, sa gravité spécifique est 0,96 (eau = 1) mais sa densité de vapeur est 1,97 (air = 1). Il boue à 39,1 °C.

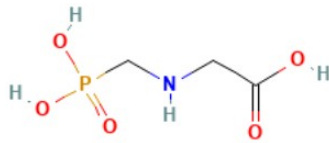
▪ **Bhopal**, capitale du Madhya Pradesh dans le Nord de l'Inde. Dans la nuit du 02 au 03 décembre 1984, dans l'usine chimique de Union Carbide, de l'eau (due à un nettoyage) rentre dans une cuve contenant de l'isocyanate de méthyl (MIC) générant une réaction exothermique d'où sa gazéification due à la montée de température. Cela a ouvert la valve de sécurité et environ 40 tonnes de MIC se sont échappés pendant 2 heures à partir de 23h30. Il y a eu au moins deux douzaines de corps différents formés par la réaction. La vapeur de MIC est deux fois plus lourde que l'air. Environ 400 000 personnes de la ville basse ont été exposées au nuage. Au moins 3000 (2850 "certifiés") femmes, enfants, hommes, sont morts par la respiration de ces gaz, dans leur sommeil où en tentant d'échapper dans la terreur. Leurs poumons se révéleront être devenus "rouge cerise". En 1992, le bilan officiel était de 4000, mais les organisations de victimes le situaient plusieurs milliers de morts au dessus de ça. En 1998 les revues professionnelles indiquent 16 000 morts ("Face au risque" n° 424). Nombreux animaux (dont 4000 vaches), chiens, chats, oiseaux sont morts juste après l'accident. Les arbres des zones basses ont perdu leur feuilles. Et on ne connaît pas vraiment les effets sur le long terme (yeux, poumons, mais aussi des problèmes dans le système gastro-intestinal, désordre dans la mémoire, sur l'habileté manuelle, dépressions et autres problèmes) : [vidéo](#)

"Le MIC peut interagir avec un grand nombre de molécules ainsi qu'avec lui-même. De fait, du réservoir de MIC coupable E-610 ont été détectées 21 substances chimiques identifiées et presque dix non identifiées. Un trimère de MIC de même que des métabolites de MIC tels que de l'isocyanurate de diméthyl et 2-4-dione [**dione : molécule avec deux groupes cétones**] d'isocyanate de méthyl ont été identifiés dans les exemples d'autopsie des victimes de Bhopal... (...) Décomposition en acide cyanhydrique (HCN) : quand le MIC se pyrolyse en phases gazeuses dans l'intervalle 427-548°C à 55-300 torr, le produit de décomposition majeure est HCN. Cette réaction est mentionnée parce qu'il a été conjecturé que le gaz fautif à Bhopal était HCN. Cependant, le MIC ne se dégrade pas en HCN à des températures et pressions basses. Il a été estimé que la température du réservoir 610 a atteint environ 200°C, bien en dessous de ce qu'il faut pour convertir le MIC en HCN...

La conjugaison réversible des isocyanates avec le glutathion [**protéine anti-oxydante du corps**] que l'on trouve spontanément et par voie enzymatique, peut avoir été le mécanisme de distribution des molécules de MIC à différentes parties du corps et pour son profil de toxicité diffuse... (...) Le MIC montre un large éventail d'effets toxiques qui incluent l'irritation sensorielle et pulmonaire, une toxicité sur la reproduction, une toxicité oculaire et une toxicité neurologique. Il y a des évidences d'effets tératogènes et cancérogènes... (...) L'effet immédiat d'exposition au MIC à Bhopal a été le larmoiement, la sensation d'étouffement et la difficulté à respirer suivie de la mort dans de nombreux cas... ... Il y a des rapports d'une mort en deux phases à Bhopal. La première phase - dans les deux jours d'exposition - a été suivie d'une seconde phase de décès pendant les mois et années qui ont suivis." (Gupta 2009 p. 295)

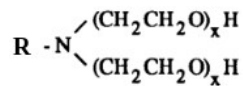
● **Glyphosate**, $C_3H_8NO_5P$ ou $(OH)_2POCH_2NHCH_2COOH$ et Roundup®

La molécule herbicide de glyphosate (ingrédient actif du Roundup®) est un aminophosphate, une poudre blanche sans odeur :



"... la synthèse de ce produit réclamait l'utilisation d'ammoniac, de formaldéhyde, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique.". Depuis 1996 la compagnie est arrivée à le faire sans passer par les cyanure et formaldéhyde (Bishop 2001, p. 621). Est utilisé une iso-Propylamine (Maxwell 2004, p. 316), groupement de 3 carbones avec une amine, $(CH_3)_2CHNH_2$ (= alkyle amine), liquide transparent avec une odeur type ammoniac qui boue à 32°C.

Mais, seul; le glyphosate "ne parvient pas à pénétrer dans les cellules", lui sont donc ajoutés "des surfactants, ces substances... qui permettent au glyphosate de pénétrer dans la plante, comme l'amine polyoxyéthylène (POEA)." (Robin 2008, p. 98, 284). Perrin et Scharff (1995, p. 682-3) donnent parmi leurs exemples de tensio-actifs un polyoxyéthylène d'amine grasse, avec une queue hydrophobe, "R" qui est un hydrocarbure, et une tête hydrophile qui est dans ce cas (avec $1 < x < 15$) :



Des données actuelles, laboratoire et accidents, indiquent que par voie orale le couple glyphosate-POEA est plus dangereux que le glyphosate sans POEA (par ex. Langrand et al. 2019, et autres), analyses non prises en compte par l'Europe.

"...d'après... *Pesticides News* en septembre 1999, en réponse à l'importation du soja transgénique américain la commission européenne a multiplié par deux cents le taux de résidus de glyphosate autorisé, en le portant de 0,1 à 20 mg/kg..."; "En 2004 Monsanto-France détenait 60 % du marché du glyphosate, ce qui représentait une vente annuelle de 3 200 tonnes de Roundup, la consommation de l'herbicide ayant été multipliée par deux entre 1997 et 2002." (Robin 2008, p. 190, 86).

VII. Stockage-transport

• Caractéristiques

Les produits fabriqués sont stockés, sur les sites de production puis, suite à transport, à divers endroits relais, puis sur des lieux d'utilisation.

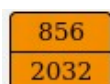
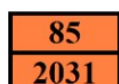
A pression atmosphérique le stockage des grosses quantités d'ammoniac, NH_3 , doit se faire à -33°C donc dans des réservoirs cylindriques isothermes (en "acier basse température"). Pour des quantités modérées il peut être stocké à température ambiante dans des cuves haute pression, sphériques ou cylindriques. Son transport se fait exclusivement sous forme liquide, dans des wagons ou camions pressurisés à 7 atmosphères, ou dans des navires spécialisés avec des installations de réfrigération à -33°C . Si les moyens de transport à température ambiante ne sont pas sous pression, il est transporté en solution avec de l'eau. Il existe des pipelines pour l'ammoniac aux USA et en Russie. Dans tous ces cas l'ammoniac est concentré et donc très dangereux au contact. Outre les yeux, les poumons, il brûle la peau irréversiblement.

Quand à l'acide nitrique, même quand il ne fume pas, inutile de préciser que au contact, c'est corrosif.

Et puis il y a la variété de produits spécialisés fabriqués en aval de ces deux produits phare, inoffensifs ou... redoutables.

• Codes de transport

Pour les transports, la réglementation réclame notamment des plaques de 40×30 cm, à fond orange et bordure noire, qui soient rétro-réfléchissantes.



- En partie haute est le "code de danger" (RTMD ou code de Kemler) à 2 ou 3 lettres.

Le premier chiffre, de 1 à 9, indique le principal danger :

1 : explosif

2 : gaz comprimés ou sous pression

8 : matières corrosives (acides, soude, etc.)

7 est pour matière radioactive et X indique qu'il ne faut pas utiliser d'eau pour l'extinction.

Les 2^e et 3^e chiffres indiquent qu'ils y a d'autres dangers, classés comme secondaires relativement au premier. Selon Forum-Pompiers ([là](#)) pour les 3 chiffres on a par exemple :

268 : gaz toxique et corrosif,

85 : matière corrosive ou présentant un degré mineur de corrosivité et comburante,

856 matière corrosive ou présentant un degré mineur de corrosivité et comburante et toxique

886 : matière très corrosive et toxique

- En partie basse est le "code ONU/UN" d'identification de la matière, international, en 4 chiffres ([ici](#)) sans aucun ordre logique, visiblement parce qu'on ajoute au fur et à mesure des besoins, par exemple :

0154 : acide picrique

0822 : nitrate d'ammonium

1005 : ammoniac anhydre

1051 : cyanure d'hydrogène stabilisé (avec moins de 3% d'eau)

1067 : dioxyde d'azote ou tetroxyde d'azote

1093 : acrylonitrile stabilisé

1442 : perchlorate d'ammonium

1486 : nitrate de potassium

1546 : arséniate d'ammonium

2027 : arsénite de sodium solide

2029 : hydrazine anhydre

2030 : hydrazine en solution aqueuse

2031 : acide nitrique à l'exclusion de l'A. nitrique fumant rouge

2032 : acide nitrique fumant rouge

• Exemple, étude de cas

Orano-Malvési est un grand consommateur d'acide nitrique pour purifier une deuxième fois l'uranium qui a déjà été purifié une première fois à l'acide sulfurique à divers endroits du monde. Il en consomme quelque

chose qui doit être de l'ordre de 15 000 m³/an. Un wagon en inox spécial tient 55 tonnes (gouv, [là](#), [là](#)), leur capacité est de 50 m³ ([là](#)). Comme l'acide concentré a une densité de ~ 1,4 pour une solution à 70 % ils se limitent probablement à un contenu de 40 m³. Cela fait 375 wagons/an pour Narbonne-Malvési, équivalent à un par jour. L'usine a aussi besoin d'ammoniac. Présentant un nouvel appareil qui consommera 66 t d'ammoniac par an, Comurhex (2010, p. 25 et 14) a mentionné que cela "*ne représente que 1,6 % de la consommation globale du site*" qui est donc alors de $(66 \div 0,016 =) 4\,125$ tonnes par an. Si un wagon en porte 54 tonnes cela fait soixante-seize wagons d'ammoniac/an pour Narbonne-Orano-Malvési.

• Rejets involontaires...

Il peut y avoir des rejets involontaires lors de ces stockages et de la distribution de ces produits azotés, seuls ou avec d'autres substances, quelques exemples glanés :

- 1973 à Potchefstroom en Afrique du Sud fissure dans un cylindre horizontal de stockage d'ammoniac, se forme un nuage blanc par réaction avec l'humidité de l'air qui d'abord flotte sur le sol et s'élèvera lentement. 18 personnes mourront d'intoxication ceraines à 400 m du réservoir, et 65 seront gravement affectés (Pasman 2015, p. 11).
- 12 fév. 1975, explosion de gaz échappés d'un dénitracteur dans l'usine de séparation (F-Area, line A chargée de convertir le nitrate en poudre d'oxyde d'uranium) de Savannah River, Caroline du Sud,. Du Tributyle phosphate y avait été envoyé accidentellement, un mur soufflé, "l'espace était rempli de fumée rouge-brune..." (Gray 1978).
- 07 août 1975 explosion dans la fabrique de poudre à munitions : nitrocellulose/gun-cotton, à Pont de buis les Quimerch, Finistère, 3 morts, 80 blessés, 90 maisons détruites, 350 endommagées ([là](#)).
- 08 décembre 1977, explosion à l'usine Abocol S.A., fabrique d'urée, près de Cartegena en Colombie, 21 tués, c'est un réacteur qui s'est rompu ([là](#)).
- Nuit du 02 au 03 décembre 1984 c'est Bhopal dans le Nord de l'Inde, ouverture d'une cuve d'isocyanate de méthyl (MIC) dans lequel est arrivée de l'eau, gaz résultants qui ont essentiellement touché des quartiers populaires, catastrophe humanitaire majeure que l'on a déjà présenté plus avant.
- Le feu dans un entrepôt de la société d'importation Haentjens au Nord de Nantes le 29/10/1987, nuage blanc et jaune de mélange de tetraoxyde de diazote et de NO₂.
- Au centre de la Lituanie alors soviétique, à 12 km de la ville de Jonova, le 20/03/1989 un réservoir d'ammoniac de 10 000 t gardé à -33°C cède parce qu'on y avait envoyé un peu d'ammoniac "chaud" (10°C) non compressé. La cuve a fait un saut de 40 mètres en se rompant, ce qui a généré une couche de 70 cm qui va s'évaporer pendant 12 heures (évalué à 1 400 tonnes). Les vapeurs se sont enflammées et on mis le feu à un entrepôt de 15 000 t d'engrais à base de nitrate d'ammonium dont la décomposition/incendie va durer trois jours (évaluation 700 tonnes de NH₄ sans contabiliser les oxydes d'azoe). Le nuage de NH₃ et NO_x est parti plein Nord (vers la Finlande) a touché une surface de plus de 400 km², 7 morts, 57 blessés et 32 000 personnes déplacées. Des concentrations invalidentes de gaz ont été mesurées jusqu'à 37 km ([là](#)).
- Le 28/08/1987, il y a un déversement de diméthylhydrazine de l'usine de traitement de déchets dangereux Tredi/Séché à Mitry-Mory à coté de l'aéroport de Roissy.
- 24 mars 1992 à 13h explosion d'un camion citerne d'ammoniac anhydre près de l'usine Sonacos de production d'huile d'arachide, zone portuaire de Bel-Air, Dakar. L'ammoniac est utilisé pour le traitement des tourteaux d'arachide afin de le transformer en aliment pour bétail. Nuage de vapeur incolore. Le soir du drame les autorités ont annoncé 43 morts et 403 blessés. Plus tard le bilan sera réévalué à 129 décès et 1150 blessés handicapés par des insuffisances respiratoires (Billon 2017, p. 95-96).
- 06 avril 1993, explosion sur le site nucléaire de Tomsok, en Sibérie, du nitrate d'uranyle et un peu d'acide nitrique ont été envoyés dans une cuve où il restait du solvant. Émanations rouge-brunes, une explosion a brisé la cuve, une deuxième a endommagé le bâtiment avec relâchement de 10 % de la radioactivité dans l'environnement (le site Orano-La Hague est typiquement à risque de ce type d'accident; Technical Note, IRSN, June 2008)
- 21 mars 2000, déraillement à Saint-Galmier (Loire) avec des wagons notamment d'acide nitrique dont un a perdu une partie de son contenu. La terre attaquée à l'acide et bourrée de nitrates qui en résulte, proche d'une rivière, sera toujours là un an plus tard ([là](#)).
- 21 sept. 2001, explosion de 200 ou 300 tonnes de nitrate d'ammonium à l'usine d'AZF, AZote de France, en bordure Sud de Toulouse, enregistré comme séismes de magnitude 3,4 ; 31 décès et plus de 2500 blessés et 30 000 logements de quartiers populaires déjà mal lotis, endommagés. Les fumerolles oranges ont

été rapidement emportées par le vent. L'usine ne rouvrira pas mais, à côté, celle de Ariane Group de Airbus-Safran pour le civil et le militaire, qui fabrique du perchlorate d'ammonium continue (elle a arrêté la fabrication de phosgène sur place; [là](#)).



Fig. 19. Cratère de la détonation de nitrate d'ammonium dans l'usine AZF 21 sept. 2001. La force de l'explosion a été estimée à un équivalent 20 à 40 tonnes de TNT (Pasman 2015, p. 11).

- 02 oct 2003, 3 à 5 tonnes de nitrate d'ammonium stockés dans une grange qui explosent suite à un incendie à Saint-Romain-en-Jarez au Nord de Saint-Chamond.
- Explosion d'un dépôt de nitrate d'ammonium à West, près de Waco au Texas en soirée du 18 avril 2013, 500 bâtiments endommagés, a fait un tremblement de terre de magnitude 2,1 (15 décès, plus de 200 blessés). Il n'existait aucun plan de sûreté.
- Le 04 mai 2013, à 02h du matin, déraillement d'un train transportant de l'acrylonitrile, ACN, et du butadiène en bordure de la bourgade de Wetteren 11 km au SE de Gand en Belgique. Le vent du SW ne soufflant pas sur la bourgade (ni vers Gand), il a été décidé de laisser brûler ces produits (ce qui pour l'acrylonitrile signifie notamment de l'acide cyanidrique, HCN) en faisant évacuer la zone sur 1/2 kilomètre (les vapeurs d'ACN toxiques en elles-mêmes sont plus lourdes que l'air et suivent la surface). Un habitant est décédé par intoxication, deux cent ont été hospitalisés. Mais une pollution gazeuse est détectée à des endroits non compris. Au total 2000 personnes ont été évacuées, les retours se feront au bout de 3 jours pour les premiers à 3 semaines pour les zones les plus affectées. Une campagne d'analyses sur 240 habitants commencée 15 jours plus tard (cyano-ethylvaline un acide aminé modifié par dégradation de l'hémoglobine qui sert de marqueur) a rendu claire que la pollution a été véhiculée aussi par l'eau, les habitants les plus marqués étant ceux dont les maisons sont sur le trajet des conduites d'évacuation d'eau vers la rivière La Schelde (Fig 20. à gauche).



Fig. 20. Déraillement et feu de wagons d'acrylonitrile à Wetteren, Belgique, le 4 mai 2013. Une étude plus tardive montrera que les personnes les plus marquées sont le long de l'évacuation des eaux (Armon et Hänninen 2015 fig. 54.2; Pasman 2015, p. 9)

- 06 août 2013, fuite d'ammoniac via un tuyau fissuré dans la grosse usine Stirol d'engrais chimique de Gorlovka/Horlivka à coté de Donetsk en Ukraine, 5 personnes décédées (notamment semble-t-il ceux envoyés réparer le tuyau), 9 en urgence, une 20aine d'hospitalisés... (cette usine est actuellement en zone russe, bombardée par l'Ukraine, elle n'est plus en fonctionnement)
- Explosion dans un hangar d'un distributeur à Igualada 160 km au SSW de Perpignan, le 12 fév. 2015 : acide nitrique, avec probablement impliquée entre autres la réaction $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ (Fig. 21).
- 12 août 2015 à 11h du soir, dans la nouvelle zone Binhai du port de Tianjin sur le golfe du Tche Li (qui donne sur la *Mer Jaune*) et au SE de Pekin : explosion d'un container de nitrocellulose surchauffé qui entraîne celle de 800 tonnes (selon le rapport officiel) d'engrais nitrate d'ammonium une minute plus tard dans l'entrepot de *Ruihai International Logistics* (dont le patron recevra la peine de mort). Elles ont soufflé cette zone de stockage portuaire, 165 décès (dont 110 pompiers), 800 blessés, 7500 containeres dévastés... Un peu plus loin est une zone de logements, 300 batiments élevés à étages, 17 000 appartements endommagés (surtout fenêtre).
- 02 juil. 2019, petite fuite d'acide nitrique sur wagons laissés en transit sur le centre de tri SNCF à 2 km au SW du centre-ville d'Avignon : de nuit, fumée blanche, odeur, yeux qui piquent... : coupure de l'électricité des caténaire pour faire un rideau d'eau, des commandos binômes en scaphandre ont pu faire un colmatage temporaire de la fuite... ([là](#)).
- L'origine de l'incendie de l'usine Lubrizol/NL Logistique le 26 sept. 2019 à Rouen est dite incertaine, mais le rapport gouvernemental écrit que « *des liquides inflammables étaient présents dans les stockages extérieurs le soir de l'incendie (diéthylamine par exemple)* ». La diéthylamine est « un liquide très inflammable (...) qui peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 1,8 à 10 % en volume » (Actu Environnement 11/03/2020).
- 04 août 2020 18h, mega-explosion dans un hangar du port de Beyrouth : nitrate d'ammonium, ~ 210 décès, 6500 bléssé-e-s, une partie de la ville très endommagée hôpitaux inclus, 300 000 déplacés (Fig. 21). Avait été déposé là 2 700 tonnes en 2014 mais on ne sait ce qui avait été prélevé, et de toute façon seule une petite partie a explosé même si une beaucoup plus grande partie a du être saupoudrée sur tous les environs comme lors de tous les accidents qu'on vient de citer.



La nube tóxica que se ha formado sobre Igualada.



Fig. 21. Si les nuages d'ammoniac sont blancs, ceux de NO_x sont rouges. En haut gauche, ciel de Catalogne (avec mats d'éoliennes) orange après une petite explosion d'acide nitrique chez le distributeur Simar SA à Igualada le 12 février 2015 (l'acide nitrique se décompose en NO₂ à la lumière et à la chaleur); en haut à droite la méga-explosion de nitrate d'ammonium qui a soufflé une zone du port de Beyrouth le 04 août 2020. En bas le 16/05/2022, selon

l'armée ukrainienne un entrepôt de nitrate d'ammoniac touché par un obus russe dans l'oblast de Karkhiv (Ukrainska Pravda).

● Et pourtant ça n'est pas nouveau.

L'un des tous premiers accidents d'activité industrielle (il y a eu avant de terribles explosions de bateaux militaires portant des munitions dont un qui a détruit la petite cité de Halifax, Canada un froid 6 dec 1917 avec 2000 tués) a fait 561 morts et 2000 blessés dès les tous débuts, le 21 sept. 1921. C'était à Oppau (banlieue nord de Mannheim) en Allemagne dans une usine BASF (l'explosion d'AZF a été un *remake* 80 ans après jour pour jour le 21 sept. 2001; dans les deux cas les usines ne re-ouvriront pas). Les 16 et 17 avril 1947 deux navires chargés de nitrate d'ammonium; le *Grandchamps*, 128m, et le *Highflyer*, explosent dans le port de Texas city (un peu au Sud de Houston). Les détonations sont à l'origine de tant d'autres incendies et explosions que le port est détruit, avec 600 tués (dont tous les pompiers de la ville sauf un).

Et le 28 juillet de la même année 1947, c'est le *Ocean Liberty*, 130 m, dont la cargaison diverse contient du nitrate d'ammonium qui brûle, fumée jaune, et finira par exploser à Brest (un remorqueur avait eu le temps de l'éloigner du port mais quelques milliers de maisons seront détruites par incendies).

- 12 Janvier 1953, l'évaporateur de l'unité pilote (batiment 678-G dans la T Area) du tout nouveau site militaire Savannah River, Caroline du Sud (Du Pont exploitant) explose. c'était le moyen essayé alors d'évaporer l'acide nitrique en excès de la solution avec le plutonium issue du procédé Purex (réaction avec du TBP-kérosène résiduel; "S.R.S. at Fifty", chap. 14, p. 365).

- Hiver 1957-1958, explosion sur le centre nucléaire à Kychtym (= Tchéliabinsk-40 ville alors secrète qui s'appelle aujourd'hui Ozersk, au Nord de Mayak ou Maïak) dans le Sud-Ouest de l'Oural : "*Cette explosion s'expliquerait par l'échauffement de quantités excessives de nitrate d'ammonium présentes dans une ou plusieurs cuves de stockage de solutions de produits de fission dont on aurait retiré le césium-137, ou bien par des réactions chimiques des nitrates avec des résidus organiques de décomposition du solvant utilisé dans le procédé de séparation chimique.*" (Pharabod et Schapira 1988, p. 50). Dans ce cas il y a dispersion de la radioactivité avec les molécules azotées (usine de type Orano-La-Hague).

VIII. Destinées à être rejetées dans l'environnement (hors agricole)

● Nouveaux produits du siècle

Il est fabriqué industriellement aujourd'hui 180 millions de tonnes d'ammoniac par an. C'est complètement nouveau à l'échelle du siècle puisque c'était ~ 0 en 1920.

Et avec ça le monde produit 60 millions de tonnes d'acide nitrique par an.

Et puis il y a tous les produits fabriqués en aval avec ces briques azotées de base, des quantités bien plus petites, mais des molécules très spécialisées et leurs intermédiaires, certaines a priori inoffensives, d'autres de terribles poisons (même quand elles sont simples comme l'acide cyanhydrique).

▪ Fabrications

Il y a les rejets normaux de fabrication d'acide nitrique. USP technologies indiquait en 2015 : "*Typiquement, les usines existantes d'acide nitrique ont le droit de produire 2,5 kg de NOx par tonne d'acide nitrique produit.*". Ils disent qu'au moment où ils écrivent les émissions de NOx sont de l'ordre de 1500 à 3000 ppm, ce qui donne des rejets de l'ordre de 2 à 5 grammes NOx par mètre cube rejeté dans l'atmosphère mais que les nouvelles usines à construire devront se limiter à 200 ppm. Et puis la limite des émissions dans les nouvelles unités est fixée depuis mars 1993 à 7 kg de N₂O par tonne d'acide nitrique produit (Esteves 2002, p. 28). C'est pour 60 millions de tonnes d'acide nitrique par an.

▪ Toute fabrication chimique est confrontée à des problèmes de rejets, qui, officiellement en tout cas, sont plus sérieusement pris en compte aujourd'hui. On a vu par ex. que pour le nylon 6,6 il se forme une molécule de N₂O pour une molécule d'acide adipique, soit par monomère du nylon. La composition en volume de N₂O dans les effluents gazeux est d'environ 20 à 30 %. Il existe maintenant des procédés (énergivores, > 1000°C sous pression) de destruction de N₂O. Mais 21 % du N₂O est alors transformé en NOx qu'il faut essayer d'utiliser ailleurs. En 1990 14 % des émissions mondiales de N₂O étaient attribuées à la production d'acide adipique (Esteves 2002, p. 24).

▪ Jetables

L'immense majorité de ces (relativement nouveaux) produits azotés anthropiques, même hors agricole, finit dans l'environnement.

Que deviennent nos produits en nylons, polyuréthanes (carcasses de voitures... et tout un tas de produits), formica, résines aminoplastes des lamellé-collés, contreplaqué, à la fin de leur usage ? certains vont finir dans un feu, d'autres vont traîner abandonnés, etc. Leurs atomes constitutifs (C, O, N, H...) sont banals et non dangereux en eux-mêmes (comme l'est par ex. l'uranium, métal lourd). Tout va dépendre de l'histoire chimique de leur re-abandon à la nature.

▪ Incinérateurs...

Les incinérateurs réduisent des matières condensées en gaz d'un côté, machefer de l'autre. Ils sont quelque chose de récent, s'étant multipliés en France dans les années 1980-2010. Il y en a 126 en France pour 14,5 millions de tonnes de déchets traités (selon zerowastes). Il est estimé par exemple que celui de Toulouse a rejeté 322 tonnes de NOx en 2020 (Le Figaro 14/09/2022). Et encore il est bien en dessous des normes autorisées pour incinérateurs qui sont de 200 mgN/m³ en moyenne journalière.

• La guerre, cette caractéristique de l'espèce humaine : avant, pendant, après

▪ On a vu plus avant que des élites du moment au pouvoir, tels pour notre côté des T. Breton, des E. Macron, des S. Lecornu..., lancent l'Europe "*en économie de guerre*", avec une production de (gros, c'est plus des *canons de 75*) obus par ex. qui va augmenter année après année.

▪ La particularité d'une bombe est qu'elle est conçue pour être lâchée sur des endroits à détruire et/ou sur des personnes à supprimer. Ce faisant, presque par définition, son matériel est pour l'atmosphère, cela déjà lors des entraînements indispensables, puis des conflits (y compris pour détruire des usines et stockages de produits azotés, ex. Fig. 21, bas). Le 18 avril 1999 l'OTAN a bombardé l'usine chimique serbe de Pancevo proche de Belgrade et quantité de nitrate d'ammonium et mononitrate phosphaté, entre autres, sont partis dans le Danube via un canal.

Le gros de la réaction d'explosion n'est pas polluant. Les produits de la réaction théorique simplifiée sur le papier sont des gaz parmi N₂, CO₂, H₂O et O₂. Néanmoins tous produisent du CO (d'autant plus qu'ils ne sont pas balancés en oxygène tel le TNT), et des NOx. Il semble n'y avoir presque pas d'études sur ce sujet, a) parce que beaucoup de facteurs entrent en jeu et, b) que c'est difficile à mesurer. Il y a aussi mention de NH₃ et HCN (EPA 1979) et il y a des imbrûlés.

▪ Première guerre mondiale

On estime que 1,5 milliard de projectiles, obus de l'époque, mortiers, grenades, ont été tirés durant la première guerre, et que 200 millions n'ont pas explosés (les blessés ou morts continuent après la guerre lors de travaux ou ramassages). Dans les années 1920s jusqu'en 1950 une partie a été désossée et la poudre (dont on sait peu de choses) utilisée comme engrais. D'autres ont été détruits. Exemple dans la Meuse, Forêt de Spincourt entre Etain et Longuyon à côté de la D618 : « la place à gaz » : une clairière : 200 000 obus chimiques à croix bleues détruits en 1920 (emploi de travailleurs immigrés; les ruraux/élus locaux s'y sont opposés mais l'État, l'élite parisienne du moment, l'a imposé et fait faire) → rien ne pousse à cet endroit (il y a des métaux aussi avec). En l'an 2000 la mémoire de l'endroit était perdue, plus personnes ne savait ce qu'était ce lieu étrange. En 2007 on retrouve des archives, d'un seul coup en 2015 le représentant de l'État, après avoir imposé aux locaux la pollution de leur endroit 90 ans auparavant, interdit alors la culture sur 100 hectares. Il y a eu un autre site de destruction à Sissonne dans l'Aisnes.

Et on retrouve l'anion perchlorate du perchlorate d'ammonium, en Champagne notamment, dans les eaux souterraines le long de la ligne de front, qui, pendant 4 ans faisait 700 km.

- Ou bien ces munitions sont jetées à la mer : Le banc de sable de Paardenmarkt près de la plage connue de Knokke à côté de Zeebrugge en Belgique abrite 35 000 tonnes d'anciennes munitions. "*La France refuse de dire clairement quelles sont les zones concernées mais on sait qu'il y a bien eu ce type de déversement au large de Dunkerque, Gravelines ou encore Boulogne-sur-mer.*" (France-Info, 07/02/2019) ce qui outre l'inconnu en cours à cause de leur dégradation pose le problème annexe des éoliennes off shore qui arrivent avec des câbles électriques sous-marins un peu partout.

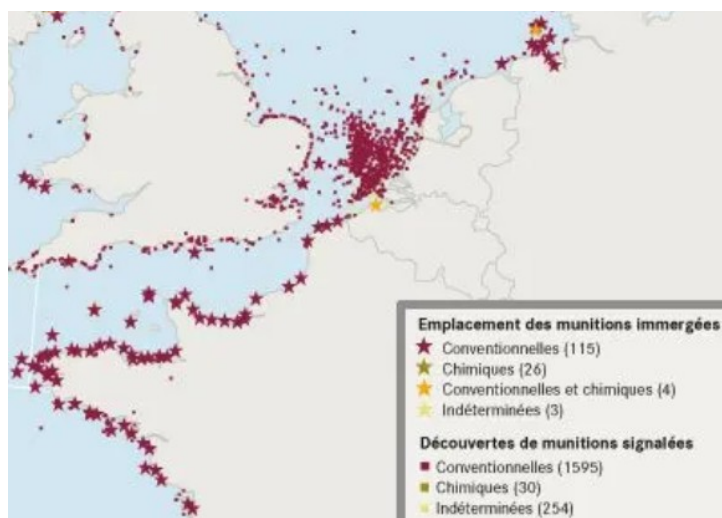


Fig. 22. "Emplacement des munitions immergées et des découvertes de munitions signalées entre 1999 et 2008 - Commission OSPAR", (France-Info, 07/02/2019, m-à-j 11/06/2020)

▪ Deuxième guerre mondiale.

Les sources sont d'accord sur un tonnage de 160 000 tonnes de bombes déversées par avion sur le Japon de 1942 à 1945.

Pour l'Europe, l'Allemagne essentiellement, c'est plus compliqué. Seuls les "alliés" ont pratiqué des bombardements aériens massifs, avec l'exemple des villes de Hambourg et de Dresde, i.e. les bombes coté soviétique ont été essentiellement celles d'artillerie, très abondantes parce qu'ils ont du défaire les divisions du Reich qui défendaient Berlin coté Est, mais notre littérature occidentale ne parle guère de ce qui s'est passé de ce côté là et il y a la barrière de la langue. On trouve toujours aujourd'hui chaque année des dizaines de milliers de munitions non explosées, grenades et les différentes sortes de bombes dans le Brandebourg notamment. Les tonnages rapportés dans la littérature occidentale sont ceux aériens des alliés, selon les sources de 1,3 jusqu'à 1,9 millions de tonnes (comptabilisées au décollage; les US tons sont $\approx 0,9$ tonne du S.I.)

▪ Vietnam

Bouny (2010 p. 101) : "Au prorata de sa superficie, le Laos deviendra le pays le plus bombardé du monde : il recevra un tonnage de bombes équivalent à celui qui fut déversé pendant toute la seconde guerre mondiale, tandis que le Vietnam endurera trois fois et demi le même tonnage - sans compter les 100 millions de litres de gaz et autres agents chimiques. Plus tard le Cambodge à son tour connaîtra un sort similaire avec 113 716 sites bombardés."; lors de l'offensive du Têt qui commence le 30 janvier 1968 (p. 110) : "Sur la région de Cu Chi il est tombé plus d'un million de tonnes de bombes soit plus de 10 tonnes par habitant, ce qui en fait l'endroit le plus bombardé, gazé et défolié de toute l'histoire des guerres humaines". p. 126 : "... l'intérieur d'un Cambodge écrasé sous 2 757 000 tonnes de bombes entre octobre 1965 et août 1973." avec note bas de page de l'éditeur : "Des documents récents déclassifiés prouvent que le Vietnam, le Laos et le Cambodge reçurent chacun d'avantage de bombes que le tonnage utilisé par les alliés durant toute la seconde guerre mondiale. Par comparaison, 160 000 tonnes de bombes ont été déversées sur le Japon de 1942 à 45 et 1,3 million de tonnes sur l'Allemagne de 1940 à 1945. Dans toute l'histoire de l'humanité, aucun autre pays n'a été autant bombardé que le Cambodge, sauf... le Vietnam."; p. 134 : "... Nixon ordonna la campagne de bombardement de Noël 1972... Ces bombardements sur le Nord Vietnam durèrent 12 jours et 11 nuits... L'US Air Force a effectué 4 000 sorties, dont 700 de haute altitude pilonnant en aveugle les populations urbaines, déversant 15 000 tonnes de bombes..."; p. 209 : ". Suite à leur départ, les américains ont imposé un blocus économique absolu (associations caritatives comprises) de 20 ans sur le pays qu'ils ont ravagé au delà de l'imagination (constructions, agriculture, médical, usines : tout est ruines dans le Nord, de vastes régions du Sud sont polluées à la dioxine...) (p. 209).

Dans ces pays il reste des millions de bombes non explosées qui apparaissent lors de creusements.

▪ Aussi (par exemple) : "Suite à la libération [de S. Hussein], l'État du Koweït a entrepris une tâche extensive d'opérations de détonation au cours desquelles de grandes quantités de munitions non explosées ont été détruites en feu à ciel ouvert ou détonation dans des puits souterrains. Il en est résulté une contamination des sols en nitroaromatiques, nitroamines et esters de nitrate." (Omar et al. 2009, p. 155).

Encore ne parlent-ils pas de la *nouveauté* : l'uranium appauvri. Quasi tous les obus américains anti-chars au devant de la charge azotée au Koweït avaient une flèche en uranium dit appauvri qui est est de l'uranium métallique pur (dont une partie est vaporisée à l'impact). Et c'est pareil à Bassora (Meissonnier et al. 2001). "On sait que ce type d'obus est tiré en rafales par les avions [les A-10 qui sont des sortes de "Stukas modernes", de basse altitude pour les champs de bataille] et on a donné pour la guerre du Golfe le chiffre considérable de 900 000 tirs. Avec les autres types d'obus c'est environ 300 tonnes d'uranium appauvri qui auraient effectivement envoyées sur le terrain." (la, p. 10).

● Industries (exemples)

- Orano-Malvesi(Comurhex) : cette usine Seveso-seuil-haut est toute dépendante de l'azote. Davis (2001, p. 193) rapporte un flux annuel de : "19 000 tonnes de dépôts nitrés" en 1998. C'est l'équivalent, par an, à une porcherie de 630 000 porcs.
- Un thésard du CEA a calculé que cette usine a déjà rejeté par les cheminées (sans compter les bassins) 42 144 tonnes de protoxyde d'azote N_2O dans l'atmosphère (soit près de 22 millions de m^3 normés).
- Jusqu'à la fin des années 2010, la Comurhex rejetait de l'ordre d'une demie-tonne d'ammoniac, NH_3 , par jour par les cheminées. Les personnes qui y passaient rapportaient "ça pue vraiment très fort l'ammoniac". L'industriel (d'État) finira par avoir injonction (par l'État) de diminuer ces rejets là d'un ordre de grandeur. Dans les années 2010s ils étaient d'une 30 aines de tonnes/an, avec autorisation préfectorale d'en rejeter 40 tonnes.
- Il y a aussi NO_x : dans les années 2000-2010s, Orano-Malvesi rejetait par les cheminées de l'ordre de 550 kg NO_x chaque jour soit ~ 180 tonnes/an puis de l'ordre de 130 t/an au début des années 2010s, avec autorisation préfectorale actuelle d'en rejeter 193 tonnes/an.
- Il y a les rejets liquides de nitrates : dans les années 1990s et 2000s la Comurhex rejetait ~ 50 tonnes de nitrate/an dans le canal de Narbonne. Là aussi elle devra diminuer ce rejet ($\div$ par 7) mais il y a des accidents... (rupture de digue, inondations, tuyau qui fuit...).
- Les solutions de nitrates polluées vont dans des bassins. 66 hectares sont remplis de solutions nitrées de 80 à 800 g/l, dont 30 à 40 % sont du nitrate d'ammonium ("solution type" : 400 g/l NO_3 , 47 g/l NH_4). Ils sont soumis à évaporation sous le soleil fort de l'endroit, la température dépasse 30°C trente jours par an, et il y a le vent, la zone est un débouché local de la Tramontane. De plus Orano peut accélérer l'évaporation en pulvérisant l'eau en utilisant des pompes flottantes.
- Pour ce qui est de la seule mesure d'ammoniac gazeux, NH_3 , effectuée ailleurs qu'aux cheminées, par des capteurs à l'acide phosphorique, Atmo Occitanie (2021, p. 8) a constaté : "*La décroissance des concentrations de NH_3 en s'éloignant des bassins montre que les émissions de NH_3 provenant de ces bassins ont une influence directe sur l'environnement immédiat d'Orano Malvesi, indépendamment de la direction du vent et des quantités émises au niveau des cheminées.*".
- Les rejets N_2O et NO_x de ces 66 hectares de bassins d'évaporation ne sont pas étudiés (ignorés), quelques réflexions à partir de ce qu'on sait des sols :
 - N_2O est formé à partir d'ammonium ("nitrification" aérobie) et surtout à partir des nitrates en conditions anaérobies par la partie microbienne (bactérie, fungus). Ca peut être, respectivement, la surface et le fond de bassins remplis de ces substances ? (pour la "dénitrification", une réduction, il faut un donneur d'électrons, NH_4 ?, rejets de dodécane ou kérosène ou isoparaffine de l'usine ?, pollen, etc.);
 - les émissions de NO_x dans les sols sont proportionnels à la quantité d'apport d'azote et en représentent environ 0,5 % (par ex. Veldkamp et Keller 1997), notamment par les mêmes processus que N_2O . Ici 15 000 m^3 de nitrates par an sont déversés et bien étalés au soleil.
- Les nitrates (d'ammonium qui plus est) sont une source majeure de particules fines $PM_{2,5}$ (aérosols) particulièrement quand on les pulvérise avec des pompes ou qu'il y a des embruns à cause du vent.
- Il y a "d'autres Malvesi" pour l'uranium, au Canada (Blind River, Ontario), aux États-Unis (Metropolis), en Russie (Angarsk et Seversk en Sibérie), en Grande Bretagne (Springfields, maintenant fermée), un projet d'ouverture au Kazakhstan... Et les poids lourds du GIEC à la COP 28 en 2023, États-Unis, France, Grande Bretagne, Pays Bas, Corée du Sud... ont lancé l'initiative : "*Tripling nuclear energy*" d'ici 2050 → il va falloir, et vite, beaucoup d'azote (i.e. d'ammoniac puisque tout part de là) pour tripler les quantité d'uranium nécessaire.
- Orano-La Hague (qui succède à Marcoule) à l'autre bout de la chaîne dépend aussi de l'azote. L'usine a un tuyau pour envoyer chaque année dans la Manche quelques 3 000 tonnes de nitrates, une centaine de tonnes de nitrite (comme le remarque l'Acro, l'équivalent annuel en azote du lisier de 100 000 porcs) ainsi que de l'ammonium et 400 tonnes d'hydrazine.

Là, en dehors de ces rejets directs, ce ne sont plus des bassins, mais des fûts parce qu'on est dans du très contaminé. Une partie non explicitée des ~ 100 000 fûts de bitumes (Marcoule et La Hague) contiennent des nitrates, notamment d'ammonium (c'est donc un mélange de matière réductrice et de matière oxydante..., sans commentaire pour des déchets toxiques qui sont sensés rester sables 100 000 ans...), d'autres des ferrocyanures ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$). Il y a de ce type de déchets ailleurs, Davis (2001, p. 252) cite pour Cadarache : "*le bâtiment 411 abrite un entrepôt de 2 265 t de thorium sous forme de nitrate cristal.*" (décompte sur le métal plus du double en comptant le nitrate) et l'usine de la Rochelle (qui a appartenu successivement à Pechiney, Rhône-Poulenc, Rhodia puis Solvay) qui traitait le minéral monazite importé possède aussi 11 000 tonnes de nitrates de thorium (déchet).

IX. L'azote agricole

L'azote est nécessaire aux plantes, et dès lors qu'on veut des récoltes en compétition commerciale chaque année, ou qu'on veut faire l'énergie par la biomasse, il n'est plus possible de se passer d'engrais, et d'abord azotés. Cet usage représente de loin le plus gros tonnage utilisé des formes réactives de l'azote. 13 millions de tonnes de ces produits azotés comme engrais sont produits chaque année aux USA par exemple (qui représente 4 % de la population mondiale).

IX-1. Les engrais chimiques azotés

- **Ammoniac** liquéfié, NH_3 , sous pression injecté directement 10 à 20 cm sous la surface avec un "couteau" où il se vaporise instantanément. C'est une méthode largement utilisée aux USA (pas en France).

- **Solutions ammoniacales** NH_4OH sont parfois injectées directement dans le sol (sol acides).

- **Nitrate d'ammonium, NA**, NH_4NO_3

Il peut être presque pur ou souvent mélangé avec du carbonate (marne, calcaire ou dolomie broyée) ou du sulfate d'ammonium (ou phosphates) pour le rendre plus stable.

Les grades commerciaux des engrais sont des solutions avec 83% de NA (44%), ou en produits solides (32%). Mais ces derniers ont perdus des parts de marché pour l'urée parce que leur contenu azote est inférieur (33-35% contre 45-46 %), sont plus chers, éventuellement plus dangereux.

Des études ont montré que cet engrais est plus efficace que NO_3 seul (bien que NH_3 soit toxique pour une partie des plantes). Au prix peu élevé, c'est le plus utilisé en France (pour 1995/96 : 1 024 milliers de tonnes sur un total de 2392).

Les plantes peuvent absorber NO_3^- et NH_4^+ .

NO_3^- (échangé contre HCO_3^- ou OH^- ?) est réduit dans les racines (par la nitrate réductase abondante dans les cellules de l'épiderme de la racine) surtout chez les plantes ligneuses ou stocké dans des vacuoles, ou envoyé aux feuilles (via des protéines) où cela sera fait, cela souvent chez les plantes herbacées.

Le cation ammonium est moins mobile, collé électrostatiquement aux argiles du sol qui sont chargées négativement. Seul celui très proche de la racine est accessible (lui est transformé en fonction amine ou amide non toxique, il y a 3 enzymes pour cela). Mais sa plus grande partie va être transformée en nitrate par les bactéries du sol, ce qui dépend de la température et peut prendre du temps, et c'est sous cette forme plus mobile qu'il sera à son tour, un peu plus tard, plus accessible.

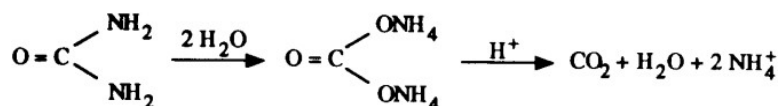
- **Sulfate d'ammonium** $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, Probablement pas trop cher parce que c'est un sous-produit abondant (déchet...) de la fabrication du caprolactame pour le nylon 6 (75 % aux USA) ou des centrales électriques au charbon. Son contenu d'azote est assez bas, 21,2 % et ne représente que 2 % des apports par engrais. Le sulfate d'ammonium laisse une acidité résiduelle qui peut-être utile dans les sols alcalins, il convient pour les sols calcaires, et donc ceux qui manquent de soufre ce qui se trouve dans certaines régions (Australie).

- **chlorure d'ammoniaque** (sols calcaires).

- **nitrate** de chaux, nitrates de soude (pour sols acide, vites perdus s'il pleut)

- **l'urée** $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

L'urée contient 46 % d'azote. Elle est répandue en granulés qui seront dégradés progressivement (par bactérie du sol *nitrosomonas* par ex.). Elle est hydratée dans le sol (Perrin et Scharff 1995, p. 705) :



"On a souvent indiqué que l'assimilation de l'urée par les plantes nécessitait généralement sa nitrification par l'action de micro-organismes, action lente à une température inférieure à 6 °C. On conçoit donc que l'urée, bien adaptée aux climats chauds et humides, soit l'engrais azoté le plus utilisé en Asie, notamment en riziculture, alors qu'il ne représente en France que 20 % de la consommation d'engrais azotés. Cependant, des études agronomiques récentes semblent montrer que l'urée peut parfaitement être utilisée y compris dans les zones froides ou tempérées sauf dans les sols sablonneux ou très calcaires où le nitrate d'ammonium est plus performant... On assiste... au développement de solutions azotées obtenues par mélange de solutions de nitrate d'ammonium et d'urée. La plus fréquente en Europe est la solution 30 % de densité 1300 kg/m³ et

contenant 420 kg de nitrate d'ammonium, 330 kg d'urée et 250 kg d'eau par tonne. Dans ce cas, la moitié de l'azote provient de l'urée et l'autre moitié du nitrate d'ammonium"

L'urée est aussi mise dans les pailles pauvres données aux ruminants (les micro-organismes du rumen peuvent la dégrader)

Si 80 % de l'urée est utilisée comme engrais, on a vu qu'une partie sert à faire des résines aminoplastes.

- **Phosphate mono et di-ammoniaque** (dit NP), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.
- **Cyanamide calcique** (pour sol acides)
- Déchets agro-industriels (non chimiques) contiennent de 4 à 9 % d'azote organique (tourteaux, sang séché, cornes torréfiées, déchets de poissons...).

IX-2. Le bouleversement de l'arrivée des engrais chimiques

IX-2-1. Un exemple, la Champagne crayeuse

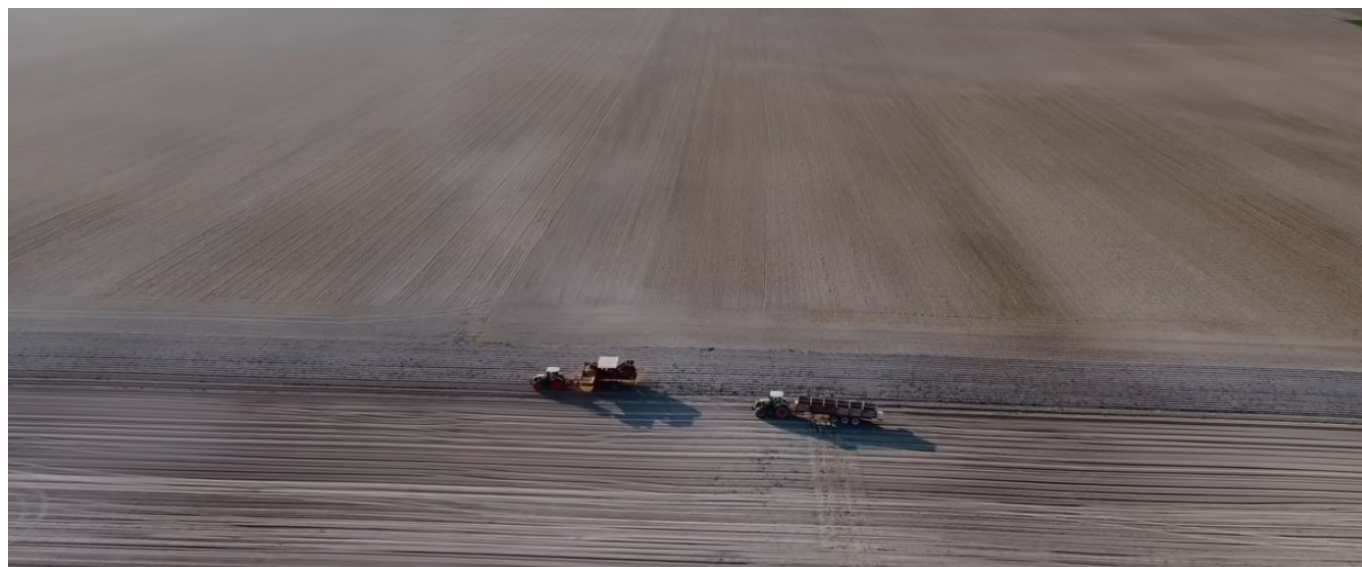


Fig. 23. Champagne crayeuse. En haut le savart dominant la région avant 1945 (ici dans le camp militaire de Suippes; in Chevalier 1972). En bas, champagne crayeuse caractéristique vers l'année 2020 (illustration in Schruijer et Pirard 2022)

Les paysages actuels à perte de vue de céréales et betteraves vigoureuses de Champagne pour prendre cet exemple parmi les vastes étendues crayeuses du bassin parisien, étaient avant la première guerre *la champagne pouilleuse* avec des champs maigres de seigle, avoine et sarrasin autour des villages, et au delà des pinèdes plantées domaines des lapins et de la chasse, et savarts à moutons. Des exploitations avaient doucement grandi sur les meilleurs terrains qu'on commençait à amender entre les deux guerres (on passait d'une taille de 5 à 25 ha). Puis on change d'ordre de grandeur, 115 000 hectares de bois ont été défrichés entre

1950 et 1969 (mesuré sur photo aériennes; Chevalier 1972). Cela a été rendu facile avec l'arrivée des bulldozers, des tracteurs, avec le pétrole nécessaire, le remembrement a aidé et, des... engrais minéraux qui changeaient la donne. Le tout allait de paire avec un arrêt de l'entretien des bêtes indispensables jusque là pour la traction et le fumier, et l'abandon des ovins avec la disparitions des savarts.

Avec cette mécanisation et l'usage des engrais, le tonnage de sucre à l'hectare en Champagne dépassait celui de la canne à sucre aux Antilles dans les années 1970s (communication personnelle alors d'un jeune agriculteur parenté de l'Aube).

▪ Chevalier (1972 p. 306) faisait la remarque que le déboisement favorise :

- La vitesse des vents qui à son tour accroît l'évapo-transpiration,
- des variations plus rapides de la température et de l'hygrométrie,
- l'érosion, et l'appauvrissement biologique.

"Dans ce paysage où les besoins de l'agriculture ont conduit l'homme à défricher entièrement un espace naturel, mettant à nu le sol et même la roche par fuite de sols sur les versants, le téléinterpréteur et le géographe ne peuvent que s'interroger avec une certaine inquiétude sur le pouvoir des agriculteurs et des agronomes de maintenir cet équilibre tout à fait artificiel." (Mainguet et Canon 1981).

En été après récoltes quand il fait chaud, pour les voyageurs aujourd'hui c'est une vaste étendue de terre nue à perte de vue sur laquelle frappe directement le soleil, terres qui ont été azotées au printemps.

Pour cet exemple de la Champagne crayeuse il s'est donc produit autour les années 1950s-60s un changement majeur. Ce n'est pas forcément au même moment partout mais cette même tendance s'est produite dans des grands pays du monde. Changement en effet, Billen écrit (2022) :

"... engrais de synthèse. Car, si ceux-ci constituent aujourd'hui la source principale de fertilisation en agriculture dite « conventionnelle », ce n'est pas du tout traditionnel. C'est devenu ordinaire alors que c'est un fait assez extraordinaire que l'agriculture, qui date du Néolithique, se situe tout à coup en aval de l'industrie de la chimie lourde. Pendant des millénaires, l'agriculture s'est parfaitement passée d'azote industriel. C'est d'ailleurs tout l'art de l'agriculture de restituer au sol l'azote qu'on lui enlève...".

IX-2-2. L'azote réactif perdu sur la surface : sols, eaux

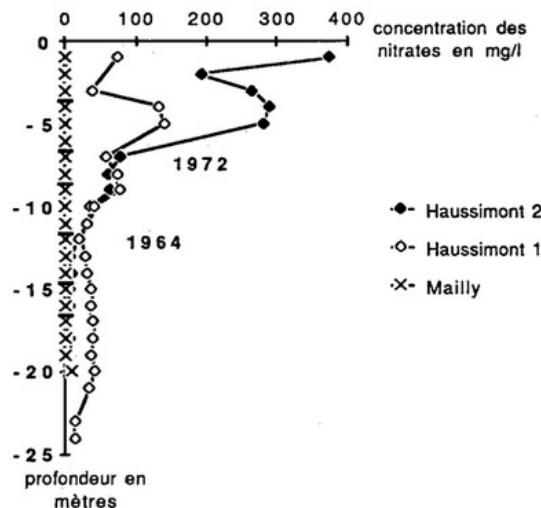


Fig. 24 Concentration en nitrate dans la partie non saturée du sol sur 3 sites de Champagne crayeuse. Mailly (les croix collées sur l'axe vertical) sous savart naturel jamais cultivé (Camp de Mailly) : pas de nitrate.

Haussimont 1 (rond vide) : site cultivé avec engrais; Haussimont 2 (rond plein): zone défrichée en 1964 puis cultivée avec engrais et, depuis 1972 reçoit des épandages d'eaux résiduelles de féculerie (in Vachier et Dever 1990; Haussimont est proche de la N4 entre Vitry-le-François et Sézanne)

● L'anion nitrate NO_3^- est très soluble, s'il n'est pas rapidement absorbé par la plante (excès de nitrate par rapport aux capacités de fixation de la plante à ce moment), on va le retrouver dans l'eau (lixiviation, ruissellement). Dans l'exemple que nous avons pris, la craie fait un peu éponge et on trouve que l'eau interstitielle est riche en nitrates dans les premiers mètres de sol (Fig. 24).

▪ Billen 2022 : "Ces engrais permettent une intensification extrême de l'agriculture. Dès que l'on intensifie et que l'on spécialise l'agriculture, on ouvre les cycles de matières, ce qui donne lieu à des pertes considérables. Les pertes environnementales d'azote, c'est-à-dire les quantités non utilisées par les plantes pour leur croissance, se retrouvent dans le sol sous la forme de nitrates... Il y a aussi des pertes gazeuses sous forme d'ammoniac et de protoxyde d'azote, qui est aussi un gaz à effet de serre. Ces pertes sont d'autant plus fortes que l'usage des engrais est important par hectare."

▪ Selon l'UNEP (2025) : "Dans les derniers 150 ans les circulations anthropiques d'azote réactif ont été multipliées par dix... La prise par les récoltes d'azote en engrais est limitée. Chaque année 200 millions de tonnes d'azote réactif - 80 pour cent - est perdu dans l'environnement."

▪ Wim de Vries, professeur d'analyse des systèmes environnementaux à l'Université et Recherche de Wageningen en Hollande dit que (in Euractive, B. Maguire, 13/12/2023, [là](#)) :

"De 100 kg d'azote répandu, la moyenne globale est que 14 kg finissent dans les récoltes que nous mangeons et 4 kg dans la nourriture animale - c'est l'échelle globale",

le reste vogue dans la nature.

▪ CGDD (2015, p. 5 puis 7 puis 8) :

"La France est... premier consommateur d'engrais minéraux azotés de l'Union européenne : 2,2 millions de tonnes (Mt) d'azote consommées en France en 2013 sous forme d'engrais manufacturés, contre 1,7 Mt en Allemagne, soit 20 % de la consommation totale de l'Union européenne." (...)

« l'étude du bilan de la circulation de l'azote dans l'agriculture fait apparaître des quantités non négligeables d'azote en excès, qui pourraient atteindre 1,5 Mt par an, non assimilées par les plantes et rejetées dans l'eau, dans l'air ou stockées dans le sol. »; 0,2 Mt en "volatilisation minérale", 0,4 Mt en "volatilisation organique" et 0,9 Mt comme "surplus (perte dans les eaux)" (...)

"les pertes d'azote sont considérables (... soit 1,5 MtN). Elles atteignent près de la moitié de l'azote qui entre dans ce bilan. Rapportée aux apports d'azote de synthèse, ce ratio monte à plus de 80 %."

Dans ces chiffres seul l'azote est compté. S'il ne s'agit que d'un composé, par ex. l'azote dans le nitrate, on écrit : $30\text{g NO}_3\text{-N}$ (le "-N" rajouté précisant qu'on ne prend que le poids de l'atome azote). Or la masse d'une mole de nitrate est 62 g pour 14 g d'azote, donc ce $30\text{ NO}_3\text{-N}$ correspond à $30 \times 62 \div 14 \approx 133\text{g NO}_3^-$.

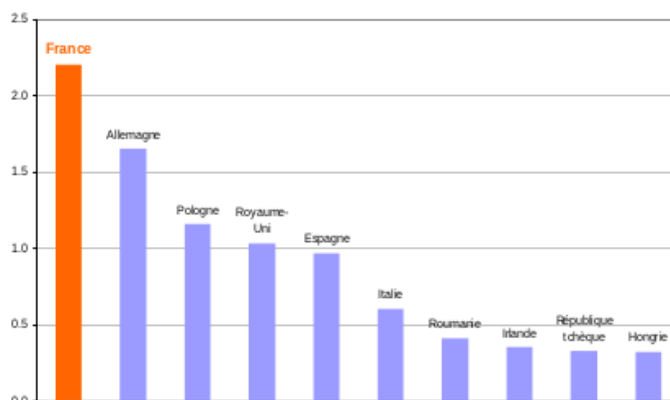


Fig. 25. "Consommation d'engrais minéraux azotés en 2013 (Mt d'azote) : 10 premiers États membres de l'Union européenne" (source Eurostat in (CGDD 2015, p. 6).

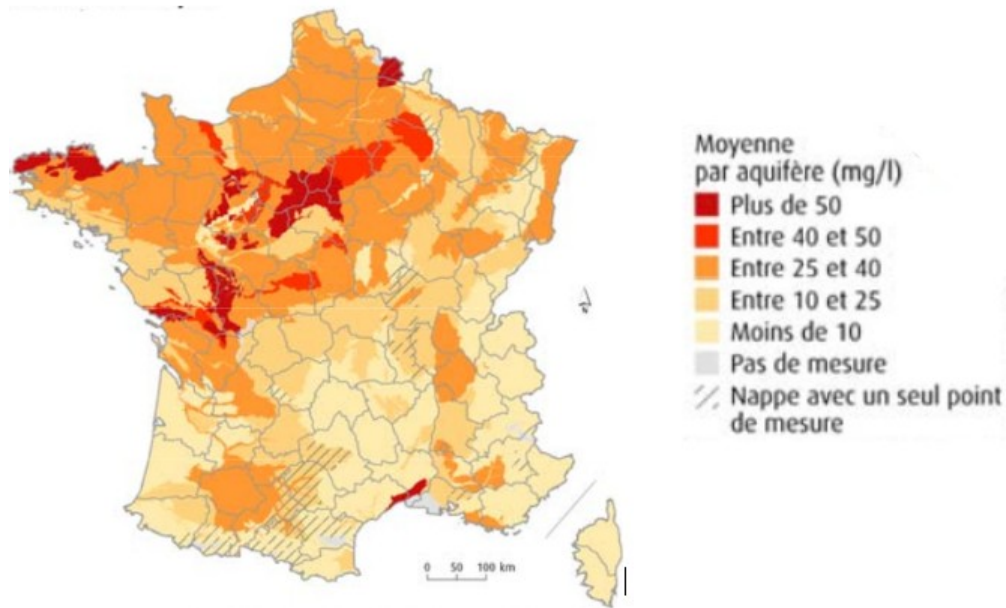


Fig. 26. "Concentration moyenne en nitrates dans les eaux souterraines en 2011" (CGDD 2015, p.11).

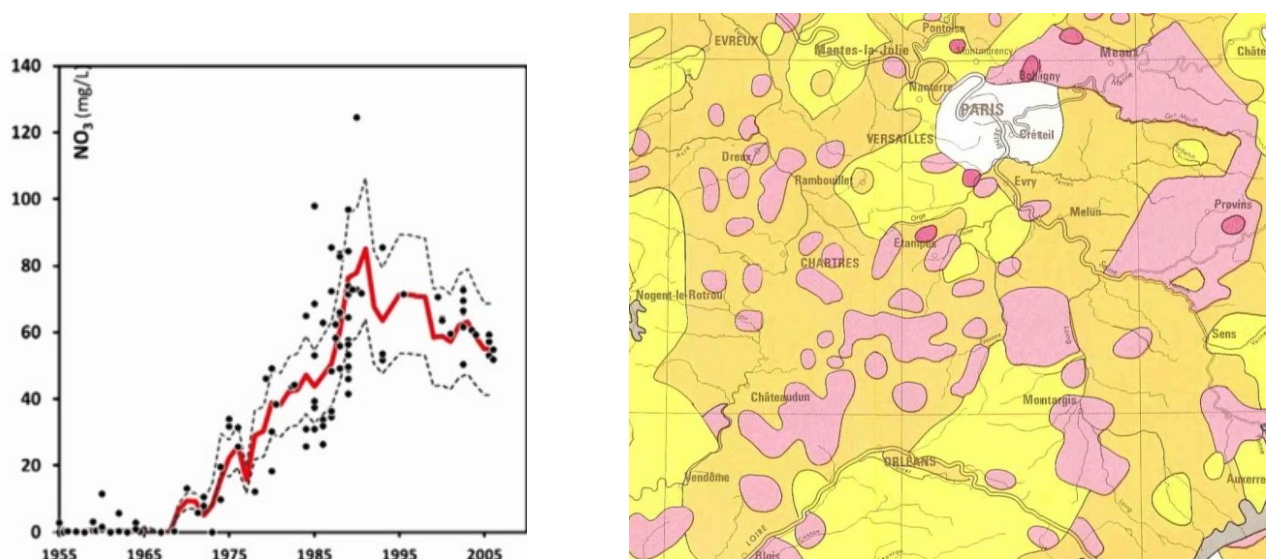


Fig. 27. A gauche, concentrations en nitrates dans les eaux d'infiltration en Bretagne (Aquilina 2016 à 44:11); à droite "Teneur en nitrate des nappes phréatiques de la France - État 1983" partie centrale du bassin de Paris; le taux de celle en rose est > 50 mg/l (et > 100 mg/l en rose foncé); et : 50 mg/l < orange < 25 mg/l (Lallemand-Barrès 1985).

IX-2-3. Des composés réactifs d'azote s'échangent entre la surface et l'atmosphère

● Introduction-résumé

C'est un domaine complexe, les mesures de terrain ne sont pas chose facile et sont rares, souvent partielles (N_2O exclusivement car demande du GIEC, sans celle de NO en dépit de son lien avec l'ozone des canicules) et leurs interprétations difficiles. De nombreux processus microbiens ont des chaînes de réactions au sein desquelles apparaissent les phases gazeuses NO et N_2O , qui peuvent s'échapper si les conditions le permettent.

Ainsi il est souvent question de nitrification et de dénitrification, qu'on peut présenter :

- La *nitrification* est l'oxydation d'ammonium jusqu'à nitrate, $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$. Pour cela il faut de l'oxygène moléculaire. La nitrification implique d'abord des bactéries du genre *Nitromonas* [ou nitrosobactéries] dans la transformation d'ammonium en nitrite (l'oxydation d'une mole relâche 6 moles d'électrons, $\text{N}^{3+} \rightarrow \text{N}^{3+} + 6 \text{e}^-$ qui servent au métabolisme des bactéries). Le nitrite n'y est pas très stable et par l'intervention de bactéries *Nitrobacter* (qui récupèrent 2 moles d' e^- $\text{N}^{+3} \rightarrow \text{N}^{+5} + 2 \text{e}^-$, l'accepteur étant l'oxygène) la transformation finira en nitrate. *Nitromonas* et *Nitrobacter* sont autotrophes.
- La *dénitrification* est la réduction des oxydes d'azote en produits gazeux principalement par des bactéries (aussi champignons). Le produit final est le diazote N_2 mais en passant par les produits intermédiaires (en partant de NO_3^-) de NO puis N_2O (qui donc arrêteny la chaîne s'ils peuvent s'échapper).

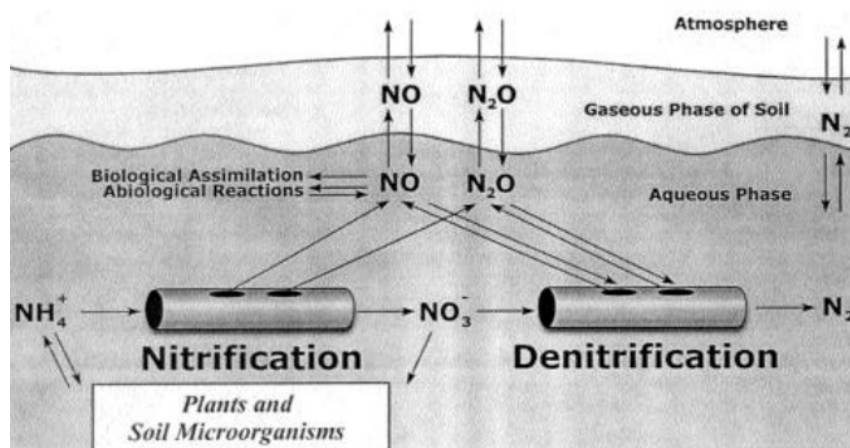


Fig. 28. Ce petit schéma simplifié (utilisé pour présenter un modèle dit du *trou dans la conduite*) donne une petite image de mémorisation des deux grands processus microbiens (de Davidson et al. 2000 p. 669)

Basés sur les quelques citations qui vont suivre, des facteurs ressortent :

- la présence d'engrais dans le sol augmente les émissions;
- la texture du sol joue beaucoup : émission plus forte des sols aérés (a priori dans ce cas NO);
- l'humidité du sol a un grand rôle, l'eau permet la diffusion des ions mais gêne la circulation des gaz, y compris oxygène qui peut manquer; elle défavorise l'émission de NO (nitrification) mais favorise celle de N_2O (dénitrification);
- la température du sol (quelque soit son humidité) accélère les processus enzymatiques et le taux de reproduction microbienne (exponentiellement semble-t-il, sur un certain intervalle) et les émissions qui en résultent.

• Quelques études

- Davidson et al. (2000, p. 668) : "Les agronomes qui ont étudié la production de monoxyde d'azote dans les sols dans des conditions de laboratoire dans les années 1960s et 1970s en général ont trouvé que la production de NO faisait moins de 2% de l'engrais (azoté) appliqué aux sols..."
- Davidson et al. (2000 p. 669) : "Dans les sols secs, bien aérés, le processus oxydant de nitrification domine, et le gaz le plus oxydé, NO , est l'oxyde d'azote le plus commun émis du sol. Parce que la diffusivité des gaz est élevée dans les sols secs, beaucoup de NO peut s'échapper par diffusion du sol avant d'être consommé. Dans les sols mouillés, où la diffusivité des gaz est plus faible et l'aération plus pauvre, beaucoup du NO est réduit avant de pouvoir s'échapper du sol et l'oxyde plus réduit, N_2O est donc le produit final dominant. Lorsque le sol est encore plus saturé d'eau et principalement anaérobie, beaucoup de N_2O est à son tour réduit en N_2 , par les dénitrificateurs avant qu'il s'échappe du sol." Le processus est facilité par des bactéries comme *Pseudomonas* (qui dans ce cas utilisent l'azote oxydé comme accepteur d'électrons pendant la respiration, nécessaire vu le manque d'oxygène).
- Smith et al. (1998), qui n'ont mesuré que le gaz N_2O , trouvent aussi que ses émissions augmentent, exponentiellement, avec la température et la saturation du sol en eau, ce qui va de paire avec le contenu argileux (alors dénitrification).

▪ Davidson et al. (2000 p. 669) : concluent que pour comprendre le lien entre un sol et ses émissions, il est nécessaire de mesurer les deux oxydes, N_2O et NO (Fig. 29.). Ils concluent aussi (puisque dans l'atmosphère NO finit par être transformé en N_2O) que (p. 679) :

"l'inquiétude locale et régionale sur l'ozone troposphérique pourrait être atténuée en évitant les applications d'engrais pendant les périodes sèches, lorsque le précurseur d'ozone NO a le plus de chance de fuir..."

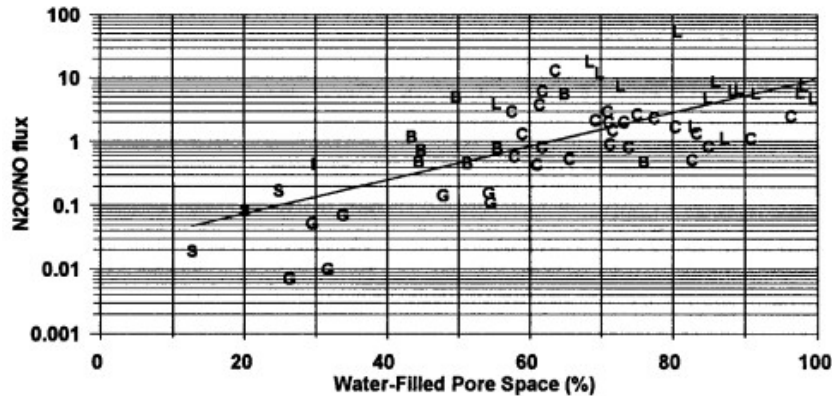


Fig. 29. Lien entre le rapport N_2O/NO et le pourcentage d'espaces poreux remplis d'eau WFPS (water-filled pore space). Au dessus de $WFPS = 60\%$, ce qui est le plus courant, le protoxyde d'azote N_2O est le gaz le plus émis (jusqu'à $10 \times NO$). Dans les sols secs, c'est juste l'opposé. Il s'agit d'une tendance, les écarts sont larges, nombreux autres paramètres pouvant jouer. *in* Davidson et al. (2000, fig. 6; mesures en zone sub tropicale).

▪ Une chimiodénitrification, réaction, abiotique impliquant la réduction de nitrites produisant NO est suspectée mais non élucidée pour certaines situations : i) après un feu, ii) lorsqu'on mouille un sol très sec, et iii) d'un sol ayant reçu une quantité excessive d'engrais, dans lesquels cas les nitrites peuvent s'être accumulés (Davidson et al. 2000, p. 678).

▪ Pour les conditions chaudes et plutôt sèches (bon drainage) le processus principal reconnu est la nitrification, i.e. l'oxydation d'ammonium à nitrite et nitrate, Pilegaard (2013) :

"Dans les sols secs bien aérés, la nitrification est le processus dominant qui résulte en émission NO du sol parce qu'il peut diffuser hors du sol avant d'être consommé."

"les champs agricoles qui reçoivent des engrais ont montré les émissions les plus élevées";

"En général on trouve que les émissions NO s'accroissent exponentiellement avec la température du sol avec des valeurs de Q_{10}^ dans l'intervalle 2 à 3."*

"... ont trouvé que les émissions de NO étaient corrélées positivement avec le WFPS [water filled pore space] jusqu'à une température du sol de $15^\circ C$, mais aux températures du sol au dessus de $15^\circ C$ a trouvé des émissions plus élevées de NO à des valeurs WFPS plus basses."

"Un pH élevé favorise la nitrification et ainsi les émissions de NO ."

"L'humidité optimale des sols pour les émissions de NO était significativement différente entre les sols, et allait de 15 pour cent WFPS dans les sols sableux des plaines italiennes à 65 % dans les sols limoneux de hêtraies autrichiennes"

* Q_{10} : changement du taux d'émission entre 10 et $20^\circ C$

▪ Ainsi pour les terrains agricoles qui entourent l'agglomération parisienne, Rolland et al. (2010) :

"Dans les sols arables, NO est produit par le processus microbien de nitrification... Nitrification est une oxydation de NH_4^+ en NO_2^- et NO_3^- , ce qui demande la disponibilité d'oxygène moléculaire..." (...)

"La réponse des émissions de NO aux taux de fertilisation était remarquablement linéaire (avec des valeurs de R^2 supérieures à 0,99)..." (...)

"La sensibilité aux types de sols est principalement liée aux différences dans leur espace de pores de sol remplis d'eau [water-filled pore space, WFPS]... Les luvisols typiques [sol à partie supérieure lessivée sur matériel géologique meuble] produisent des pics plus élevés de NO ... parce qu'ils étaient bien drainés et leur balance eau a amené à un contenu humidité optimale du sol..." (...)

"... fortement lié à la distribution régionale des sols... dans la mesure où ils influençaient les agents physiques de la nitrification. Ces derniers incluent la température du sol, l'humidité du sol est le contenu ammonium..."

"Les émissions NO régional sur l'année arrivent à 2 623 t N-NO/an sur la région.... Le facteur total pour le NO issu de la fertilisation [bruit de fond déduit] a été 1,7 %..."

Dans ce cas précis, on voit que ces émissions d'origine agricole sont brutalement concentrées sur la fin juin-mi août (Fig. 30 : le 175^e jour correspond au début de la dernière semaine de juin, c'est à peu près fini au 225^e, ce qui est la mi août).

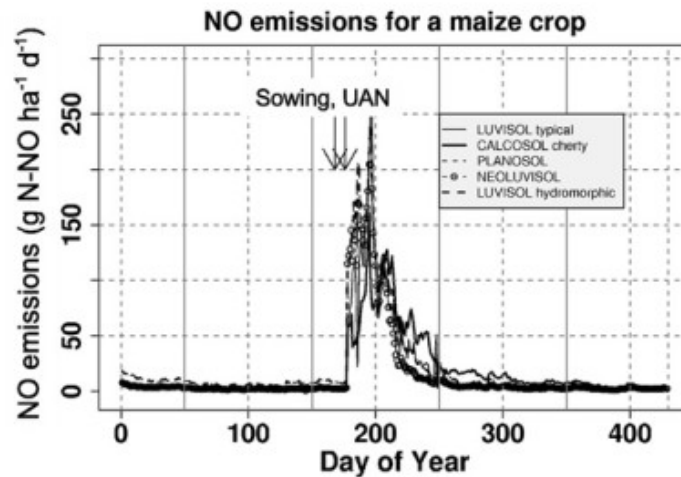


Fig. 30. "Dynamique des émissions de NO", ici pour du maïs en région parisienne en 2001 (in Rolland et al. 2010).

▪ Johansson et Granat (1984, Abstract) en mesurant le flux de NO de la terre arable vers l'atmosphère dans un site rural de Suède ont trouvé que "L'émission était élevée en été quand la température était élevée et le sol était sec.". Ils ont calculé un Q_{10} (changement du taux d'émission entre 10 et 20°C) de 3,6 pour les parcelles fertilisées en nitrate de calcium (Fig. 31). Ils n'ont pu cependant mettre en évidence de relation émission-humidité loin du degré de saturation; en tout cas lorsque ces sols sont très mouillés l'émission devient très faible.

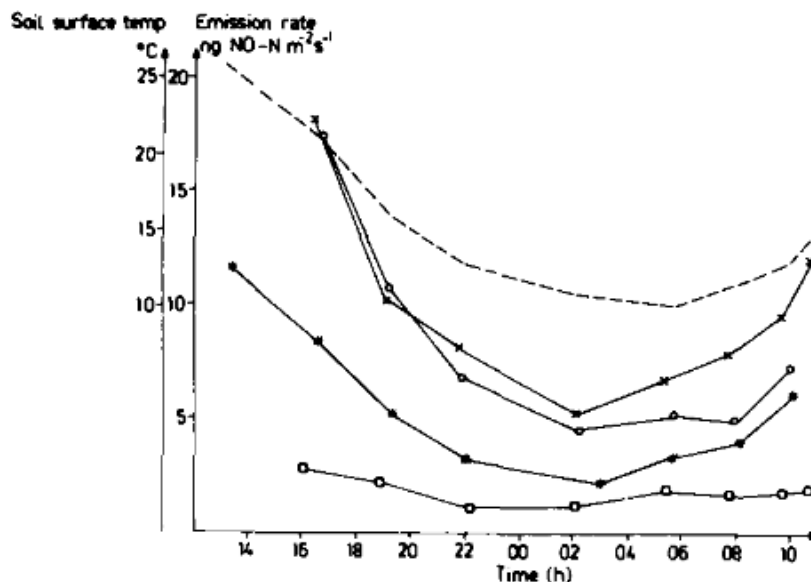


Fig. 31. "Variations journalières des émissions de NO sur quatre systèmes de culture", de haut en bas : orge puis herbe de fourrage avec engrais nitrate de calcium, puis orge et luzerne sans engrais; en pointillés température du sol à ~ - 3 cm (Johansson et Granat, 1984, fig. 6).

- Par ailleurs ces auteurs ont trouvé que l'émission de NO était nettement plus élevée d'un sol dont la végétation vient d'être coupée par comparaison à lorsqu'elle est en place, d'un facteur 1,5 à au moins 3 pour les parcelles fertilisées en nitrate de calcium, Johansson et Granat (1984 leur fig. 8 et) : "A la base, ces résultats pourraient être interprétés de deux manières :

- que NO se dépose sur la végétation,

- que la végétation gêne quelque peu le mélange vertical, et des concentrations plus élevées se font près du ou sous la surface du sol..."

- In UNEP/ILO/WHO (1997) : "*Slemr & Seiler (1984) ... ont trouvé un relâchement moyen de 20 µg azote/m² par heure de sols naturels non couverts, à parité NO et NO₂. Une couverture herbeuse réduisait le flux de relâchement alors qu'une fertilisation l'augmentait. Les engrais ammonium était environ cinq fois plus effectifs que les engrais nitrate. Cela suggère que la nitrification comme source de NO_x est plus importante que la dénitrification.*"
- Almaraz et al. (2018) écrivent : « *Nous montrons que les sols agricoles sont une source dominante de pollution NO_x en Californie, avec des émissions NO_x du sol particulièrement élevées de la région Central valley de l'État.* »
- Huang et Li (2014, p. 5) : "*Dans les mesures sur le terrain, pour un site donné, il a fréquemment été trouvé que les émissions NO du sol s'accroissent exponentiellement avec la température avec des valeurs de Q₁₀ (Q₁₀ ici signifie le changement de flux NO pour une différence de température de 10°C) de l'ordre de 2 à 3.*" Pour un lien moyen entre taux d'application d'engrais (N_{Fert}) et émission de NO, en kg N par hectare, ces auteurs trouvent de leur synthèse bibliographique, par régression linéaire des moindres carrés : Taux NO = 0,0068 N_{Fert} + 0,537, et un facteur FIE (Fertilizer Induced Emission) de 0,68 %. Il s'agit de la fraction due à l'engrais, parce que de ces chiffres les valeurs de NO produit par les parcelles-témoin sans engrais ont été soustraites.
- Une étude sur un andosol (= sols foncés de régions volcaniques actives) de culture sous serre au Japon a montré que c'est sous forme d'acide nitreux que l'azote se vaporise de ces sols (Kubota et Asami 1985). Dans les sols les nitrites, NO₂⁻ sont principalement d'origine microbienne.
- Par ailleurs l'élevage produit du purin dans lequel ammoniac, NH₃ et ammonium, NH₄ sont en équilibre. Lorsque le purin est exposé, de l'ammoniac peut s'échapper.

● A échelle globale, importance des émissions de molécules réactives d'azote par les sols agricoles ? et quand

Souvent les publications ne donnent les évaluations d'ordre de grandeur d'émissions d'oxyde d'azote (combustibles fossiles, sols agricoles...) qu'en moyenne sur une année.

- Smith et al (2008 summary) : "*L'agriculture est pour 52 et 84 % des émissions anthropiques globales de méthane et de protoxyde d'azote*" [CH₄ et N₂O].
- Skiba et al. (1997, abstract) : "*Les émissions globales annuelles du sol sont de l'ordre de 10 Tg NO-N. C'est environ la moitié de la contribution des processus de combustion des combustibles fossiles au budget annuel global de NO_x.*"
- Davidson et Kinglerle (1997) : « *Cet inventaire reconfirme que la source sol de NO est similaire en magnitude aux émissions des combustibles fossiles en NO_x* ».
- Pilegaard (2013, Introduction) ; « *La quantité de NO_x produite par l'émission des sols est comparable comme grandeur de source avec les NO_x anthropiques de combustion des carburants fossiles qui se montent à 20 à 24 Tg N/an.* ».

Or,

- Les sols agricoles n'émettent rien en hiver alors qu'ils, surtout ceux qui ont reçu de l'engrais, vont émettre pile sur le cœur de l'été (Fig. 30), fonction des conditions météorologiques. Comme la position des villes, celles des champs est immuable mais, outre leur période estivale d'activité, ils sont étroitement liés à la météo via leur contenu d'eau et la température ambiante. La météo se décline à l'échelle journalière. Elle aussi est étroitement définie géographiquement, mais de manière très mobile (y compris quand elle semble "fixe", voir par ex. § I-2-2, les *Agglutination anticycloniques*, in Leroux : [ici](#) page-numérique 52).

Les canicules sont en plein été, en plein creux des vacances (l'exemple parfait 2003 quand toutes les usines sont fermées et l'énorme trafic routier que c'est surtout elles qui génèrent absent) à plein contre-courant des variations d'émissions dues à l'usage des combustibles fossiles. Les canicules correspondent systématiquement à une pollution très forte d'ozone (carrément toxique à ces concentrations là qui vont à 200 µg/m³). Autant qu'on puisse lire dans la littérature scientifique la formation d'ozone démarre à partir de la rupture d'une molécule NO₂. On ne voit pas très bien qu'elle pourraient être ses sources si ce n'est à partir des émissions NO des sols agricoles des (vastes) zones qui emploient (en énormes quantités) des engrais

chimiques. D'après ce qu'on a lu ci-dessus : un sol sec, une température qui monte entraîne exponentiellement (ce qu'on a vu aussi) leurs émissions de NO (le gaz qui peut sortir le plus facilement du sol).

- Les organismes officiels présentent toujours des valeurs de mesures NO₂ (*spécifique*, avec le "2") moyennes 4 à 5 fois plus fortes en hiver qu'en été, y compris sur l'ensemble de la surface d'un département agricole comme la Marne (23 vs 5 µg/m³ en 2005; Atmo Champagne-Ardenne n.d.). On dirait que la nature des mesures qu'ils font est inapte à échantillonner ce qui conduit à l'ozone.

L'oxydation de NO en NO₂ par l'oxygène de l'air (aussi) semble exponentielle, mais exponentielle comme fonction de la quantité de NO (non pas avec la température). On a vu en § II-1. que d'abord doivent se former des dimères (NO)₂ ce qui ne peut se faire vite qu'à un endroit où il y a beaucoup de NO, et que dès lors la réaction est rapide, (NO)₂ + O₂ ↔ 2 NO₂.

On est laissé à imaginer que cette oxydation en NO₂ doit se produire dans des niveaux proches de la surface du sol : en dessous dans les pores et une fine couche dessus, avec un vent très faible, i.e. avant que NO ne soit dilué. Et dès lors l'ozone se formera, "prendra le relais"... (après tout, l'hydroxyle OH, cet autre radical, est quasi non mesurable, il est pourtant la gâchette de toute une série de réactions).

L'ozone est un toxique mais c'est aussi un puissant gaz à effet de serre. Il doit être l'origine d'une augmentation de température. L'échelle de temps de tout cela (conceptuelle et observée) est la journée avec des variations brutales possibles en seulement plusieurs heures, preuve de quelque chose qui a un lien étroit avec la météo (et pas grand chose à voir avec du CO₂...). Une pluie peut tout arrêter.

IX-2-4. Herbicides-pesticides azotés

Il y en a des dizaines (on a parlé de Bhopal et du Roundup® en § VI-3), mais déjà les deux que l'on voit ci-dessous, avec de la structure aromatique, du chlore et liaisons azotées intégrées, laissent une belle empreinte, notamment dans l'eau de consommation de presque toute la population française. La France est un utilisateur majeur de pesticides en général, Fig. 32.

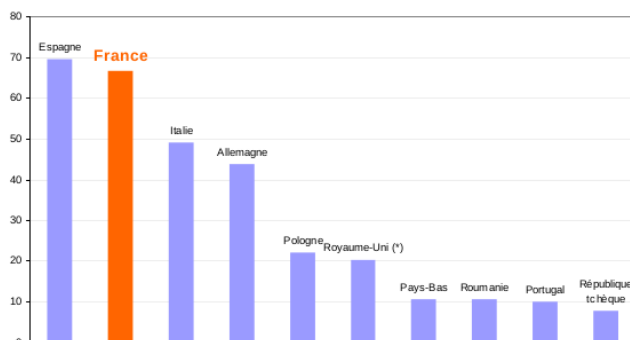


Fig. 32. "Ventes de produits phytosanitaires - plus communément appelés "pesticides" - en 2013 (Mt): 10 premiers États membres de l'Union européenne", source Eurostat- chiffre 2012 (in (CGDD 2015, p. 5).

● Atrazine, herbicide agricole

L'atrazine (triazine) tue la plupart des plantes en inhibant la photosynthèse. Toutefois, à l'instar des autres plantes monocotylédones, le maïs possède un métabolisme qui lui donne la capacité d'excréter plus rapidement cet herbicide,

Chez l'humain l'atrazine est reconnue (dans la plupart des pays) a minima comme perturbateur endocrinien.

- Le gouvernement (via le SOeS du CGDD) a publié en mars 2015 un rapport sur les pesticides dans les eaux nationales. "Au niveau des cours d'eau... 25 % des points présentant des concentrations moyennes supérieures à 0,5 µg/l. Les teneurs les plus élevées se situaient dans les régions céréalières, de maïsiculture ou de viticulture. Les trois pesticides les plus relevés ... étaient l'AMPA, le glyphosate et l'atrazine déséthyl... Au niveau des eaux souterraines... avec 5,9 % des points présentant des concentrations moyennes annuelles supérieurs à 0,5 µg/L... En tête des substances les plus fréquentes : l'atrazine déséthyl le déisopropyl-déséthyl-atrazine et l'atrazine. Ce sont tous trois des herbicides (finalement...) interdits par l'Union européenne." (cité in Actu Environnement 13/03/2015).

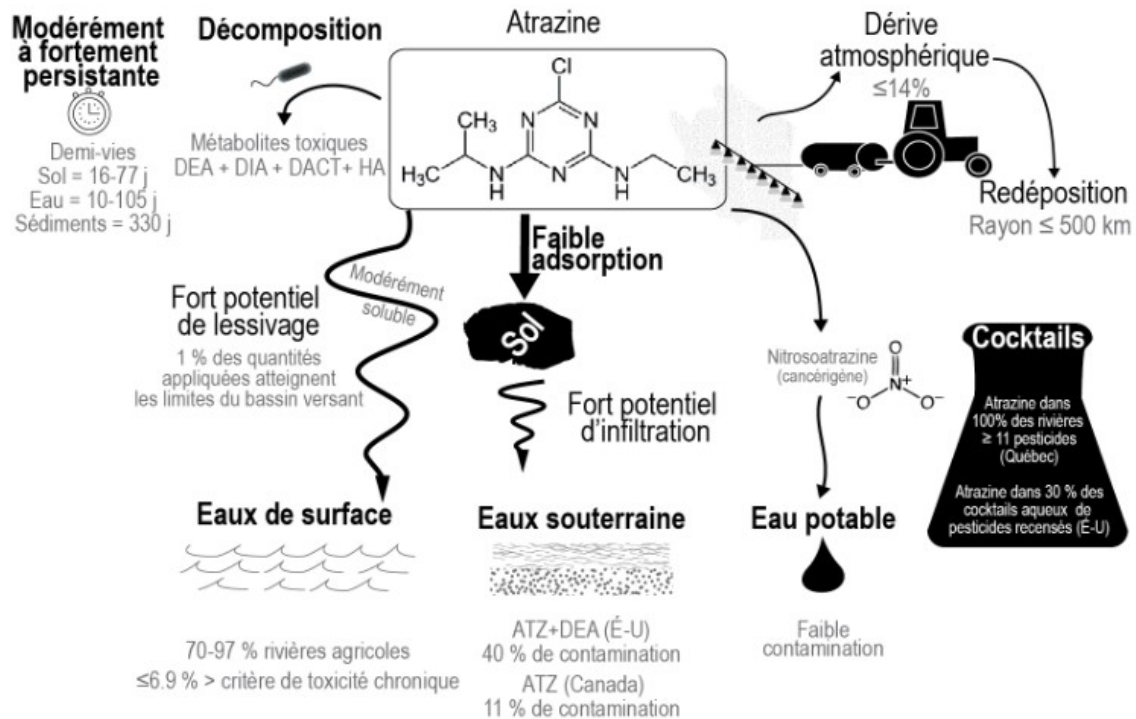
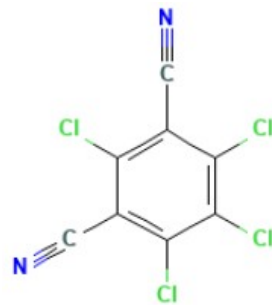


Fig. 33. "Mouvement et persistance de l'atrazine dans l'environnement" (Hénault-Ethier n.d.)

● Chlorothalonil, fongicide agricole

Le tetrachloro-isophthalonitrile*, TCPN, ou chlorothalonil est une poudre cristalline blanche, qui fond à 250°C. A haute température il se décompose en produisant de l'acide chlorhydrique. Il est produit par "chlorination d'isophthalonitrile ou par traitement d'amide de tetrachloroisophthaloyl avec de l'oxychlorure de phosphore." (UNEP/OMS, IPC INCHEM, "chlorothalonil", [là](#)). Il est très peu hydrosoluble, 0,6 à 1,2 mg/l à 25°C (hydrophobe) mais réagit avec le groupement thiol (-SH) ce qui fait qu'il affecte un grand nombre de processus enzymatiques dans les cellules.



*nitrile en suffixe, signifie qu'est présent le groupement $-C\equiv N$ donc de formule $R-CN$ (en préfixe c'est cyano).

Vendu comme fongicide (granules ou poudre mouillables) à large spectre (mais aussi comme bactéricide et nématicide), il est dit inhiber les réactions enzymatiques des spores fongiques. Il est utilisé sur les pommes de terres, les arachides, tomates légumes et fruits, sur le soja en Amérique du Sud. L'application se fait plusieurs fois (4 à 9) par saison. C'est aussi la matière active de produits xyloprotecteurs et peintures marines *antifouling*. Ce fongicide a été utilisé pendant des décennies, depuis 1966 aux USA. Il n'était pas recherché dans les analyses d'eau. Il a été interdit en mai 2020. Depuis qu'il est recherché, 2023, l'Anses trouve son résidu à plus de 0,1 µg/l dans plus d'une analyse sur deux d'eau potable du robinet en France, aussi dans les eaux vendues en bouteille, et écrit : "il paraît donc omniprésent dans les eaux de surfaces comme souterraines" (site gouvernemental [vie-publique.fr](#), consulté juin 2025, [là](#)).

X. Saupoudrage *gratuit* d'engrais chimiques à la surface de la Terre par la voie aérienne

Fabrications involontaires de molécules réactives d'azote (processus à haute température), rejets lors des fabrications volontaires puis de leurs dérivées, une branche massive de la chimie, rejets involontaires dans les stockages et transports, rejets enfin suite à leur utilisation : émissions des sols et des eaux, usages militaires, rebus industriels...

La Fig. 21. par ex. peut être une aide pour "visualiser", mais en fait c'est à peu près partout. Il n'est plus possible d'y échapper. Dans nos contrées, l'environnement reçoit un vrai stock d'azote d'origine anthropique sous diverses formes chimiques et physiques, un amendement obligatoire si l'on veut...

Johansson et Granat (1984, p. 36) :

"Le dépôt humide est mesuré dans cette zone [Suède] être d'environ 4 kg N/ha/an (1,7 kg NO₃⁻-N/ha/an, 1,9 kg NH₄⁺-N/ha/an et 0,7 kg N-organique/ha/an). Le dépôt à sec de matière particulaire contribue pour moins de 0,3 kg N/ha/an... Ces flux de dépôt sont typiques des zones affectées par les grandes émissions anthropiques en Europe."

ou UNEP/ILO/WHO (1997 § 3.2.2) :

"A cause du dépôt atmosphérique d'azote, l'eau du sol sous les forêts et autre végétation non fertilisée, la végétation peut être polluée avec des nitrates. Par exemple, pour 20 % des surfaces forestières de Hollande, la concentration nitrate de l'eau phréatique est supérieure à 50 mg/litre (le standard de la C.E.); dans 37 % il est plus élevé que 25 mg/litre (Boumans & Beltaman 1991). Le dépôt moyen annuel d'azote en Hollande et 45 kg/ha; de celà, approximativement 10 kg/ha est du au dépôt sec de NO_x."

Bibliographie

- AICHe 2016, "Introduction to ammonia production", ici.
- AIE/OCDE 1991, "Les émissions de gaz à effet de serre – Le rôle de l'énergie", 25p.
- Almaraz, M. - Bai, E. - Wang, C. - Trousdell, S. - Conley, S. - Faloona, I. - Houlton, B.Z. 2018, "Agriculture is a major source of NO_x pollution in California", ScienceAdvance, vol. 4 (n°1), DOI:10.1126/sciadv.aao3477, [là](#).
- Andra 1995, ""Bilan des travaux 1994 - Relatif à l'étude du stockage des déchets radioactifs en formation géologique profonde", 7 chapitres, environ 750p.
- Aquilina, L. 2016, "Quand les eaux souterraines de Bretagne racontent l'histoire du climat...", Espace des sciences, exposé 02 mars, [là](#).
- Armon, R.H. - Hänninen, O. (edit) 2015, "Environmental indicators", Springer
- Atkins, P. - Overton, T. - Rourke, J. - Weller, M. - Armstrong, F. - Hagerman, M. 2010 (5th édit.), "Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry", Freeman and Company, Oxford University Press, 824p.
- Atmo Champagne-Ardenne n.d., "Dioxyde d'Azote dans l'air en Champagne-Ardenne", dépliant 4p ("campagne de 2005", 234 capteurs, mesures 8 semaines en été, 13/06 au 12/08/2005, 8 semaines en hiver, 12/12/05 à 10/02/2006: capteurs à NO₂ laissés 15 jours sur le terrain puis analysés par colorimétrie.
- Benjamin, M.M. 2002, "Water Chemistry", McGraw-Hill edit., 668p.
- Billen, G. 2022 (dir. rech. CNRS), "Pendant des millénaires, l'agriculture s'est parfaitement passée d'engrais de synthèse", interrogé par L. Radisson, Actu-Environnement, 14 avril.
- Billon, C. 2017 "Nulle part où je vie ou meurt", Mon petit éditeur, 108p ([là](#))
- Bishop, M. 2001, "An introduction to Chemistry", Chiral publishing cie, 776p.
- Boundless 2023 (compiled), "General Biology", LibreText™, 47 chapters.
- Bouny, A. 2010, "Apocalypse Viêt Nam – Agent orange", 2010, édit. Demi-Lune, 400p.
- Brasseur, G. - Solomon, S. 1986 "Aeronomy of the middle Atmosphere", D. Reidel Publ., Dordrecht, 447p.
- Carrega, M. - Verney, V. 2017 (3^e edit, 2002), "Matières Plastique", Dunod, 690p.

- Catling, D.C. - Kasting, J.F. 2017, "Atmospheric Evolution on Inhabited and Lifeless Worlds", Cambridge Univ. Press, 592p.
- CGDD 2015, Commissariat Général au Développement Durable, "Les pollutions par les engrais azotés et les produits phytosanitaires : coûts et solutions", Etudes & documents, n°136, décembre, 25p.
- Chevalier, Y. 1972, "Métamorphose de la Champagne crayeuse: déboisement et équilibre biologique", Revue forestière française, 24(4):303-10, [là](#).
- Comurhex 2010, "Document descriptif de projet (DDP)", Ref.3030 30 Z NS 002 rév. 6 janvier, 33p.
- Cox, P.A. 2004 (2nd ed.), "Inorganic Chemistry", Instant Notes series, BIOS Scientific Publisher, 283p.
- Crutzen, P.J. - Zimmermann, P.H. 1991, "The changing photochemistry of the troposphere", Tellus, 43AB: 136-51.
- Davidson, E.A. - Kingery, W. 1997, "A global inventory of nitric oxide emissions from soils", Nutrient Cycling in Agroecosystems, vol. 48: 37-50, [là](#).
- Davidson, E.A. - Keller, M. - Erickson, H.E. - Verchot, L.V. - Veldkamp, E. 2000, "Testing a Conceptual Model of Soil Emissions of Nitrous and Nitric Oxides", BioScience, vol. 50, n°8: 667-80, [là](#).
- Davis, M. 2001, "La France nucléaire, matières et sites - 2002", WISE-Paris édit. 336p.
- Dincer, I. (edit.) - Rosen, M.A. - Al-Zareer, M. 2018, "Comprehensive Energy Systems", vol. 3, "Chemical Energy Production", 3.1 "Hydrogen Production" (pp.1-40) : § 3.11.5.1.4.4, "Steam methane reforming", Elsevier
- Duchaufour, P. - Souchier, B. 1979, "Pédologie - 2 Constituants et Propriétés du sol", Masson.
- EPA 1979, "Détonation of Explosives; An AP-42 Update", EPA-450/4-79-023, 17p.
- Erisman, J.W. - Heij, G.J. 1991, "Concentration and Deposition of Acidifying Compounds", Studies in Environmental Science, vol. 46: 51-96.
- Er-Raki, A. 2021, "Études des impacts environnementaux pour l'évaluation dynamique des filières industrielles: application au déploiement des scénarios de la transition énergétique", thèse INP de Toulouse, 361p.
- Esteves, P. 2002, "Traitement catalytique de N₂O provenant des effluents gazeux industriels", Thèse Univ. Sc. et Tech. de Lille, 197p.
- Farrauto, R.J. - Dorazio, L. - Bartholomew, C.H. 2016, "Introduction to Catalysis and Industrial Catalytic Processes", AiChE/Wiley ed.
- Galbally, I.E. - Roy, C.R. 1978, "Loss of fixed nitrogen from soils by nitric oxide exhalation", Nature, vol. 275, 26 October : 734-5, [là](#).
- Gossner, C.M, Schlundt, J. - Embarek, P.B. - Hird, S. - Lo Fo Wong, D. - Ocampo Beltran, J.J. - Teoh, K.N. - Tritscher, A. 2009, "The Melamine Incident: Implications for international Food and Feed Safety", Environ Health Perspec., 117(12):1803-8, [là](#).
- Gray, L.W. 1978 "An Explosion and Fire During Conversion of Liquid Uranyl Nitrate to Solid Uranium Oxide", Nuclear Safety, vol. 19, n°1: 91-99.
- Greenwood, N.N. - Earnshaw, A. 1998 (1984), "Chemistry of the Elements", Butterworth/Heinemann, 1343p.
- Gupta, R.C. 2009, "Handbook of toxicology of chemical warfare agents", Elsevier, 1168p.
- Guignard, J.L. - Cosson, L. - Henry, M. 1985, "Abrégé de phytochimie", Masson, 224p.
- Hecklen, J. 1976, "Atmospheric Chemistry", Academic Press, 406p.
- Hénault-Ethier, L. n.d., "Document d'information : l'atrazine, interdit en Europe, répandu au Canada", ACME (Association Canadienne des Médecins pour l'Environnement)/équiterre: 16p, [là](#).
- Huang, Y. - Li, D. 2014, "Soil nitric oxide emissions from terrestrial ecosystem in China: a synthesis of modeling and measurements", Scientific Reports, 4, 7406: DOI: 10.1038/srep07406
- Johansson, C. - Granat, L. 1984, "Emission of nitric oxide from arable land", Tellus, 36B: 25-37, [là](#).
- Kalemios, A. 2020, "The nature of the chemical bond in NO₃, neutral and anion", Theoretical Chemistry Accounts 139/50, 10p.

- Kubota, M. - Asami, T. 1985, "Volatilization of nitrous acid from upland soils", *Soil. Sci. Plant Nutr.*, 31 (1): 27-34.
- Lacroix-Riz, A. 2013, "Industriels et banquiers français sous l'occupation", Armand Collin, 815p.
- Langrand, J. - Blanc-Brisset L. - Boucaud-Maitre, D. - Puskarczyk, E. - Nisse, P. - Garnier, R. - Pulse, C. 2019, "Sévérité des intoxications aiguës par des herbicides à base de glyphosate contenant de la POEA", *Toxicologie Analytique et Clinique*, vol. 31, issue 2, supplément, mai, p. 545, [là](#).
- Lallemant-Barrès 1985, "Teneurs en nitrates des nappes phréatiques de la France - Etat 1983", carte et notice, BRGM 85 SGN 442 EAU/Ministère Environnement
- Le Coarer, J. 2003, "Chimie - Le minimum à savoir", Grenoble Sciences, EDP, 182p.
- Lefèvre, J. (sous dir. de) 1986, "Les déchets nucléaires", collection CEA, edit. Eyrolles, 513p.
- Mainguet, M. - Canon, L. 1981, "Les images-Landsat, outil de diagnostic de la dégradation des paysages - étude-test du centre-est du bassin parisien", *Travaux de l'Institut de Géographie de Reims*, n° 45-46: 71-87, [là](#).
- Marécal, V. 2014, "Atmosphère: Structure et composition", 98 diapositives cnrm-game (Météo-France/Cnrs).
- Maxwell, G.R. 2004, "Synthetic Nitrogen Products", Kluwer Academic Publishers, 432p.
- McQuarrie, D.A. - Simon, J.D. 1977, "Physical Chemistry - A Molecular Approach", University Science Book, 1360p.
- Meissonnier, M. - Loore, F. - Trilling, R. 2001, "Uranium appauvri - la guerre invisible", Laffont edit., 407p.
- Michel, J-M. n.d.-1, "Fabrication et Propriétés de la nitrocellulose", Société Chimique de France, 13p.
- Michel, J-M. n.d.-2, "La découverte du celluloid", Société Chimique de France, 9p. ([là](#)).
- Michel, J-M. n.d.-4 "Pellicules photographie - cinématographie", Société Chimique de France, 17p. ([là](#)).
- Michel, J-M. n.d.-5, "Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France : Le Nylon 66", Société Chimique de France, 27p.
- Moore, W.J. 1963(1950; 4th Edit), "Physical Chemistry", Longmans Green edit., 473p.
- NRC, National Research Council 2014, "Acute Exposure Guideline Levels for selected Airborne Chemicals - Volume 17", National Academy of Sciences, USA.
- Omar, S.A.S - Bhat, N.R. - Asem, A. 2009, "Critical Assessment of the Environmental Consequences of the Invasion of Kuwait, the Gulf War, and the Aftermath", in, Hutzinger et al., "The Handbook of Environmental Chemistry", vol. 3 Anthropogenic Compound, Part U : Tarek A.K. et Barcelo, D., "Environmental Consequence of War and Aftermath", 325p., Springer-Verlag.
- Oswald, R. - Behrendt, T. - Ermel, M. - Wu, D. - Su, H. - Cheng, Y. - Breuninger, C. - Moravek, A. - Mougin, E. - Delon, C. et al. 2013, "Emissions from Soil Bacteria as a Major Source of Atmospheric Reactive Nitrogen", *Science*, 341(6151): 1233-1235, [ici](#) + suppl. [là](#).
- Pasman, H. 2015, "Risk Analysis and Control for Industrial Processes - Gas, Oil and Chemicals", Elsevier, IChemE, B.H.
- Perrin, R. - Scharff, J-P. 1995, "Chimie industrielle", Masson, 1136p.
- Pharabod, J.P. - Schapira, J.P. 1988, "Les jeux de l'atome et du hasard", Calmann-Levy, 247p.
- Pilegaard, K. 2013, "Processes regulating nitric oxide emissions from soils", *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 368: 20130126, [là](#).
- Robin, M-M. 2008, "Le monde selon Monsanto", La Découverte/Arte edit., 372p.
- Rolland, M.N. - Gabrielle, B. - Laville, P. - Cellier, P. - Beekmann, M. - Gillot, J.M. - Michelin, J. - Hadjar, D. - Curci, G. 2010, "High-resolution inventory of NO emissions from agricultural soils over the Ile-de-France region", *Environmental Pollution*, 158: 711-22, [là](#).
- Schruijer, F. - Pirard N. 2022, "Tu nourriras le monde", film documentaire, 1h29, [là](#).
- Seinfeld, J.H. - Pandis, S.N. 2016 (3rd Ed.), "Atmospheric Chemistry and Physics", Wiley, 1120p.

- Skiba, U. - Fowler, D. - Smith, K.A. 1997, "Nitric oxide emissions from agricultural soils in temperate and tropical climates: sources, controls and mitigation options", *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, vol. 48, issue 1-2: 139-53.
- Smith, K.A - Thomson, P.E. - Clayton, H. - Mctaggardt, L.P. - Conen, F. 1998, "Effects of temperature, water content and nitrogen fertilisation on emissions of nitrous oxide by soils", *Atmospheric Environment*, vol. 32, iss. 19: 3301-09.
- Smith, P. et al (nb auteurs) 2008, "Greenhouse gas mitigation in agriculture", *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 363: 789-813.
- S.R.S at fifty (Savannah River Site, 50th Anniversary book), n.d., le 50^e anniversaire était en 2000.
- UNEP/ILO/WHO 1997 (2nd Edit.), "Nitrogen Oxides", International Programme on Chemical Safety, (IPCS-INCHEM), *Environmental Health Criteria 188* : ici.
- UNEP 2025 (consulté en mai-juin), "Facts about Nitrogen Pollution", site <https://www.unep.org/facts-about-nitrogen-pollution>
- USP Technologies 2015, "Nitrogen Oxides (NOx) Abatement with Hydrogen Peroxide", ©
- Vachier, P. - Dever, L. 1990, "Qualité des eaux de recharge de la nappe et pratique agricole en pays de craie. Cas de la Champagne"; in Calvet, R. (edit.), *Internat. Symposium "Nitrates-Agriculture-Eau"*, Paris 7-8 nov.: 251-56.
- Veldkamp, E. - Keller, M. 1997, "Fertilizer-induced nitric oxide emissions from agricultural soils", *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48: 60-77
- Yun, H. - Wang, W. - Wang, T. - Xia, M. - Yu, C. - Wang, Z. - Poon, S.C.N. - Yue, D. - Zhou, Y. 2018, "Nitrate formation from heterogeneous uptake of dinitrogen pentoxide during a severe haze in southern China", *Atmos. Chem. Phys.*, 18: 17515-527, là.
- Zumdahl, S.S. 1999, "Chimie Générale", De Boeck ed., 500p.