

Electrosynthèse de l'hydroxylamine

L'hydroxylamine NH_2OH joue un rôle important dans l'industrie chimique. Plusieurs procédés industriels ont été mis au point pour permettre sa synthèse, on peut citer l'hydrogénation catalytique de l'acide nitrique en hydroxylamine.

Cependant ces procédés présentent l'inconvénient de ne pas être sélectifs et de conduire à de nombreux sous produits.

Une nouvelle voie électrochimique semble prometteuse ; elle est étudiée ici.

La Figure A1 représente les courbes de densité de courant j en fonction du potentiel, E_{ESH} , d'une électrode de platine, exprimée par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). L'électrode de platine est au contact d'une solution d'acide sulfurique ($4,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans laquelle on fait barboter un gaz (monoxyde d'azote ou argon), à la pression d'un bar.

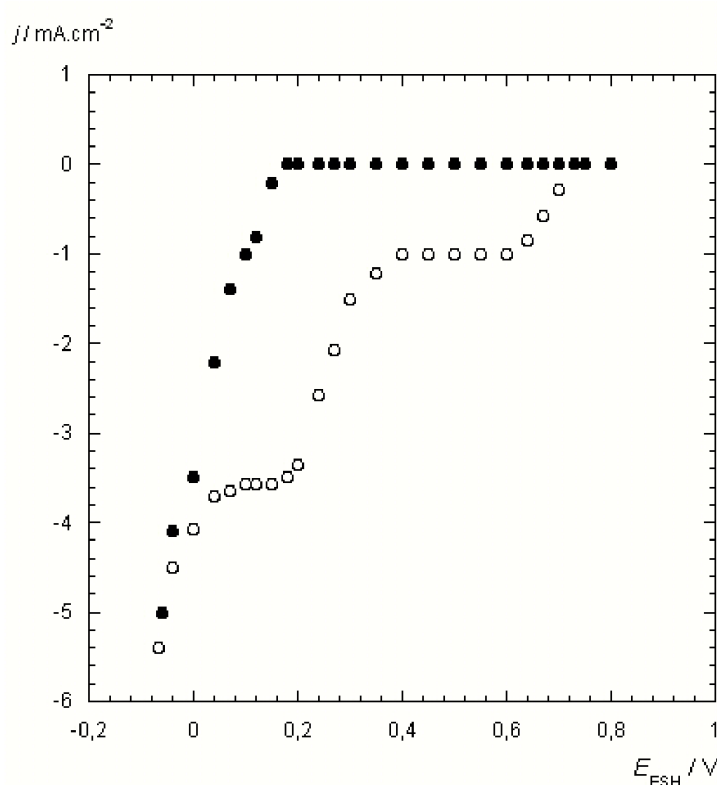


Fig. A1 : Courbes densité de courant - potentiel enregistrées à 25°C. ● : barbotage d'argon dans la solution. ○ : barbotage de monoxyde d'azote.

Q1. À quel phénomène est due l'existence des paliers ? Expliquer brièvement.

Avant de faire barboter le monoxyde d'azote dans la solution, on fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant une solution d'hydroxyde de sodium concentrée. Le but de cette opération est d'éliminer le dioxyde d'azote NO_2 pouvant se former par oxydation du monoxyde d'azote par le dioxygène de l'air.

Q2. Donner l'équation de la réaction consommant le dioxyde d'azote. Comment s'appelle la réaction mise en jeu ?

Q3. Calculer la valeur des potentiels standard apparent des couples $\text{NO}_2/\text{NO}_2^-$ et $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ en considérant une valeur de $\text{pH} = 14$. Conclure quant à l'intérêt de faire barboter le gaz dans une solution basique.

On souhaite maintenant identifier les réactions électrochimiques mises en jeu lorsque l'on fait barboter du monoxyde d'azote dans une solution acide (0, figure A1). Expérimentalement, lorsque l'on fixe la

valeur du potentiel de l'électrode de travail à un potentiel inférieur à $E_{ESH} = 0,73V$ on observe un dégagement gazeux au voisinage de l'électrode. Le gaz est analysé par spectroscopie d'absorption infrarouge. Le spectre présente plusieurs bandes dont une vers 2250 cm^{-1} et une autre à 1200 cm^{-1} . Dans les conditions de l'expérience, seuls le diazote et le protoxyde d'azote sont gazeux.

Q4. Donner la structure de Lewis du diazote N_2 et du protoxyde d'azote N_2O .

Q5. Quel est le gaz formé ? Justifier simplement le raisonnement. Écrire la demi-équation rédox correspondante.

On impose, à l'électrode de travail une densité de courant égale à $-3,6\text{ mA. cm}^{-2}$. Après plusieurs heures, on prélève $10,0\text{ mL}$ de la solution électrolytique (de volume total : $1,00\text{ L}$). Le mélange ainsi prélevé est ensuite titré par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,500\text{ mol.L}^{-1}$. La courbe de dosage obtenue est présentée figure A2.

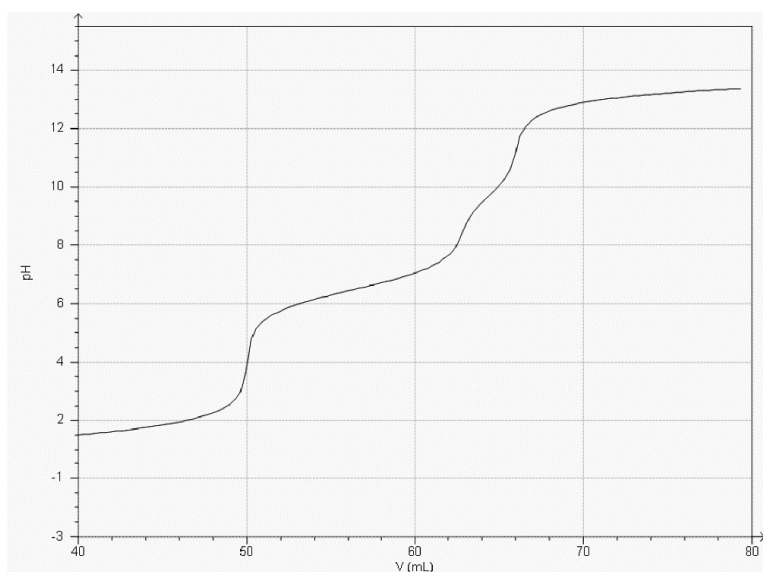


Figure A2 - Dosage de $10,0\text{ mL}$ de la solution électrolytique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,500\text{ mol.L}^{-1}$.

Q6. À partir de la courbe de dosage, identifier le nombre d'espèces acides en solution.

Q7. En utilisant les données, conclure quant aux réactions électrochimiques mises en jeu à un potentiel inférieur à $0,35\text{ V}$ et supérieur à $0,08\text{ V}$.

Q8. Identifier les réactions associées à chacun des sauts de pH et calculer leurs constantes d'équilibre.

Q9. Déterminer la concentration des espèces formées au cours de l'électrolyse à courant imposé. Quelle est la proportion en hydroxylamine ? Conclure.

Q10. Calculer le pH à la première et à la seconde équivalence.

Données :

L'acide sulfurique est assimilé à un diacide fort .

Numero atomique : $Z(N) = 7$; $Z(O) = 8$.

Potentiels standard des espèces dissoutes à $pH = 0$:

couple	H^+/H_2	NO^+/NH_3OH	NO/NH_4^+	NO/N_2O	NO/N_2	NO_2/NO_2^-	NO_3^-/NO_2
E°/V	0,00	0,50	0,84	1,59	1,68	0,85	0,83

Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Constantes d'acidité : $K_A(^+NH_3OH/NH_2OH) = 10^{-6}$; $K_A(NH_4^+/NH_3) = 10^{-9,2}$

L'acide sulfurique est assimilé à un diacide fort .