

Le Soufre et l'Acide sulfurique

Cours

Chimie Minérale Descriptive

Saliha Guermouche - Chérifa Rabia

Editions Al-Djazair

Pr. Saliha Guermouche
USTHB

Pr. Chérifa Rabia
USTHB

Le Soufre, l'Acide Sulfurique

Chimie Minérale Descriptive

Cours

Editions Al-Djazair

SOMMAIRE

Chapitre V : LE SOUFRE, L'ACIDE SULFURIQUE

I. Le soufre

I.1 Introduction

I.2 Caractéristiques

I.3 Composés chimiques

I.4 Propriétés acido-basiques et redox

I.4.1 Propriétés acido-basiques

I.4.2 Propriétés redox

I.5 Applications

I.6 Production

II. L'acide sulfurique

II.1 Caractéristiques

II.2 Propriétés acido-basiques et redox

II.2.1 Propriétés acides

II.2.2 Propriétés redox

II.3 Applications

II.4 Production

Le Soufre, L'Acide Sulfurique

I. Le soufre

I.1 Introduction

Lavoisier a montré que le soufre n'était pas un composé mais un élément (1770). Le soufre se place au dixième rang parmi tous les éléments de l'Univers et au quatorzième rang dans la croûte terrestre. Le soufre est largement réparti dans la nature sous la forme de cristaux jaunes dans les terrains volcaniques et sous forme de sulfures et de sulfates dans la plupart des minéraux tels que FeS_2 (pyrites), ZnS (blende), PbS (galène) et CaSO_4 (gypse) et dans les hydrocarbures. C'est un élément essentiel pour tous les êtres vivants, il intervient également dans de nombreuses protéines.

Les isotopes les plus stables sont : ^{32}S (95,02 %), ^{33}S (0,75 %), ^{34}S (4,21 %) et ^{36}S (0,02 %). L'isotope ^{35}S peut être obtenu à partir de ^{35}Cl en présence de particules β^- .

I.2 Caractéristiques

Le soufre (S), est un élément chimique de la famille des chalcogènes constituant le sous-groupe VIA (ou le 16^{ième} groupe) de la classification périodique. Sa structure électronique externe est : $3s^2 3p^4$. Dans les conditions normales de température et de pression, le soufre est un solide friable, inodore, insipide et insoluble dans l'eau mais soluble dans l'ammoniac et dans le sulfure de carbone, CS_2 .

Le soufre est formé de molécules cycliques S_8 . Il existe deux variétés allotropiques du soufre, rhomboédrique et monoclinique. C'est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

A 119°C , le soufre est un liquide jaune clair, si la température dépasse 160°C , le liquide devient de plus en plus visqueux et noircit, il y a rupture des cycles S_8 sous l'effet de l'agitation thermique. Vers 400°C , le liquide brun est constitué essentiellement de molécules S_2 paramagnétiques, et de molécules S_8 , S_6 et S_4 . A 1700°C , il ne reste plus dans le gaz que des molécules S_2 .

Le tableau 1 regroupe certaines caractéristiques de l'atome du soufre.

Tableau 1 : Caractéristiques de l'atome de soufre

Numéro atomique	16
Masse atomique	32,065
Rayon atomique (Å)	1,27
Electronégativité de Pauling	2,58
Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)	200,4
Energie d'ionisation (kJ.mol ⁻¹)	999,6
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,07 (rhomboédrique), 2,00 (monoclinique)
Température de Fusion (°C)	115,21
Température d'ébullition (°C)	444,61

I.3 Composés chimiques

Le soufre possède plusieurs degrés d'oxydation (-II; II; IV et VI). Avec le degré d'oxydation -II, le soufre peut se combiner avec l'hydrogène, les métaux et à certains non-métaux pour donner des sulfures et avec des degrés d'oxydation positifs, il se combine à l'oxygène et aux halogènes (fluor et chlore) pour donner des oxydes et des halogénures respectivement.

- Les sulfures

Avec l'hydrogène, on obtient le sulfure d'hydrogène (H₂S) qui est un gaz incolore et toxique avec une odeur caractéristique d'œufs pourris. H₂S est peu soluble et la solution saturée correspond à une concentration de 0,1M.

Certains métaux de transition et des non-métaux, conduisent à des sulfures très peu solubles tels que Ag₂S, PbS, ZnS, CoS, NiS, HgS et CdS, SnS, Bi₂S₃...

- Combinaison avec les halogènes

Avec le fluor et le chlore, le soufre donne des molécules covalentes telles que SF₄ (tétrafluorure de soufre), SF₆ (hexafluorure de soufre), S₂Cl₂ (dichlorure de disoufre), SCl₂ (dichlorure de soufre), SO₂Cl₂ (chlorure de sulfuryl), SOCl₂ (chlorure de thionyle).

- Combinaison avec l'oxygène

Avec l'oxygène, le soufre conduit à des oxydes de soufre SO_2 (dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux) et à SO_3 (trioxyde de soufre ou anhydride sulfurique). Dans les conditions normales de température et de pression, SO_2 est un gaz dense, incolore et toxique, son inhalation est fortement irritante. SO_3 est un solide cristallisé incolore qui fond à une température de $16,9^\circ\text{C}$ en donnant un liquide incolore hygroscopique (il absorbe l'humidité de l'air). A température élevée ($>450^\circ\text{C}$), SO_3 se décompose en dioxyde de soufre (SO_2) et en oxygène (O_2).

Le tableau 2 regroupe certaines caractéristiques des oxydes de soufre.

Tableau 2 : Caractéristiques des oxydes de soufre

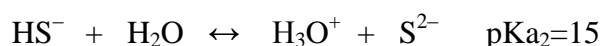
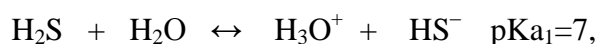
Oxyde de soufre	SO_2	SO_3
Température de Fusion ($^\circ\text{C}$)	-73	16,8
Température d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	-10	44,7
Masse volumique (g.cm^{-3})	1,25 (25°C)	1,92(25°C)
Moment dipolaire (D)	1,633	0
longueur de liaison S-O (\AA)	1,43	1,43
Energie de liaison S-O (kJ/mol)	531,7	
angle de liaison O-S-O	$119,5^\circ$	120°
Solubilité dans l'eau (ml/l)	85	soluble

I.4 Propriétés acido-basiques et redox

I.4.1 Propriétés acido-basiques

- Sulfure d'hydrogène H_2S

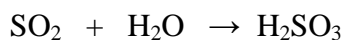
En solution aqueuse, H_2S se comporte comme un diacide faible:



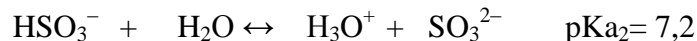
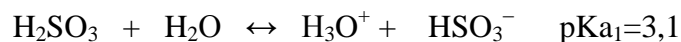
- Dioxyde d'azote SO_2

SO_2 présente les propriétés d'une base de Lewis, par son doublet libre, les propriétés d'un acide de Lewis par la présence d'OA d libres et également les propriétés d'un acide de Brønsted en solution.

SO₂ se dissout dans l'eau pour donner un oxoacide :



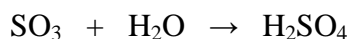
En solution aqueuse H₂SO₃, acide sulfureux donne les équilibres suivants:



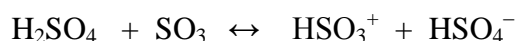
L'acide H₂SO₃ doit être conservé à l'abri de la lumière. Il réagit avec l'oxygène de l'air pour donner l'acide sulfurique. Les sels correspondant à l'acide H₂SO₃ sont appelés sulfite (sulfite de sodium : Na₂SO₃) et hydrogénosulfite (hydrogénosulfite de sodium : NaHSO₃).

- Trioxyde d'azote SO₃

Le trioxyde de soufre, en absence de doublet libre sur le soufre, se comporte uniquement comme un acide de Lewis. Il se dissout dans l'eau pour donner un oxoacide, l'acide sulfurique, H₂SO₄. En solution aqueuse on obtient les équations suivantes:



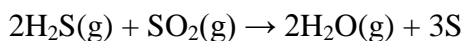
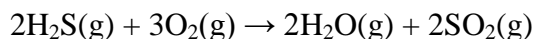
Une solution de SO₃ dans H₂SO₄ est appelée « acide sulfurique fumant » ou oléum et l'équilibre suivant a lieu:



I.4.2 Propriétés redox

- Sulfure d'hydrogène H₂S

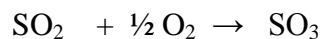
H₂S, possède des propriétés réductrices, en présence d'oxygène, il s'oxyde en SO₂ (flamme bleue avec odeur suffocante) et en présence de SO₂ en soufre:



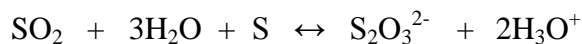
Ces deux équations correspondent au procédé de Claus, utilisé pour récupérer le soufre contenu dans le gaz naturel.

- Dioxyde de soufre SO₂

SO₂ présente des propriétés réductrices :

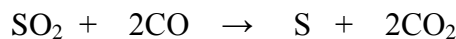


Avec le soufre, SO_2 peut donner l'ion thiosulfate:

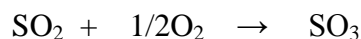


$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ n'est stable qu'en milieu neutre ou basique.

En présence de CO, SO_2 subit une réduction :



Avec l'oxygène SO_2 subit une oxydation en présence de catalyseur :



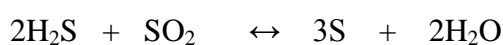
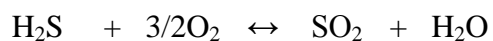
I.5 Applications

Les composés du soufre ont de multiples applications:

- le soufre est principalement utilisé dans la fabrication d'engrais phosphatés, dans les allumettes, feux d'artifice, poudre à canon, production d'acide sulfurique pour batteries et comme laxatif,
- le dioxyde de soufre est utilisé comme désinfectant, antiseptique, antibactérien, gaz réfrigérant, agent de blanchiment et conservateur de produits alimentaires (fruits secs). Dans l'industrie, le dioxyde de soufre sert surtout à la production d'acide sulfurique,
- le trioxyde de soufre permet la fabrication directe d'acide sulfurique très concentré par simple hydratation,
- les sulfites sont employés pour blanchir le papier,
- le thiosulfate de sodium ou d'ammonium est employé comme agent de fixation en photographie,
- le sulfate de magnésium est utilisé comme laxatif, additif de bain.

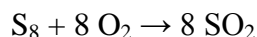
I.6 Production

Le soufre peut être récupéré à partir du gaz naturel ou à partir de H_2S suivant les réactions (procédé Clauss) :

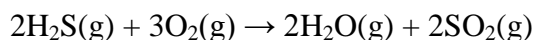


Le dioxyde de soufre, SO_2 , peut être obtenu par différentes méthodes :

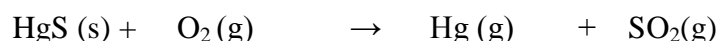
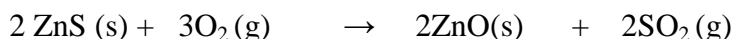
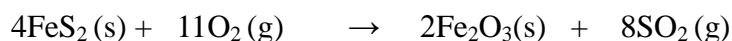
- oxydation du soufre :



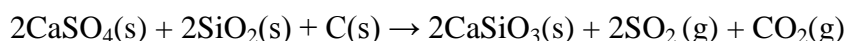
- Oxydation du sulfure d'hydrogène :



- Oxydation des minéraux sulfurés :



- Produit résiduel dans la fabrication du ciment (CaSiO_3)



- Oxydation de la limaille de cuivre par l'acide sulfurique à chaud:



II. L'acide sulfurique

II.1 Caractéristiques

L'acide sulfurique de formule H_2SO_4 est un oxoacide. La molécule H_2SO_4 est tétraédrique avec S hybridé en sp^3 .

C'est un liquide incolore, inodore et visqueux et sa densité augmente avec sa concentration. Elle atteint le maximum (1,8361) pour une teneur en acide de 98%, sa température d'ébullition est alors de 337°C. Cette solution est appelée mélange azéotrope ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 18\text{M}$). L'équilibre suivant est observé :

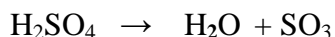


L'acide sulfurique dilué (29 à 32 %) de densité 1,250-1,280 ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 4,2\text{-}5\text{M}$) est utilisé comme électrolyte pour les batteries au plomb.

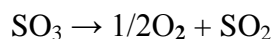
L'acide sulfurique anhydre est un liquide très polaire et également conducteur en raison de sa forte ionisation par auto-dissociation :



Dans les conditions normales de pression et de température, l'acide sulfurique n'est pas volatil. A partir de 30°C, il émet des vapeurs. A la température d'ébullition, SO₃ se dégage sous forme de vapeurs blanches et opaques suite à la décomposition de l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



A 450°C, SO₃ se décompose à son tour selon la réaction suivante :



Le tableau 2 présente quelques caractéristiques de l'acide sulfurique.

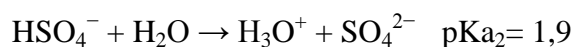
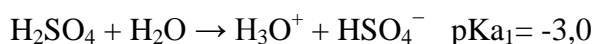
Tableau 2 : Caractéristiques de l'acide sulfurique

Masse atomique (g/Mol)	98,078 ± 0,006
Moment dipolaire (D)	2,72 D
Densité	1,8361
Température de Fusion (°C)	10,3 (100%) ; 3 (98%), -32 (93%)
Température d'ébullition (°C)	337
Solubilité	miscible avec l'eau et l'alcool

II.2 Propriétés acido-basiques et redox

II.2.1 Propriétés acides

L'acide sulfurique est un acide fort de Brönsted :

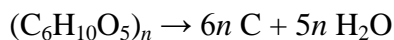


Les acides plus forts que l'acide sulfurique tels que HSO₃CF₃, HSO₃F, SbF₅ et HSbF₆ sont appelées « superacides ».

La réaction de dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau est exothermique. L'ajout de l'eau sur l'acide peut provoquer des projections d'acide, ce qui est très dangereux. Par conséquent, une dilution d'acide se fait toujours sous refroidissement. Il faut verser l'acide dans l'eau et non l'inverse, la plus grande quantité d'eau au départ de la dilution sert à dissiper la chaleur.

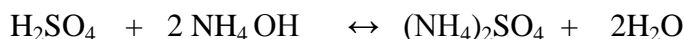
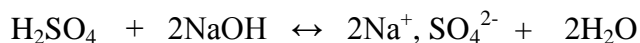
L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau fait de lui un excellent agent de déshydratation. Il est utilisé dans la préparation de nombreux fruits secs.

L'acide sulfurique peut décomposer les matières organiques telles que le glucose, la cellulose et le coton :

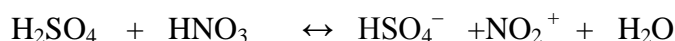
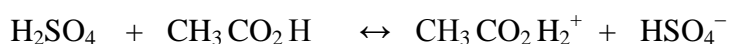


L'eau libérée par cette réaction est absorbée par l'acide sulfurique, et il ne reste qu'un résidu carboné.

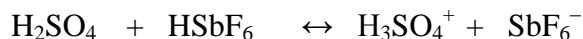
H₂SO₄ réagit avec toutes les bases pour donner le sel (sulfate) et l'eau :



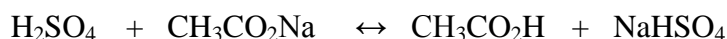
H₂SO₄ réagit avec les acides plus faibles (pK_a > -3), en cédant un proton :



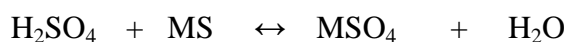
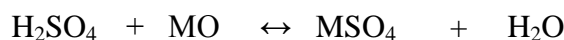
H₂SO₄ réagit avec les acides plus forts que lui (pK_a < -3), en acceptant un proton :



H₂SO₄ réagit avec les sels en donnant un hydrogénosulfate :

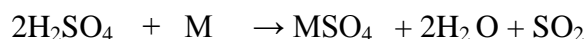


H₂SO₄ réagit avec les oxydes métalliques et les sulfures en donnant un sulfate :

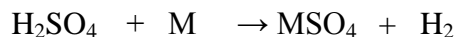


II.2.2 Propriétés redox

L'acide sulfurique concentré et chaud agit comme un agent oxydant et met en jeu le couple redox SO₄²⁻/SO₂. Il peut attaquer certains métaux (M: Cu, Sn...) :



L'acide sulfurique dilué met en jeu le couple redox 2H⁺/H₂, et peut attaquer certains métaux (M : Fe, Zn, Mn, Mg...) :



II.3 Applications

L'acide sulfurique constitue, actuellement l'acide le plus important aussi bien dans les quantités produites que dans la diversité de ses applications. Il est utilisé dans :

- la fabrication d'engrais (superphosphates),
- l'industrie du textile (polyamide),

- le traitement des minerais (lessivage),
- la synthèse de composés chimiques (colorants, explosifs, détergents, acides phosphorique et fluorhydrique...),
- le raffinage du pétrole,
- la déshydratation des aliments (fruits secs),
- dans les réactions de déshydrations des alcools, sulfonation, estérification,
- le décapage des métaux en sidérurgie,
- le traitement de l'eau, sert à faire diminuer le pH du sol,
- l'industrie de traitement de surface des matériaux.

II.4 Production

La préparation industrielle de l'acide sulfurique se fait selon deux procédés : le procédé dit « des chambres de plomb » (John Roebuck, 1746) et celui dit « de contact », qui est le plus utilisé.

- Procédé « des chambres de plomb »

Le procédé moderne « Petersen » des chambres de plomb correspond à la réaction entre le dioxyde de soufre et l'eau en présence du dioxyde d'azote pris comme catalyseur selon les réactions suivantes:



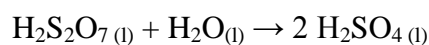
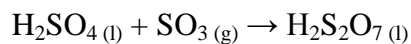
Le procédé des chambres de plomb fournit un acide sulfurique moins concentré et contenant plus d'impuretés, utilisé dans la fabrication des superphosphates.

- Procédé de contact

Le « procédé de contact » est le procédé industriel mis en œuvre actuellement. Il est composé de trois phases :

1. purification du dioxyde de soufre, nécessaire pour éviter l'empoisonnement du catalyseur par des impuretés contenues dans l'air,
2. oxydation de SO_2 en présence de V_2O_5 utilisé comme catalyseur,
3. le trioxyde de soufre (SO_3) est ensuite refroidi dans un échangeur thermique et recueilli dans une tour d'absorption où il est dissous dans de l'acide sulfurique concentré afin de produire de l'oléum.

L'acide sulfurique est ensuite obtenu par hydratation de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (l) (rendement moyen de 30 %) :



- **Préparation en laboratoire**

L'acide sulfurique peut être préparé en petite quantité en faisant brûler du soufre pour produire du dioxyde de soufre SO_2 et ce dernier est oxydé par le peroxyde d'hydrogène. Les réactions mise en jeu sont les suivantes :



Titres du même auteur :

Chimie Minérale Descriptive :

- L'hydrogène ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les alcalins et les alcalino-terreux ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les halogènes ~ Editions Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'oxygène, l'ozone, et les peroxydes ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le soufre et l'acide sulfurique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'azote et l'acide nitrique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le silicium ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013

Copyright Editions El-Djazair — Octobre 2013
13, rue des frères Boulahdour
16000 Alger-Algérie

Cet ouvrage est soumis au copyright. Le présent ouvrage présent sur le site web et à son contenu appartient aux Editions El-Djazair.
Le présent site web et son contenu, que ce soit en tout ou en partie, ne peuvent être reproduits, publiés, affichés, téléchargés, modifiés, utilisés en vue de créer des œuvres dérivées ou reproduits ou transmis de toute autre façon par tout moyen électronique connu ou inconnu à la date des présentes sans l'autorisation écrite expresse des Editions El-Djazair
Les actes ci-dessus sont des infractions sanctionnées par le Code de la propriété intellectuelle Algérienne.