REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BATNA
Faculté de Médecine
Département de Pharmacie
Cours de Chimie Minérale

Présenté Par Dr Hakim MADANI

Eléments du Groupe 06
« Le soufre»

Introduction

- Elément mentionné dans la Bible, préconisé, sous forme de dioxyde, en fumigations par Homère, dioxyde dénoncé 2000 ans plus tard comme polluant majeur de l'atmosphère, le soufre a été également l'un des constituants du premier explosif découvert: la poudre noire. C'est actuellement, entre autres, l'atome central de l'un des plus importants composés de synthèse, l'acide sulfurique qui à titre anecdotique, est l'un des constituants de l'atmosphère de la planète Vénus avec le soufre.

Généralités

- Quelques propriétés de ces éléments: oxygène, soufre, sélénium, tellure et Polonium, sont consignées dans le tableau I:

Sym	Z	S.E	A_r	I_1 Kj/mol	A_1 Kj/mol	χ_{AR}	r_c pm	r_{M2-} pm
O	8	$[He]2s^2 2p^6$	15,999	1314	-141	3,5	73	126
S	16	$[Ne]3s^2 3p^6$	32,066	999	-200	2,44	102	170
Se	34	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$	78,96	941	-195	2,48	117	184
Te	52	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$	127,60	869	-190	2,01	135	207
Po	84	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	209	812	-185	1,76	144	-

A_r : masse atomique relative, I_1 : énergie de première ionisation, I_1 : énergie de fixation du premier électron, χ_{AR} : électronégativité d'Allred et Rochow, r_c : rayon covalent, r_{M2-} : rayon de l'ion M^{2-} de Shannon et Prewitt.

Généralités

- La plupart des valeurs numériques évoluent quantitativement dans le sens prévu lorsque le nombre atomique Z augmente.
  - Augmentation des masses atomiques relatives A_r, des rayons covalents r_c et ionique r_{M2-}.
  - Diminution des énergies d'ionisation et de fixation (sauf pour l'oxygène), diminution des électronégativités dont les valeurs permettent de classer O, S et Se comme non-métaux. Le tellure (Te) et le polonium (Po) présentent un caractère métallique.
- S est un isolant, Se et Te sont des semi-conducteurs, Po est métallique.
- Le polonium découvert en 1898 par Marie Curie, née en Pologne, est radioactif.
- Les structures électronique fondamentales de la couche de valence sont de la forme ns^2np^4, soit deux électrons découplés et deux doublets.

Généralités

- Les possibilités de liaison sont, pour le soufre par exemple:
  - Gain de deux électrons avec formation de l'anion sulfure S^{2-};
  - Gain d'un électron avec formation d'une liaison covalente, par exemple, anions hydrogénosulfure HS^-, disulfure $(S\text{-}S)^{2-}$,
  - Formation de deux liaisons covalentes simples ou d'une liaison double sulfure d'hydrogène H_2S, sulfure de carbone CS_2 (S=C=S),
  - Possibilité également d'utilisation des doublets libres dans le cas de cases quantiques d disponibles.

- En effet, l'existence de composés tels que SF_4, SF_6, SeF_6, $(TeF_8)^{2-}$, peut se justifier par une modification de la structure électronique fondamentale. Pour le soufre, par exemple, on peut invoquer la modification $3s^2 3p^4$ en $3s^2 3p^3 3d^1$, soit quatre électrons découplés d'où SF_4,etc.

Généralités

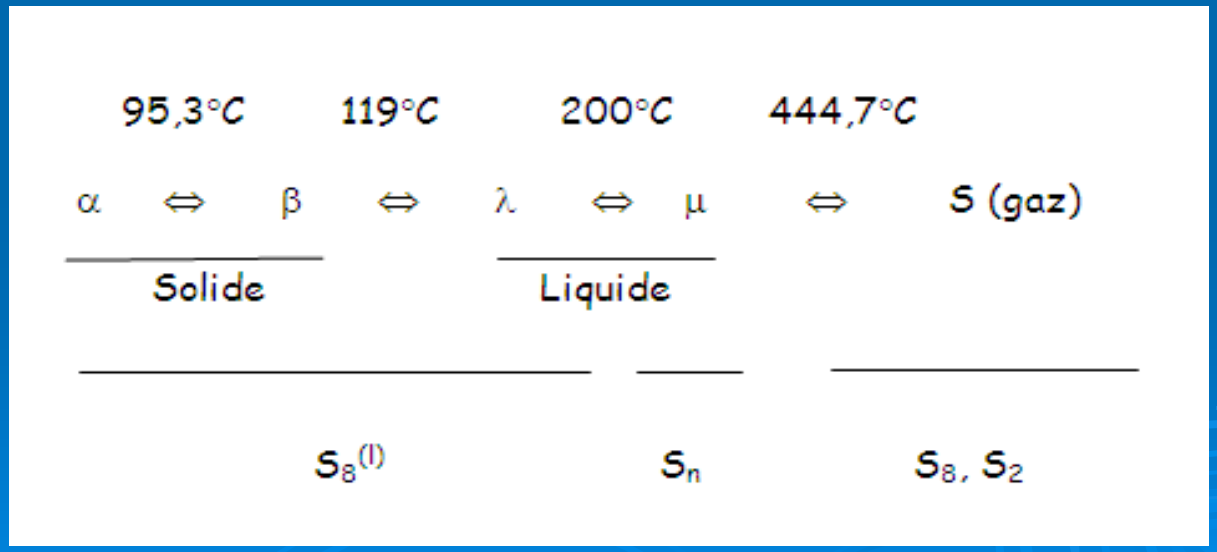
- Notons que cette hypothèse ne peut s'appliquer à l'oxygène qui est donc, de ce fait, un peu à l'écart de l'ensemble plus homogène S, Se, Te. Sa forte électronégativité lui donner par ailleurs la possibilité hydrogène intra-ou intermoléculaire.
- L'oxygène possède l'aptitude à la création de liaison doublet $p\pi p\pi$ avec les éléments de la deuxième période.
- Toutefois S, Se et Te peuvent mettre en jeu leur orbitales d pour créer des liaisons doubles de type $p\pi d\pi$ ou $d\pi d\pi$.
- Le soufre présente une aptitude marquée à la caténation.
- L'aptitude à la caténation justifie l'existence d'un grand nombre de variétés pour le soufre, certaines contenant des molécules cycliques de S_6 à S_{20} (cyclo-hexasoufre à cyclo-eicosasoufre), d'autres des marcomoléculaires en chaine S_n (caténa-polysoufre).

Généralités

- À l'état solide, la forme thermodynamique la plus stable S_α (orthorhombique) est un composé jaune, isolant, diamagnétique de masse volumique 2,07g/cm^3.
- S_α se transforme réversiblement sous 1 atm à 95,3°C en S_β (monoclinique).
- On a pu préparer une troisième variété S_γ (monoclinique) stable vers 100 °C.
- L'étude de ces variétés montre qu'il s'agit des solides moléculaires S_8 (cyclo-octasoufre). Les molécules sont associées par de type Van der Waals, avec des formes cristallines différentes.
- Des techniques de préparation convenables ont permis l'obtention de variétés cycliques à 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 18 et 20 atomes de soufre.

Généralités

- Du soufre fondu trempé dans l'eau donne un soufre en chaine dit soufre mou, insoluble dans le sulfure de carbone, contrairement aux autres variétés, et instables.
- En résumé, sous 1 atm, les transformations successives du soufre correspondent au schéma suivant:



Degrés d'oxydation des dérivés du soufre

-II	-I	0	I	II	IV	V	VI
S^{-2} anion sulfure H_2S sulfure d'hydrogène	S_2^{-2} anion disulfure H_2S_2 disulfure	S_8, S_2	S_2Cl_2 dichlorure de disoufre	SCl_2 dichlorure de soufre	SF_4 tétrafluorure de soufre SO_2 dioxyde de soufre		SF_6 hexafluorure de soufre SO_3 trioxyde de soufre
				$H_2S_2O_3$ acide thio-sulfurique	H_2SO_3 acide sulfureux $(HSO_3)^-$ anion hydogéno sulfite $(SO_3)^{-2}$	$H_2S_2O_6$ acide dicthionique	H_2SO_4 $(HSO_4)^{-1}$ $(SO_4)^{-2}$
							H_2SO_5 $H_2S_2O_8$

Le soufre au degré d'oxydation -II

- Le sulfure d'hydrogène H_2S est un composé covalent, moléculaire, non associé comme l'eau par des liaisons hydrogène, donc gazeux dans les conditions usuelles (θ_f=-85°C, θ_{ebu}=-60°C). C'est un composé doté d'une odeur désagréable, très toxique, légèrement soluble dans l'eau.

$$H_2S\ (g) \Leftrightarrow H_2S\ (aq) \quad K = 1$$

- La solution est saturée pour environ 0,1 mol/l de H_2S à 25°C et sous 1 atmosphère.
- Le sulfure d'hydrogène possède essentiellement deux types de propriétés:

1. H_2S acide:

on a:

$$H_2S + H_2O \Leftrightarrow HS^- + H_3O^+ \quad ,pK_1 = 7;$$

$$HS^- + H_2O \Leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+ \quad ,pK_2 = 17;$$

Le soufre au degré d'oxydation -II

- L'ion sulfure S^{2-} est une base forte nivelée en solution aqueuse

$$S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$$

- H_2S peut donc être séparé (avec CO_2) des gaz naturel par barbotage à contre-courant sous 75 bars dans une solution d'amines.
- Les pK_1 de H_2O, H_2S, H_2Se et H_2Te sont respectivement 14; 7; 3,7 et 2,6 $\rightarrow$ l'acidité augmente de haut en bas dans le groupe.
- L'acidité augmente également de gauche à droite dans une , période donnée.
- H_2S plus acide que H_2O n'est protoné qu'en milieu non aqueux très acide en donnant le cation H_3S^+.

Le soufre au degré d'oxydation -II

2. H_2S réducteur:

le degré –II du soufre fait que H_2S ne peut être que réducteur, son oxydation est possible par voie sèche.

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S^{IV}O_2 \text{ avec } \Delta_rH^\circ(298)=-1036 \text{ Kj/mol}$$

- SO_2 peut se rétrodismuter avec H_2S sur Al_2O_3 vers 300°C:

$$2H_2S^{-II} + S^{IV}O_2 \rightarrow 3S^0 + 2H_2O$$

- L'ensemble des deux opérations constitue le procédé Claus de récupération (obtenu très pur), contenu dans certains gaz naturels.
- En solution aqueuse:

$$S + 2H^+(aq) + 2é \Leftrightarrow H_2S(aq), \quad E^\circ=0,14V$$

- Tout couple redox de potentiel supérieure à 0,14V peut oxyder H_2S. c'est le cas pour le couple H_2SO_3/S:

Le soufre au degré d'oxydation -II

$$H_2SO_3 + 4H^+(aq) + 4é \Leftrightarrow S + H_2O,\ E°=0,45V$$

3. Obtention:

H_2S peut être extrait de certains gaz naturels. L'action d'un acide sur un sulfure métallique permet d'obtenir en petites quantités:

$$MS + 2H^+(aq) \rightarrow H_2S + M^{2+}(aq)$$

- Les polysulfanes H_2S_n $2 < n < 8$ peuvent être synthétisés de proche en proche par des réactions du type:

$$H_2S(l) + S_nCl_2(l) \rightarrow 2HCl\ (g) + H_2S_{n+1}(l).$$

- H_2S est une matière première pour la production du soufre et des dérivées organiques du soufre (thiols).

Le soufre au degré d'oxydation IV

- Le composé le plus important à ce degré d'oxydation est le dioxyde de soufre SO_2.
- Il est obtenu industriellement par grillage de sulfures métalliques, par exemple la pyrite de fer FeS_2, par combustion du soufre ou du sulfure d'hydrogène.
- C'est un composé covalent moléculaire.
- Dans des conditions usuelles, c'est un gaz incolore (θ_f = -72,7°C, $\theta_{ébu}$ = -10°C), suffocant, toxique, très soluble dans l'eau.
- SO_2 liquide est un bon solvant non aqueux pour les composés covalents (plus médiocre pour les composés ioniques).
- C'est un agent de conservation de certains aliments, un désinfectant, un agent de réfrigération, mais aussi un polluant atmosphérique, un intermédiaire de synthèse de l'acide sulfurique.

Le soufre au degré d'oxydation IV

- Le dioxyde de soufre est essentiellement:
  - Un oxyde acide, (oxyde de non métal),
  - Un réducteur $S^{IV} \rightarrow S^{VI}$ et, plus rarement, un oxydant ($S^{IV} \rightarrow S^{II}$, S^{0}, S^{-II}).

1. Hydratation de SO_2

- Elle se traduit par les équilibres suivants:

$$SO_2(g) \Leftrightarrow SO_2(aq) + H_2O \Leftrightarrow H(SO_3)^- + H^+ \Leftrightarrow (SO_3)^{2-} + 2H^+(aq)$$

- L'acide sulfureux H_2SO_3 en tant que tel, n'a pas été isolé, mais les anions hydogénosulfites $H(SO_3)^-$ et sulfites $(SO_3)^{2-}$ donnent des sels bien cristallisés.
- Exemple :

$$2SO_2 + H_2O + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaHSO_3 + CO_2$$

$$NaHSO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Le soufre au degré d'oxydation IV

- L'action d'un acide sur ces sels conduit à un dégagement de SO_2:

$$Na_2SO_3 + 2H^+(aq) \rightarrow 2Na^+(aq) + SO_2 + H_2O$$

2. SO_2 réducteur:

- On a la très importante oxydation industrielle suivante:

$$S^{IV}O_2(g) + 1/2\ O_2 \text{ (en présence de } V_2O_5) \Leftrightarrow S^{VI}O_3(g)$$

- Autre exemple: $S^{IV}O_2 + Cl_2 \rightarrow S^{VI}O_2Cl_2$ (chlorure de sulfuryle).
- Ne pas confondre ce dernier composé avec le chlorure de thionyle obtenu par la réaction:

$$3Na_2S^{IV}O_3 + POCl_3 \rightarrow 3SI^{V}OCl_2 + 2Na_3PO_4$$

- Ces deux composés peuvent être considérés respectivement comme chlorures d'acide de H_2SO_4 et H_2SO_3 (ce sont des agents de chloration).

Le soufre au degré d'oxydation IV

3. SO_2 oxydant:

- Soit la réaction (Procédé Claus):

$$S^{IV}O_2(g) + 2H_2S^{-II}(g) \rightarrow 3S^0 + 2H_2O$$

- En solution aqueuse à l'ébullition on peut obtenir l'anion thiosulfate:

$$(S^{IV}O_3)^{2-} + S^0 \rightarrow (S^{II}{}_2O_3)^{2-}$$

- Le mécanisme semble être le suivant:

$S_8 + (SO_3)^{2-} \rightarrow SSSSSSSS\text{-}(SO_3)^{2-}$ (rupture du cycle) $\rightarrow (S_7S_2O_3)^{2-}$

$$(S_7S_2O_3)^{2-} + (SO_3)^{2-} \rightarrow (S_2O_3)^{2-} + (S_7SO_3)^{2-} \text{ etc.}$$

- Autre réaction possible:

$$4(HS^{IV}O_3)^- + 2(HS^{-II}) \rightarrow 3(S^{II}{}_2O_3)^{2-} + 3H_2O$$

- Quelques métaux peuvent réduire SO2(aq) en solution acide:

$$S^{IV}O_2 + 3Zn^0 + 6H^+ \rightarrow 3Zn^{2+}(aq) + H_2S^{-II} + 2H_2O$$

Le soufre au degré d'oxydation VI

1. Le trioxyde de soufre:

- Ce composé présente un polymorphisme assez complexe.
- En phases gazeuse et liquide il y'a équilibre entre le monomère SO_3 à structure plane trigonale et un trimère $(SO_3)_3$ ou variété γ résultant de l'enchainement cyclique de trois tétraèdres SO_4 par les atomes d'oxygène. Ce mélange à l'équilibre fond à 17°C et bout à 44,6°C.
- La variété γ existe à l'état solide. En présence de traces d'eau se forme un composé de texture fibreuse associée à une structure macromoléculaire hélicoïdale (forme β) $H(SO_3)_nOH$ ($n = 10^5$). Enfin ces chaines peuvent s'unir entre elles pour donner une structure en feuillets (variété α).

Le soufre au degré d'oxydation VI

- SO_3 est préparé industriellement en grandes quantités par oxydation catalytique de SO_2, mais essentiellement pour donner par hydratation l'acide sulfurique H_2SO_4.
- Selon la définition élémentaire SO_3 est donc un oxyde acide. Mais on peut lui attribuer une fonction acide de Lewis.
- En effet, $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2O^+\text{-}(SO_3)^- \rightarrow H_2SO_4$
- Dans le même sens: $SO_3 + H^- \rightarrow (HSO_3)^-$; $SO_3 + OH^- \rightarrow (HSO_4)^-$
- SO_3 peut jouer également le rôle d'un acide de Lux-Flood
- Exemple: $SO_3 + CaO \rightarrow CaSO_4$

2. L'acide Sulfurique:

- C'est un acide incolore, dense (1,827 g/cm^3), visqueux, les molécules étant associés par liaisons d'hydrogène, fondant à 10,37°C et bouillant avec décomposition vers 280°C.

Le soufre au degré d'oxydation VI

- Le diagramme d'ébullition sous 1 atm montre l'existence d'un azéotrope à maximum (98% de H_2SO_4) bouillant à 338°C.
- L'acide sulfurique est miscible à l'eau en toute proportions. La dissolution est très exothermique et il est conseillé de toujours mélanger, lentement et en agitant dans l'eau mais pas l'inverse.
- Le liquide pur est auto-ionisé en première approximation selon:

$$2H_2SO_4 \Leftrightarrow (H_3SO_4)^+ + (HSO_4)^-$$

(K = 2,7 10^{-4}) et peut être utilisé comme solvant non aqueux.

- L'acide sulfurique possède essentiellement quatre propriétés:

a. Fonction acide : l'acide sulfurique est un acide fort pour sa première acidité:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow (HSO_4)^- \text{ (ion hydrogénosulfate), } Pk_1 = -2.$$

Le soufre au degré d'oxydation VI

- La seconde acidité est plus faible:

  $(HSO_4)^- + H_2O \Leftrightarrow (SO_4)^{2-}$ (ion sulfate), $pK_2 = 2$.

- Parmi les nombreuses sulfates, mentionnons le sulfate de disodique Na_2SO_4, qui existe à l'état naturel (mirabilite) et qui peut être obtenu par l'action de H_2SO_4 sur NaCl ou sur NaOH. Son importance industrielle n'est pas négligeable (environ 5.10^6 t/an dont la moitié par synthèse). Na_2SO_4 est utilisé notamment dans l'industrie du papier et dans la fabrication des verres et des détergents.

b. oxydant: concentré et chaud l'acide sulfurique est un oxydant. Pour le couple $(SO_4)^{2-}/SO_2$ (aq), $E° = 0,17$ V. Cette valeur positive permet à l'acide sulfurique de réagir sur des métaux nobles tels que Cu, Pb, Hg avec dégagement de SO_2 par exemple:

Le soufre au degré d'oxydation VI

$$2H_2SO_4 + Cu \rightarrow SO_2 \uparrow + CuSO_4 + 2H_2O$$

- Bien entendu, dilué et froid H_2SO_4 réagit sur les métaux réducteurs ($E° < 0$) avec dégagement d'hydrogène.

c. Sulfonation: l'acide sulfurique à la propriété de sulfonation des composés aromatiques:

$$ArH + 2H_2SO_4 \Leftrightarrow ArSO_3H + H_3O^+ + (HSO_4)^-$$

- L'agent de sulfonation électrophile semble être SO_3, acide de Lewis, présent dans les oléums et dans l'acide concentré.

$$2H_2SO_4 \Leftrightarrow SO_3 + H_3O^+ + (HSO_4)^-$$

d- déshydratation: H_2SO_4 peut jouer un rôle d'agent déshydratant. Il peut de ce fait carboniser les glucides. D'où le danger de projection d'acide sulfurique notamment sur la peau.

Le soufre au degré d'oxydation VI

- L'utilisation de mélanges sulfonitriques pour la nitration de composés aromatiques par $(NO_2)^+$ peut être attachée à cette action déshydrante:

$$2H_2SO_4 + HNO_3 \rightarrow 2(HSO_4)^- + H_3O^+ + (NO_2)^+$$

3. Les acides peroxosulfuriques:

- Le μ-peroxo-hexaoxodisulfate (2-) d'hydrogène (acide peroxodisulfurique) $H_2S_2O_8$ est un solide hygroscopique fond à 65°C. l'anion $(S_2O_8)^{2-}$ s'obtient par oxydation anodique de l'ion sulfate à froid avec une densité de courant élevée:

$$2(SO_4)^{2-} \rightarrow (S_2O_8)^{2-} + 2è$$

- Noter que c'est, en fait, une oxydation partielle de l'oxygène par formation d'un pont peroxyde $2\ O^{-II} \rightarrow 2O^{-I} + 2è$, le soufre restant au degré VI.

Le soufre au degré d'oxydation VI

- Cet acide est oxydant puissant;

  $E°(S_2O_8)^{2-}/(SO_4)^{-2}$ = 2,01 V. avec Ag^+ comme catalyseur, il peut oxyder I^- en $(I_3)^-$, Mn^{2+} en $(MnO_4)^-$, Cr^{3+} en $(Cr_2O_7)^{2-}$…
- L'hydrogène partielle de $H_2S_2O_8$ donne le trioxoperoxosulfate (2-) d'hydrogène (acide peroxomonosulfurique) H_2SO_5 également oxydant énergique:

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2SO_5$$

- La réaction $H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2$ est un ancien procédé de la fabrication de H_2O_2.

Merci pour attention