

IL EXISTE PLUSIEURS MÉTHODES de préparation du dioxyde de soufre selon qu'il s'agit d'une production industrielle ou de laboratoire. La méthode qui est décrite ici permet de préparer de petites quantités de dioxyde de soufre. Ce composé est très toxique. Un montage spécial mettant en œuvre un robinet à trois voies permet de détruire le composé dans une solution de soude lorsqu'il n'est pas utilisé.



1. LE PRINCIPE

Le procédé le plus direct consiste à réaliser la combustion du soufre à l'air ou en présence de dioxygène pur. Ce procédé est utilisé industriellement dans la synthèse de l'acide sulfurique (Usine de la Grande Paroisse au Petit-Quevilly). Ce procédé est déconseillé au laboratoire si l'on ne dispose pas d'une sorbonne efficace.

L'oxydation du cuivre par l'acide sulfurique concentré et chaud est le procédé de préparation le plus utilisé au laboratoire. D'autres réactions sont possibles.

La grande toxicité du dioxyde de soufre fait que l'on préfère souvent utiliser un récipient de gaz liquéfié (3 bar), consulter le document : « Les gaz en récipients sous pression : caractéristiques et utilisation ».

2. RÉACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ ET CHAUD SUR LE CUIVRE

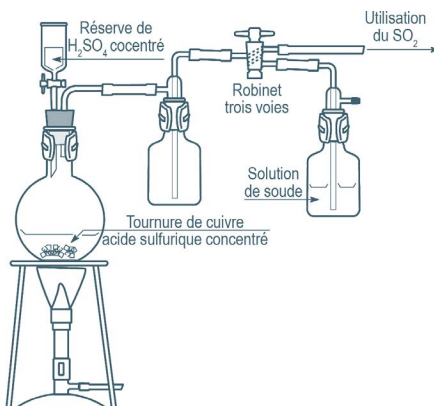
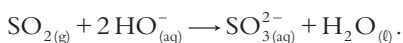


Figure 1

Dans une sorbonne opérationnelle, réaliser le montage ci-dessous (cf. figure 1). Dans le ballon, placer la tournure de cuivre et l'acide sulfurique concentré. Dans l'ampoule de coulée, on place de l'acide sulfurique concentré en réserve. Pour produire le dioxyde de soufre gazeux, il faut chauffer doucement le mélange sans chercher à le porter à ébullition.

Le gaz entraîne une partie de l'eau produite lors de la réaction, pour le sécher, on peut le faire passer sur une colonne contenant du CaCl_2 anhydre ou le faire barboter dans de l'acide sulfurique concentré. Le dioxyde de soufre qui se dégage est un gaz toxique d'odeur suffocante. Il faut donc le canaliser et le détruire s'il n'est pas utilisé ou stocké dans un flacon fermé. La solution proposée consiste à utiliser un robinet à trois voies permettant d'envoyer le gaz non utilisé dans une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration adéquate où il est neutralisé.



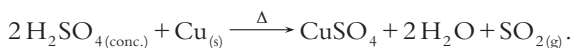
Cette technique impose l'utilisation d'un flacon de garde. Lors du refroidissement de l'appareil, équilibrer la pression dans le ballon en utilisant le robinet de l'ampoule de coulée. Le dioxyde de soufre est un gaz plus dense que l'air, il est recueilli par déplacement d'air (cf. article « Remplir un ballon de verre avec un gaz »).

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

Un test pour mettre en évidence le SO_2 produit

Imbiber un morceau de papier filtre avec une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$). En présence de SO_2 , l'ion permanganate se transforme en ion manganèse Mn^{2+} incolore.

3. ÉQUATION DE RÉACTION



4. QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DU DIOXYDE DE SOUFRE

- ◆ Température de fusion : $-72,7^\circ\text{C}$.
- ◆ Température d'ébullition : -10°C (liquéfiable dans un mélange glace-sel).
- ◆ Densité par rapport à l'air : 2,26.

$\text{SO}_{2(g)}$ est assez soluble dans l'eau, eau avec laquelle il réagit pour donner des sulfites. Solubilité à 20°C : 40 L de gaz dans 1 L d'eau.

L'acide sulfureux (H_2SO_3) existe sous la forme $\text{SO}_2, n\text{H}_2\text{O}$:



Constantes d'acidité de l'acide sulfureux :

$$pK_{A1} = 1,8 \quad \text{et} \quad pK_{A2} = 7,2.$$

5. QUELLES QUANTITÉS DE RÉACTIF PEUT-ON UTILISER ?

Les quantités de réactif indiquées ci-dessous le sont à titre purement théorique. Lorsque l'on veut produire un gaz, il faut dans un premier temps purger le générateur. Cette opération peut nécessiter jusqu'à trois fois le volume total du générateur. Ensuite, il faut tenir compte de la quantité de gaz qui sera piégée dans le générateur et lors de sa purification. De plus, la réaction de réduction de l'acide sulfurique produit de l'eau, eau qui va diluer le mélange réactionnel et de ce fait limiter la réaction.

1 mole de Cu(s) (63,5 g) et 1 mole de H_2SO_4 (0,056 L d'acide sulfurique à 95 %) peuvent donner, en théorie, 1 mole de $\text{SO}_{2(g)}$ soit environ 24 litres de gaz à température ambiante. Pour préparer 1 L de $\text{SO}_{2(g)}$, il faut 1,2 mL d'acide sulfurique à 95 % et 2,65 g de cuivre (prévoir un excès d'acide sulfurique).

6. FONCTIONNEMENT ET ARRÊT DE LA MANIPULATION

6.1. Rôle du robinet à trois voies

Utilisation du robinet trois voies

Lorsque le gaz SO_2 n'est pas utilisé, le robinet à trois voies doit être tourné sur la position permettant la neutralisation du gaz (cf. figure 2A). Attention : surveiller la possibilité de dépressurisation dans le ballon. Lorsque l'on veut utiliser le gaz SO_2 , on tourne le robinet en position d'utilisation du gaz (cf. figure 2B).

Note : L'utilisation d'un robinet à trois voies en « T » est possible.

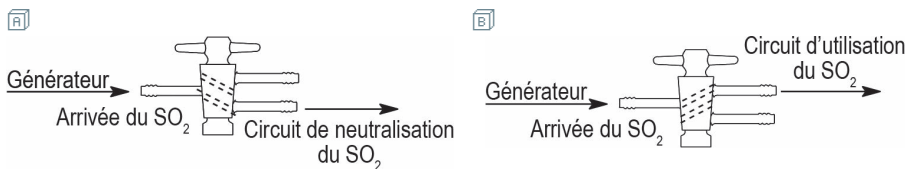


Figure 2 - Robinet en position  de neutralisation du gaz -  d'utilisation du gaz.

6.2. Arrêt de la production de gaz et nettoyage de l'appareil

Une fois le $\text{SO}_{2(g)}$ récupéré, il convient d'arrêter la réaction puis de nettoyer le générateur. Pour cela, tourner le robinet sur la position permettant la neutralisation du gaz, couper le chauffage et attendre la fin de la réaction entre l'acide sulfurique et le cuivre.

Attention : surveiller la dépressurisation possible dans le ballon.

L'addition d'un volume d'eau équivalent au volume d'acide par l'ampoule de

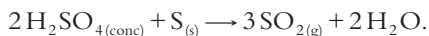
coulée accélère cette opération. La manipulation idéale consiste à neutraliser les acides présents (H_2SO_4 et SO_2) avec une solution de soude concentrée additionnée par l'ampoule de coulée. Après vérification du pH (pas trop basique, car Cu^{2+} précipiterait), le mélange final contenant des sels de cuivre sera stocké avec les « métaux lourds ». On peut aussi envisager de précipiter puis de filtrer $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

7. AUTRES RÉACTIONS DE PRÉPARATION

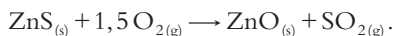
- ◆ Action de l'acide sulfurique sur le carbone :



- ◆ Action de l'acide sulfurique concentré sur le soufre :



- ◆ Grillage d'un sulfure : (métallurgie)



8. SÉCURITÉ

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

- ◆ **Acide sulfurique** : très corrosif, déshydratant, oxydant à chaud.
- ◆ **Dioxyde de soufre** : gaz toxique et corrosif, pouvant oxyder ou réduire.
- ◆ **Cuivre et composés** : rien à signaler.
- ◆ **Solution concentrée de NaOH** : corrosive.