

## TP N°4. Obtention électrochimique de l'acide persulfurique et de ses sels.

### Attention !!

L'acide persulfurique ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) et ses sels, comme le sulfate de peroxydisulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), présentent des dangers potentiels au laboratoire en raison de leurs propriétés chimiques réactives et oxydantes. Il est essentiel de prendre des précautions de sécurité appropriées lors de la manipulation de ces substances. Voici certains des dangers associés à ces composés :

- **Réactivité forte** : L'acide persulfurique et ses sels sont des agents oxydants puissants, ce qui signifie qu'ils peuvent réagir violemment avec des matériaux inflammables, des matières organiques et d'autres substances réductrices. Des incendies ou des explosions peuvent survenir en présence de matières incompatibles.
- **Irritation cutanée et oculaire** : Ces produits chimiques peuvent provoquer des irritations cutanées et oculaires en cas de contact. Il est essentiel de porter un équipement de protection personnel, notamment des gants, des lunettes de sécurité et une blouse de laboratoire pour minimiser les risques.
- **Toxicité** : En cas d'ingestion ou d'inhalation, l'acide persulfurique et ses sels peuvent être toxiques pour la santé. Il est crucial de ne pas inhaler de vapeurs ou d'aérosols et de ne pas ingérer ces produits.
- **Réactions explosives** : Lorsqu'ils sont chauffés, soumis à des chocs mécaniques ou mélangés à des produits chimiques incompatibles, les persulfates peuvent provoquer des réactions explosives. Il est donc important de manipuler ces produits avec précaution.

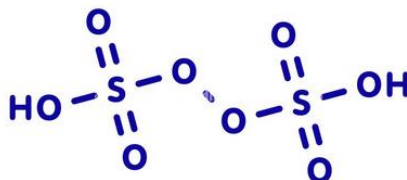
Pour minimiser les risques associés à l'utilisation de l'acide persulfurique et de ses sels au laboratoire, voici quelques directives de sécurité à suivre :

- ✓ Manipulez ces produits dans une hotte chimique bien ventilée pour éviter l'inhalation de vapeurs.
- ✓ Portez un équipement de protection individuelle, y compris des gants en nitrile, des lunettes de sécurité, une blouse de laboratoire et éventuellement une visière faciale.
- ✓ Utilisez des récipients et des équipements résistants à l'attaque chimique.
- ✓ Évitez tout contact avec des matières inflammables et incompatibles.
- ✓ Respectez les procédures de stockage appropriées et assurez-vous de bien étiqueter les contenants.
- ✓ En cas de renversement ou d'exposition cutanée ou oculaire, rincez immédiatement à l'eau pendant au moins 15 minutes et cherchez une assistance médicale si nécessaire.

### 1) Acide persulfurique :

L'acide de Caro ou acide est un puissant oxydant et acide fort de formule brute. L'acide de Caro a été décrit pour la première fois par le chimiste allemand **Heinrich Caro**.

Les termes "acide persulfurique" et "acide peroxydisulfurique" sont souvent utilisés de manière interchangeable en chimie, bien que certaines distinctions puissent être faites en fonction du contexte. En général, ces deux termes désignent des composés chimiques qui contiennent le groupe peroxydisulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Cependant, pour différencier entre ces deux termes :



### Acide persulfurique (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) :

L'acide persulfurique est généralement considéré comme étant un composé intermédiaire dans la formation de peroxydisulfates (peroxydisulfates).

L'acide persulfurique est instable et tend à se décomposer pour former des peroxydisulfates (peroxydisulfates) dans des conditions appropriées.

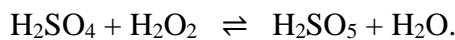
L'acide persulfurique est parfois appelé "acide dipermonosulfurique."

### Acide peroxydisulfurique (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) :

L'acide peroxydisulfurique est le résultat de la réaction de l'acide persulfurique avec de l'eau. C'est une espèce chimique plus stable que l'acide persulfurique. L'acide peroxydisulfurique est parfois appelé "acide permonosulfurique" ou "acide peroxydisulfurique."

Il est généralement utilisé dans des réactions chimiques pour sa capacité à libérer de l'oxygène actif, ce qui en fait un puissant agent oxydant.

À l'échelle industrielle, on le produit en réalisant un mélange piranha, c'est-à-dire un mélange d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

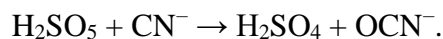


Les proportions en acide sulfurique et en peroxyde d'hydrogène peuvent varier. Traditionnellement on utilise un rapport 5 / 2 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 93 % et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 70 %.

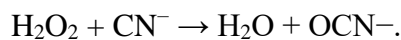
## 2) Utilisations de l'acide persulfurique

L'acide de Caro est principalement utilisé en tant que nettoyant, pour enlever les molécules organiques des substrats. Il permet également d'hydrolyser diverses surfaces et les rendre hydrophiles. Il est fréquemment utilisé dans l'industrie microélectronique pour nettoyer les wafers de silicium car il a l'avantage sur l'acide chromique de ne pas contaminer les surfaces qu'il nettoie avec des métaux lourds.

En laboratoire, on s'en sert pour nettoyer la verrerie quand celle-ci a été contaminée par des molécules organiques. Il est également utilisé dans les mines d'or pour détruire les cyanures en les transformant en cyanates :



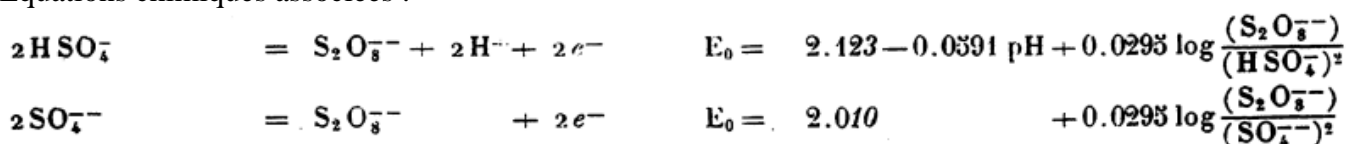
En outre, le peroxyde d'hydrogène contenu dans le mélange réagit lui aussi, bien que plus lentement :



Cette réaction est très rapide et dure moins d'une minute et permet de diminuer les rejets de cyanure des mines d'or en dessous des concentrations minimales tolérées. De plus, il s'agit d'une solution particulièrement économique car les produits utilisés pour le synthétiser sont peu onéreux et le procédé très simple à mettre en œuvre.

## 3) Méthode électrochimique (Electrolyse)

Équations chimiques associées :



La Figure I, représente le diagramme potentiel-pH des équilibres du système soufre-eau à 25°C, pour des solutions idéales contenant 1 gramme-ion de soufre dissous par litre dans les six formes considérées :  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $S_2O_8^{2-}$ .

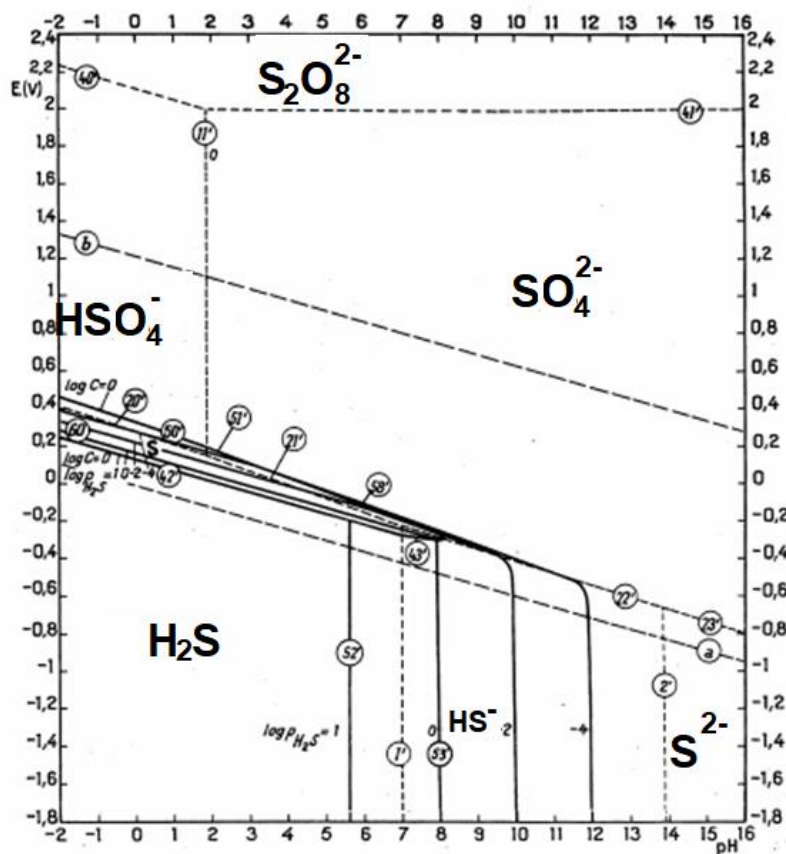


Fig. 1. – Diagramme de Pourbaix de sulfure.

Le tableau 1 montre l'efficacité en ce qui concerne l'oxygène peroxydique total des solutions de 2 N sel de sulfate et 5N d'acide sulfurique :

Sulphate	Current density 0.10 amp./cm. <sup>2</sup>	0.20	0.40	0.80	1.60
$K_2SO_4$	36.4%	46.0	51.3	59.2	60.1
$(NH_4)_2SO_4$	10.4	17.6	24.4	30.8	36.2
$Na_2SO_4$	3.3	8.5	22.2	26.2	27.8
$H_2SO_4$	3.2	3.8	4.3	8.0	12.3
$MgSO_4$	1.0	1.8	6.3	8.3	12.0
$Li_2SO_4$	0.6	1.5	3.8	4.8	10.3
$Al_2(SO_4)_3$	3.5	4.8	6.3	9.3	12.6
$CdSO_4$	1.0	1.8	4.6	8.6	10.9
$Fe_2(SO_4)_3$	2.3	2.6	4.3	4.8	6.5
$CuSO_4$	3.0	4.0	6.4	7.1	9.2
$ZnSO_4$	1.0	1.0	1.8	3.1	4.7

#### 4) Produits et matériels :

- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Sulfates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- Sulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )
- Sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )
- Thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) + indicateur coloré : indigo carmine
- Ammoniaque
- Électrodes en platine ou en titane ou carbone
- Cellule d'électrolyse
- Générateur de courant
- Équipement de protection individuelle (EPI) : gants, lunettes de sécurité, blouse, etc.

#### 5) Mode opératoire :

1. Préparation de l'électrolyte :
  - Dissolvez chaque sel de sulfate dans de l'eau distillée pour préparer une solution d'électrolyte 2N.
  - Ajouter 5 N d'acide sulfurique
2. Montage de la cellule d'électrolyse :
  - Montez la cellule d'électrolyse en plaçant l'anode et la cathode dans la solution d'électrolyte. Assurez-vous que les électrodes ne se touchent pas.
  - Connectez les électrodes à une source d'alimentation électrique (générateur) et imposez un courant de 0.1 à 1 A pour une électrode  $1 \text{ cm}^2$  pendant 30 minutes.
3. Application du courant électrique :
  - Appliquez un courant électrique continu à la cellule d'électrolyse. Le courant électrique entraînera l'oxydation des sulfates à l'anode, formant de l'acide persulfurique.
  - Récupérer le produit final et déterminer sa concentration par titrage acido-basique avec le thiosulfate de sodium en présence d'indicateur coloré (indigo carmine).
4. Ajouter une base faible  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour former le sel de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . La solution deviendra chaude et dégagera des vapeurs. Veuillez à éviter tout contact avec les vapeurs.
  - Après avoir ajouté l'ammonium hydroxyde, continuez de chauffer le mélange jusqu'à ce qu'il atteigne une température d'environ  $60-70^\circ\text{C}$ . Maintenez cette température pendant quelques heures pour permettre la formation du sel de persulfate.
  - Après la réaction, refroidissez la solution à température ambiante, puis placez-la au réfrigérateur pendant au moins 12 heures pour permettre au sel persulfate de précipiter sous forme de cristaux.
  - Filtrez les cristaux du sel de persulfate à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'un filtre en papier ou en verre fritté. Rincez les cristaux avec de l'eau froide pour éliminer les impuretés.
  - Séchez les cristaux du sel de persulfate d'ammonium à l'air ou dans un four à basse température.

#### 6) Questions :

1. Ecrire les réactions oxydo-réduction au niveau des électrodes ?
2. Ecrire la réaction de formation de l'acide persulfurique ?
3. Ecrire les réactions du dosage d'oxydo-réduction de l'acide persulfurique par le thiosulfate de sodium
4. Calculer la concentration théorique de l'acide persulfurique formée sur l'électrode ?
5. Ecrire la réaction de formation du sel de persulfate ?

