

Groupe 16 – "Les Chalcogènes"

- Le groupe des chalcogènes est composé de l'oxygène (O), du soufre (S), du sélénium (Se), du tellure (Te) et du polonium (Po), qui est radioactif.
- Ce nom vient du grec ancien *chalcos* "minéral" et *-gen* "qui forme" et signifie "qui forme le minéral"
- L'oxygène et le soufre sont des non-métaux, Se et Te sont des semi métaux ("métalloïdes", ce sont des semiconducteurs) et Po est un métal typique.
- Pour S, Se, et Te, les degrés d'oxydation +4 et +6 sont les plus courants. La stabilité de l'état d'oxydation +6 décroît de S → Te (H_2SeO_4 est un agent d'oxydation plus fort que H_2SO_4).

Sulphur



Selenium

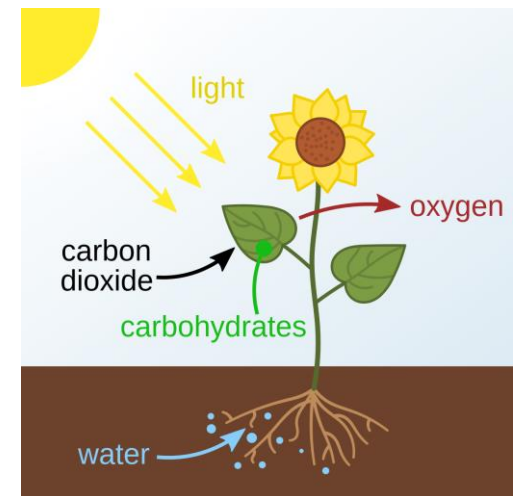


Tellurium



Oxygène

- L'oxygène est le troisième élément le plus abondant dans l'univers et compose **~ 21 vol.% de l'atmosphère terrestre**.
- L'oxygène représente presque la moitié de la masse de la croûte terrestre, les deux tiers de la masse du corps humain et les neuf dixièmes de la masse de l'eau.
- L'oxygène est, **après le fluor, l'élément le plus électronégatif** → il se trouve principalement à l'état d'oxydation -2 (oxyde O^{2-}), mais aussi au degrés -1 (peroxyde O_2^{2-}) et -0.5 (superoxydes O_2^-). Les états d'oxydation positifs sont rencontrés uniquement avec le fluor.
- L'oxygène a **deux allotropes communs**: l'ozone (O_3) et O_2 .
- L'oxygène se condense en un liquide bleu pâle à -183 °C .
- L'oxygène est produit naturellement par la photosynthèse.



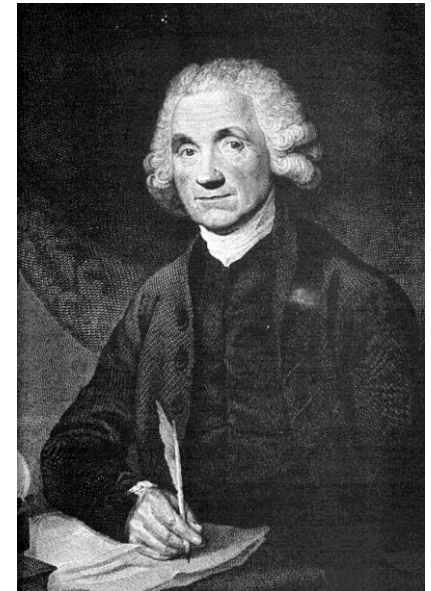
Le mystère du feu – La théorie du phlogistique

- Aux 17^{ème} et 18^{ème} siècles, tous les objets inflammables étaient supposés contenir une substance appelée phlogistique, qui était libérée lors de la combustion.
- On pensait que les métaux étaient composés de chaux (maintenant: oxydes) et de phlogistique. En chauffant les métaux, le phlogistique est libéré et seule reste la chaux. Ce processus peut être inversé en chauffant le métal sur du charbon (une substance considérée comme étant riche en phlogistique).
- **La théorie phlogistique explique:** a) La perte de masse lorsque des combustibles sont brûlés, puisque qu'ils perdent du phlogistique; b) L'étouffement du feu (et la mort des animaux) dans un espace fermé, puisque l'air devient saturé en phlogistique; c) Le charbon laisse peu de résidu lorsqu'il brûle car il est composé principalement de phlogistique.
- **Problèmes:** a) Lors de la calcination de certains métaux, la chaux obtenue était plus lourde que le métal initial; b) Le mercure peut retourner à l'état métallique simplement en le chauffant, et cela sans qu'il y ait de sources riches en phlogistique ou de charbon.



La découverte de l'oxygène

- Cet élément a été identifié pour la première fois par le chimiste anglais Joseph Priestley en 1774 et indépendamment, la même année, par le chimiste suédois Karl Wilhelm Scheele.
- En 1774 Priestley obtient de l'oxygène en chauffant sur du mercure des oxydes de mercure et de plomb confinés dans un tube. Il trouva que de cette façon, les oxydes libéraient de grandes quantités de gaz dans lequel une bougie brûlait avec une flamme plus importante. Il pensa alors qu'il devait simplement s'agir d'air ordinaire. Pour le tester, il plaça une souris dans un bocal qui contenait ce gaz. Il constata qu'elle vivait plus longtemps que dans un volume similaire d'air normal. Priestley croyant beaucoup en la théorie phlogistique, appela ce gaz "air déphlogistiqué".
- Il expliqua ses travaux et découvertes à Antoine Lavoisier, qui fournit la clé de la théorie de la combustion. Cependant, Priestley défendit la théorie phlogistique jusqu'à sa mort.



Joseph Priestley
(1733 – 1804)

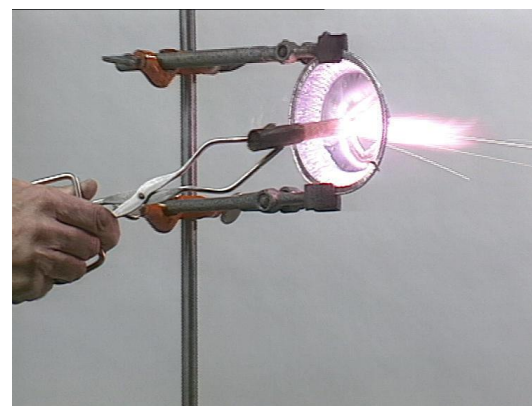
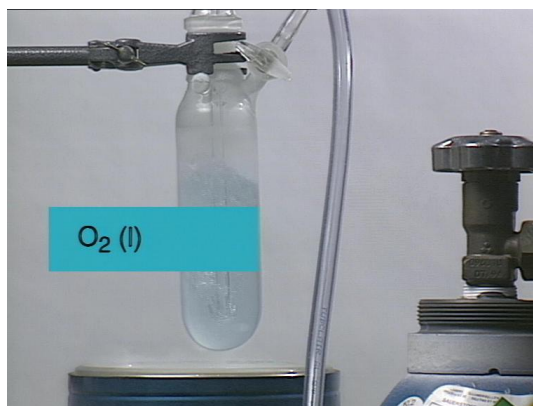
Antoine Laurent Lavoisier

- Lavoisier répéta les expériences de Priestley et en 1778, il fut complètement convaincu de l'existence dans l'air d'un gaz qui se combinait avec les substances lors de leur combustion. Et il s'agissait du même gaz que celui libéré par le chauffage de l'oxyde de mercure, comme l'avait montré Priestley. Lavoisier appela ce gaz "oxygine" (qui deviendra plus tard oxygène), ce qui signifie en grec "qui produit de l'acide".
- En 1800, presque tous les chimistes avaient reconnu la validité de la théorie de l'oxygène de Lavoisier, à l'exception importante de Joseph Priestley.
- Lavoisier est aujourd'hui considéré comme le père de la chimie moderne.



Antoine Laurent Lavoisier

L'oxygène liquide



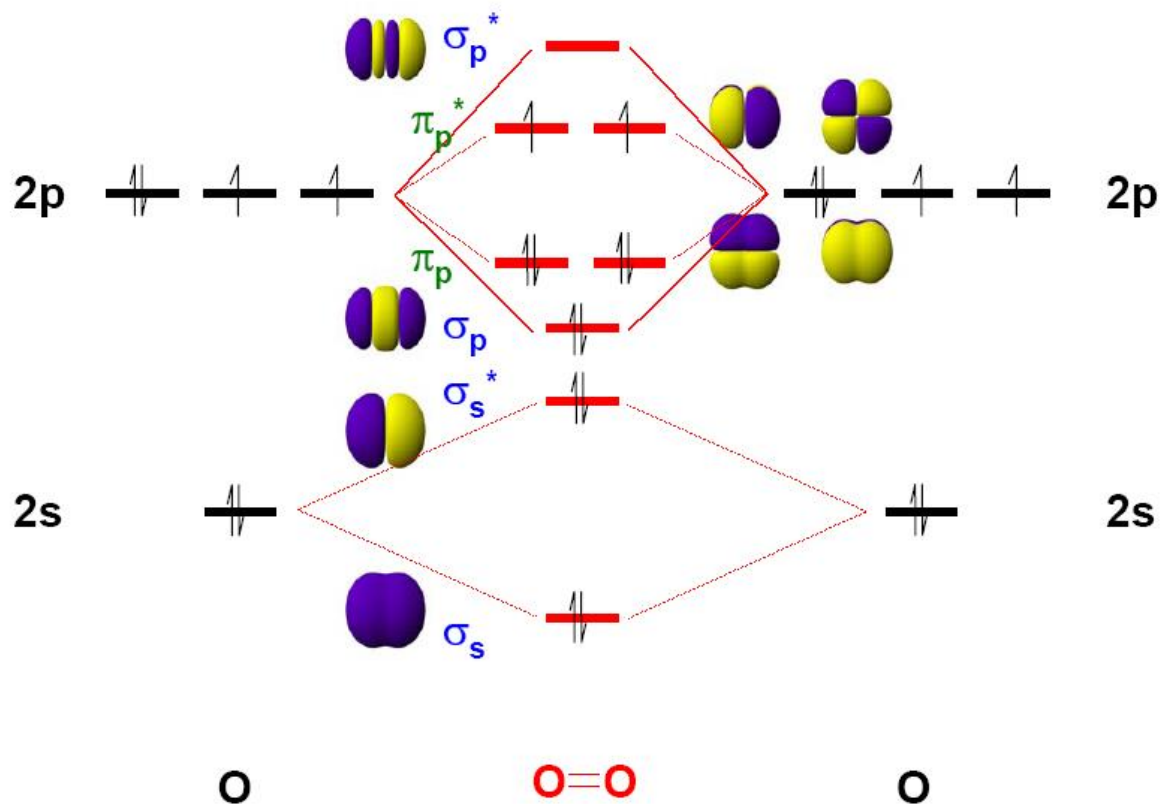
Les cigares sont composés principalement de cellulose qui ne brûle que lentement dans l'air, formant du dioxyde de carbone et de l'eau. Cependant, après trempage dans de l'oxygène liquide (- 183 °C), la combustion est plus forte, comme pour beaucoup de substances inflammables (par exemple du fer dans de l'oxygène pur). La chaleur libérée par cette réaction fait facilement fondre une feuille d'aluminium.



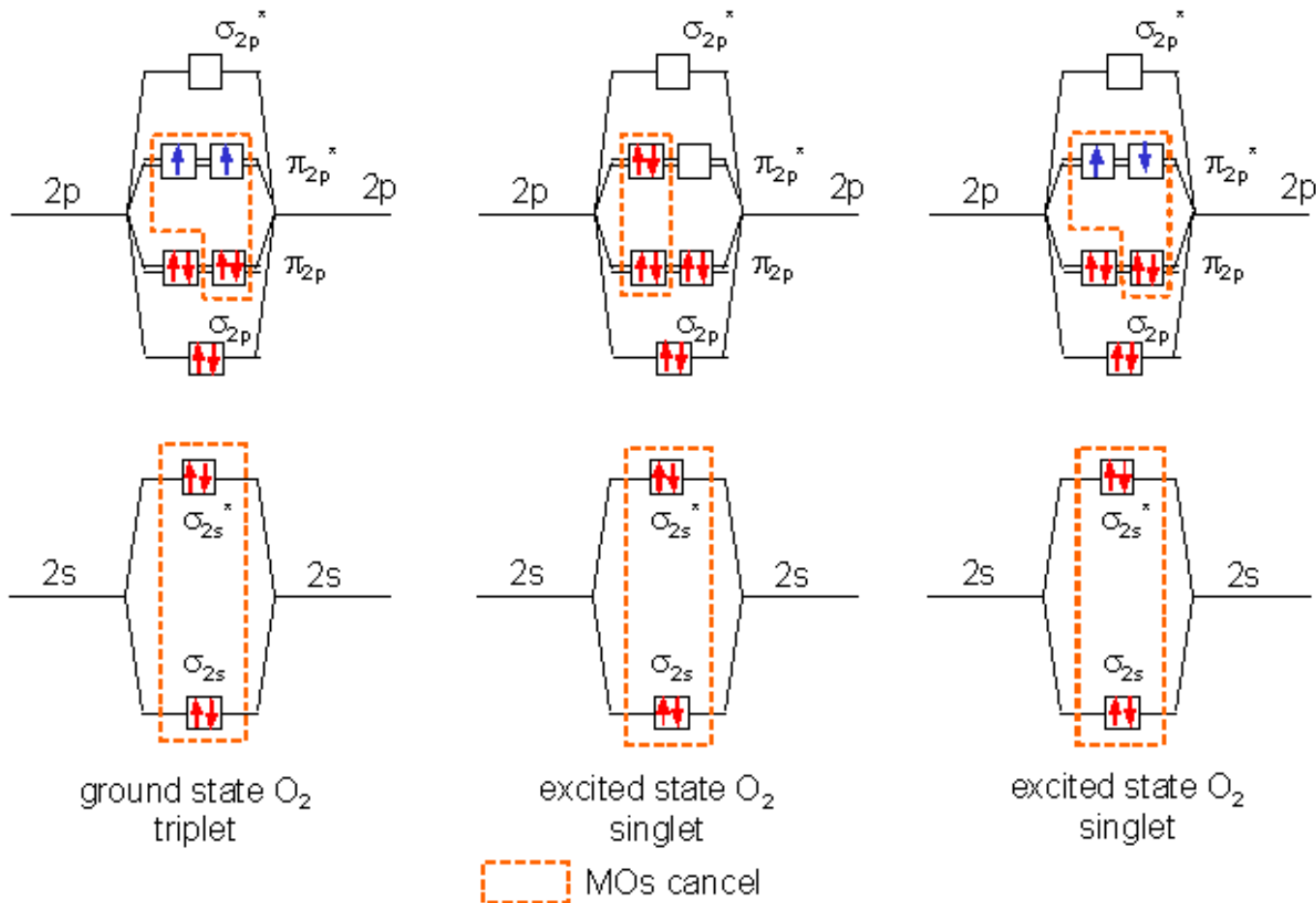
O₂ – Un diradical

THE PARAMAGNETIC
PROPERTIES OF OXYGEN

(Vidéo)



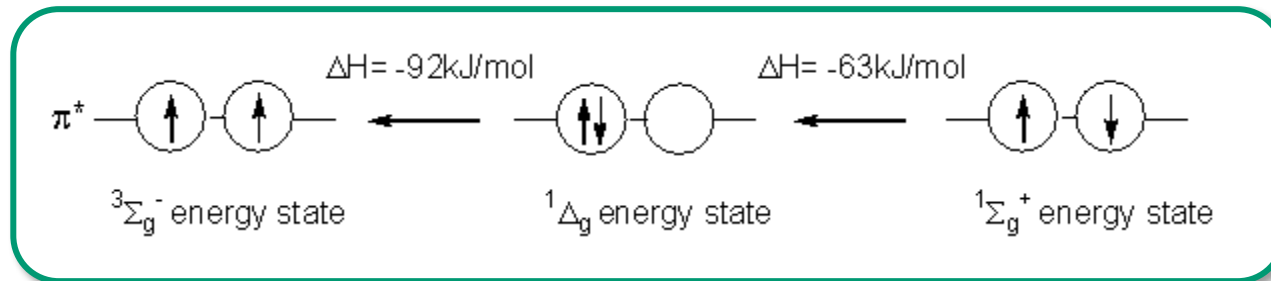
L'oxygène singulet



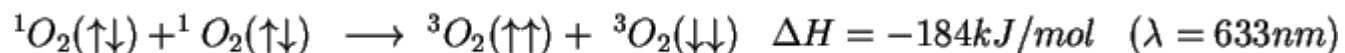
L'oxygène singulet 1O_2 : les deux électrons anti-liants π^* possèdent un spin opposé et non un même spin, comme dans le cas de 3O_2 .

L'oxygène singulet – deux formes différentes

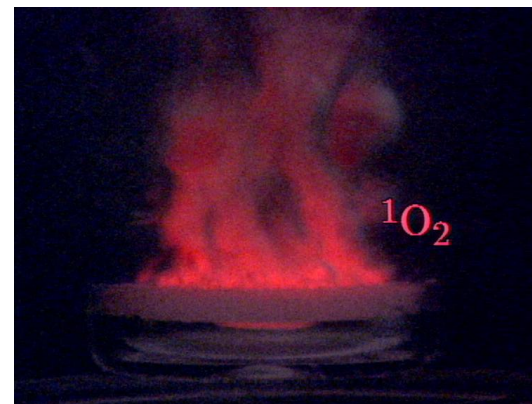
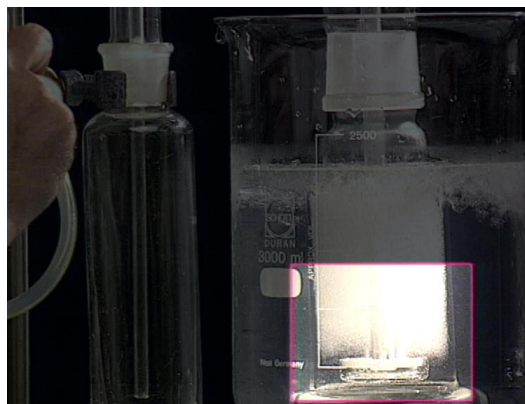
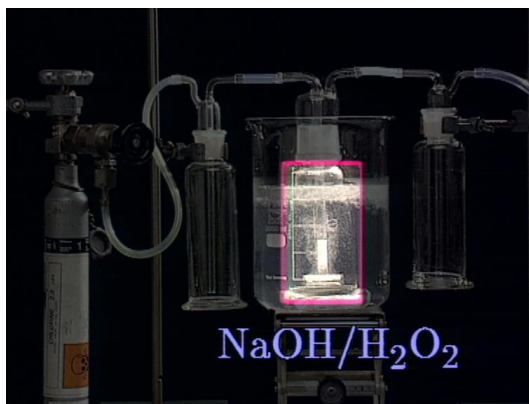
L'oxygène singulet existe sous deux formes énergétiquement différentes. Dans la forme de plus basse énergie, les deux électrons π^* forment une paire dans une orbitale moléculaire π^* , alors que dans l'état de plus haute énergie, chacun occupe une des deux orbitales π^* . L'oxygène singulet de haute énergie $1\Sigma_g^+-O_2$ possède une existence très brève ($<10^{-9}s$). Il libère de l'énergie en passant à l'état $1\Delta_g-O_2$, qui a une durée de vie plus longue ($10^{-4}s$) et est chimiquement actif.



En l'absence d'un partenaire pour réagir, l'oxygène singulet se transforme rapidement en oxygène triplet, ce qui libère de l'énergie sous forme de lumière. Ceci peut être détecté par l'émission de lumière rouge (**chemoluminescence**). Deux émissions sont observées, à $\lambda = 633 \text{ nm}$ et 703 nm . Ces deux transitions sont dûes aux réactions suivantes:



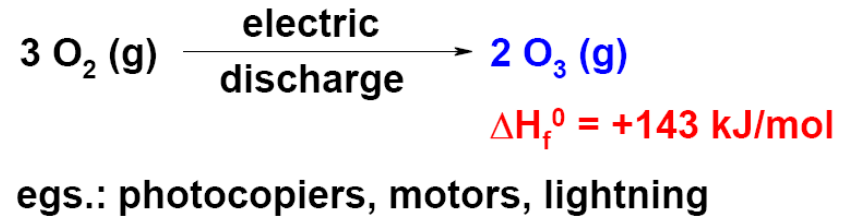
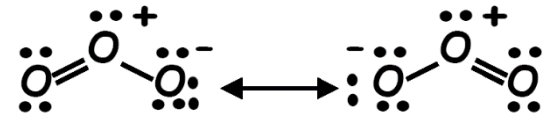
Synthèse de l'oxygène singulet



L'oxygène singulet peut être produit chimiquement. La méthode présentée ici est basée sur la réaction de l'hypochlorite (produit à partir de chlore élémentaire et d'hydroxyde de sodium) avec le peroxyde d'hydrogène.

L'ozone

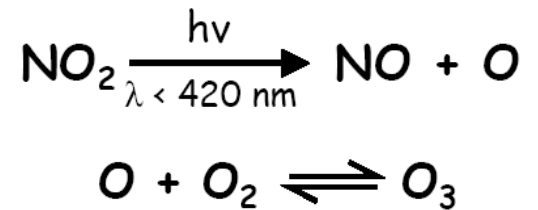
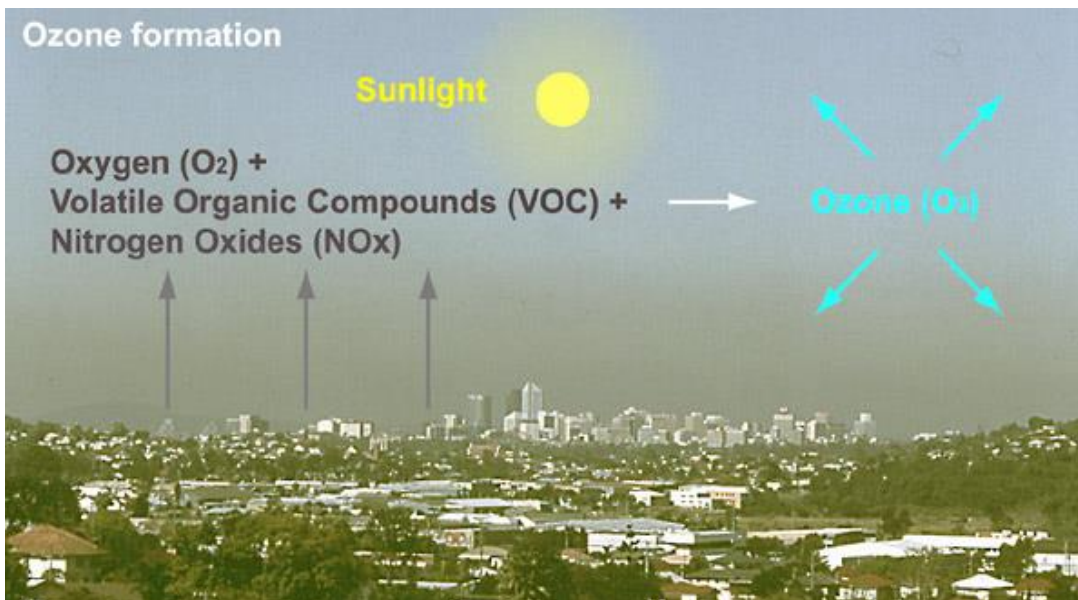
- L'ozone est un allotrope naturel de l'oxygène.
- C'est un gaz bleu pâle (mp - 111 °C) ayant une odeur "métallique" caractéristique, qui peut être détectée par l'humain à un niveau de 0.01 ppm.
- L'ozone forme un angle (O-O-O = 117 °) avec deux liaisons O-O de même longueur (ordre de liaison 1.5).
- L'ozone est métastable par rapport à la décomposition en O₂. L'ozone pure peut exploser (en particulier sous forme liquide).
- L'ozone est un agent oxydant très fort, que seuls dépassent quelques composés. (par exemple F₂, S₂O₈²⁻).
- L'ozone est produit par une décharge électrique dans l'oxygène ou photochimiquement par de l'UV de faible longueur d'onde.



egs. upper atmosphere, water treatment

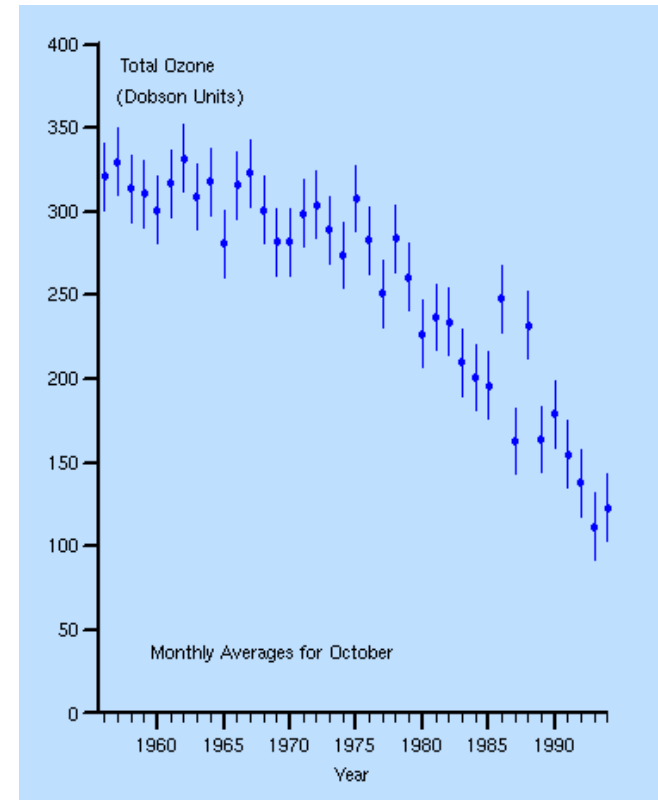
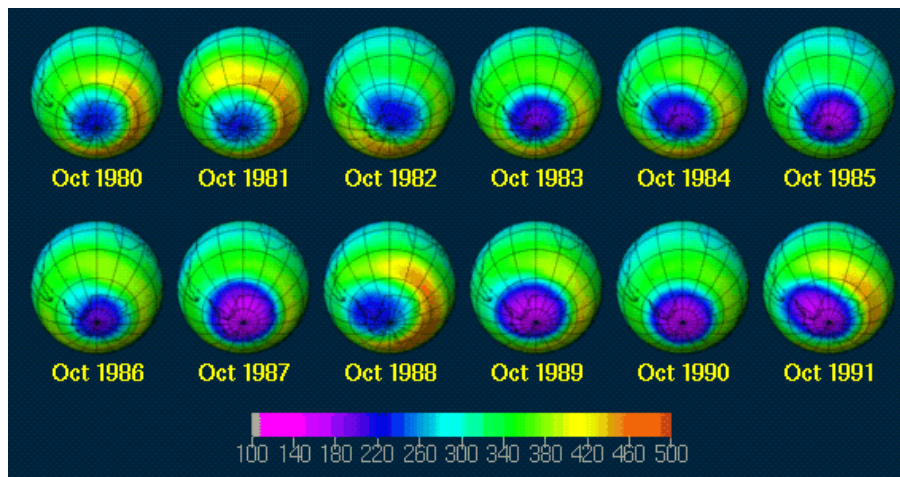
Ozone et environnement

- L'ozone est formé naturellement par une décharge électrique (éclair) et dans la haute atmosphère entre 15 et 35 km d'altitude. L'ozone stratosphérique protège la Terre des rayons ultraviolets nocifs du soleil.
- Cependant, au niveau du sol, des niveaux élevés d'ozone sont produits par des réactions photochimiques impliquant des oxydes d'azote.



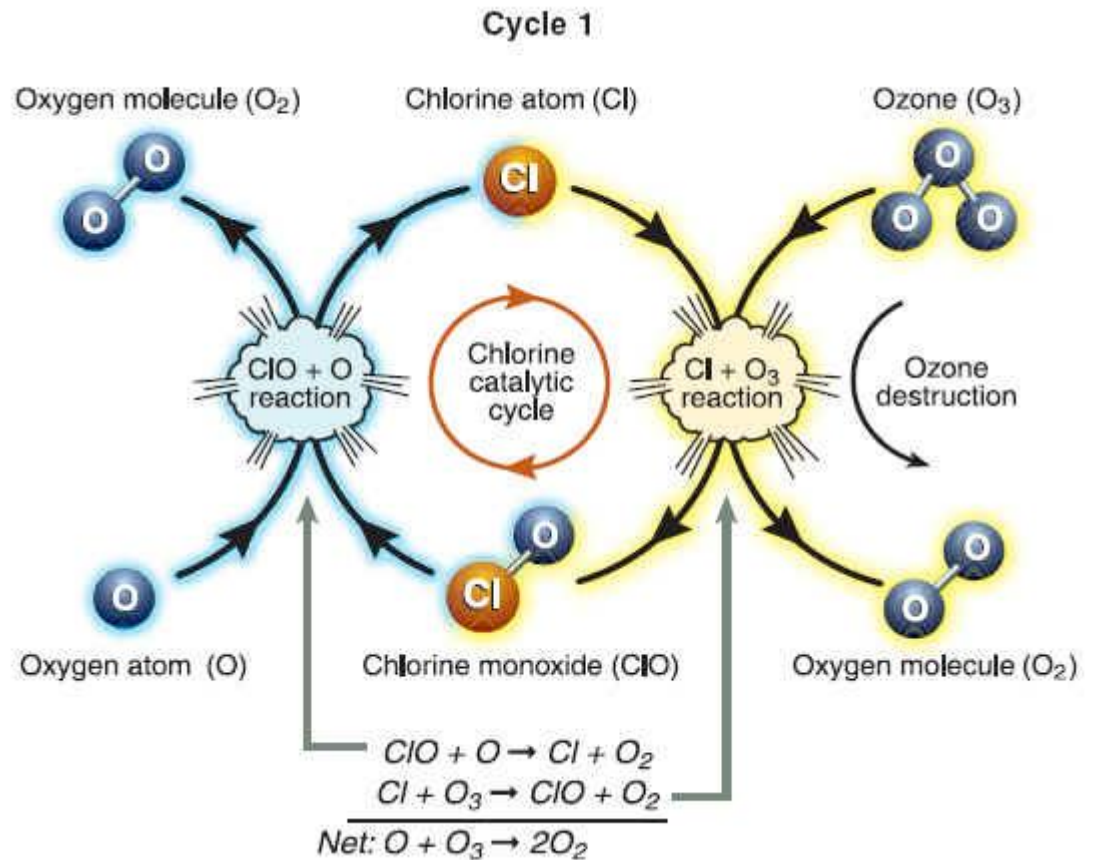
Le trou dans la couche d'ozone

- Des pertes d'ozone dramatiques dans la basse stratosphère au-dessus de l'Antarctique ont été observées pour la première fois dans les années 1970.
- Bien que des pertes à des latitudes moyennes et en Arctique aient été observées, la situation est plus dramatique au-dessus de l'Antarctique.
- Plus infos:
<http://www.atm.ch.cam.ac.uk/tour/index.html>
<http://www.theozonehole.com/>



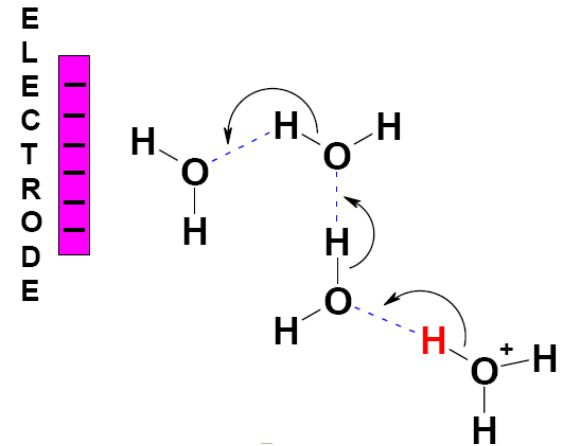
La chimie du trou d'ozone

- Les chlorofluorocarbones (CFC) produisent des atomes de chlore, dont la durée de vie est suffisante pour réagir efficacement avec l'ozone et ainsi réduire sa concentration.
- Processus catalytique: une molécule de CFC peut détruire plusieurs molécules d'O₃.
- 1995: Paul J. Crutzen, Mario J. Mol et F. Sherwood Rowland obtiennent prix Nobel "pour leurs travaux en chimie de l'atmosphère, concernant particulièrement la formation et la décomposition de l'ozone".



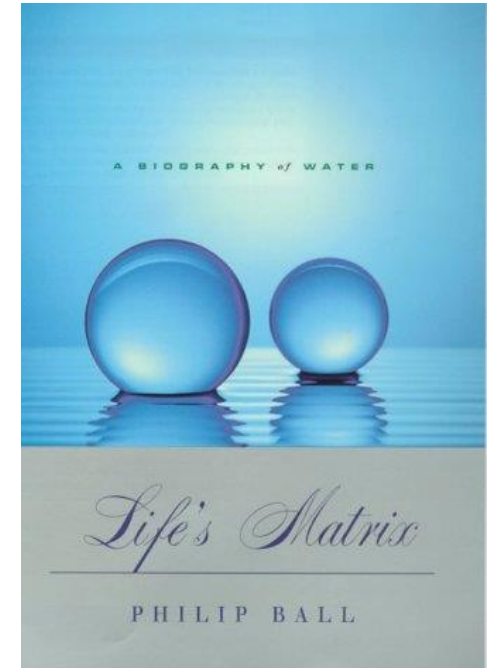
L'eau

- Comportement anormal: a) Les points de fusion et d'ébullition sont plus élevés qu'attendu par rapport à la masse moléculaire.; b) le liquide est plus dense que le solide. Ces effets sont dus à un réseau de liaisons hydrogène important.
- Densité: 4 °C: 1.00 g/cm³; 0 °C: 0.92 g/cm³
- Les protons peuvent se déplacer de façon très efficace dans l'eau.
- En gelant, le volume de H₂O augmente de 9 %
→ la glace flotte dans l'eau.
- L'eau est très stable: à 2000 °C, seuls 2 % sont dissociés en H₂ et O₂.



La mémoire de l'eau

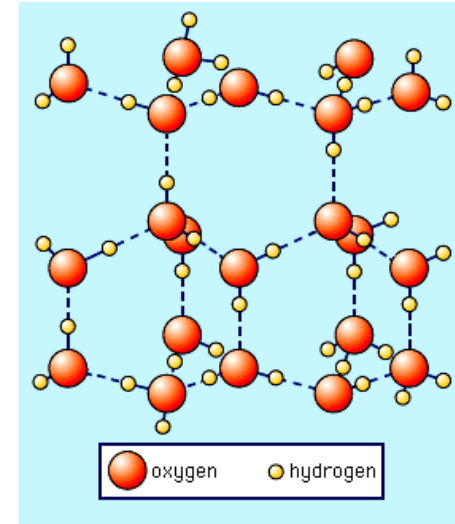
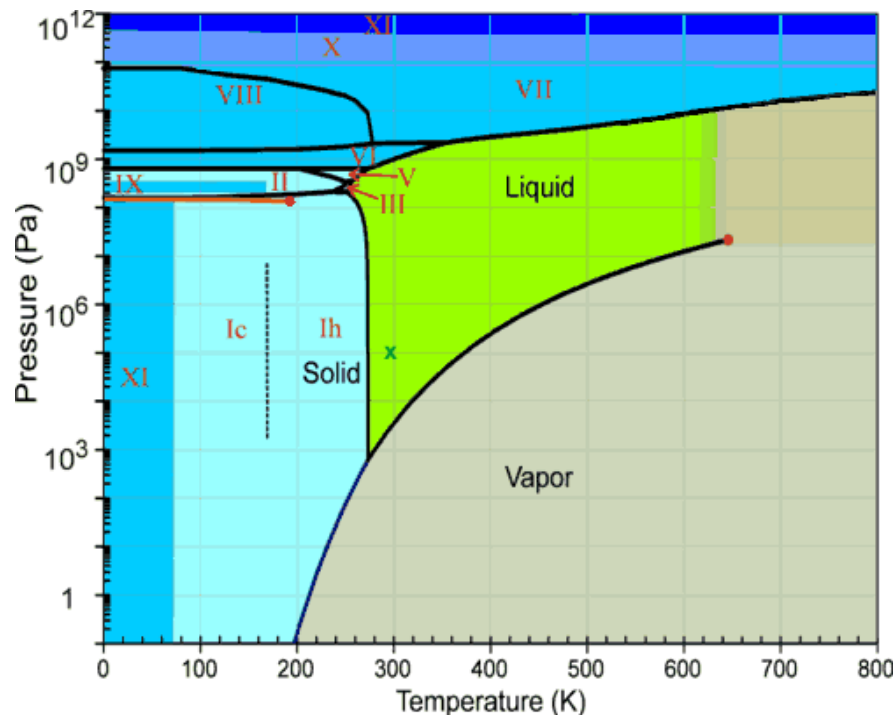
- en 1988 l'immunologiste français Jacques Benveniste rapporte dans un article dans *Nature* que des globules blancs appelés basophiles peuvent produire une réponse immunitaire en étant activés par une solution d'anticorps qui a été tellement diluée qu'elle ne contient plus aucune biomolécule.
- Après un long processus de révision, *Nature* publie cet article. L'éditeur, John Maddox, le préface avec un éditorial intitulé "quand l'incroyable devient croyable".
- Naturellement, cet article fit sensation. "L'homéopathie obtient un soutien scientifique," affirma *Newsweek*.
- D'autres équipes furent incapables d'obtenir le même effet, mais l'article de *Nature* ne fut jamais retiré.



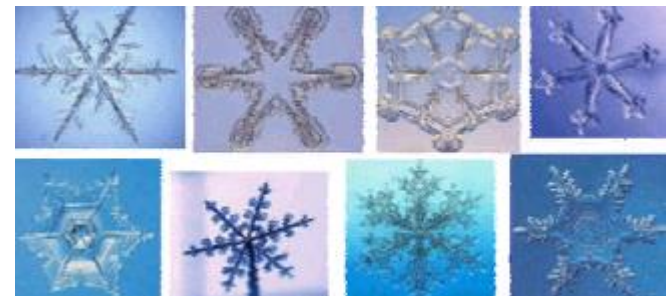
« Life's Matrix – A Biography of Water »
Philip Ball

La glace

Le diagramme de phase de la glace est très complexe; il comprend 11 phases cristallines connues, dans lesquelles les molécules d'eau sont liées par des liaisons hydrogène pour former un réseau tétraédrique.



La structure cristalline hexagonale de la glace “ordinaire” (glace Ih) est la forme naturelle de la neige et de la glace sur la Terre, comme le montre la symétrie d'ordre six des cristaux de glace.



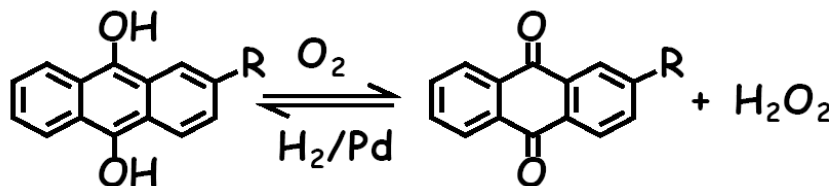
Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

- Liquide visqueux et bleu très pâle.
- La disproportion est thermodynamiquement instable mais cinétiquement lente si le produit est pur.
- Agent d'oxydation fort en solution acide:

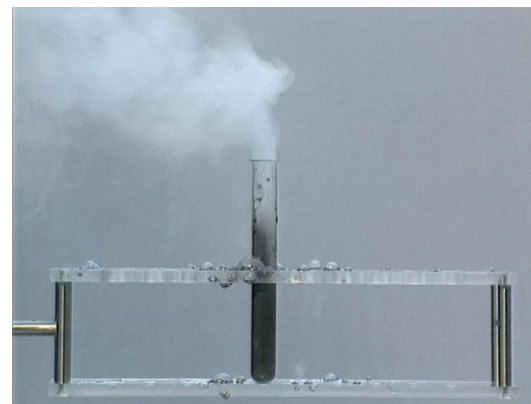
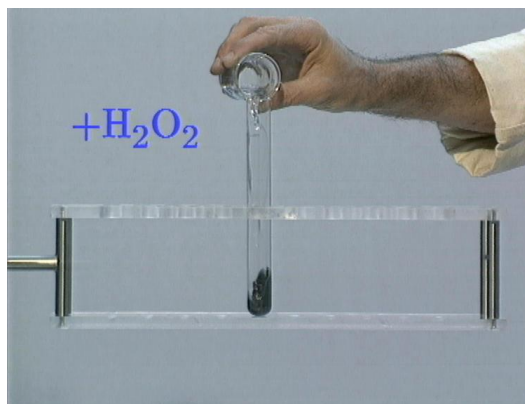
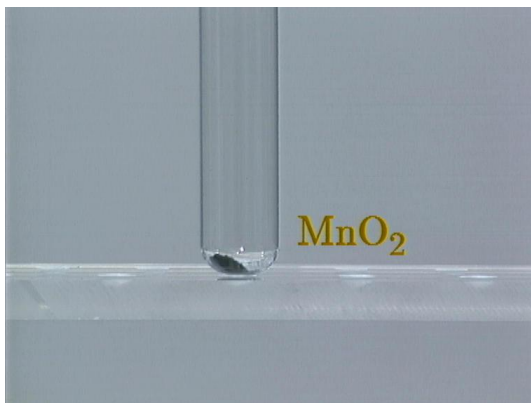


$$E^0 = +1.77 \text{ V}$$

- Utilisé pour oxyder les composés organiques dans l'eau et pour convertir les sels solubles de Fe²⁺ en un précipité insoluble contenant Fe³⁺.
- H₂O₂ est produit par le procédé de l'anthrachinone (= H₂ + O₂ → H₂O₂ !).



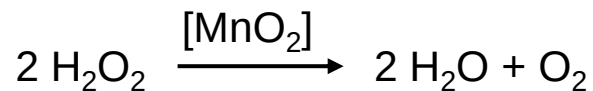
Décomposition de H_2O_2 par MnO_2



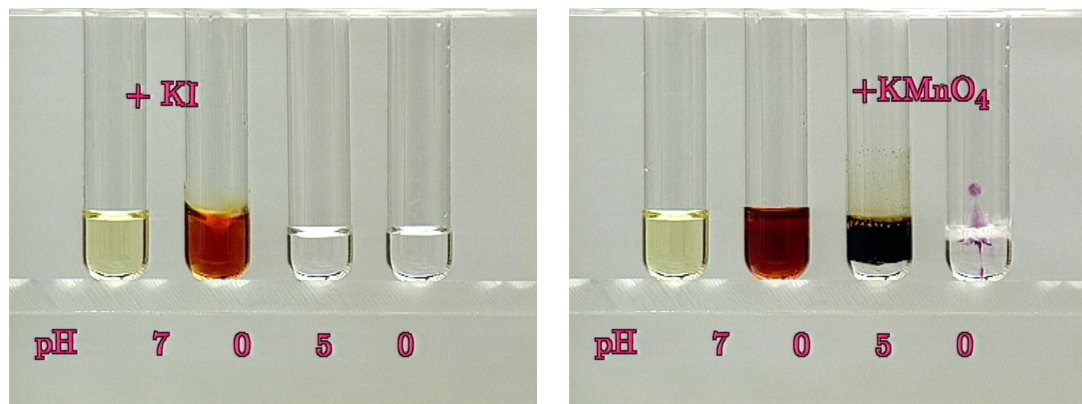
PEROXIDES

(Vidéo)

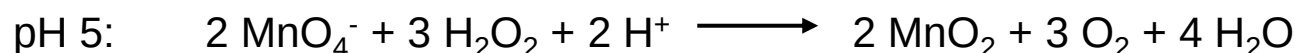
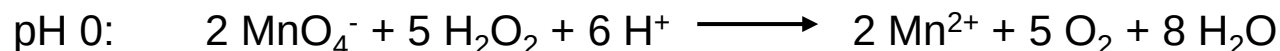
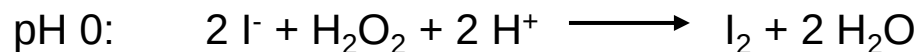
H_2O_2 est métastable tant sous forme pure qu'en solution. La vitesse de décomposition peut être grandement augmentée par des catalyseurs. (par exemple de l'argent finement dispersé, de l'or, du platine, MnO_2 , tout comme OH^- , Fe^{3+} ou Cu^{2+} comme catalyseurs homogènes).



H_2O_2 : un composé redox amphotère

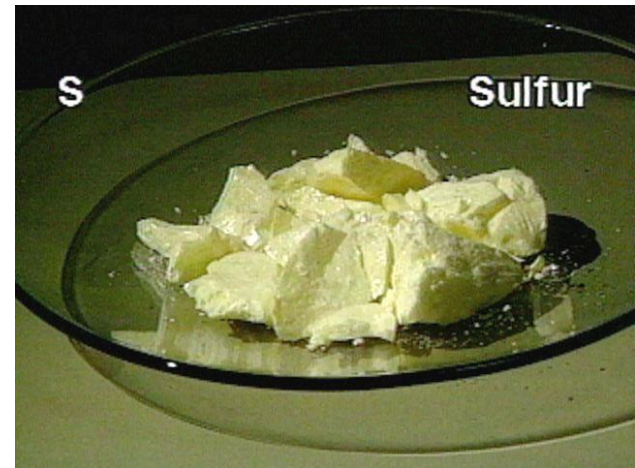


H_2O_2 peut agir comme oxydant ou comme réducteur. Le pouvoir d'oxydation dépend du pH. Les ions iodure sont oxydés en milieu très acide, mais pas à pH neutre. Dans une solution très acide, la réduction de MnO_4^- produit du Mn^{2+} , alors que dans une solution plus faiblement acide, elle ne produit que Mn^{4+} , qui précipite sous forme de MnO_2 .

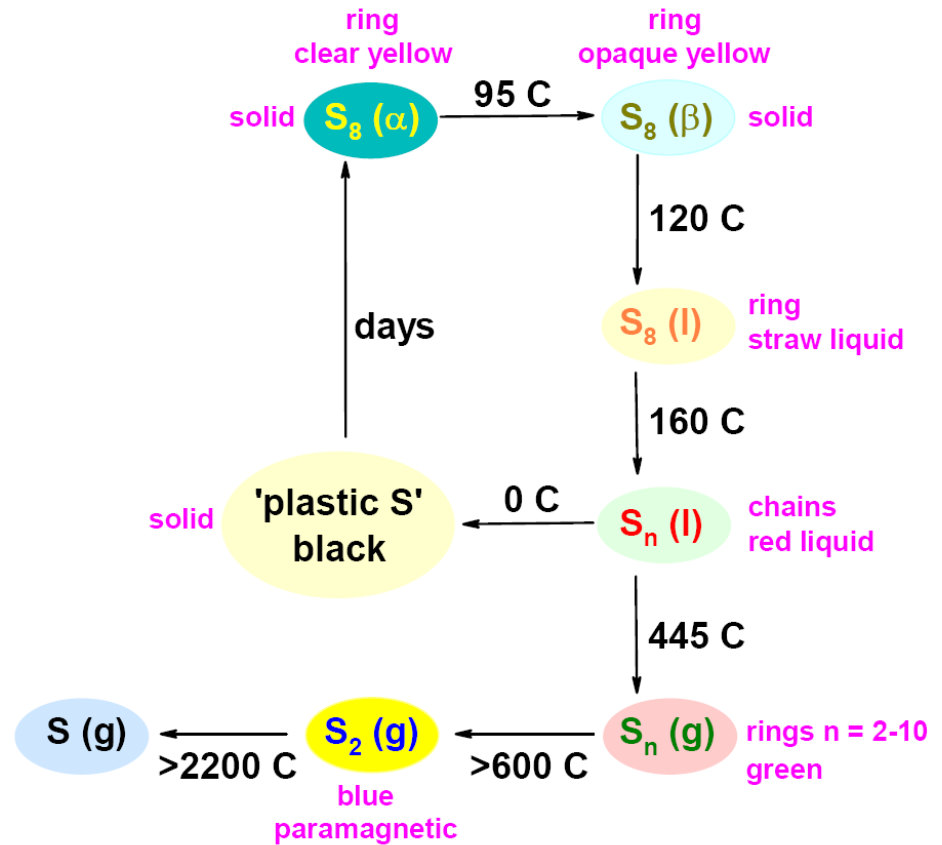
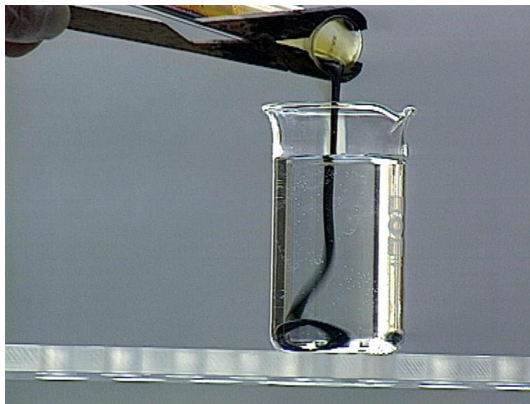
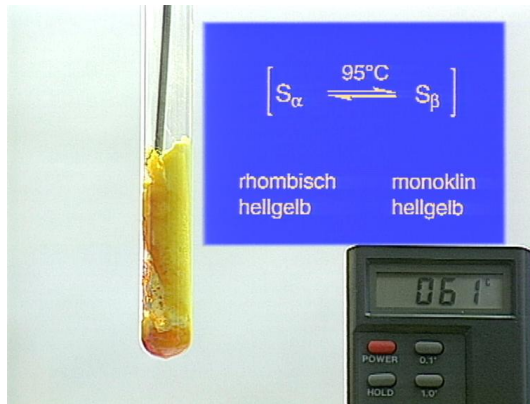


Le soufre

- Le soufre est un matériau jaune clair, inodore et cassant. Il est insoluble dans l'eau mais **soluble dans CS_2** .
- Le soufre est un **composant de nombreux minéraux**, comme le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la pyrite (FeS_2) et le spath lourd (BaSO_4).
- La majorité du soufre produit actuellement l'est à partir de dépôts souterrains par le **procédé Frasch** ou lors du raffinage du gaz par le **procédé Claus** (voir ci-dessous).
- La majorité du soufre produit (~ 85 %) est utilisé pour la **fabrication d'acide sulfurique** (H_2SO_4).

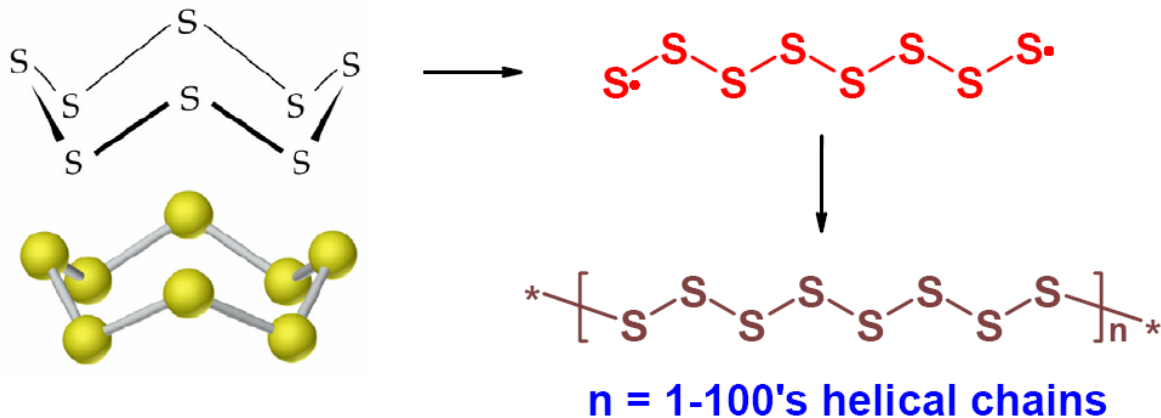


Les allotropes du soufre I

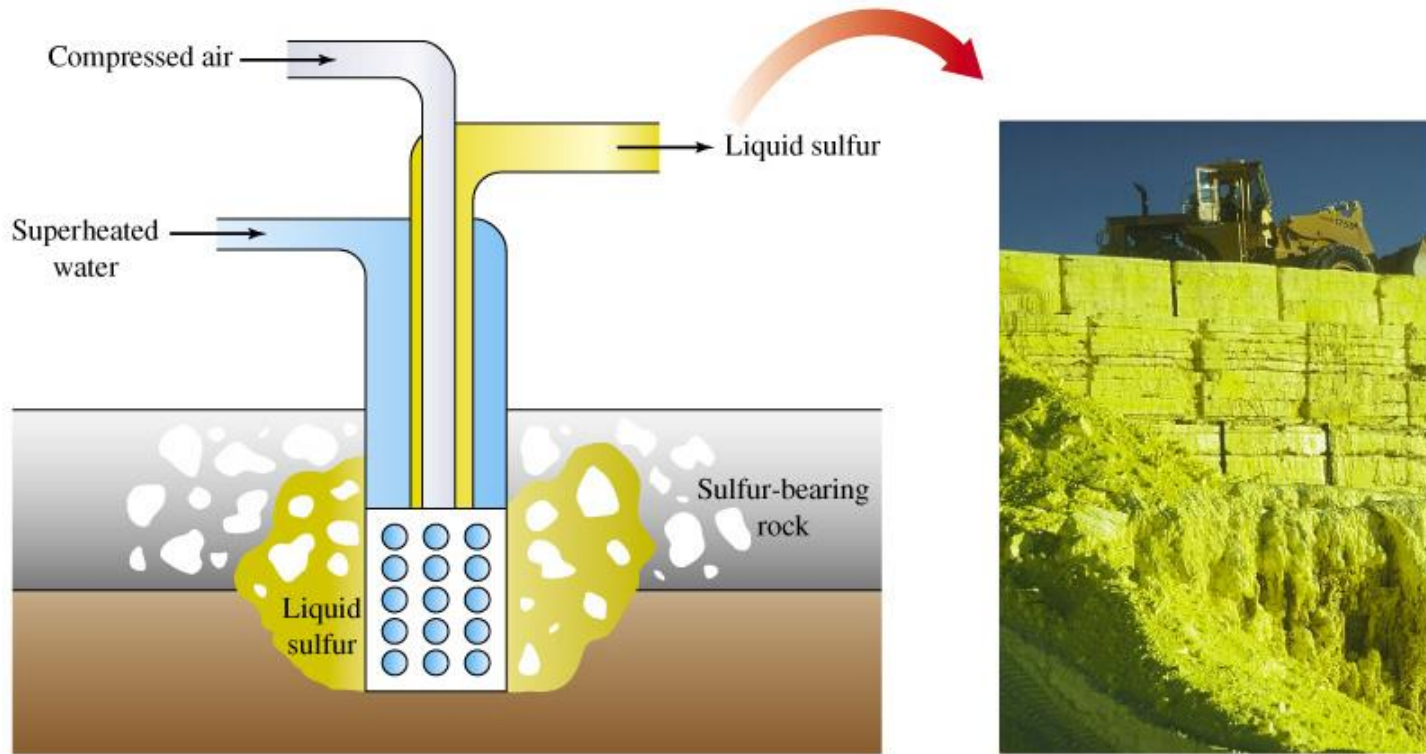


Les allotropes du soufre II

- A température ambiante, la transformation du soufre solide en une forme thermodynamiquement stable appelée "soufre orthorhombique" (α -S₈).
- A 95°C, il se transforme en une forme moins dense appelée "soufre monoclinique" (β -S₈).
- Le liquide rouge formé au dessus de 160 °C est composé de chaînes polymériques avec des radicaux terminaux.

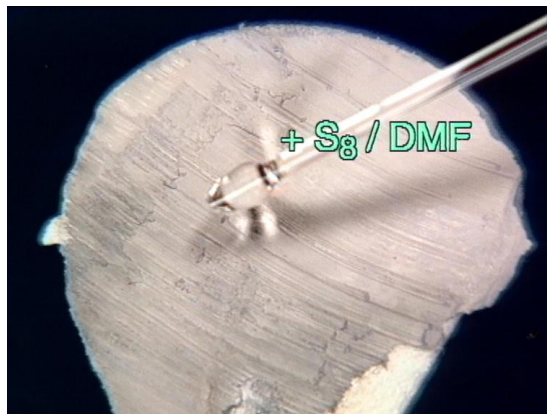


Production technique du soufre



Le procédé Frasch: Le soufre est fondu par de l'eau surchauffée injectée par le tube extérieur d'un système de trois tubes coaxiaux. De l'air comprimé est injecté par le tube intérieur et le soufre liquide s'échappe par le tube intermédiaire. Le soufre liquide est ensuite pompé dans un bassin de collection où il forme de larges blocs solides (droite).

Les anions sulfure



La réduction du soufre par des métaux alcalins, M, se déroule via l'ouverture du cycle à huit atomes et conduit à la formation de polysulfures de métaux alcalins, de formule générale M_2S_n ($n = 2, 3, 4, 5, 6 \dots$).

Le lapis lazuli, pierre semi-précieuse, doit sa couleur bleue à S_3^- , qui est présenté ci-dessus pour comparaison.

