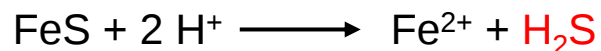
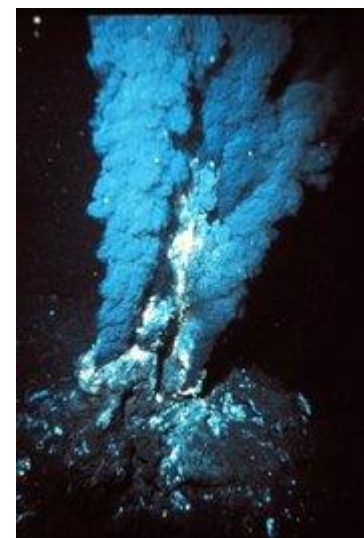


Sulfure d'hydrogène (H₂S)

- Le sulfure d'hydrogène, H₂S, est un constituant de plusieurs types de gaz naturels. Il possède une odeur caractéristique d'oeuf pourri et il est toxique.
- Comme l'eau, H₂S a une forme de V. L'angle H-S-H est proche de 90° ce qui indique que le soufre utilise, pour ses liaisons avec H, des orbitales p presque pures.
- H₂S peut être préparé par l'addition d'un acide à des sulfures.



- Autour de sources hydrothermales, des écosystèmes complexes se sont développés, avec des bactéries qui vivent dans H₂S.



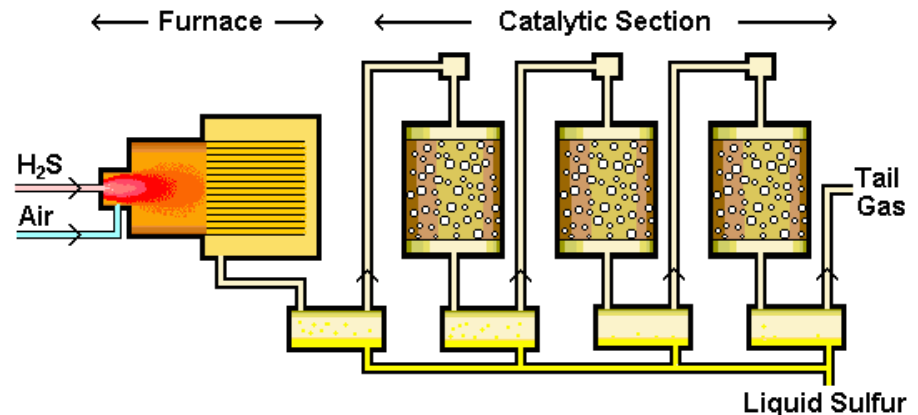
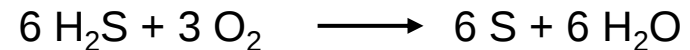
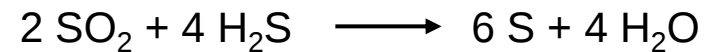
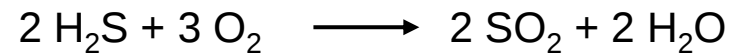
Un fumeur noir dans l'océan Atlantique

Le procédé Claus

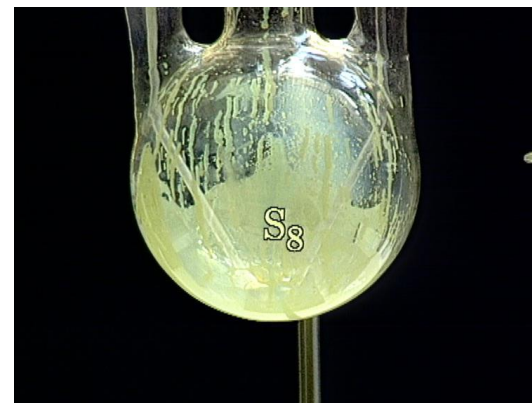
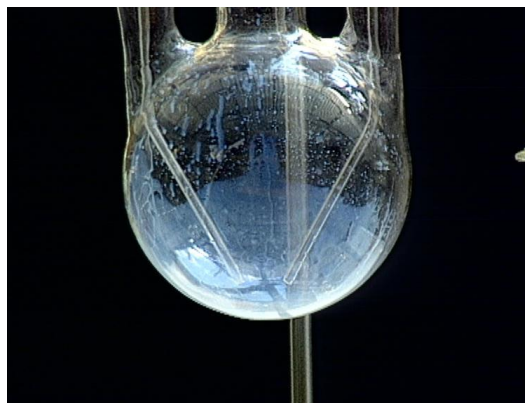
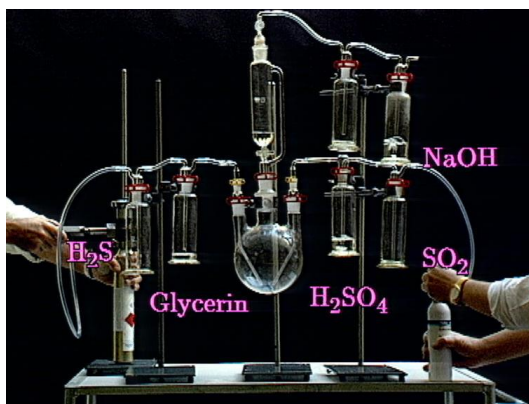
Comme H_2S est une substance si repoussante, il est converti en soufre élémentaire, non toxique et utilisable, souvent sur le lieu même de sa production. La conversion s'effectue en deux étapes:

1) Étape thermique. H_2S est partiellement oxydé par l'air. Cette opération est effectuée dans un four à hautes températures (1000-1400 °C).

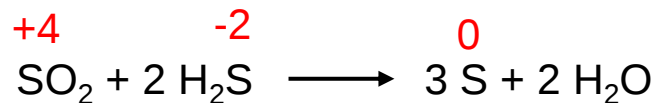
2) Étape catalytique. Le H_2S restant réagit avec SO_2 à des températures plus basses (environ 200-350 °C), en présence d'un catalyseur, ce qui permet de produire plus de soufre.



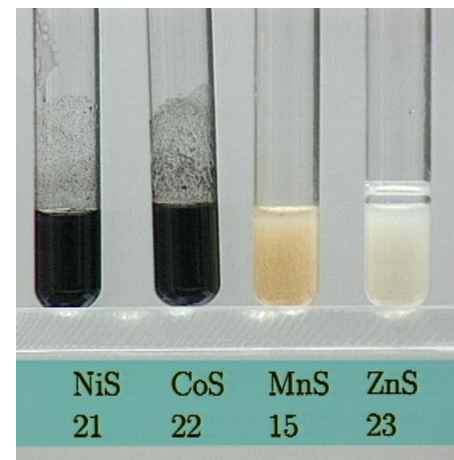
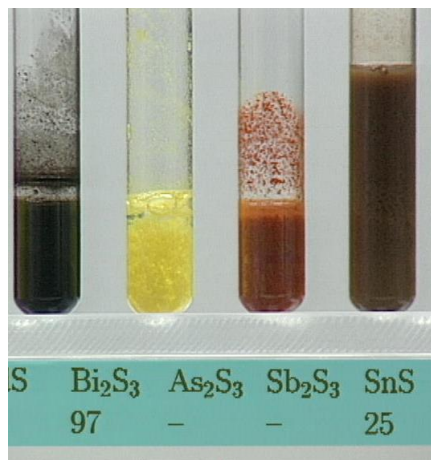
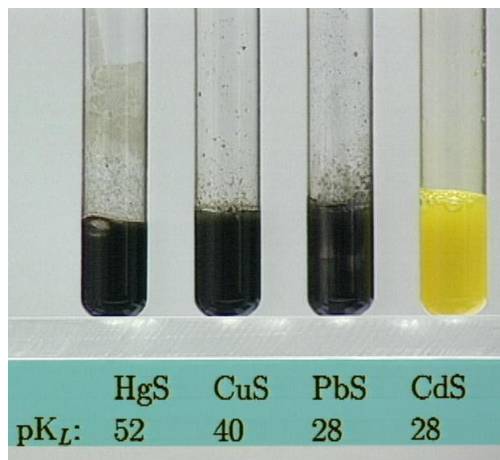
Le procédé Claus



L'étape (2) est illustrée par cette expérience. Cette étape est une **commutation**, c'est-à-dire que des composés de soufre de degrés d'oxydation bas et élevés sont transformés en un composé de degré d'oxydation intermédiaire.



Précipitation de sulfures métalliques



De nombreux ions métalliques réagissent avec les ions sulfures pour produire des sulfures métalliques peu solubles. La concentration des ions sulfures et des hydrates métalliques ainsi que le produit de solubilité des sulfures métalliques sont les facteurs déterminants de la précipitation. La concentration des ions sulfures peut être ajustée par une variation de pH, le sulfure d'hydrogène étant un acide faible.

La Pyrite ("l'or du fou", FeS_2)

- **La pyrite, le plus commun des minéraux contenant des sulfures**, se trouve dans le monde entier. On la trouve associée avec d'autres sulfures ou avec des oxydes.
- Son éclat métallique ainsi que sa couleur jaune "laiton" lui ont valu le nom "d'or du fou", même si ironiquement, de petites quantités d'or bien réel peuvent parfois être trouvées dans la pyrite.
- **La pyrite est composée d'ions Fe^{2+} et S_2^{2-} .**

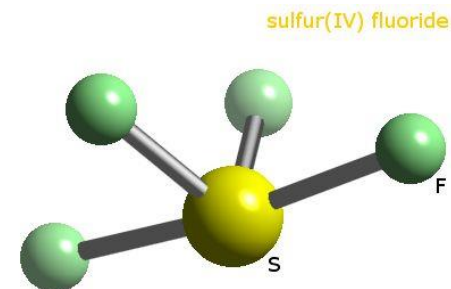
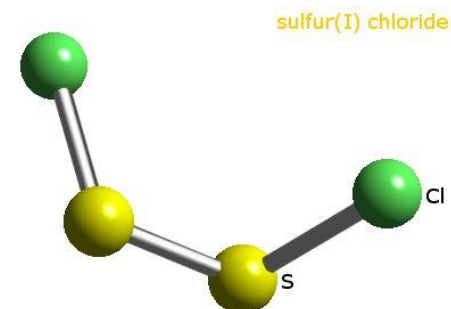
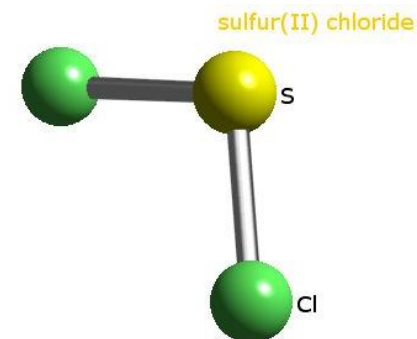


Les halogénures de soufre

	Oxidation number				
	+1	+2	+4	+5	+6
	S_2F_2	$[SF_2]^{\dagger}$	SF_4	S_2F_{10}	SF_6
$S_nCl_2^*$	S_2Cl_2	SCl_2	SCl_4		
$S_nBr_2^*$	S_2Br_2				
		S_2I_2			

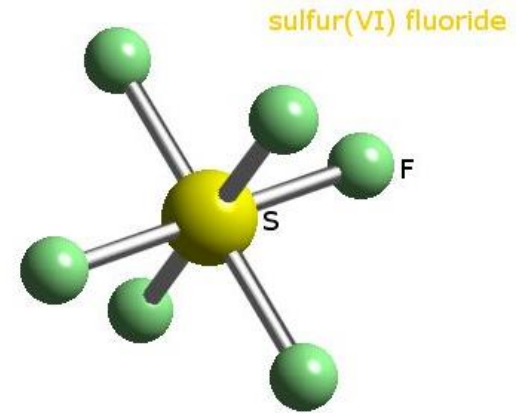
*Terminal sulfur atoms in the chain have oxidation number +1; others have oxidation number 0.

[†] SF_2 rapidly disproportionates to sulfur and SF_4 . However, we include it because its structure and dipole moment are known from spectroscopic studies on the gas at low pressure.



L'hexafluorure de soufre (SF₆)

- SF₆ est le produit de la réaction directe du soufre avec le fluor. **Le fluor est le seul halogène capable d'oxyder le soufre au degré d'oxydation +6.**
- SF₆ est chimiquement **très peu réactif** (il trouve des applications comme gaz isolant dans les systèmes à hauts voltages). Sa stabilité est purement cinétique.
- Mais: SF₆ est **un gaz à effet de serre très efficace** (29000 fois pire que CO₂). Au sommet de Kyoto en 1997, il a été ajouté à la liste des gaz devant être soigneusement contrôlés.



L'hexafluorure de soufre (SF_6)

Sulfur Hexafluoride Blooper



<http://www.youtube.com/watch?v=V2FR6-gEwjU>

<http://www.youtube.com/watch?v=1PJTq2xQiQ0>

Molécule hypervalente

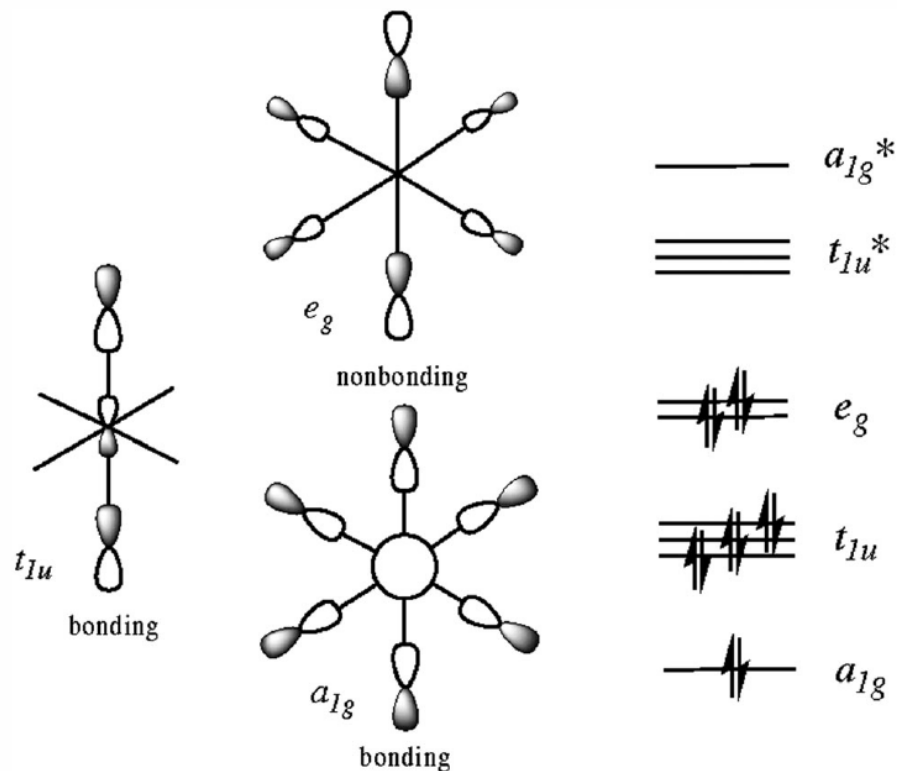
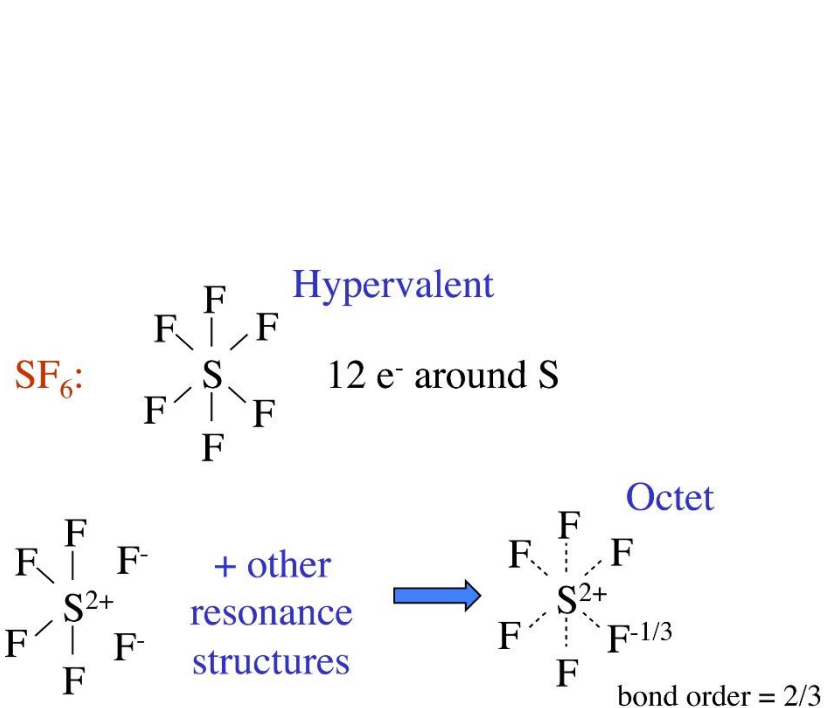
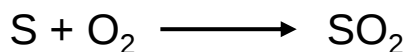


Fig. 2 The MO diagram for SF₆. The four lowest lying bonding a and t levels take 8e, leaving the nonbonding e levels to take 4e that are assigned to F not S, giving an octet for S and a formal S–F bond order of 2/3.²¹ Only one example of the three t and of the two e levels is given.

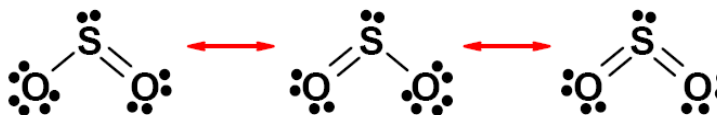
Le dioxyde de soufre (SO₂)

- SO₂ est un **gaz incolore** ayant une forte odeur.
- SO₂ est formé par la combustion du soufre dans l'air ou l'oxygène.



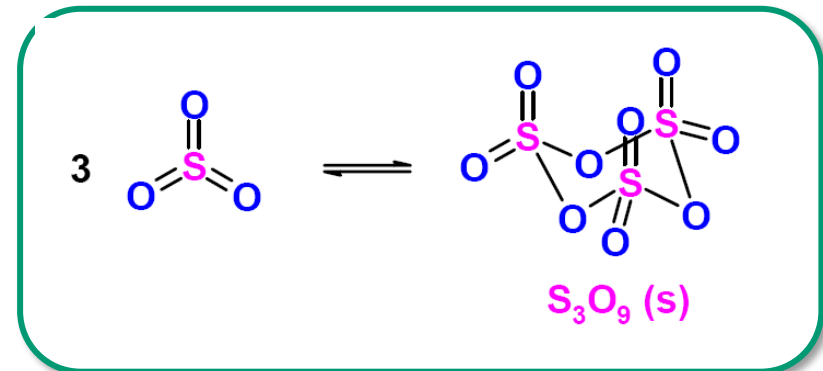
- SO₂ est **l'anhydride de l'acide sulfureux** → les solutions de SO₂ réagissent comme des acides.
- SO₂ est un **agent réducteur** (S^{IV} → S^{VI}). Il est utilisé comme antioxydant dans l'industrie alimentaire. Les tonneaux de vin sont désinfectés par fumigation avec SO₂ depuis des centaines d'années.

SO₂



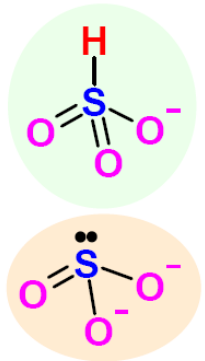
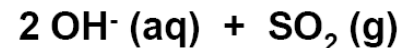
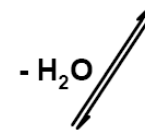
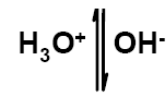
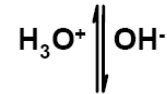
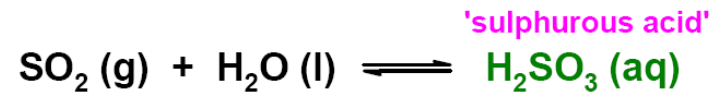
Le trioxyde de soufre (SO₃)

- La réaction de SO₂ avec O₂ est thermodynamiquement favorable mais lente.
- Le SO₃ monomérique n'existe qu'en phase gazeuse.
- A température ambiante, SO₃ est un solide blanc qui peut exister dans plusieurs allotropes.
- Si du SO₃ gazeux est rapidement refroidi, de la glace semblable à γ -SO₃ est formée (trimère cyclique).
- SO₃ est un agent d'oxydation et l'anhydride de l'acide sulfurique.



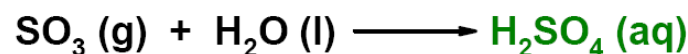
L'acide sulfureux (H_2SO_3)

- L'**acide sulfureux** est formé en dissolvant du SO_2 dans l'eau.
- Le **H_2SO_3 pur ne peut pas être isolé.**
- Les sels sont appelés "**bisulfites**" et "**sulfites**". Ils sont formés par la réaction de SO_2 avec une base.
- Il existe un échange rapide entre les deux tautomères de l'anion bisulfite HSO_3^- et SO_2OH^- .

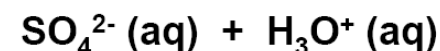
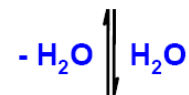
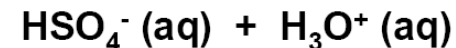
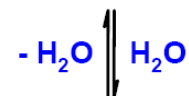


L'acide sulfurique (H₂SO₄)

- L'**acide sulfurique** est formé en dissolvant du SO₃ dans l'eau.
- Le H₂SO₄ pur est une huile incolore.
- Les sels sont appelés "**hydrogénosulfates**" et "**sulfates**".
- L'acide sulfurique est produit à grande échelle par le "procédé de contact".
- L'acide sulfurique est **un oxydant puissant**. Cu, Ag et Hg se dissolvent dans H₂SO₄ au contraire de Au et Pt.

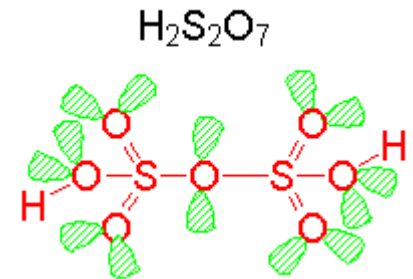
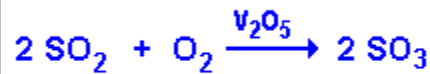


sulphur
trioxide



Production technique de l'acide sulfurique

- 1) Le soufre fondu est brûlé avec de l'air, produisant SO_2 .
- 2) En présence de pentoxyde de vanadium (V_2O_5) comme catalyseur, le SO_2 est transformé en SO_3 .



- 3) Le SO_3 est absorbé dans de l'acide sulfurique concentré, produisant l'oléum ou acide pyrosulfurique ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$).

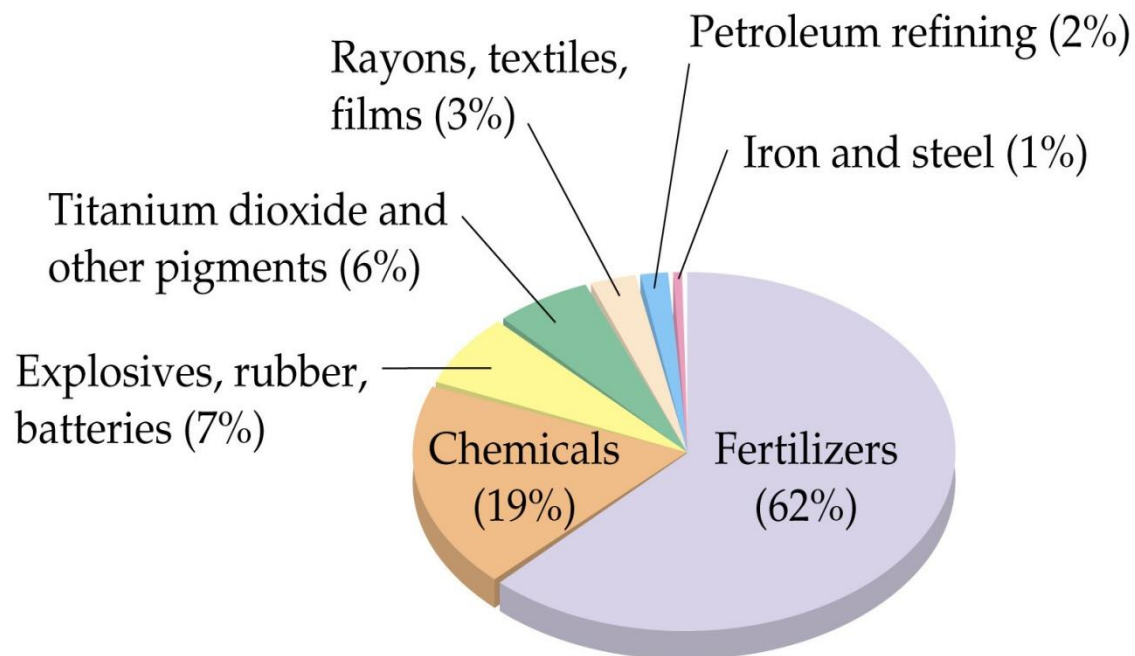


- 4) L'oléum est dilué avec de l'eau pour obtenir du H_2SO_4 pur à 98%. Cette étape supplémentaire est nécessaire car SO_3 a une faible solubilité dans l'eau.



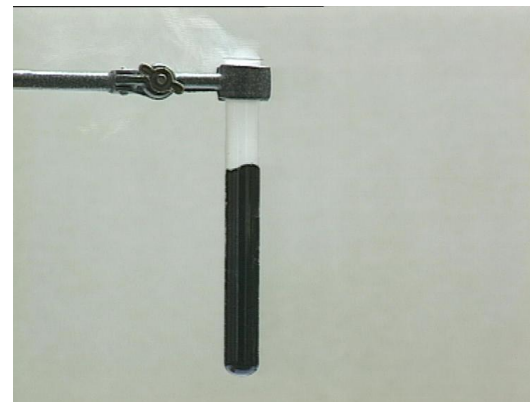
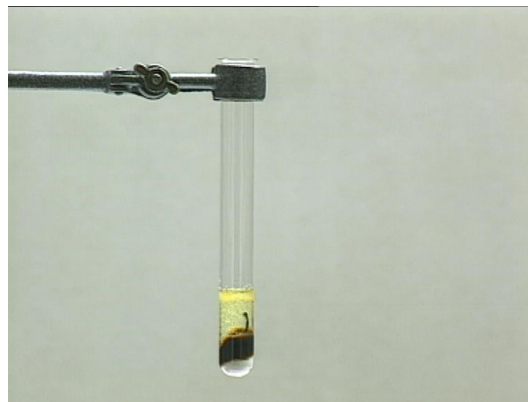
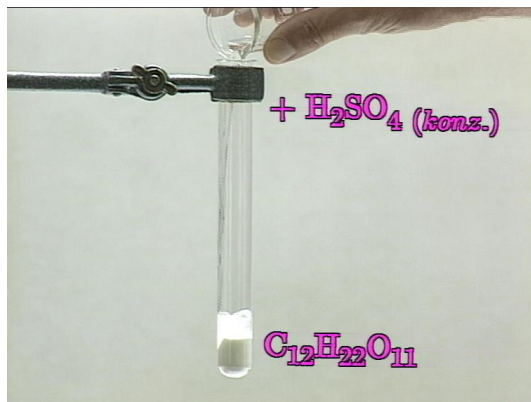
Unité de production
de H_2SO_4

Utilisation de l'acide sulfurique aux USA

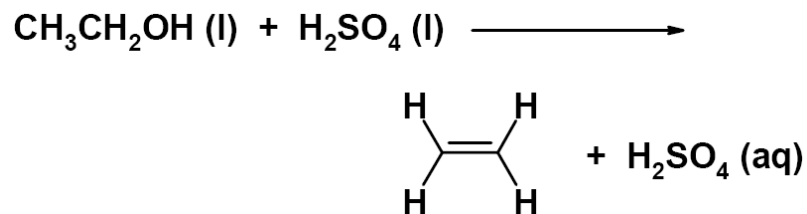
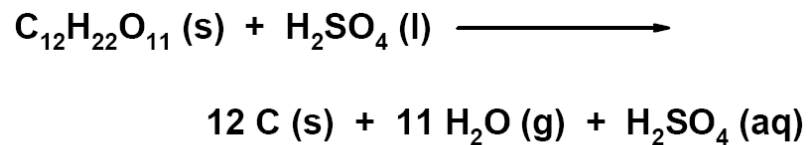


L'acide sulfurique est, en terme de masse, le composé produit en plus grande quantité par l'industrie chimique américaine.

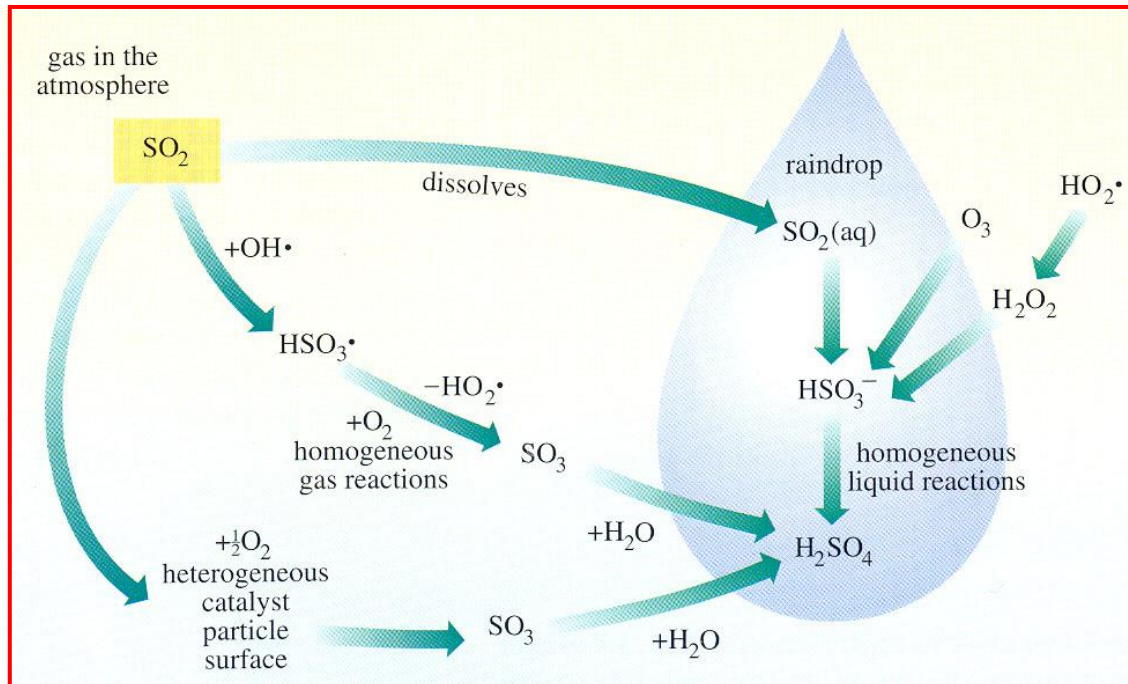
L'acide sulfurique est un agent de déshydratation



L'acide sulfurique concentré est fortement déshydratant. Il n'enlève pas seulement l'eau liée, mais aussi l'eau liée chimiquement dans beaucoup de composés.



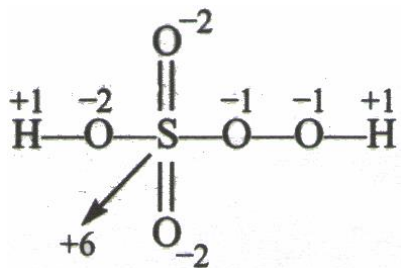
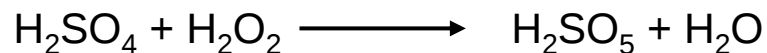
Le dioxyde de soufre et les pluies acides



Les combustibles fossile contiennent des composés soufrés. Lors de la combustion, SO_2 est libéré dans l'atmosphère. Il est oxydé pour donner de l'acide sulfurique.

L'acide peroxomonosulfurique ("acide de Caro", H_2SO_5)

- L'acide peroxomonosulfurique (H_2SO_5) a été synthétisé pour la première fois par Heinrich Caro en 1898 ('acide de Caro', 'mélange piranha'). Il est préparé par la **réaction de l'acide sulfurique avec H_2O_2** . L'acide de Caro est également un agent d'oxydation très puissant.



→ video

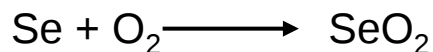
Le sélénium

- Le sélénium se trouve dans les minéraux (p. ex. l'eucairite, CuAgSe). La plupart du sélénium est obtenu comme produit secondaire du raffinage du cuivre.
- Le sélénium est un semi-conducteur et est utilisé dans de nombreux appareils électroniques.
- La résistance électrique du sélénium est grandement affectée par son exposition à la lumière.

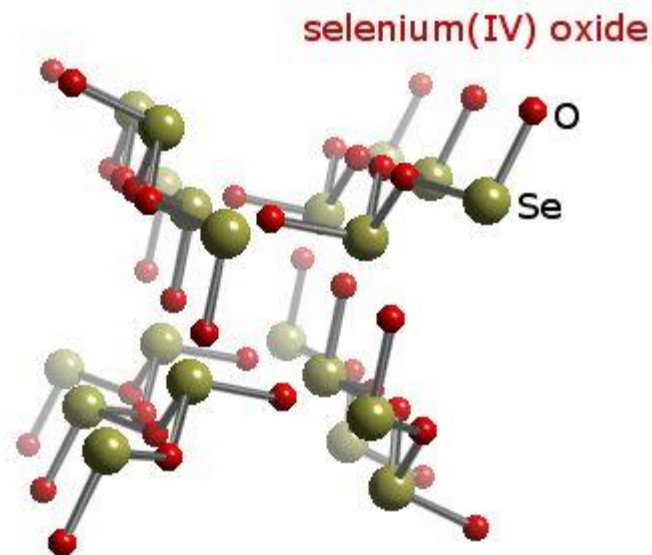
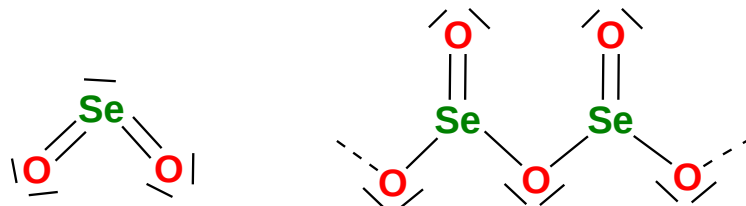


Le dioxyde de sélénium (SeO₂)

- Le dioxyde de sélénium se forme lorsque Se brûle à l'air



- En phase gazeuse, on trouve du SeO₂ monomérique, mais en phase solide, une structure de type chaîne est observée.



Le tellure

- Comme le sélénium, la plupart du tellure est obtenu comme produit secondaire du raffinage du cuivre.
- Le tellure est principalement utilisé comme agent d'alliage. De petites quantités de tellure sont ajoutées au cuivre ou à l'acier inoxydable pour les rendre plus facilement usinables et malléables.
- Le Te élémentaire (ou TeO_2) possède une toxicité très basse mais des effets secondaires déplaisants, produisant une très mauvaise odeur corporelle et une mauvaise haleine. En 1884, des volontaires mangèrent $0.5 \mu\text{g}$ de TeO_2 . La mauvaise odeur dura 30 h. Ceux qui mangèrent 15 mg sentirent durant plus de 8 mois.



52	2 8 18 18 6
Tellurium	
Te	
127.60	

Comparaison des hydrures de O, S, Se et Te

<u>E</u>	<u>pK_{a1}</u>	<u>H-E-H angle</u>
O	14	104.5 °
S	7	92.5
Se	4	90
Te	3	90

L'acidité augmente en descendant dans le groupe. Il existe deux facteurs opposés:

- a) Diminution de l'électronégativité → acidité plus faible
- b) Diminution de la force de liaison → acidité plus forte (dominant)

Diminution de l'angle de liaison en E. Les éléments plus lourds n'aiment pas former des hybrides sp (L'énergie séparant s et p est trop large).

Le polonium

- Le polonium est un élément naturel très rare. Le minerai d'uranium en contient seulement environ 100 microgrammes par tonne (0.00000001 %).
- C'est à partir de cette source que, en 1898, à Paris, Marie et Pierre Curie ont obtenu le premier échantillon après un travail méticuleux.
- Aujourd'hui, le Polonium est produit en bombardant Bi avec des neutrons dans un réacteur nucléaire (prod. 100 g/année).
- Le polonium est un émetteur α très fort. Une capsule de 1 g de Po s'échauffe jusqu'à 500 °C à cause de l'intense émission ($\rightarrow$ source de chaleur très légère pour les satellites).



La toxicité du Polonium

- Le Polonium est considérée comme l'une des substances les plus mortelles connues : le seuil maximum de sécurité est de seulement 7 picogrammes (7×10^{-12} g).
- Le meurtre d'Alexander Litvinenko en 2006 était un empoisonnement d'une dose de ^{210}Po . Litvinenko a probablement été la 1^{ère} personne à décéder des effets de la violente radiation- α de ^{210}Po .
- Irène Joliot-Curie, fille de Marie Skłodowska et de Pierre Curie, et épouse de Frédéric Joliot-Curie, avait été exposée accidentellement au polonium lorsque une capsule scellée de cet élément explosa dans son laboratoire. 10 plus tard, le 17 mars 1956 à Paris, elle décédait d'une leucémie.



A. Litvinenko



I. Joliot-Curie