

CHAPITRE IV

LES CHALCOGENES

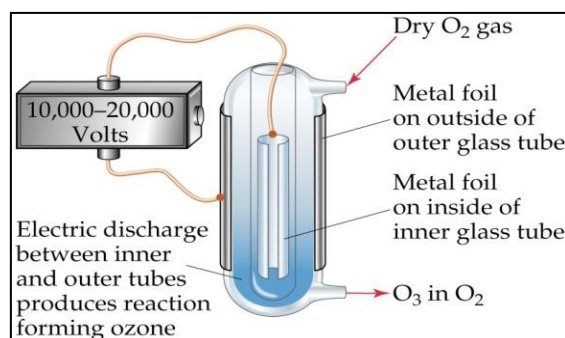
IV.I. INTRODUCTION

- Plus on va vers la droite du tableau périodique, plus les éléments deviennent des non-métaux (Po : le polonium est un métalloïde).
- Configuration électronique ns^2np^4 : manque 2 électrons pour compléter la couche de valence.
- Groupe appelé « les chalcogènes » mot qui signifie : « qui engendre le cuivre ».

IV.II. LES ELEMENTS

1 – L'OXYGENE :

- C'est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre ($\approx 50\%$).
 - Constitue 23 % en masse de l'atmosphère.
 - **PRODUCTION :**
 - Par action photochimique de la lumière sur H_2O : $2 H_2O \xrightarrow{h\nu} O_2 + 2H_2$
 - Par photosynthèse : $6CO(g) + 6H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$
 - Par distillation de l'air liquide (USA : 2.10^{10} kg de $O_2(l)$ / an c'est-à-dire 80 kg / habitant).
 - **UTILISATION :**
 - En sidérurgie : O_2 oxyde les impuretés pour donner de l'acier pur (1 tonne de O_2 pour produire une tonne d'acier).
 - En médecine comme stimulant.
 - **PROPRIETES PHYSIQUES :**
 - O_2 : gaz insipide, incolore, inodore : PE = $-183^\circ C$. $O_2(g) \rightarrow O_2(l)$ bleu pâle
 - O_2 : électrons célibataires \rightarrow paramagnétique.
 - Variété allotropique de O_2 : l'ozone O_3 , constitue une couche de 3 mm dans la stratosphère qui couvre la terre. En présence de lumière solaire: $3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$
 - O_3 préparé au laboratoire par décharge électrique : $3O_2 \rightarrow 2O_3$
- O_3 gaz bleu, odeur piquante : PE = $-112^\circ C$.



2 – LE SOUFRE :

- Se trouve dans les minerais sulfurés : **PbS** (la galène), **HgS** (le cinabre), **FeS₂** (pyrite de fer ou "or des fous"), **ZnS** (sphalérite).
- Peut être extrait par le procédé **CLAUS** : traitement de H₂S du pétrole ou du gaz naturel : $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Fabrication de H₂SO₄ : $2\text{S} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- Solide moléculaire non-métallique jaune, insipide, presque inodore, insoluble, constitué de cycle S₈, sous forme de couronne.
- S rhomboédrique est le plus stable dans les conditions normales (voir diagramme de phases P=f(T)).
- S forme des chaînes ≠ de O : c'est la caténation.
- Existence de ponts disulfure S-S → chaînes de protéines (R = reste de l'acide aminé):

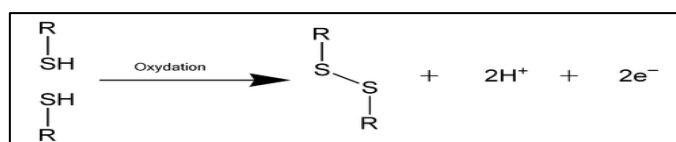
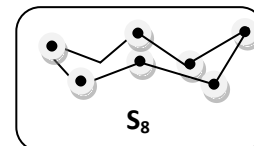


Tableau 1 : Propriétés physiques des éléments du groupe 16 (25 °C, 1 atm).

Z	Symbole	PF (°C)	PE (°C)	ρ (g/cm ³)	Forme naturelle
8	O	-210	-183	1,14 *	O ₂ : gaz incolore
		-192	-112	1,35 *	O ₃ : gaz bleu
16	S	115	445	2,09	Solide jaune
34	Se	220	685	4,81	Solide gris non-métal S ₈
52	Te	450	990	6,25	Métalloïde blanc argenté
84	Po	254	960	9,40	Métalloïde gris

* Liquide à la température d'ébullition.

IV.III. COMPOSES DE L'OXYGENE

1 – LES OXYDES

➤ AVEC L'HYDROGENE H₂ :

- L'eau H₂O : pure, obtenue par distillation ou par échange d'ions : les zéolithes (=aluminosilicates) retiennent les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ et les remplacent par H⁺.

- H₂O oxydant : H₂O/H₂, P_{H₂} = 1 atm, π° = -0,83 V : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

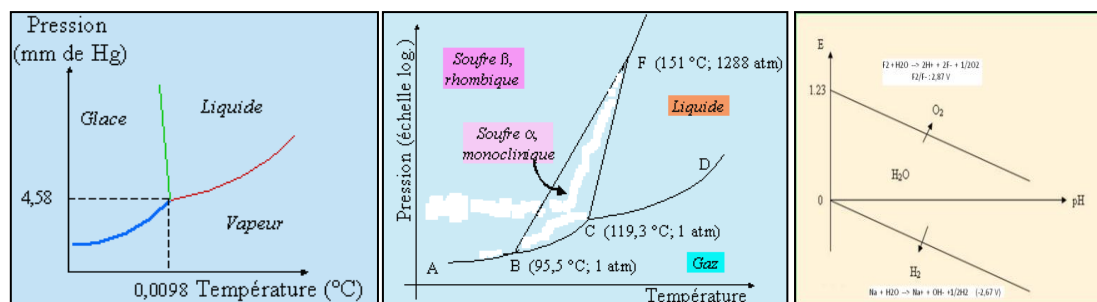
Exemples : $\text{Na}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ (Na⁺/Na : -2,67 V) réaction violente.



- H₂O réducteur faible : O₂/H₂O, P_{O₂} = 1 atm, π° = 1,23 V : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$

Exemple : F₂/F⁻ (2,87 V) → très oxydant, réaction violente avec l'eau.

- H₂O base de Lewis → complexes comme [Fe(H₂O)₆]³⁺.



- **L'eau oxygénée H_2O_2 : peroxyde d'hydrogène.**

- Liquide bleu très pâle $\rho = 1,44 \text{ g/cm}^3$ à $25 \text{ °C} > \rho_{\text{H}_2\text{O}}$.
- PF = $-0,4 \text{ °C}$ et PE = 152 °C .
- Bon oxydant : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($\pi^\circ = +1,776 \text{ V}$)

Oxyde Fe^{2+} et Mn^{2+} aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique.

- Réducteur faible : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\pi^\circ = +0,68 \text{ V}$)

Réduit les ions MnO_4^- et le chlore Cl_2 aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique.

- Solution aqueuse 30 % en masse (usage industriel), 3 % comme antiseptique (nettoie la blessure par dismutation au contact du sang) : $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

➤ **AVEC D'AUTRES ELEMENTS :**

On distingue :

- Selon le degré DO de l'oxygène : les oxydes, les peroxydes et les superoxydes.
- Selon la nature de l'élément associé à l'oxygène : les oxydes basiques, acides ou amphotères.

- **Avec les éléments du bloc s → Oxydes ioniques**

Exemples : Oxydes : M_2O , $\text{M}'\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-}$, M-O ; Peroxydes : M_2O_2 , $\text{M}'\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{2-}$, M-O et O-O et Superoxydes : MO_2 , $\text{M}'\text{O}_4 \rightarrow \text{O}_2^-$.

- **Avec les éléments du bloc p → Oxydes covalents**

Exemples : B_2O_3 , Al_2O_3 , CO_2 , CO , SiO_2 , NO_x , F_2O , ...

- **Avec les éléments du bloc d : M_xO_y**

La réaction de l'oxygène avec l'élément d dépend du $\Delta_f H^\circ$ de l'oxyde et du caractère protecteur de la couche d'oxyde formé.

Exemples : Avec Fe : réaction facile car FeO formé très peu protecteur.

Avec Cr : réaction difficile car Cr_2O_3 formé plus protecteur.

