

Les Halogènes

Cours



Chimie Minérale Descriptive



Saliha Guermouche - Chérifa Rabia

Editions Al-Djazair

Pr. Saliha Guermouche
USTHB

Pr. Chérifa Rabia
USTHB

Les Halogènes

Chimie Minérale Descriptive

Cours

Editions Al-Djazair

SOMMAIRE

Chapitre III : LES HALOGENES

I. Introduction

II. Caractéristiques

III. Composés chimiques

III.1 Composés ioniques

III.2 Composés covalents

IV. Propriétés acido-basiques et redox

IV. 1 Propriétés acido-basiques

IV.2 Propriétés redox

V. Applications

V.1 Applications du fluor

V.2 Applications du chlore

V.3 Applications du brome

V.4 Applications de l'iode

VI. Production

VI. 1 Production du fluor

VI. 2 Production du chlore

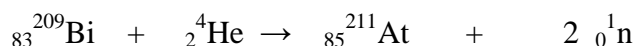
VI. 3 Production du brome et de l'iode

LES HALOGENES

I. Introduction

Le mot « halogène » vient du grec hals et gène signifiant sel et engendrer respectivement. Dans les conditions normales de température et de pression, les halogènes sont sous forme de molécules diatomiques : le fluor et le chlore sont sous forme de gaz (F₂ et Cl₂) légèrement colorés en jaune-vert, le brome (Br₂) est un liquide dense rouge foncé et l'iode (I₂) un solide gris d'éclat métallique émettant par léger chauffage une vapeur violette.

L'astate (At) (du grec astatos = instable) est un halogène artificiel radioactif. L'Astate a été obtenu pour la première fois par Segre en 1940 en bombardant le noyau de bismuth (²⁰⁹Bi) par une particule alpha (He) selon l'équation suivante :



Très réactifs, les halogènes existent dans la nature à l'état combiné sous forme d'halogénures ou de sels complexes cristallisés ou dissous. Le fluor et le chlore sont particulièrement abondants dans l'écorce terrestre ; le brome et l'iode sont plus rares. Les halogénures solubles, MX_n (M: élément métallique, X : Cl, Br, I) se trouvent dans les mers ou fossiles où ils constituent des gisements importants. En revanche, le fluor forme avec le calcium des composés peu solubles, ce qui explique sa teneur relativement faible dans l'eau de mer; ses principaux minerais sont la fluorite (ou fluorine) CaF₂, la fluorapatite Ca₅(PO₄)₃F et la cryolite Na₃AlF₆.

Les isotopes naturels des halogènes possèdent des nombres de masse impairs:

- le chlore se trouve sous forme de deux isotopes, ³⁵Cl : 75,4% et ³⁷Cl: 24,6%,
- le brome se trouve sous forme de deux isotopes, ⁷⁹Br : 50,5% et ⁸¹Br: 49,5%.

II. Caractéristiques

Les halogènes, fluor (F), chlore (Cl), brome (Br), iode (I) et astate (At) sont des éléments chimiques constituant le sous-groupe VIIA (ou le 17^{ième} groupe) de la classification périodique. Leur structure électronique est ns²np⁵, avec n = 2, 3, 4, 5 et 6 respectivement pour F, Cl, Br, I et At.

Les propriétés physiques des halogènes varient progressivement du haut vers le bas du groupe. Les températures de fusion et d'ébullition augmentent avec la polarisabilité de leur cortège électronique, plus cette polarisabilité est grande, plus grande est l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons intermoléculaires permettant les changements d'états du plus

condensé au moins condensé. Les températures de fusion et d'ébullition sont relativement basses. Le tableau 1 présente les caractéristiques des halogènes. Le fluor (F_2) est le plus soluble, le chlore (Cl_2) et le brome (Br_2), sont solubles dans l'eau à raison de 0,1 mole/l, alors que la solubilité de l'iode (I_2) est très faible. Mais en présence d'un iodure soluble, la solubilité augmente fortement par suite de la formation d'ions poly-iodures comme I_3^- :



Tableau 1: Caractéristiques des halogènes

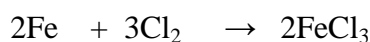
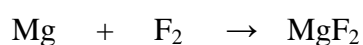
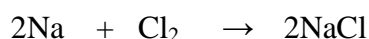
Elément	F	Cl	Br	I
R covalent (Å)	0,72	0,99	1,14	1,33
Electronégativité de Pauling	4	3,1	2,9	2,6
Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)	328	349	324,7	259,2
Energie d'ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1681	1251,2	1139,9	1008,4
Température de Fusion (°C)	-220	-101	-7,3	113,5
Température d'ébullition (°C)	-188	-34	59	184
Longueur de liaison (Å) (X_2)	1,42	1,99	2,28	2,67
Energie de Liaison (X_2) (kJ.mol ⁻¹)	158	243	193	151
Solubilité dans l'eau (X_2) (mole/l)	totale	0,10	0,23	0,12

III. Composés chimiques

La famille des halogènes est homogène et les propriétés chimiques des différents corps simples correspondant (sauf l'astate) sont comparables avec une progression régulière de haut en bas de la classification. Il s'agit du même comportement que celui observé dans la famille des alcalins, cette similitude de comportement s'explique par le fait que chaque halogène précède un gaz de la colonne 18 et qu'un élément alcalin suit ce dernier.

III.1 Composés ioniques

Les halogènes avec une électronégativité élevée (2,6- 4) et l'ajout d'un électron à la configuration électronique de l'halogène (ns^2, np^5) qui la rend plus stable (configuration électronique d'un gaz rare ns^2, np^6), auront tendance à donner des liaisons ioniques avec les éléments métalliques (alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition) :



Les ions X^- (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) sont appelés halogénures. Les halogénures de métaux comme les alcalins (sodium, potassium) ou les alcalino-terreux (magnésium, calcium) sont des solides blancs bien cristallisés, aux points de fusions élevés. Avec les ions Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , les ions Cl^- , Br^- et I^- forment des sels peu solubles. Les fluorures sont généralement peu solubles à l'exception des sels : NaF, KF, AgF et AlF_3 .

III.2 Composés covalents

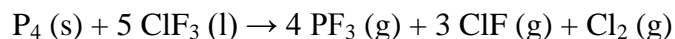
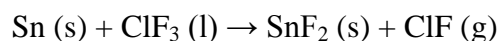
Les halogènes réagissent aussi entre eux et avec des non-métaux pour former des composés covalents.

- Composés inter-halogènes

Les composés inter-halogènes sont obtenus par réaction entre halogènes. Ils ont pour formule, XY_n ($n = 3, 5, 7$). X, le moins électronégatif est l'atome central avec un degré d'oxydation positif. Les fluorures les plus stables sont : ClF_3 , BrF_5 , IF_7 .

- Composés halogène-non métal

Les halogènes peuvent donner une grande variété de composés avec les non-métaux :



- Halogénures d'hydrogène

En présence d'hydrogène, la réaction de formation de HX est très exothermique (voire explosive lorsque le mélange chlore et hydrogène est exposé à la lumière), à l'exception de la formation de HI. Le tableau 2 présente les caractéristiques des halogénures d'hydrogène.

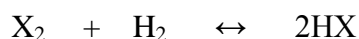


Tableau 2: Caractéristiques des halogénures d'hydrogène

HX	HF	HCl	HBr	HI
ΔH° de formation (kJ.mol^{-1})	-535	-184	-100	50
Température de Fusion ($^\circ\text{C}$)	-83	-114	-87	-51
Température d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	20	-85	-67	-35
Moment dipolaire (D)	1,74	1,07	0,79	0,38
pKa	3,18	-7,0	-9,0	-9,5

La forte polarisation de la liaison H-F entraîne la formation de liaison hydrogène intermoléculaire (H-F.....H-F.....H-F) et conduit à des températures de fusion et d'ébullition anormalement élevées dans le cas de HF.

- Composés oxygénés

Le fluor forme un composé très instable F₂O (l'oxygène est au degré d'oxydation -I) à cause de leur électronégativité élevée (4 pour le fluor et 3,44 pour l'oxygène). En revanche, le chlore, brome ou l'iode peuvent acquérir des degrés d'oxydation positifs (I, III, IV, V et VII) et donner ainsi, des oxydes halogénés (ClO₂, Cl₂O, I₂O₅ ...) et des oxoacides de formule XO_n(OH)_m (HClO, HClO₂, HClO₃, HClO₄).

Le chlore est le seul halogène qui possède tous les degrés d'oxydation. Le brome ne possède pas le degré III et l'iode ne possède pas les degrés IV, VI et III.

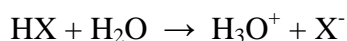
- Halogénures organiques

Dans les composés organiques, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène de l'alcane est/sont remplacé(s) par un (des) atome(s) d'halogène.

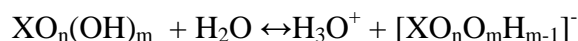
IV. Propriétés acido-basiques et redox

IV.1 Propriétés acido-basiques

A l'exception de HF (acide faible), en solution aqueuse, HCl, HBr et HI sont des acides forts de Brönsted :

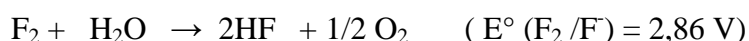


Les oxoacides, XO_n(OH)_m sont également des acides de Brönsted. Plus n augmente plus l'acide correspondant est fort :



IV.2 Propriétés redox

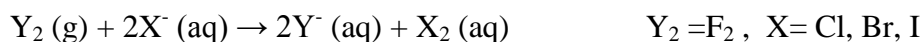
Parmi les halogènes, le fluor est le plus oxydant. Il est également le seul composé capable d'oxyder l'ion O²⁻ de l'eau en dioxygène O₂ et à n'importe quel pH :



La réactivité des halogènes diminue de haut en bas du groupe. Ce paramètre est lié à l'électronégativité de l'halogène et par conséquent au potentiel redox. Les potentiels standards

des couples redox X_2/X^- sont : $E^\circ(F_2/F^-) = 2,86V$, $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,40 V$, $E^\circ(Br_2/Br^-) = 1,09 V$ et $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 V$.

Les halogènes agissent comme agents d'oxydation dans la plupart des réactions. Les halogènes qui sont en haut du groupe peuvent oxyder les anions halogénures qui sont plus bas :



L'anion iodure est facilement oxydé par l'acide sulfurique concentré. L'anion bromure nécessite un oxydant plus fort tel que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). En revanche, l'anion chlorure est difficilement oxydable.

Le chlore se distingue par son pouvoir oxydant élevé. A l'exception des métaux nobles (Au, Ag, Pt), les autres métaux sont attaqués par le chlore. Les réactions sont très exothermiques et les éléments sont oxydés à leur degré d'oxydation le plus élevé. Les chlorures obtenus sont de types ionique ou covalent. Exemples de réaction d'oxydation par le chlore :

- alcalins: $Na + 1/2 Cl_2 \rightarrow NaCl$
- alcalino-terreux : $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$
- métaux de transition : $Fe + 3/2 Cl_2 \rightarrow FeCl_3$
- non-métaux : $P + 5/2 Cl_2 \rightarrow PCl_5$

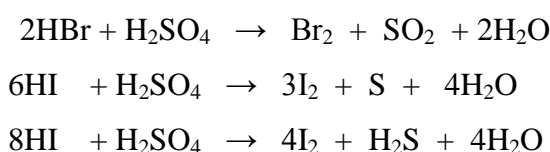
En fonction des conditions opératoires, la dismutation du chlore (ou brome) conduit à différents produits :

- dans l'obscurité : $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$
- à la lumière : $Cl_2 + 3H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + 2H_3O^+ + 2Cl^-$
- en milieu basique dilué et à froid : $Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

Lorsque la base utilisée est de l'hydroxyde de sodium le mélange aqueux NaCl et NaClO constitue l'eau de Javel.

- en milieu basique concentré et à chaud : $3Cl_2 + 6OH^- \rightarrow 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$

HBr et HI ont des propriétés plus réductrices que HCl :



Les oxoacides ont un pouvoir oxydant très élevé. A titre d'exemples, le tableau 3 présente les pKa correspondant aux oxoacides HClO_n et les potentiels d'électrode des différents couples redox.

Tableau 3 : Caractéristiques des oxoacides HClO_n

Oxoacide	Nom	pKa	Base conjuguée	Nom	Couples redox	$E^\circ(\text{V})$
HClO	acide hypochloreux	7,5	ClO^-	ion hypochlorite	ClO^-/Cl_2	1,61
HClO_2	acide chloreux	2	ClO_2^-	ion chlorite	$\text{ClO}_2^-/\text{Cl}_2$	1,63
HClO_3	acide chlorique	-2,7	ClO_3^-	ion chlorate	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	1,47
HClO_4	acide perchlorique	-10	ClO_4^-	ion perchlorate	$\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2$	1,39

V. Applications

Les applications des halogènes sont multiples. De très nombreux médicaments contiennent des halogènes comme agents anesthésiques volatils tels que le chloroforme, halothane, enflurane et desflurane. Le bromure de potassium était utilisé comme somnifère.

V.1 Applications du fluor

Le fluor est utilisé :

- comme agent de synthèses organique et minérale dans l'industrie chimique. Les fréons ou CFC sont actuellement interdits,
- pour la préparation de l'hexafluorure d'uranium dans l'industrie nucléaire,
- comme agent comburant pour la propulsion des fusées dans la recherche spatiale.

V.2 Applications du chlore

Les chlorures et plus particulièrement NaCl , sont nécessaires à la santé humaine. Le chlore est utilisé:

- comme matière première pour la synthèse de nombreux composés organiques et minéraux,
- comme agent de blanchiment en papeterie,
- comme agent de désinfection et de stérilisation (traitement des eaux),

- dans la synthèse des polymères halogénés tels que le polychlorure de vinyle (PVC) et le polychlorure de vinyle surchloré (PVC-C),
- dans les solvants tels que le trichloroéthylène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$), le dichlorométhane ou chlorure de méthylène (CH_2Cl_2) qui est utilisé principalement comme dégraissant dans l'industrie manufacturière, décapant de peinture mais aussi comme diluant de colles, le tétrachloroéthylène ou perchloroéthylène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) comme détergent pour le nettoyage à sec et comme dégraissant de pièces métalliques et le chlorobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) comme solvant des peintures bitumineuses.

V.3 Applications du brome

Le brome est utilisé :

- dans les lampes à halogène. L'halogène oxyde le tungstène et se réduit en halogénure. Ensuite l'halogénure de tungstène ainsi formé se décompose sur les points les plus chauds du filament ce qui le régénère et allonge la durée de vie de ces lampes. L'utilisation d'un halogène limite le dépôt de tungstène sur les parois de verre de quartz plus froides,
- dans la synthèse organique telle que la formation du dibromure d'éthylène, d'ignifugeants, de pesticides, de colorants, de produits pharmaceutiques, etc...,
- dans la synthèse des bromures inorganiques,
- dans le traitement des eaux.

V.4 Applications de l'iode

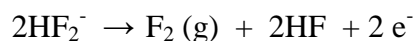
Les iodures sont nécessaires à la santé humaine. L'iode est utilisé :

- dans les lampes à halogène,
- dans la fabrication de composés organiques ou minéraux, tels que des produits pharmaceutiques ou photographiques, des désinfectants et des colorants,
- comme catalyseur en synthèse organique,
- comme réactif de laboratoire.

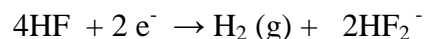
VI. Production

VI. 1 Production du fluor

Le fluor est produit industriellement par électrolyse, procédé introduit par Henri Moisson en 1886. Le bain électrolytique est constitué d'un mélange $\text{KH}-2\text{HF}$ fondu à 90°C - 100°C . A l'anode, il y a oxydation des ions F^- :



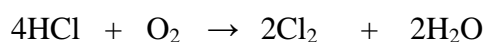
et à la cathode, réduction des ions H^+ :



VI. 2 Production du chlore

Le chlore peut être préparé par électrolyse ou par oxydation des halogénures:

- le chlore est obtenu par électrolyse de NaCl ou de KCl: Cl_2 , se dépose à l'anode et à la cathode se forme NaOH (KOH).
- Cl_2 peut être également obtenu par oxydation de HCl en présence d'un catalyseur CuCl_2 à 400°C :



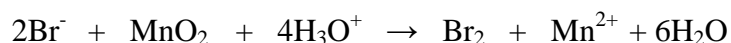
- l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de manganèse (IV) conduit au chlorure de manganèse (II) et au chlore :



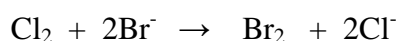
VI. 3 Production du brome et de l'iode

Br_2 et I_2 peuvent être obtenus par oxydation de HBr et HI respectivement en présence d'oxydants puissants :

- l'action des ions bromures (ou iodures) sur l'oxyde de manganèse (IV) en milieu acide conduit aux ions Mn^{2+} et au brome (iode) :



- l'injection de $\text{Cl}_2(\text{g})$ dans une solution riche en ions halogénures Br^- (I^-) conduit à la formation de l'halogène Br_2 (I_2) :



Titres du même auteur :

Chimie Minérale Descriptive :

- L'hydrogène ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les alcalins et les alcalino-terreux ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les halogènes ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'oxygène, l'ozone, et les peroxydes ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le soufre et l'acide sulfurique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'azote et l'acide nitrique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le silicium ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013

Copyright Editions El-Djazair — Octobre 2013
13, rue des frères Boulahdour
16000 Alger-Algérie

Cet ouvrage est soumis au copyright. Le présent ouvrage présent sur le site web et à son contenu appartient aux Editions El-Djazair.
Le présent site web et son contenu, que ce soit en tout ou en partie, ne peuvent être reproduits, publiés, affichés, téléchargés, modifiés, utilisés en vue de créer des œuvres dérivées ou reproduits ou transmis de toute autre façon par tout moyen électronique connu ou inconnu à la date des présentes sans l'autorisation écrite expresse des Editions El-Djazair
Les actes ci-dessus sont des infractions sanctionnées par le Code de la propriété intellectuelle Algérienne.