

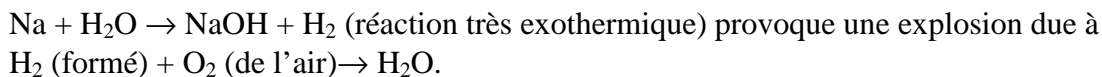
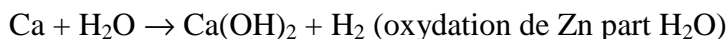
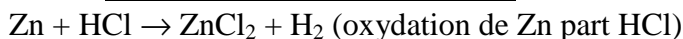
L'HYDROGENE

I- Généralités

1. L'hydrogène (symbole H) appartient à la première colonne du tableau périodique (colonne des métaux alcalins). H est un non métal mais comme les métaux alcalins, il possède un seul électron de valence (configuration électronique $1s^1$).
2. H est l'élément le plus abondant dans l'univers, à l'état libre, il existe sous forme diatomique H_2 qui est un gaz très léger, incolore, inodore et insipide. Dans la nature, il est essentiellement sous forme combinée (eau, hydrocarbures..) mais très peu sous forme H_2 .
3. H possède 3 degrés d'oxydations :
 - +1 (ion H^+ = proton) : lorsqu'il est lié à des éléments plus électronégatifs que lui ($H-Cl \equiv$ composés covalent))
 - 0 (dans H_2) : lorsqu'il est sous forme de corps simple
 - -1 (H^- = ion hydruure) : lorsqu'il est lié à des éléments moins électronégatifs que lui ($Na-H \equiv$ hydruure de sodium \equiv composé ionique))
4. L'hydrogène existe sous forme de trois isotopes :
 - 1H : hydrogène, c'est le plus abondant (99.98%)
 - 2H ou D (deutérium) (0.02%)
 - 3H ou T (tritium) : élément radioactif (émet des particules β): ${}_1^3H \rightarrow {}_2^3He + {}_{-1}^0e^-$. Le tritium naturel est produit (dans les couches supérieures de l'atmosphère) par l'interaction des neutrons (issus des rayons cosmiques) avec l'azote : ${}_7^{14}N + 3{}_0^1n \rightarrow 3{}_1^3H + 2{}_2^4He$

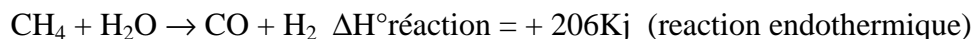
II. Production de H_2

1. Production de H_2 au laboratoire :



2. Production de H_2 dans l'industrie

- La principale voie de fabrication de H_2 est le reformage du méthane par la vapeur d'eau utilisant des catalyseurs à base de Ni:

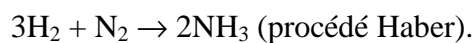


- Un autre procédé industriel:



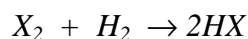
III. Applications de H₂

- L'usage principal de H₂ est la fabrication de l'ammoniac NH₃ :



NH₃ est le produit de départ pour la fabrication de plusieurs composés (engrais, explosifs, médicaments). Exemple d'engrais : NH₃ + HNO₃ → NH₄NO₃ (engrais azotés)

- Préparation des hydracides HX (X= Cl, Br, I)



Autres usages : (i) raffinage du pétrole, (ii) CO + H₂ → CH₃OH (production d'alcools)
(iii) métallurgie : Cu²⁺ + H₂ → Cu_s + 2H⁺ (H₂= réducteur), (IV) H₂ liquide comme carburant du futur

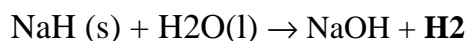
IV. Hydrures

- H₂ réagit sur les métaux pour donner des hydrures

la réaction: H₂ + 2 M → 2MH (M⁺ + H⁻) = hydrures.

Ex : H₂ + 2 Na → 2NaH(s) (Na⁺ + H⁻) = hydrure de sodium. La réaction a lieu sous pression et entre 300 et 400°C

- Les hydrures salins réagissent avec l'eau pour donner H₂ selon la réaction.

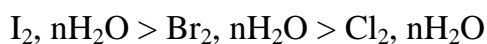


Ils sont considérés comme une source transportable de H₂ en tant que carburant.

LES HALOGENES

I- Généralités

- ❖ Ce sont: le fluore (F), le chlore (Cl), le brome (Br), l'iode (I) et l'astate (At). Ils constituent la septième colonne du tableau périodique.
- ❖ Configuration électronique externe: $ns^2 np^5$.
- ❖ F est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique
- ❖ Les halogènes existent sous forme diatomique (F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2):
 - ☞ F_2 : gaz jaune clair
 - ☞ Cl_2 : gaz jaune-vert
 - ☞ Br_2 : Liquide rouge foncé
 - ☞ I_2 solide: cristaux violets foncés
- ❖ Le degré d'oxydation:
 - ☞ F: élément le plus électronégatif, possède les degrés d'oxydation (0 et -1). Ex: F_2 et HF
 - ☞ Cl, Br et I peuvent avoir plusieurs degrés d'oxydation (de -1 à +7). Ex: HX , X_2 , $X(OH)$, $XO(OH)$, $XO_2(OH)$ et $XO_3(OH)$
- ❖ Les halogènes ont une grande activité chimique et de ce fait, à l'état naturel, ils se trouvent toujours sous forme de combinaisons chimiques (essentiellement sous forme de X^-). Ex: MX (halogénure alcalin)
- ❖ Les halogènes sont des oxydants énergiques. F_2 est le composé le plus oxydant et c'est pourquoi il existe l'eau de chlore, de brome et d'iode (X_2 , nH_2O) mais on ne conserve pas l'eau de fluor. Réaction ayant lieu à froid:
 F_2 oxyde l'eau selon: $2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$ (rapide et irréversible)
 $X_2 + H_2O \rightleftharpoons (H^+ X^-) + HXO$ (dismutation lente et réversible).



Stabilité ➤

Propriétés des halogènes

Atome X	F	Cl	Br	I	At
Numéro atomique (Z)	9	17	35	53	85
Rayon de l'atome (nm)	0.064	0.099	0.114	0.133	/
Rayon ionique (X^-) (nm)	0.133	0.181	0.196	0.220	0.23
Longueur de la liaison X_2 (nm).	0.142	0.199	0.228	0.267	/
Energie d'ionisation ($X \rightarrow X^+$) en eV	17.42	12.97	11.84	10.45	9
Affinité électronique (eV)	3.45	3.61	3,37	3,08	2.8
Electronégativité	4.0	3.0	2.8	2.6	2.2
$\Delta H^\circ_{\text{diss}}$ de X_2 à 25°C (kJ/mole)	159	243	192	151	109
Température d'ébullition de X_2 (P=atm) °C	-188.1	-34.1	59.2	185.5	317
Température de fusion de X_2 en °C	-219.6	-101.0	-7.3	113.6	227
Potentiel redox X_2/X^-	2.87	1.36	1.07	0.53	/

II- Etat naturel des halogènes

- ❖ **Le fluor** se trouve à l'état naturel essentiellement sous forme de fluorine CaF_2 ($CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$).
- ❖ **Le chlore** se trouve à l'état naturel principalement sous forme de chlorure de sodium: $NaCl$ (eaux des mers et des océans). On le trouve également sous forme de sels de chlorure de K et de Mg.
- ❖ **Le brome** (comme le chlore) se trouve sous forme de sels de K, de Mg et de Na (extrait des eaux de mer et de forage).
- ❖ **L'iode** se trouve dans des gisements sous forme de sels de K: KIO_3 (iodate) et KIO_4 (periodate) (Chilie). (eaux de forage)

III- Préparation et applications des halogènes

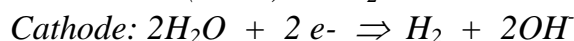
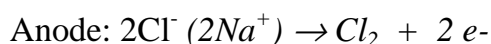
Les halogènes sont très utilisés dans l'industrie chimique.

- ❖ **F_2** : appelé gaz de combat est un composé très dangereux et corrosif. Il est obtenu industriellement par électrolyse d'un mélange fondu de $KF + HF \rightarrow F_2 + H_2$
Les applications:

☞ fabrication de $HF = F_2 + H_2$.

- ☞ Lubrifiants (Hydrocarbures fluorés) caractérisés par leur grande stabilité thermique.
- ☞ Teflon: $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$: matière plastique caractérisée par une bonne résistance à la température et aux réactifs chimiques
- ☞ Les fréons: CF_2Cl_2 (halogénure mixte) : fluide utilisé comme agent frigorigène
- ☞ Fabrication des pâtes de dentifrice
- ☞ Utilisé dans les réacteurs nucléaires (sous forme de gaz UF_6) pour enrichir l'uranium.

❖ Cl_2 : l'un des principaux produits de l'industrie chimique, il est fabriqué industriellement par électrolyse de solutions aqueuses de NaCl ou de $\text{KCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NaOH}$ ou KOH :



Applications très nombreuses:

- ☞ production de HCl ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \Rightarrow 2\text{HCl}$).
- ☞ fabrication du chlorure de chaux utilisé en blanchisserie: ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$).
- ☞ purification des eaux par Cl_2 .
- ☞ Synthèse de dérivés organiques chlorés utilisés dans la fabrication de matière plastique, de fibre synthétiques etc...
- ☞ Fabrication de l'eau de javel: ($\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KOCl}$)

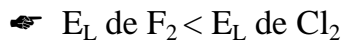
❖ Br_2 , I_2 : obtenus industriellement à partir de leurs sels (bromures et iodures) et de Cl_2 : $2\text{X}^- + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{X}_2 + 2\text{Cl}^-$: *rédox* ($\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{I}^-$)

Applications

- ☞ I_2 entre dans la composition de produits pharmaceutiques (ex alcool iodé: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{I}_2$ à 10% solution désinfectante).
- ☞ Br_2 (production de colorants). AgBr utilisé en photographie.

IV- Propriétés physiques des halogènes (voir tableau).

- ❖ Les variations des propriétés physiques des halogènes sont assez régulières (tableau périodique) sauf pour l'énergie de liaison (E_L):



Cette anomalie peut-être interprétée par le fait que F ne possède pas d'orbitales "d" dans sa couche externe (2s2p) contrairement aux autres halogènes qui comportent dans leur couche externe des OA "d" vacantes (ns np nd) qui renforcent la liaison entre les atomes

V- Propriétés chimiques des halogènes.

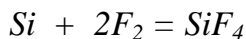
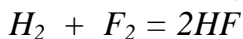
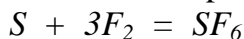
La propriété chimique des halogènes la plus caractéristique est leur aptitude à capter des électrons. Ce sont de très bons oxydants et de ce fait ils peuvent réagir avec de nombreux corps simples ou composés.

- ☞ oxydation des métaux:



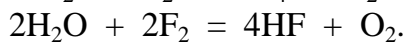
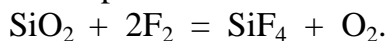
$F_2 + Cu = CuF_2$; F_2 réagit pratiquement avec tous les métaux y compris les métaux nobles

- ☞ Oxydation des éléments non métalliques: le fluor est le plus puissant des oxydants et de ce fait il peut oxyder pratiquement tous les non métaux: ex:

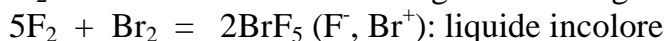


Ces réactions s'accompagnent de production d'énergie.

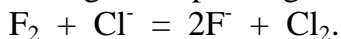
- ☞ décomposition de certains corps (connus pour être stables) par F_2 :



- ☞ F_2 se combine aux autres halogènes et aux gaz rares:

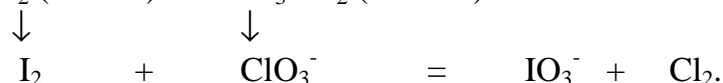


- ☞ l'halogène le plus léger oxyde les autres halogénures: ex

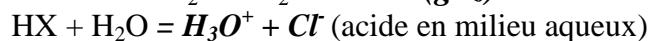
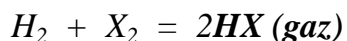


☞ De manière générale le couple plus oxydant oxyde le couple le moins oxydant:

ex: IO_3^-/I_2 ($E^\circ = V$) et $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$ ($E^\circ = V$)



VI- Les halogénures d'hydrogènes et les hydracides



Propriétés des halogénures d'hydrogène

Molécule HX	HF	HCl	HBr	HI
Longueur de la liaison HX (nm).	0.092	0.127	0.141	0.161
Moment dipolaire de la molécule (D)	1.92	1.03	0.79	0.42
Energie de liaison (Kcal/mole)	134	102	86	70
Enthalpie standard de formation en kJ/mole (25°C)	-270.7	-92.3	-36.3	+26.6
Température de fusion (°C)	-83.3	-114.2	-86.9	-50.8
Température d'ébullition (°C)	19.5	-85.1	-66.8	-35.4
Constante d'acidité pKa	3.17	-7	-9	-11
HX acide commercial % d'acide (densité g/cm ³)	40	37 (1.19)		

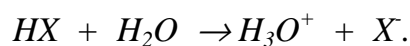
VI-1. Généralités

❖ Dans les HX la liaison est covalente à caractère ionique (liaison polarisée)
($\text{H}^{\delta+} - \text{X}^{\delta-}$)

❖ Tous les halogénures d'hydrogène sont des gaz incolores

❖ Ils sont solubles dans l'eau et donnent les **hydracides**

❖ *HCl*, *HBr*, *HI*: acides forts dans H_2O , ils s'ionisent totalement dans l'eau:

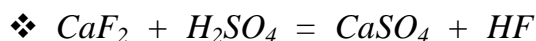


❖ *HF*: acide faible dans H_2O , miscible à l'eau mais s'ionisent partiellement:

$HF + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + F^-$ (faible cte d'acidité: $pK_a = 3.26$). De plus les T° de fusion et d'ébullition sont anormalement élevées pour HF. *Explication:*

Dans HF, les molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène (liaison intermoléculaires fortes) qui rendent difficile la dissociation des atomes en milieu aqueux et l'état vapeur.

VI-2. Préparation des hydracides:



VI-3. Propriétés chimiques des hydracides:

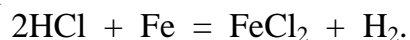
❖ HF: très corrosif, il attaque :

☞ la plupart des métaux: $2M + 2HF = 2MF + H_2$ et conduit aux fluorures métalliques.

☞ le verre selon: $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$ (c'est le seul qui attaque le verre)



❖ HCl, HBr, HI: réagissent avec de nombreux métaux (ayant $E^\circ < 0V$) pour donner des halogénures Métalliques.



❖ Les halogénures métalliques obtenus ont de nombreuses applications:

☞ NaCl: matière première importante \Rightarrow teinture + savon

☞ KCl \Rightarrow engrais

☞ CaCl₂ \Rightarrow déchessant

VII- Composé oxygénés des halogènes et oxoacides

❖ Les oxydes:

ils sont peu stables: on peut citer: OF₂ (-I) = gaz jaune

O₂F₂ (-I) = solide orange

Cl₂O (+I) = gaz instable, explose quand on élève la T°

ClO₂ (+IV): gaz jaune instable

Cl₂O₆ (+VI) = liquide

Cl₂O₇ (+VII) = liquide huileux

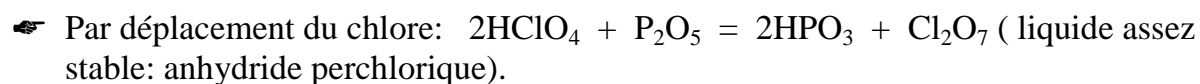
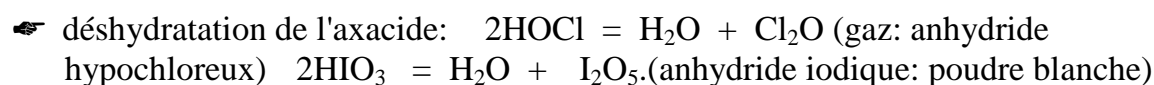
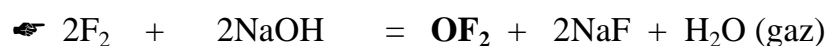
Br₂O (+I), BrO₂ (+IV) = liquide

BrO₃ (VI) =

I₂O₅ (V) = solide

e.n. (F) > e.n. (O) donc dans les composés oxygénés de F, le degré oxydation de F est toujours -1.

On ne les obtient pas directement à partir de O_2 et X_2 .



❖ *les oxacides:*

Formule générale: $XOn(OH)_m$ (X = halogène: Cl, Br, I)

F ne donne pas d'oxacide, il est plus électronégatif que l'oxygène.

Acide	n	Nom	pKa	Oxyde	Nom du sel
HClO	1	Acidehypochloreux (hypohalogéneux)	7.30	Cl_2O	Hypochlorite
HClO ₂	2	Acide chloreux (halogéneux)	3	Cl_2O_3	Chlorite
HClO ₃	3	Acide chlorique (halogénique)	-2	Cl_2O_5	Chlorate
HClO ₄	4	Acide perchlorique(perhalogénique) liquide	-7	Cl_2O_7	Perchlorate
HBrO	1	Acide hypobromeux	8.7		
HBrO ₂	2		instable		
HBrO ₃	3		fort		
HBrO ₄	4	Acide perbromique	fort		
HIO	1		10.64		
HIO ₂	2				
HIO ₃	3		0.77		
HIO ₄	4	Acide periodique (solide: cristaux incolores)	1.64		

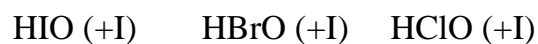
n, degré oxydation de X, acidité, stabilité ➤



←

Pouvoir oxydant ➤

Acidité, stabilité ➤



→

Pouvoir oxydant ➤