

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Faculté de Médecine – ANNABA**

**Département de Pharmacie**

**Laboratoire de Chimie Minérale**

Pr : A.MERAH

## **LES HALOGENES**

## LES HALOGENES

### *Propriétés générales :*

Les atomes possèdent 7 électrons sur la couche électronique externe  $ns^2 np^5$ .

L'atome de fluor est, après l'hydrogène, l'atome le plus petit, il est aussi le plus électronégatif.

Lorsqu'on passe du fluor à l'iode, le rayon des atomes croît et l'électronégativité diminue.

Dans de nombreux composés, les halogènes se trouvent sous forme d'halogénures  $X^-$ .

L'astate est un élément radioactif, instable.

Les halogènes existent sous forme de molécules biatomiques :  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$  et leurs atomes sont unis par des liaisons covalentes.

A température normale, le fluor est un gaz jaunâtre, le chlore est un gaz verdâtre, le brome est un liquide rouge-brun et l'iode est un solide violet.

Les énergies de liaison nécessaires pour dissocier les molécules en atome gazeux sont assez élevées (Kcal /mole) et reflètent la stabilité des molécules.

### *Le Fluor*

#### *Etat naturel :*

Le fluor se trouve dans la nature sous forme de spat fluor  $CaF_2$ , de cryolithe  $Na_3AlF_6$  et de fluorapatite  $CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$ .

Il est également présent en faibles quantités dans les os, l'émail des dents.

#### *Le Chlore*

L'eau de mer renferme environ 3% de NaCl.

#### *Le brome*

Il est présent sous forme de bromure dans l'eau de mer mais à des teneurs beaucoup plus faibles (0,07%) que les chlorures.

## *L'iode*

On le trouve sous forme d'iodure dans l'eau de mer (0,001%). Certaines plantes marines sont riches en NaI et KI . La glande thyroïde secrète de l'iode.

### *Propriétés chimiques :*

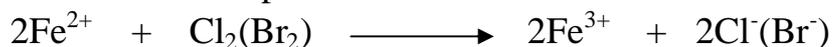
#### *1/Propriétés oxydantes :*

Les halogènes sont principalement des oxydants. Le fluor est l'oxydant le plus fort ; il oxyde la plupart des métaux et des non-métaux.

Les réducteurs suivants ( $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2SO_3$ ,  $Sn^{2+}$ ) sont suffisamment forts pour être oxydés par tous les halogènes.

Exemple de réactions différenciant les halogènes :

- L'ion  $Fe^{2+}$ , réducteur plus faible qu'I, peut être oxydé par le chlore ou le brome mais non par l'iode :



Mais  $2Fe^{2+} + I_2$

- L'ion thiosulfate,  $S_2O_3^{2-}$ , est oxydé par l'iode sélectivement en tétrathionate,  $S_4O_6^{2-}$  :



Cette réaction est importante en chimie analytique. Elle est en effet à la base des dosages iodométrique.

Les autres halogènes réalisent l'oxydation en sulfates :



## ***2/Propriétés réductrices:***

Le chlore, le brome et l'iode possèdent également des propriétés réductrices, elles se manifestent surtout dans les réactions de dismutation.

## ***3/Les solutions aqueuses d'halogènes :***

Les halogènes,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , sont faiblement solubles dans l'eau, une partie des molécules  $\text{X}_2$ , y subit une réaction de dismutation :

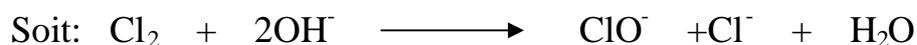
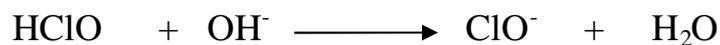
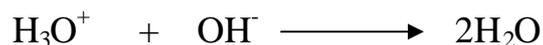


La dismutation est négligeable dans le cas de l'iode (moins soluble), elle est très faible pour le brome. Au contraire, 33% en molécules de chlore se dismutent dans l'eau.

## ***4/Réactions avec les bases- dismutation des halogènes :***

La réaction de dismutation des halogènes en solution aqueuse est favorisée par la présence d'une base qui neutralise les protons et l'oxacide produits par réaction de l'halogène avec l'eau [Lechatelier].

Dans le cas du chlore, le schéma ionique s'écrit :

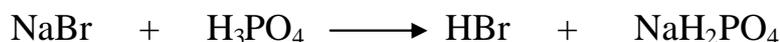
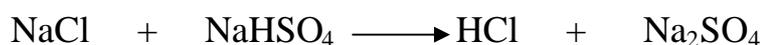


En utilisant  $\text{NaOH}$  comme base, on obtient une solution aqueuse de  $\text{NaClO}$  et  $\text{NaCl}$  : eau de Javel.

## ***LES HYDRACIDES :***

### ***Préparation :***

#### *a/ Réactions de déplacement :*



La préparation de l'acide fluorhydrique, HF, se fait à chaud en engageant de l'acide sulfurique concentré. Elle est favorisée par :

- La force de l'acide réactionnel,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , supérieure à celle de l'acide produit, HF ;
- La volatilité d'HF qui facilite son élimination du mélange réactionnel ;
- La précipitation du sel produit,  $\text{CaSO}_4$ .

Remarque : les solutions d'acides fluorhydriques attaquent le verre et sont conservées dans des récipients en polyéthylène.

L'acide chlorhydrique, HCl, se prépare au laboratoire en chauffant légèrement un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique. Cette réaction n'utilise qu'une des fonctions de l'acide sulfurique et fournit le bisulfate de sodium. La seconde fonction acide, présente dans  $\text{NaHSO}_4$ , ne permet de déplacer HCl, acide plus fort que  $\text{HSO}_4^-$ , qu'à très haute température ( $500^\circ\text{C}$ ).

La volatilité de HCl est le facteur favorable qui permet la réalisation de ces réactions.

L'acide bromhydrique, HBr, et l'acide iodhydrique, HI, se préparent par réaction de l'acide phosphorique sur les sels, à chaud.

Le choix de l'acide phosphorique est dicté par le fait qu'il est peu volatil et non oxydant. Etant donné que l'acide phosphorique est un acide plus faible que HBr

et HI, la réaction de déplacement est défavorisée et n'est rendue possible que par l'élimination sous forme gazeuse de l'hydracide formé.

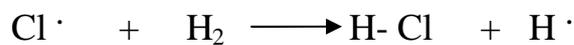
*b/ Obtention à partir des éléments :*

Les réactions des halogènes avec l'hydrogène fournissent les hydracides.

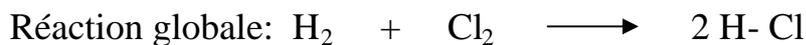
La réaction du fluor avec l'hydrogène est très violente, même à basse température.

Les mélanges de chlore et d'hydrogène ne réagissent que très lentement à l'obscurité ; à la lumière, au contraire, la réaction est explosive.

La lumière est donc un facteur d'activation de la réaction. Son rôle consiste à dissocier une fraction des molécules de chlore en atomes (étape d'initiation). Ces atomes de chlore réagissent très rapidement avec  $H_2$  ; il se forme, en plus de HCl, un atome d'hydrogène, également très réactionnel ; il attaque une molécule de chlore produisant une nouvelle molécule de HCl et un atome de chlore qui recommence le cycle ; ces deux étapes constituent la propagation :



Propagation



Remarque : la réaction se déroule donc par un mécanisme en chaîne ; un très petit nombre d'atomes de chlore produits par la dissociation photochimique de la molécule de chlore est suffisant pour transformer le mélange réactionnel

### *Propriétés des hydracides :*

Propriétés physiques	HF	HCl	HBr	HI
Téb(°C)	19,4	-85	-67	-35
E <sub>L</sub> (Kcal/mole)	135	103	87	71
ΔH <sub>f</sub> (Kcal/mole)	-64,2	-32	-8,7	+ 6,2

Les hydracides des halogènes sont des composés covalents, ils sont gazeux à température ambiante.

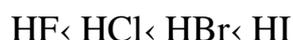
La stabilité des molécules décroît d'HF à HI.

La température d'ébullition d'HF est supérieure de plus de 100°C à celle de HCl ; cette réduction de volatilité en passant de HCl à HF s'interprète par la formation d'agrégats de molécules d'HF, unies par liaison H.

Solutions aqueuses d'hydracides :

#### *- Propriétés acido-basiques :*

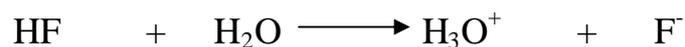
La force des hydracides augmente dans l'ordre suivant :



En solution aqueuse, les acides HCl, HBr et HI sont des acides forts et donc totalement dissociés :



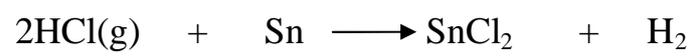
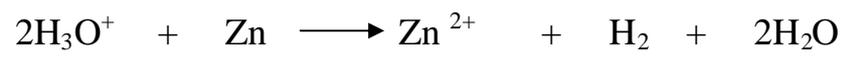
Au contraire, HF est un acide faible ; il ne se dissocie que partiellement :



La faible dissociation de cet acide s'interprète par la stabilité très grande de la liaison H- F.

#### *- Propriétés oxydo-réductrices :*

Les hydracides, purs ou en solution, sont des oxydants. Ils réagissent avec les métaux de pouvoir réducteur suffisant en libérant l'hydrogène ; exemple :



## LES HALOGENURES

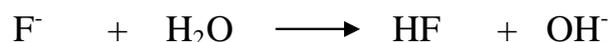
Les halogénures peuvent être :

- Ioniques : résultent de l'union des halogènes avec les métaux très électropositifs, ce sont des solides de  $T_f$  très élevée, lorsqu'ils sont fondus, ils conduisent le courant électrique
- Covalents ou moléculaires : résultent de l'union des halogènes avec des non métaux ( $SF_6$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ...), ce sont fréquemment des liquides ou des gaz.

### *Les halogénures ioniques :*

#### *a/ Propriétés acido-basiques :*

Seuls les fluorures solubles donnent des solutions faiblement basiques suite à la réaction d'hydrolyse de l'ion  $F^-$



#### *b/ Propriétés oxydoréductrices :*

Les halogénures,  $X^-$  à l'étage d'oxydation -1 sont des réducteurs.

Le pouvoir réducteur, très faible dans le cas de  $F^-$ , augmente avec la taille des anions.

#### *c/ Agents de précipitation :*

L'ion  $F^-$ , donne comme principaux sels insolubles :  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $MgF_2$

Les ions  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , donnent des sels insolubles avec les ions  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ .

#### *d/ Agents complexant :*

Les ions halogénures et principalement les ions  $F^-$  et  $Cl^-$  peuvent agir comme ligands :



Remarque : la formation des ions complexes permet la solubilisation de certains halogénures peu solubles, en présence d'un excès de l'anion :



### ***Caractérisation des ions halogénures :***

#### ***1/ L'ion fluorure :***

- a) La présence d'ion fluorure en solution est mise en évidence par la précipitation de  $\text{CaF}_2$  par réaction avec le nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



- b) Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, les fluorures sont convertis en acide fluorhydrique. Celui-ci attaque la silice du verre. Le produit de cette réaction est le tétrafluorure de silicium,  $\text{SiF}_4$ , ou l'acide hexafluorosilicique,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ; en présence d'eau, ils régénèrent HF et donnent l'acide silicique,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , produit colloïdal qui rend trouble la phase aqueuse :



#### ***2/ L'ion chlorure:***

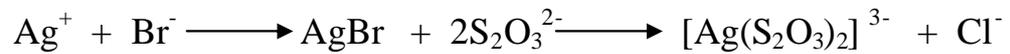
- a) La présence d'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  en solution est mise en évidence par la réaction avec le nitrate d'argent. Le précipité blanc d' $\text{AgCl}$  peut être redissout en présence d'un excès d'ammoniaque en formant le complexe ammoniacal :



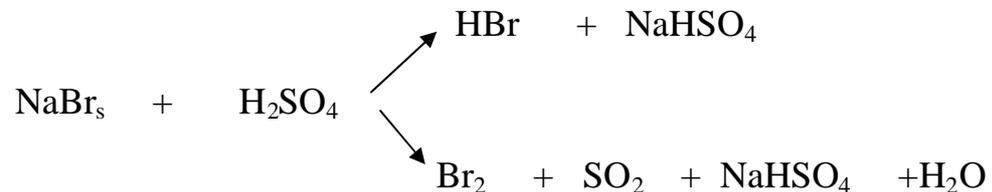
- b) En présence de bichromate de potassium et d'acide sulfurique concentré et chaud, il se forme du chlorure de chromyle,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , liquide rouge, aisément reconnaissable.

### 3/ L'ion bromure :

- a) La présence d'ion bromure  $\text{Br}^-$  en solution est mise en évidence par la réaction avec le nitrate d'argent. Le précipité de  $\text{AgBr}$  (brun clair) se solubilise en présence de thiosulfate :



- b) L'addition d'acide sulfurique concentré à un bromure solide produit, par deux réactions différentes, de l'acide fluorhydrique et du brome (vapeurs brunes):



### 4/ L'ion iodure :

- a) L'addition de nitrate d'argent à une solution d'iodure  $\text{I}^-$ , donne un précipité jaune de  $\text{AgI}$ , insoluble en présence d'ammoniaque ou de thiosulfate



- b) L'addition de chlorure de mercure (II) à une solution d'iodure donne un précipité rouge de  $\text{HgI}_2$  ; soluble dans un excès d'ions iodures :



## **USAGES**

### ***Le fluor:***

L'acide fluorhydrique, sert à la gravure du verre

Les hydrocarbures fluorés : les fréons ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2\dots$ ) sont des composés volatils utilisés comme liquides réfrigérants et dans les bombes aérosols.

***Le chlore :*** est le plus important des halogènes, il est utilisé pour la chloration de nombreux produits organiques. Pur ou sous d'eau de Javel, il a des propriétés blanchissantes et désinfectantes.