LES HALOGENES

INTRODUCTION

ETAT NATUREL ET PREPARATION

PROPRIETES CHIMIQUES

-Propriétés oxydante

-Propriétés réductrices

-Les solutions aqueuses d'halogènes

-Réactions avec les bases- dismutation des halogènes

LES HDRACIDES

-Préparation:

- a: réaction de déplacement.

-b: obtention à partir des éléments.

Propriétés chimiques: - propriétés acido-basique

- propriétés oxydo-réductrices

LES HALOGENURES:

- ioniques.

- covalents

Propriétés des halogénures ioniques

-Propriétés acido-basiques

-Propriétés oxydo-réductrices

-Agents de précipitation

-Agents compléxants

CARACTERISATION DES HALOGENURES

USAGES

Élément chimique	*Configuration électronique*	*Abondance terrestre*	*Minéraux principaux*	*Découverte*
F	$2s^2 2p^5$ *(7 électrons valentiels)*	$2.7 \cdot 10^{-2}$ %	CaF_2 (fluorine) Na_3AlF_6 (cryolite) $Ca_5(PO_4)_3F$ (apatite)	H. Moissan, 1886
Cl	$3s^2 3p^5 (3d^0)$ *(7 électrons valentiels)*	$1.9 \cdot 10^{-1}$ %	NaCl (sel gemme) KCl (sylvinite) $KMgCl_3 \cdot 6\ H_2O$ (carnallite)	C. W. Scheele, 1774
Br	$4s^2 4p^5 (4d^0)$ *(7 électrons valentiels)*	$6.0 \cdot 10^{-4}$ %	AgBr	A. J. Balard, 1826
I	$5s^2 5p^5 (5d^0)$ *(7 électrons valentiels)*	$6.0 \cdot 10^{-6}$ %	$Ca(IO_3)_2$	B. Courtois, 1812
At	$6s^2 6p^5 (6d^0)$ *(7 électrons valentiels)*	-	trace dans la lithosphère	artificiel 1940 naturel 1944

Propriétés oxydantes:

Le fluor est l'oxydant le plus fort (il oxyde la + part des métaux et non-métaux); peu utilisé **(très grande réactivité)**

(**H_2, H_2S, H_2SO_3, Sn^{2+}**) sont oxydés par tous les halogènes

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

$$2Fe^{2+} + Cl_2(Br_2) \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-(Br^-)$$

Mais $2Fe^{2+} + I_2$, ne réagit pas

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

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$$

Les autres halogènes réalisent l'oxydation en sulfates:

$$4\,Cl_2 + S_2O_3^{2-} + 5H_2O \longrightarrow 8Cl^- + 2SO_4^{2-} + 10H^+$$

-*Propriétés réductrices:*

Cl_2, Br_2 et I_2 ⟶ réductrice se manifestant surtout dans les réactions de dismutation (*réaction dans laquelle le même élément se comporte à la fois comme oxydant et réducteur)*

- Les solutions aqueuses d'halogènes:

-**Cl_2, Br_2 et I_2** sont faiblement solubles dans l'eau, une partie des éléments subit une dismutation:

$$X_2 + H_2O \longrightarrow HXO + H^+ + X^-$$

Dismutation, négligeable dans le cas de l'iode (moins soluble), très faible pour le brome 33% en molécules de chlore se dismutent dans l'eau.

- Réactions avec les bases- dismutation des halogènes:

$$Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HClO + Cl^-$$

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

$$HClO + OH^- \longrightarrow ClO^- + H_2O$$

Soit: $$Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

LES HYDRACIDES

- *Préparation:*

-Réaction de déplacement:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF + CaSO_4 \qquad (1)$$

$$NaCl + H_2SO4 \longrightarrow HCl + NaHSO_4 \qquad (2)$$

$$NaCl + NaHSO_4 \longrightarrow HCl + Na_2SO_4 \qquad (3)$$

$$NaBr + H_3PO_4 \longrightarrow HBr + NaH_2PO_4 \qquad (4)$$

$$NaI + H_3PO_4 \longrightarrow HI + NaH_2PO_4 \qquad (5)$$

La réaction (1) est favorisée par: la force de l'acide réactionnel, **H_2SO_4,** supérieure à celle de l'acide produit **H**F
-La volatilité de HF qui facilite donc son élimination du mélange réactionnel.
-La précipitation du sel produit, **$CaSO_4$**
-Remarque: les solutions d'acide fluorhydrique attaquent le verre, ils doivent être conservées dans des récipients en polyéthylène.

*La réaction **(2, 3)** , la volatilité de **HCl** est le facteur favorable qui permet la réalisation de ces réactions.*

*L'acide bromhydrique, **HBr,** et l'acide iodhydrique **(4, 5)**, **HI,** se préparent par réaction de **H_3PO_4** sur les sels à chaud*
*Le choix de **H_3PO_4:** - peu volatil- non oxydant.*
*- étant plus faible que **HBr** et **HI** ; la réaction est défavorisée, elle n'est rendue possible que par l'élimination sous forme gazeuse de l'hydracide formé*

-Obtention à partir des éléments:

$X_2 + H_2 \longrightarrow HX$ $F_2 + H_2$ HF Très violente

Les mélanges Cl_2 / H_2 , ne réagissent que très lentement à l'obscurité

A la lumière : Cl_2 / H_2 $\longrightarrow$ Réaction explosive

La lumière, facteur d'activation

Rôle: dissociation des molécules de chlore en atomes

$Cl_2 + \text{lumière} \longrightarrow 2Cl^{\cdot}$ initiation

$Cl^{\cdot} + H_2 \longrightarrow H_Cl + H^{\cdot}$

$H^{\cdot} + Cl-Cl \longrightarrow H-Cl + Cl^{\cdot}$ Propagation

Réaction globale: $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ H-Cl$

LES HYDRACIDES : HX

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

⟶ composés covalents, gazeux à T(°C) ambiante

⟶ la stabilité des molécules décroît de HF à HI

⟶ La Téb de HF> HCl de plus de 100°C ⟶ ↘ volatilité de HCl à HF, formation d'aggrégats de HF, suite à la formation de liaisons hydrogènes HF….HF….HF

Les solutions aqueuses d'hydracides

Propriétés acido-basiques:

La force des hydracides augmente dans l'ordre: HF <HCl <HBr <HI
En solution aqueuses, les acides HCl, HBr et HI sont des acides forts:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

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

$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

Propriétés oxydoréductrices:

Purs ou en solution, les hydracides sont des oxydants
Réagissent avec les métaux de pouvoir réducteur suffisant en libérant de l'hydrogène:

$$2H_3O^+ + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2H_2O + H_2\uparrow$$

$$2HCl(g) + Sn \longrightarrow SnCl_2 + H_2\uparrow$$

LES HALOGENURES

Les halogénures peuvent être:

→ ioniques: union des halogènes avec des métaux très électropositifs→solides de Tf ↗

Conduisent le courant électrique.

→ covalents ou moléculaires: union des halogènes avec des non métaux(SF_6, PCl_3, PCl_5 …)→ Fréquemment des liquides ou des gaz.

Halogénures ioniques:

-Propriétés acido-basiques

Les fluorures solubles, donnent des solutions faiblement basiques suite à la réaction d'hydrolyse de l'ion F^- :

$$F^- + H_2O \longrightarrow HF + OH^-$$

-Propriétés oxydoréductrices:

X^- à l'étage d'oxydation -1 sont des réducteurs.

Le pouvoir réducteur augmente avec la taille.

- Agents de précipitation:

F^-, donne les 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+}.

- Agents compléxants:

F^- et Cl^-, peuvent agir comme ligands:

$BF_3 + F^- \longrightarrow [BF_4]^-$ ion tétrafluoborate

$SiF_4 + 2F^- \longrightarrow [SiF_6]^{2-}$ ion hexafluorosilicate

$PF_5 + F^- \longrightarrow [PF_6]^-$ ion hexafluorophosphate

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

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl \longrightarrow [AgCl_2]^-$ **(soluble)**

$Pb^{2+} + Cl^- \longrightarrow PbCl_2 \longrightarrow [PbCl_3]^-$ **(soluble)**

$Hg^{2+} + 2I^- \longrightarrow HgI_2 \longrightarrow [HgI_4]^{2-}$ **(soluble)**

CARACTERISATION DES IONS HALOGENURES

LES FLUORURES:

$Ca^{2+} + 2F^- \longrightarrow CaF_2$ (blanc)

$F^- + H^+ \xrightarrow{[H_2SO_4]} HF \xrightarrow{[verre]} SiF_4$ ou $H_2SiF_6 \xrightarrow[\text{[eau]}]{} H_2SiO_3 + HF$

[acide héxafluorosilisique] [ac. Silicique colloidal]

LES CHLORURES:

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl \xrightarrow{+ 2NH3} [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

$4AgCl + K_2CrO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow CrO_2Cl_2 + 2Ag_2SO_4 + 2KCl + 2H_2O$

[chlorure de chromyle rouge]

LES BROMURES:

$Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr \xrightarrow{+ 2S2O32} [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$

[brun clair]

$NaBr_{(s)} + H_2SO_4 \longrightarrow HBr + NaHSO4$

$NaBr_{(s)} + H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + SO_2 + NaHSO_4 + H_2O$

LES IODURES:

$2I^- + HgCl_2 \longrightarrow HgI_2 \xrightarrow{+ 2I^-} [HgI_4]^{2-}$

[rouge brique]

USAGES

Le fluor:

- L’acide fluorhydrique, sert à la gravure du verre
- Les hydrocarbures fluorés : les fréons (CCl_3F, CCl_2F_2…) sont des composés volatils utilisés comme liquides réfrigérants et dans les bombes aérosols.
- Le fluorure de calcium (CaF_2 utilisé dans la préparation des pates dentifrices).

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.