

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BATNA
Faculté de Médecine
Département de Pharmacie
Cours de Chimie Minérale

Présenté Par Dr Hakim MADANI

Eléments du Groupe 07
« Le Chlore »

Introduction

- Nourriture quotidienne, aliment sacré, le sel a donné lieu historiquement à des trafics lointains et à des impositions rentables (gabelle). Mais le sel est également une matière première industrielle, notamment pour la fabrication du chlore.
- Le terme halogène, étymologiquement « qui engendre des sels » (halos en grec), a été introduit en 1811 pour désigner la principale propriété du chlore. C'est actuellement le nom d'un groupe particulièrement homogène du tableau périodique.

Généralités

- Les halogènes: Fluor, chlore, brome, iode, astate sont les éléments du groupe 17.
- 1. **Les éléments:**
- Le tableau I regroupe un certain nombre de données concernant ces éléments, représentés souvent par le symbole X.

Sym	Z	C.E	A _r	I ₁ Kj/mole	AE Kj/mole	χ	r _c pm	r _{x-} pm	r _{vdw} pm
F	9	1s ² 2s ² 2p ⁵	18,998	1681	-328	4,10	71	119	155
Cl	17	[Ne]3s ² 3p ⁵	35,453	1251	-349	2,83	99	167	180
Br	35	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	79,904	1140	-325	2,74	114	182	190
I	53	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	126,90	1008	-295	2,21	133	206	200
At	85	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	210	890	-270	-	-	-	-

Généralités

1. La configuration électronique de la couche de valence dans l'état fondamental est du type ns^2np^5 , soit trois paires d'électrons et un électron découplé.
 - Les possibilités de liaison sont donc: gain de un électron sur un partenaire de faible électronégativité pour donner l'ion halogène X^- ; formation d'une liaison covalente simple, par exemple, dans les molécules X_2 , l'halogène possède encore des doublets libre. Il peut en prêter un, notamment par pontage, en devenant bicoordiné. Exemple: Al_2Cl_6 .
 - Il peut promouvoir enfin ou plusieurs électrons dans le cas d'orbitales d accessibles (Cl, Br, I). En effet, pour justifier l'existence de composés tels que ClF_3 , BrF_3 , IF_7 , on peut supposer une modification de la structure électronique fondamentale de Cl, Br ou I.

Généralités

- Le passage de ns^2np^5 à $ns^2np^4nd^1$ permet de dégager trois électrons découplés justifiant, par exemple, les trois liaisons covalentes de ClF_3 , $ns^2np^3nd^2$ et $nsnp^3nd^3$ correspondent à cinq et sept électrons célibataires (BrF_5 , IF_7).
 - Notons en revanche que cette promotion électronique n'est pas possible pour le fluor en raison de l'absence de cases quantiques vacantes accessibles. Cet élément ne peut donc être qu'univalent, conformément à l'expérience.
 - D'une manière générale, le fluor a quelques propriétés différentes de celle du sous-groupe plus homogène Cl, Br, I.
2. **Les valeurs numériques** des paramètres mentionnées dans le tableau I évoluent conformément à la théorie. (À l'exception de l'énergie de fixation électronique du fluor). C'est, en particulier, le cas pour les électronégativités, dont les valeurs décroissent

Généralités

du fluor à l'iode. Ces valeurs, élevées dans l'ensemble, sont en accord avec le caractère non-métallique des halogènes.

3. **L'astate**, du grec « instable », est un élément artificiel obtenu par la réaction nucléaire $^{209}\text{Bi} (\alpha, 2n) ^{211}\text{At}$ (demi-vie de 8,3 h pour l'isotope le plus stable).

2. **Les molécules:**

➤ Ces molécules X_2 n'existent pas à l'état naturel en raison de leur forte réactivité chimique. Le tableau II rassemble quelques-unes de leurs propriétés. Noter les différences d'état physique à 25°C et sous 1 atmosphère du difluor et dichlore gazeux, du dibrome liquide et diiode solide, liées à l'augmentation des forces intermoléculaires lorsque le volume augmente, donc la polarisabilité des molécules X_2 augmente.

Généralités

	θ_f (°C)	$\theta_{\text{ébu}}$ (°C)	Densité	ΔH° dissociation Kj/mol	$E^\circ X_2/X^-$ (V)
F ₂	-218,6	-188,1	1,31 (air)	157	2,87
Cl ₂	-101	-34,6	2,46 (air)	242	1,36
Br ₂	-7,2	58,8	3,12 g/cm ³	193	1,08
I ₂	113,5	184,3	4,93 g/cm ³	150	0,62

1. **Le difluor** est dans les conditions usuelles un gaz incolore. C'est l'un des composés dont la réactivité chimique est la plus notable. Il donne des combinaisons avec tous les éléments (sauf He, Ar, Ne) et il réagit souvent de façon très vive, voire explosive. Cette réactivité peut se justifier par la faible énergie de dissociation de F₂ jointe à la forte électronégativité de l'élément F et à l'énergie des liaisons qu'il contracte avec les autres éléments.

Généralités

- En particulier, le couple F_2/F^- à un potentiel redox très élevé $E^\circ=2,87\text{ V}$.
- Le difluor ne peut être obtenu que par oxydation anodique de F^- (Moisson) avec les électrolytes tels que $K^+(HF_2)^-$ (hydrogénéodifluorure de potassium) fondus entre 70°C et 100°C .
- Le fluor est présent dans de nombreux composés naturels: CaF_2 (fluorine), Na_3AlF_6 (cryolithe), $Ca_5F(PO_4)_3$ (fluoroapatite), dont les noms officiels sont: fluorure de calcium, hexafluoroalumine de sodium, fluorure et triphosphate de pentacalcium.
- C'est un composé industriellement important: hydrocarbures chlorofluorés signe CFC ou fréons ®, polytétrafluoroéthylène, signe PTFE ou téflon ®, UF_6 (concentration de ^{235}U), SF_6 (gaz isolant), etc.
- **L'ion fluorure est biologiquement essentiel à faible dose.**

Généralités

2. **Le dichlore** est, dans des conditions usuelles, un gaz vert pâle (chloros signifie « vert » en grec), irritant et suffocant, un peu soluble dans l'eau (environ 2,2 litre par litre) avec laquelle il réagit. Il peut donner avec la glace un clathrate $\text{Cl}_2 \cdot 7,3\text{H}_2\text{O}$.
 - L'élément chlore est présent dans la nature, essentiellement sous forme de chlorure de sodium à l'état d'ion chlorure et dans les résidus d'évaporation d'eaux salées.
3. **Le dibrome** est, dans des conditions usuelles, un liquide rouge foncé mobile, dense, légèrement soluble dans l'eau. Il est obtenu par chloration des saumures:
$$\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^- \text{ à pH}=3,5.$$
4. **Le diiode** enfin est solide violet foncé à l'éclat métallique. Chauffé en petites quantités, sa forte tension de vapeur fait qu'il se sublime avant la température de fusion en donnant un gaz violet.

Généralités

- Il est légèrement soluble dans l'eau, beaucoup plus dans une solution aqueuse d'iodure de potassium par formation de l'ion triiodure:



- Cette solution est utilisée pour les dosages iodométriques.
- Sa solubilité est également notable dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, etc. il est préparé par oxydation de l'ion iodure I^- ou réduction de l'ion iodate $(\text{IO}_3)^-$, tous deux contenus dans des composés naturels, nitrate de Chili par exemple.
- I^- est utilisé pour le traitement du goitre et I_2 en solution alcoolique comme antiseptique.

Merci pour attention