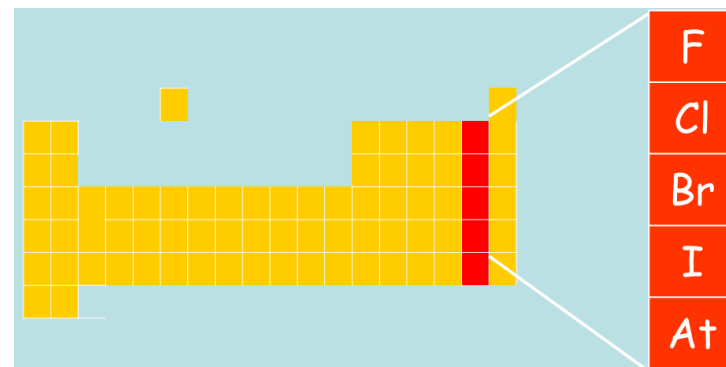


Les halogènes

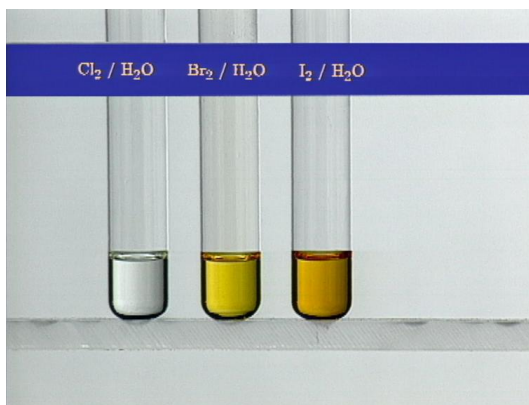
- A cause de leur grande électronégativité, les halogènes n'existent pas naturellement sous forme élémentaire mais seulement sous forme de composés.
- L'élément le plus électronégatif (EN) est le fluor avec $EN = 4$ (échelle de Pauling). Il est en conséquence un oxydant très fort. Dans tous ses composés, sa valence est 1 et son état d'oxydation -1.
- Tous les autres halogènes existent dans les états d'oxydation $-1, 0, +1, +3, +5$ et $+7$. Le chlore, le brome et l'iode forment aussi bien des hydrogène-acides que des oxacides forts.



F
Cl
Br
I
At

Properties of the Halogens					
	Colour	State			
F	Yellow	Gas	INCREASING MOLECULAR SIZE ↓	INCREASING DENSITY ↓	DECREASING REACTIVITY ↓
Cl	Green	Gas			
Br	Orange	Liquid			
I	Grey/black	Solid			
At	Black	Solid			

Extraction des halogènes de l'eau



Les halogènes se dissolvent très bien dans les solvants organiques, particulièrement dans les hydrocarbures chlorés. Ils peuvent donc être extraits de l'eau dans de tels solvants. Les coefficients de distribution vont de 30 à 120. Les solutions de brome et de chlore dans CCl_4 présentent respectivement des couleurs brunes et pourpres très intenses.

Les halogénures d'hydrogène – une vue d'ensemble

- Toutes les halogénures d'hydrogène, HX, sont des gaz à température ambiante avec une forte odeur d'acide.
- HF diffère des autres halogénures d'hydrogène, car il est un acide faible en solution aqueuse (en partie à cause de la haute énergie de dissociation de la liaison H-F). L'acidité des autres croît de HCl à HI.

Hydrogen halide		Bond length (Å)	Bond strength	
			kcal/mol	kJ/mol
H—F		0.917	136	571
H—Cl		1.2746	103	432
H—Br		1.4145	87	366
H—I		1.6090	71	298

Le fluor (nom exact: 'Difluor')

- Le fluor est un gaz jaune pâle ayant une odeur caractéristique similaire à celle de O_3 ou Cl_2 .
- Étant l'élément connu le plus réactif, il est extrêmement corrosif.
- IL se combine directement avec tous les éléments excepté O_2 , N_2 et les gaz nobles plus légers.
- F_2 est disponible commercialement en cylindre, se qui rend généralement inutile sa synthèse en laboratoire.

 **DANGER**

 **Fluorine!**

Powerful oxidizer!
Causes organic materials/
combustibles/flammables to ignite!

Extremely toxic!

Corrosive!

Causes serious chemical burns

Avoid inhalation!

Avoid skin and eye contact!

Use safety eyewash or safety
shower if contact occurs



[You Tube Cs plus F](#)

La découverte du fluor

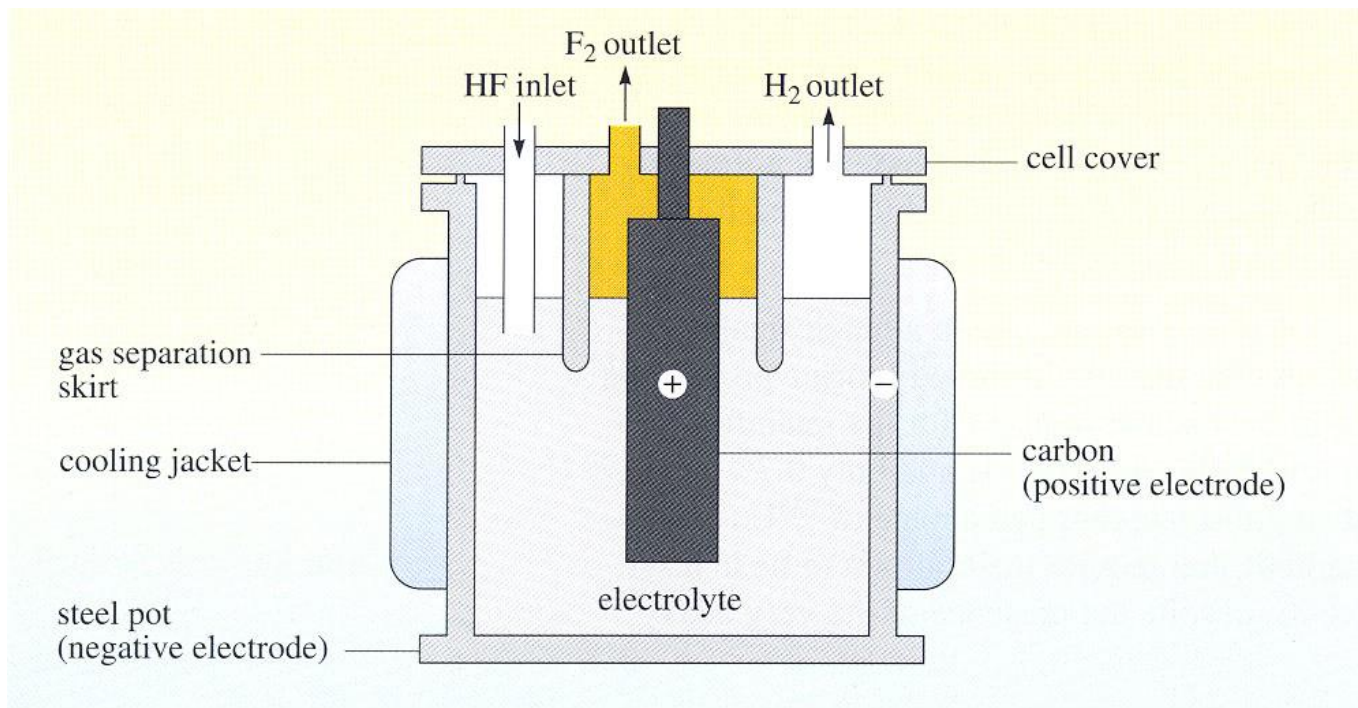
- Le fluor est le plus réactif de tous les éléments et en conséquence, il a été très difficile pour les scientifiques d'isoler F_2 .
- Ferdinand Frédéric Henri Moissan, un chimiste français, fut le premier à isoler le fluor avec succès en 1886. Il le fit par électrolyse de fluorure de potassium (KF) et d'acide fluorhydrique (HF). Il a aussi complètement isolé le fluor gazeux de l'hydrogène gazeux et complètement construit son appareil à électrolyse à partir de platine.



Ferdinand Frédéric Henri Moissan
(1852-1907)
Prix Nobel de chimie en 1906.

- Plus d'informations: <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1906/moissan-bio.html>

Synthèse du fluor



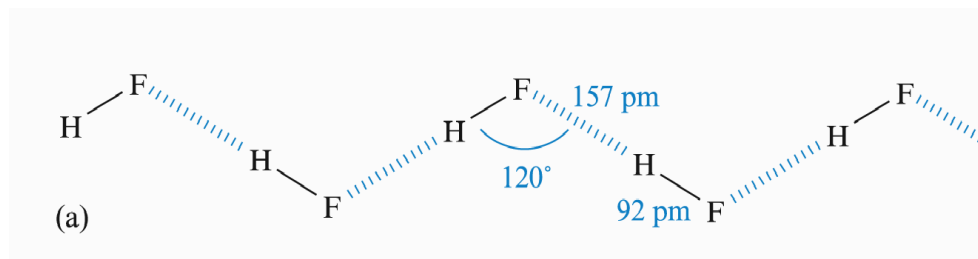
Le fluor est produit par électrolyse d'un mélange de KF fondu et de x HF ($x \sim 2$) à 70 – 130 °C.

Le fluorure d'hydrogène

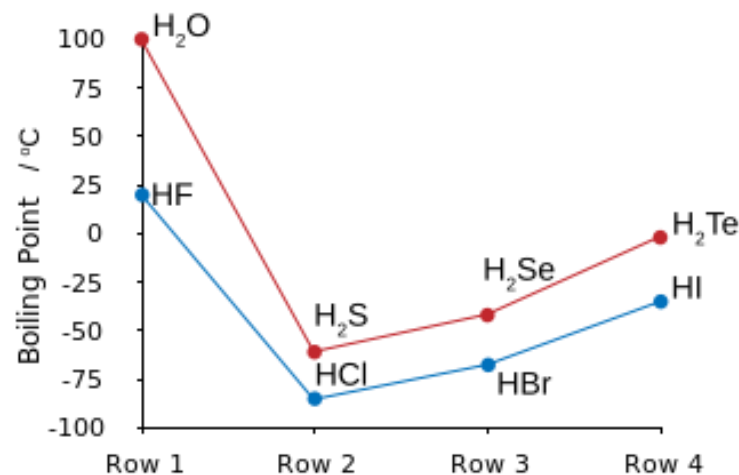
- Acide faible: $pK_a = 3$ (liaison H-F forte).
- Très corrosif; attaque aisément le verre (voir ci-dessus).
- Même une petite goutte de HF dilué peut être fatale – le gel de gluconate de calcium devrait toujours être à portée de main pour traiter les brûlures. (→ formation de CaF_2).
- HF liquide forme des liaisons hydrogènes très fortes → point d'ébullition peu commun (HF: + 20 °C vs. HCl: - 84 °C).



Breaking Bad



Solid state structure of HF



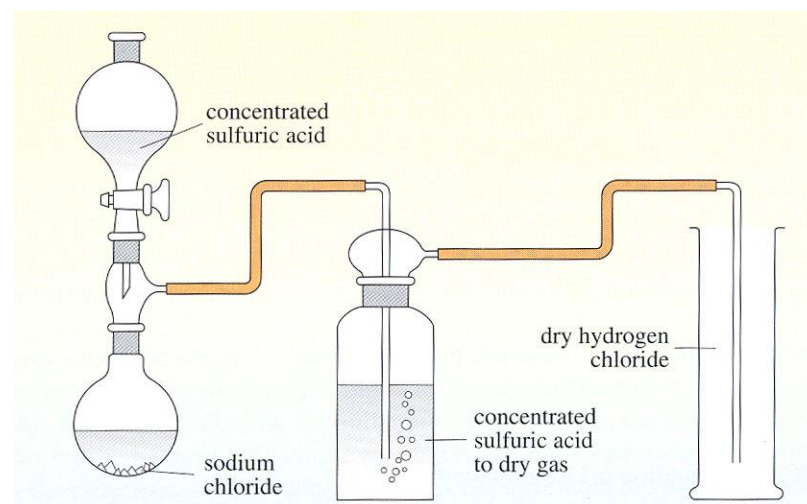
Le chlore

- Le chlore est un gaz vert-jaune pâle.
- Des concentrations aussi basses que 3.5 parties par million peuvent être détectées par l'odeur alors que des concentrations de 1000 parties par million peuvent être fatales après quelques inspirations profondes (le chlore était utilisé comme gaz de combat en 1915).
- De grandes quantités de chlore sont utilisées dans de nombreux procédés chimiques comme dans la production des papiers, plastiques, colorants, textiles, solvants et peintures. La synthèse s'effectue par électrolyse de solutions aqueuse de NaCl (voir ci-dessus).

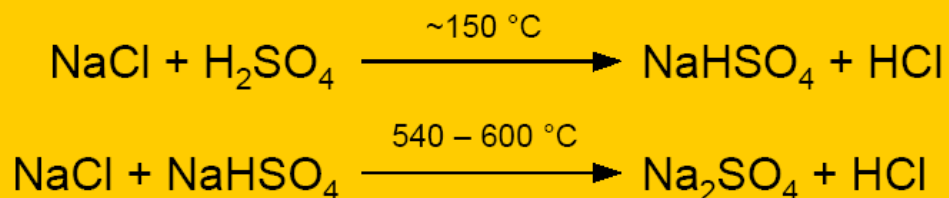


Le chlorure d'hydrogène

- HCl peut être **obtenu à partir de ses éléments**. La réaction peut mener à des explosions (similaire à $\text{H}_2 + \text{O}_2$).
- HCl est **très soluble dans l'eau**: lorsque 1 kg d'eau est saturé avec HCl à 15 °C, son poids augmente à 1.75 kg, et la densité relative est 1.231. Il contient ~ 43 % de HCl; le $\text{HCl}_{\text{conc.}}$ commercial contient ~ 39 %.
- Une solution concentrée de **HCl est fortement acide mais pas oxydante**. Elle peut dissoudre Zn, Al, Fe mais pas Cu, Hg, Ag, Au et Pt.

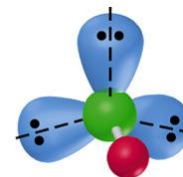


Synthèse de HCl en laboratoire

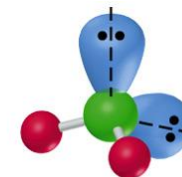


Les oxacides de chlore

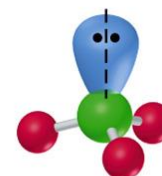
- Tous sont de bons agents d'oxydation.
- La force de l'acide et la stabilité augmente avec le degré d'oxydation.
- Seul HClO_4 peut être isolé sous forme pure (tous les autres sont des solutions aqueuses).



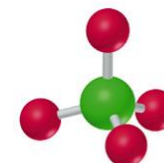
Hypochlorite, OCl^-
(linear)



Chlorite, ClO_2^-
(angular)



Chlorate, ClO_3^-
(trigonal pyramidal)



Perchlorate, ClO_4^-
(tetrahedral)

	HOCl	HOClO	HOClO₂	HOClO₃
Ox. State	+1	+3	+5	+7
<i>pK_a</i>	7.4	2.0	-2.7	-8.0
Anion name	hypochlorite	chlorite	chlorate	perchlorate
Uses	bleach		matches fireworks	NH_4ClO_4 explosive

L'acide hypochloreux (HOCl)

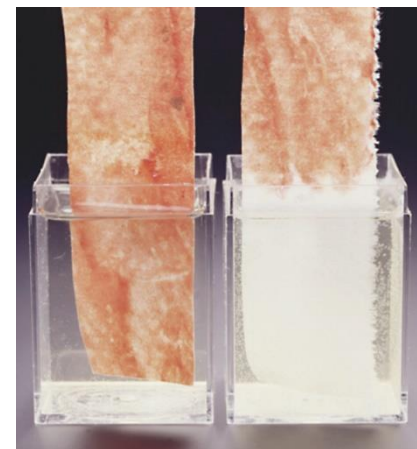
- HOCl est un acide faible et un agent d'oxydation puissant.
- HOCl est formé par dismutation de Cl_2 dans l'eau. Mais: l'équilibre est en faveur de Cl_2 .



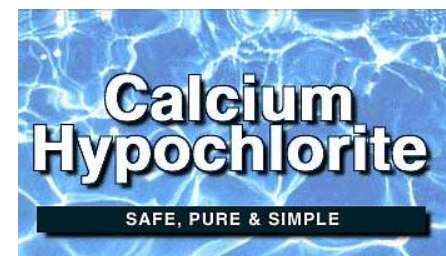
- Les sels ('hypochlorites') sont préparés par la réaction de Cl_2 avec une base:



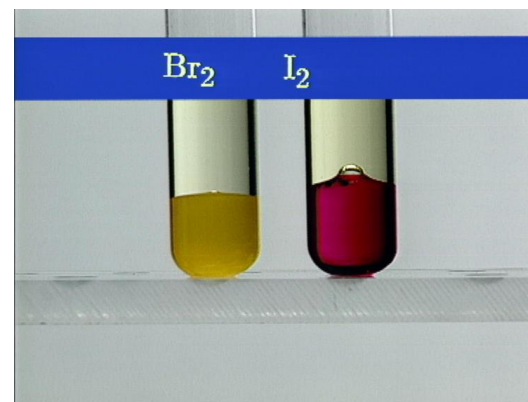
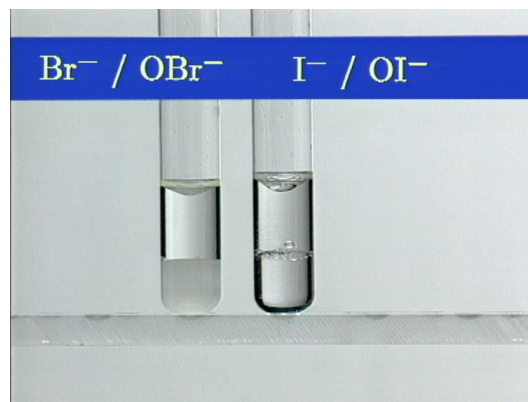
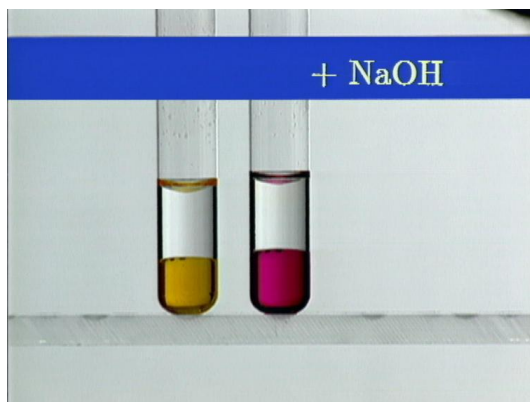
- Les hypochlorites sont utilisés pour blanchir et désinfecter les piscines.



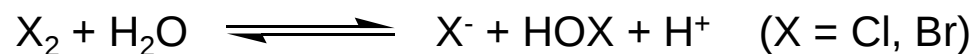
Blanchiment avec de l'hypochlorite



Dismutation du chlore et du brome

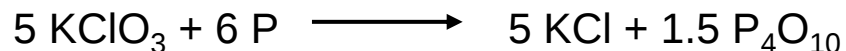
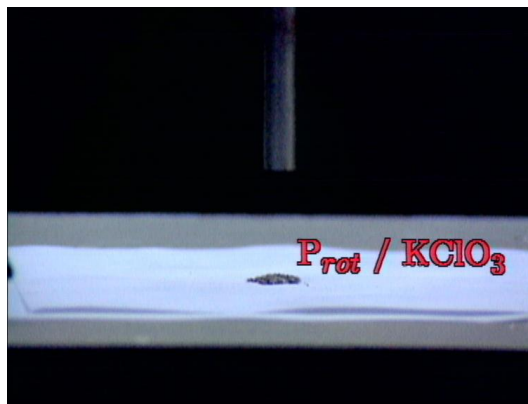
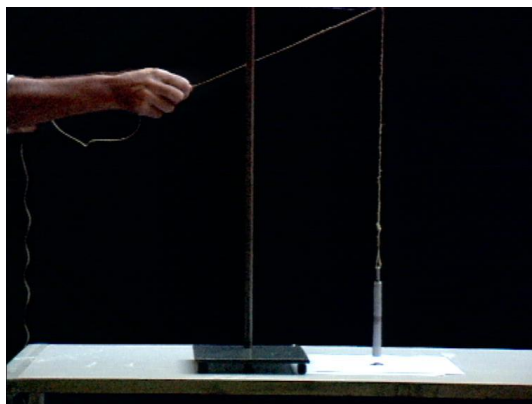
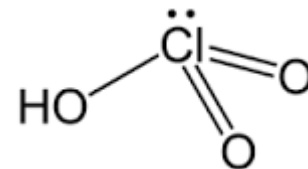


La dismutation est une réaction au cours de laquelle un élément de degré d'oxydation intermédiaire est transformé en éléments de degrés d'oxydation supérieurs et inférieurs. Le processus inverse est appelé commutation. Un exemple de ceci est la réactivité des halogènes avec OH⁻/H⁺.



L'acide chlorique (HClO_3) et chlorates

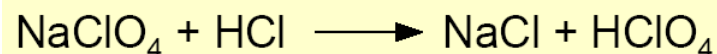
- L'acide chlorique n'est thermodynamiquement stable (dismutation).
- Les sels sont appelés chlorates.
- Moudre des mélanges de chlorates et de substances oxydables (par exemple: phosphore, soufre, sucre) dans un mortier est suffisant pour les faire exploser.



(vidéo)

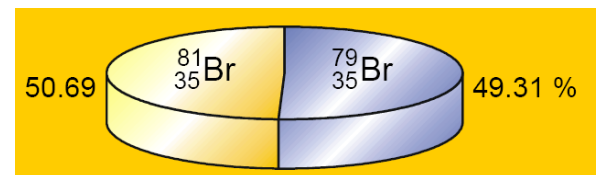
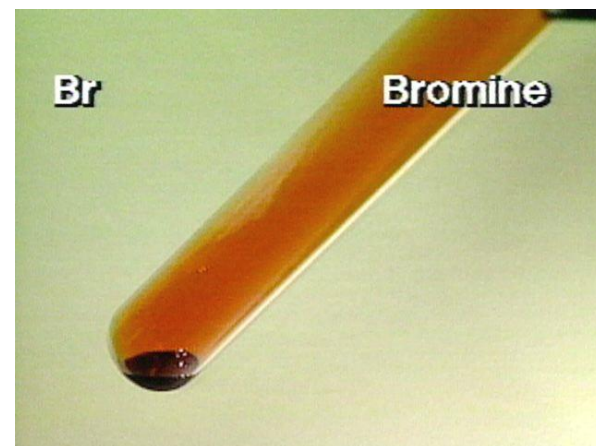
L'acide perchlorique (HClO₄)

- HClO₄ est un liquide incolore qui peut se décomposer en explosant lorsqu'on le chauffe.
- Les solutions aqueuses sont stables ainsi que des acides très forts.
- HClO₄ peut être préparé par la réaction de perchlorates avec un acide (laboratoire) ou par oxydation anodique de chlorates (technique). L'acide pur peut être obtenu par distillation.



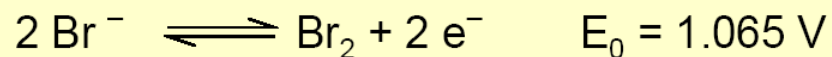
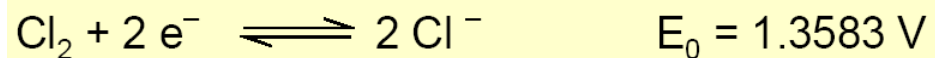
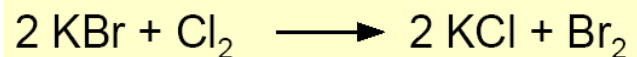
Le brome

- Rapporté pour la première fois en 1828 et nommé d'après le mot Grec *bromos*, signifiant odeur.
- Seul élément non métallique à être **liquide à température ambiante** (mp = - 7 °C).
- Le brome est "l'élément de Houdini", qui parvient à s'échapper de la plupart des tentatives de le contenir. Il trouve facilement son chemin à travers les bouchons en caoutchouc et en plastique et attaque même le téflon.
- Le brome élémentaire est dangereux. Il cause de **sévères brûlures quand il entre en contact avec la peau** et ses vapeurs irritent les yeux, le nez et la gorge.



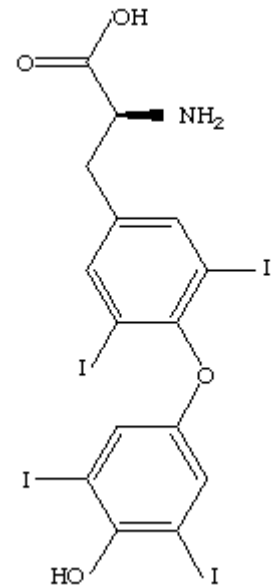
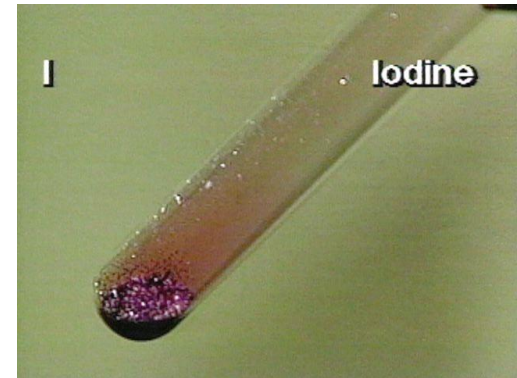
Synthèse du brome

Br₂ peut être obtenu par l'oxydation de bromures par Cl₂:



L'iode

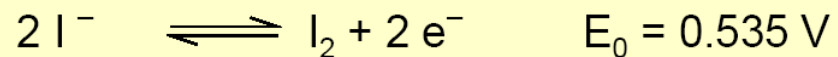
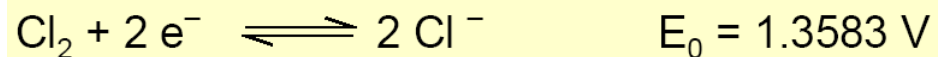
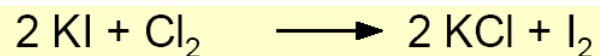
- L'iode est obtenu à partir de dépôts de iodate de sodium (NaIO_3) et de periodate de sodium (NaIO_4) au Chili et en Bolivie.
- L'iode est un solide bleuâtre-noir, se volatilisant à température ambiante en un gaz bleu-violet ayant une odeur irritante.
- Des traces d'iode sont nécessaires au corps humain (l'hormone thyroxine contient de l'iode). Un manque d'iode provoque la formation d'un goître, un gonflement de la glande thyroïde. L'iode est ajouté au sel (sel iodé) pour prévenir ces maladies.



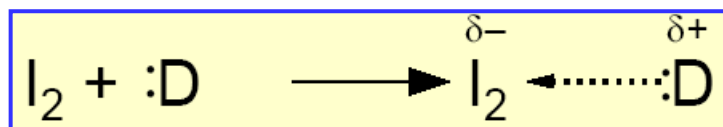
Thyroxine

Synthèse de l'iode

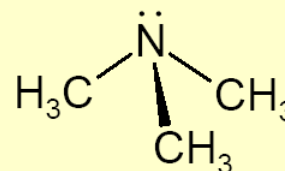
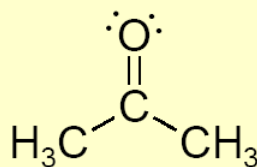
L'iode peut être obtenu par oxydation de iodures par Cl_2 :



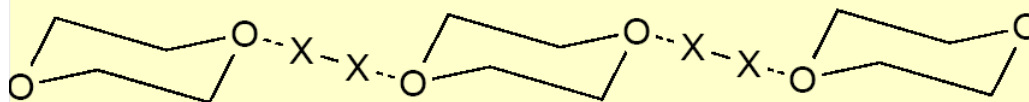
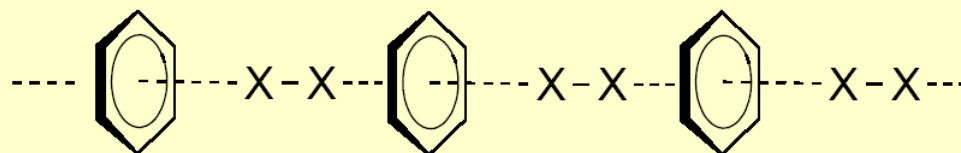
Complexes de transfert de charges



Donneurs:



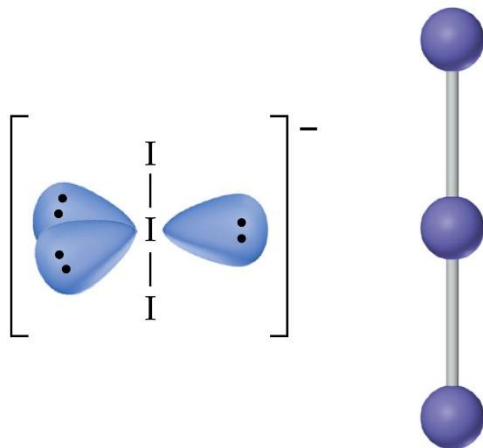
Exemples:



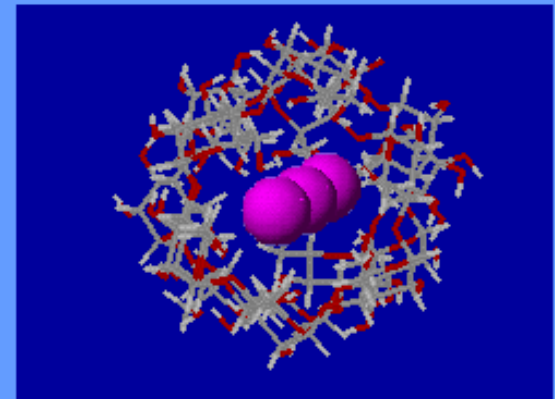
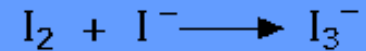
L'iode et l'amidon

- Comme l'iode devient bleu foncé lorsqu'il entre en contact avec de l'amidon, il est utilisé comme test de détection.
- L'amidon peut être séparé en deux fractions—l'amylose et l'amylopectine. Les amidons naturels sont des mélanges d'amylose (10-20%) et d'amylopectine (80-90%).
- L'iode n'est pas très soluble dans l'eau, mais se dissout en présence d'iodure de potassium. L'ion I_3^- qui en résulte se glisse dans les plis de l'amidon, causant une intense couleur bleue.

An I_3^- ion is linear.

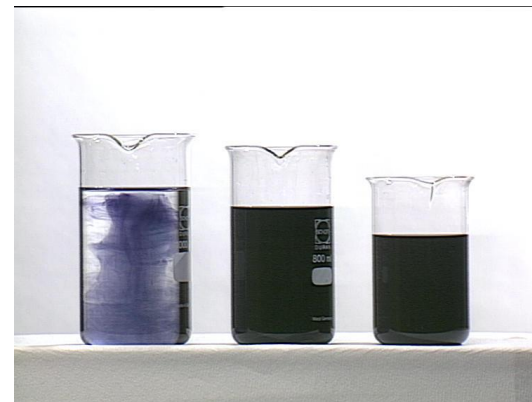
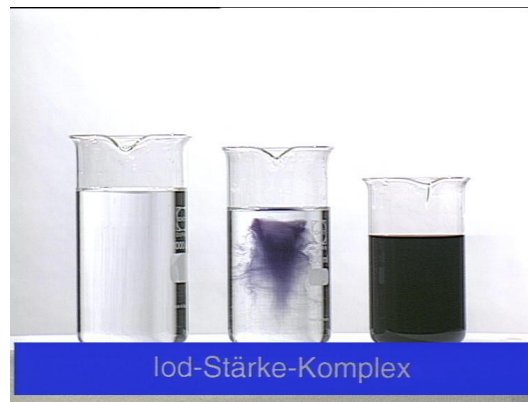


Starch - Iodine Complex

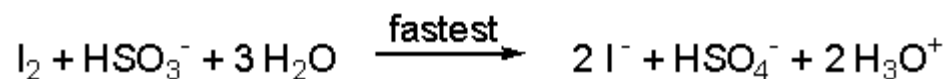
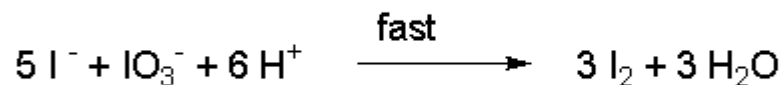
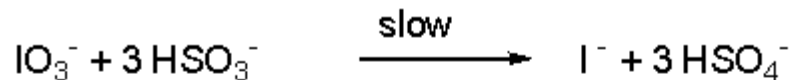


Iodine slides into starch coil to give a blue-black color

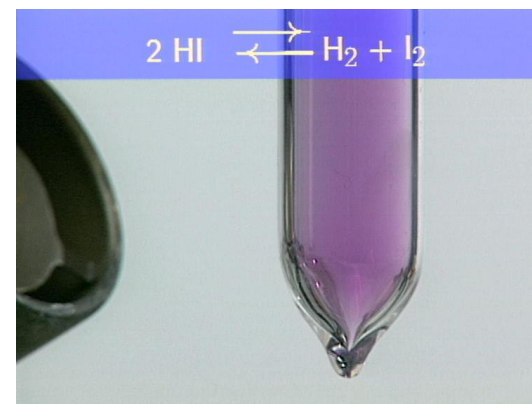
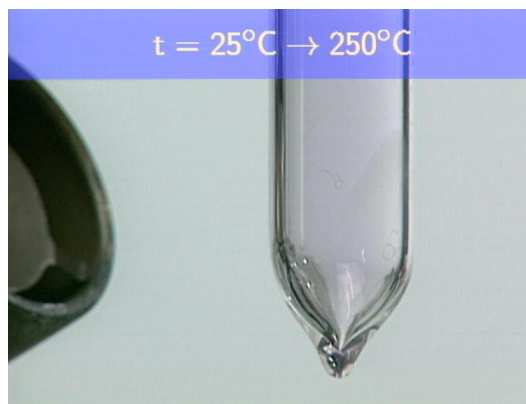
La réaction de Landolt ('L'horloge à iode')



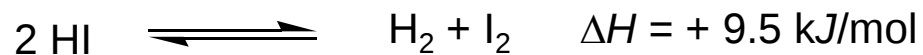
Les deux solutions de départ contiennent respectivement du iodate et une solution acide de sulfite de sodium. Les réactions suivantes ont lieu consécutivement dans chaque bécher:



La dismutation de l'iodure d'hydrogène

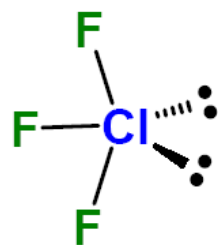


L'iodure d'hydrogène est un gaz incolore à température ambiante. Lorsqu'il est chauffé dans un récipient fermé, de la vapeur violette d'iode apparaît juste en dessus de 180°C, indiquant le début de la dégradation en hydrogène et en iode.

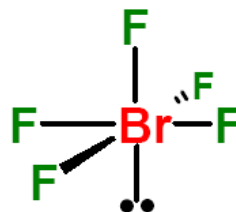


Les interhalogènes

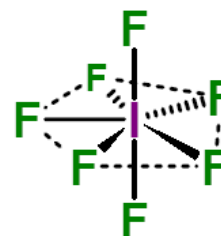
- Les halogènes réagissent entre eux pour former des interhalogènes.
- A l'exception de ICl et de ICl_3 , tous les interhalogènes sont des fluorures.
- Les interhalogènes fluorés sont de puissants agents de fluoration. ClF_3 est particulièrement fort, réagissant souvent plus vite que le fluor lui-même.



ClF_3



BrF_5



IF_7

Oxydation des halogènes avec Cl_2 aqueux



Le bromure peut être oxydé en brome élémentaire par le chlore. L'oxydation d'iodure peut être réalisée tant avec le brome qu'avec le chlore. L'oxydation d'iode élémentaire avec du chlore conduit à la production de l'interhalogène ICl_3 . Selon les potentiels, dans un mélange d'iodure et de bromure, l'oxydation de l'iodure en ICl_3 se déroule en premier et l'oxydation du bromure seulement après.

$$E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = + 1.36 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = + 1.06 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = + 0.54 \text{ V}$$

L'astate

- C'est un halogène radioactif ultra rare, qui se trouve dans le minerai de U et de Th où il se forme par des réaction nucléaires peu communes.
- Le nom vient du grec *astatos* (instable).
- Synthétisé en 1940 en bombardant du bismuth avec des particules alpha. On estime la production mondiale d'astate à ce jour à moins d'un millionième de gramme (dont la plupart est maintenant disparue).

