



Les halogènes

UNE FAMILLE DE CINQ ÉLÉMENTS

On appelle « halogène » la famille (ou groupe) constituée des cinq éléments suivants : le fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'astate. Dans le tableau périodique des éléments de **Mendeleïev**, ces cinq



éléments forment le groupe 17 et sont situés dans la colonne dite « VII A ». Pourquoi la colonne sept ? Car les halogènes possèdent tous 7 électrons sur leur couche électronique externe. De ce fait, ils possèdent des propriétés chimiques très similaires. Contrairement aux quatre premiers halogènes, abondants et très étudiés, on ne connaît quasiment rien sur l'astate, car il n'en existe guère à l'état naturel.

LE FLUOR

Le fluor, F, le plus léger des halogènes, est le 13^e élément en abondance dans la croûte terrestre et dans notre corps. Toute le monde en a entendu parler : on l'emploie dans les **dentifrices** et dans certains



payons on l'ajoute même à l'eau afin de protéger les dents, car certaines études, controversées cependant, ont montré que cet élément renforce l'émail dentaire et accélère la reminéralisation de la dent. L'atome de fluor est le neuvième élément du tableau périodique de Mendeleïev : il possède neuf électrons répartis autour du noyau en deux couches électroniques : 2 + 7.

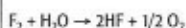
HISTOIRE

Le fluor a été isolé en 1886 par le chimiste français Henry Moissan (1852-1907) qui reçut le prix Nobel de chimie de 1906 pour cet exploit. « Exploit », car jusqu'en 1886 toutes les tentatives pour isoler cet élément dont on soupçonnait l'existence depuis 1771 (Scheele) avaient échoué et avaient même conduit à la mort de plusieurs chimistes, et provoqué de graves lésions chez

d'autres. Le fluor gazeux ou difluor (F₂), un gaz jaune pâle, est en effet extrêmement agressif. Dans la nature, on ne trouve jamais le fluor à l'état pur mais toujours combiné à d'autres éléments. D'ailleurs, son nom qui lui a été donné en 1813 par Humphry Davy (1778-1829) vient de la fluorine, appelée aussi spath-fluor ou fluorure de calcium (CaF₂), un composé minéral connu depuis au moins le **xv^e** siècle comme « fondant métallique », c'est-à-dire pour sa capacité à faciliter la fusion des oxydes métalliques lorsqu'il est mélangé à ces derniers (fluere, fondre).

CHIMIE DU FLUOR

Le fluor est l'élément dont la réactivité est la plus élevée : il se combine avec quasiment tous les autres éléments, même avec le radon et le xénon qui sont pourtant des gaz nobles ! Seuls l'hélium, le néon et l'argon ne s'y combinent pas. Oxydant très puissant, le difluor réagit de manière explosive avec l'hydrogène H₂ même si la température est aussi basse que -250 °C ! De même, il attaque le verre et les métaux à température ordinaire, exceptions faites de l'or, du platine et de l'iridium. Aussi on peut difficilement le stocker. Le fluor est le seul élément capable d'oxyder l'eau : le difluor réagit avec les molécules d'eau qu'il décompose en donnant de l'oxygène et du fluorure d'hydrogène ou HF.



En solution aqueuse, le fluorure d'hydrogène donne l'acide fluorhydrique extrêmement réactif, que l'on peut également obtenir en



faisant agir l'acide sulfurique concentré sur de la **fluorine** en solution aqueuse.



L'acide fluorhydrique est employé notamment pour opacifier le verre dans les ampoules électriques, mais aussi dans les procédés de purification comme par exemple dans l'industrie des semi-conducteurs où il est employé pour éliminer les oxydes de surface du silicium.

Signalons aussi la remarquable inertie chimique des dérivés fluorés du carbone qui en font par exemple

d'excellents anti-adhésifs (Teflon), joints d'étanchéité, isolants électriques...

PRODUCTION DU FLUOR

On produit le fluor soit par électrolyse de l'acide fluorhydrique (comme Moissan) ou par celle des fluorures acides de potassium comme KH₂F₃ ou KH₂F₄ qu'il faut d'abord faire fondre (70 °C et 56 °C) avant leur mise en solution. Dans le cas de l'acide fluorhydrique, comme ce dernier ne conduit pas bien l'électricité, son électrolyse passe par l'ajout de fluorure de potassium (KF) à la solution qui augmente la conductivité. Dans tous les cas le fluor est produit à l'anode (+) et l'hydrogène à la cathode (-). Dans la mesure où le difluor réagit de manière explosive avec le dihydrogène, le dispositif à électrolyse doit être soigneusement monté afin de maintenir les deux gaz bien isolés.

APPLICATIONS DU FLUOR

« Le fluor aura-t-il jamais des applications ? Il est bien difficile de répondre à cette question », écrivait Moissan. Aujourd'hui, on peut répondre par l'affirmatif. Il y a même beaucoup d'applications. Citons en quelques unes.

- Son emploi dans la gravure sur verre, d'ailleurs l'une des plus anciennes utilisations du fluor (xvii^e siècle).
- En optique, le dépôt sur les lentilles de fluorures métalliques, comme le fluorure de magnésium, sous forme de films minces agit comme couche anti-reflet.

• L'addition de fluorure de sodium NaF à l'eau pour la prévention de caries dentaires.

• L'hexafluorure d'uranium UF₆ utilisé pour la séparation isotopique de l'uranium 235 et de l'uranium 238 par diffusion gazeuse à travers une membrane.

• L'hexafluorure de soufre SF₆ comme isolant électrique gazeux dans certains dispositifs haute tension.

• Les surfaces antiadhésives des



casseroles (**Teflon**) sont des composés fluorés.

LE CHLORE

Tout le monde le sait, l'eau de piscine doit son odeur au chlore, Cl. Dans la nature, on trouve le chlore

exclusivement sous forme saline : chlorure de sodium (NaCl, le sel de table), de potassium (KCl), de magnésium (MgCl₂). Le chlore est le 13^e élément en abondance dans la terre et le 10^e dans notre corps.

L'atome de chlore est le 17^e élément du tableau périodique de Mendeleïev ; il possède 17 électrons, répartis en 3 couches : 2 + 8 + 7. Comme les autres halogènes, il se combine avec lui-même pour former une molécule diatomique.

HISTOIRE

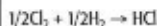
Vers 1650, le Danois Johann Glauber (1604-1670) prépare l'esprit de sel (chlorure d'hydrogène, HCl) dont la mise en solution donnait ce que l'on appelait à l'époque l'acide muriatique (*muria* signifie saumure en latin). Cet acide est en fait notre acide chlorhydrique. Cent ans plus tard, le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) fait agir l'acide chlorhydrique sur du dioxyde de manganèse et obtient un gaz. Aujourd'hui, on sait que ce gaz était du dichlore :



En 1810, le médecin britannique Davy obtint ce même gaz par électrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique et montre qu'il est constitué d'un seul élément. L'année suivante, il baptise cet élément « chlore », ce nom tirant son origine de la racine grecque *chlôros* qui signifie « vert », en raison de la couleur vert pâle du gaz.

CHIMIE DU CHLORE

La réactivité du chlore, bien que très grande, reste un peu inférieure à celle du fluor. Il réagit avec l'hydrogène de manière explosive :

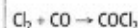


Le chlore est un oxydant puissant : d'où son emploi pour stériliser l'eau et tuer des bactéries notamment



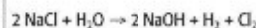
dans les **piscines** ou pour la production d'eau potable. À l'état gazeux, le chlore irrite le système respiratoire et attaque les muqueuses. Il s'agit d'un produit très toxique. Pas étonnant qu'il ait été retenu comme gaz de combat pendant la première guerre mondiale. Sont arrivés ensuite ses dérivés, également très toxiques, comme l'ypérite (CH₂)₂Cl₂S encore appelé gaz moutarde (Verdun en

1818, Irak contre l'Iran dans les années 1980), ou le phosgène COCl₂ obtenu par action du dichlore sur du monoxyde de carbone où le carbone est oxydé par le chlore :



PRODUCTION DU CHLORE

On obtient le dichlore essentiellement par électrolyse d'une saumure, c'est à dire une solution aqueuse concentrée de sel de table : le dichlore se dégage à l'anode (+) et de l'hydrogène à la cathode (-). Le sodium se combine aux ions OH⁻ et produit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou soude caustique, très employée par l'industrie chimique.



Dans cette méthode de production, il faut empêcher la formation d'eau de Javel par action de la soude caustique sur le dichlore :



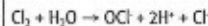
NaOCl ou hypochlorite de sodium est l'eau de Javel qui se décompose en fait partiellement en Na⁺ et OCl⁻.

APPLICATIONS DU CHLORE

L'eau de Javel



On peut obtenir les ions hypochlorite OCl⁻ de l'eau de Javel par action de l'eau sur le dichlore :



En réalité, comme c'est souvent le cas en chimie, les réactifs et les produits des deux réactions précédentes sont en permanence dans un état d'équilibre qui résulte de plusieurs réactions : notamment les réactions inverses, mais aussi celles avec les ions H⁺ et OH⁻ présents dans l'eau. Aussi, trouve-t-on dans chaque cas des ions OCl⁻ ainsi que le produit de leur combinaison avec les ions H⁺ qui donne du HOCl. Les proportions de ces deux composés dépendent du pH. En raison de sa neutralité électrique, HOCl (surtout présent en milieu acide) pénètre mieux à l'intérieur des cellules (bactéries ou autres) que OCl⁻. Or, HOCl se décompose en H⁺, Cl⁻ et O. L'atome d'oxygène ainsi libéré, très réactif, est un oxydant puissant : cela explique en partie le pouvoir désinfectant de l'eau de Javel.

Portrait de famille

-220 °C
Température de fusion du fluor.

-188 °C
Température d'ébullition du fluor.

50 millions de tonnes
Production mondiale annuelle de chlore.

20 à 50 mg
Masse d'iode présente dans le corps humain.

-7 °C
Température de fusion du brome.

59 °C
Température d'ébullition du brome.

5 grammes



Quantité de brome présente dans 1 litre de la mer Morte.

L'astate

At

occurrence naturelle terrestre estimée à **30 grammes**, environ

