

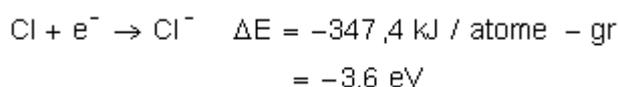
1. L'atome de chlore.

1.1. Structure électronique.

Les orbitales 3d, vides, ont une énergie proche de celle des 3p. Il y aura influence de ces orbitales sur la réactivité du chlore.

1.2. Potentiel d'ionisation. Électroaffinité.

Le premier est très élevé (1045 kJ/atome-gramme, ou 10,9 eV). Par contre son électroaffinité est négative : l'ion chlorure (non solvaté) est stable par rapport à l'atome. On obtient la structure de l'argon, avec apparition d'une charge relativement faible, d'où cette stabilité :



Mais le chlore, par sa forte polarisabilité due à sa taille importante (rayon covalent = 0,099 nm), donnera beaucoup de composés covalents.

L'électronégativité de Cl est de 3,1 (3,5 pour O). Mais, s'il est moins électronégatif que O, on verra que Cl_2 est plus oxydant que O_2 dans l'eau. Le rayon ionique de Cl^- est de 0,181 nm.

1.3. Isotopes.

Il y a deux isotopes importants: ^{35}Cl : 75,4% & ^{37}Cl : 24,6% d'où $\text{Cl} = 35,5$

Les composés contenant du chlore sont très facilement détectés en Spectrographie de masse, car tous les fragments contenant un atome de chlore présentent deux pics distants de deux unités de masse, le plus lourd ayant une abondance représentant

$$\frac{24,6}{75,4} = 32,6\% \text{ du plus léger.}$$

2. La molécule de chlore. Propriétés physiques.

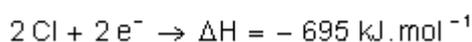
2.1. Structure de la molécule.

À priori, on peut représenter la molécule de chlore par un diagramme d'O.M. classique (voir celui du fluor), avec 4 électrons dans les deux O.M. antiliantes. Cependant, l'enthalpie de dissociation de Cl_2 (242 kJ/mol) est très supérieure à celle de F_2 (150,5 kJ/mol), alors qu'à priori, l'augmentation de la distance interatomique devrait diminuer cette enthalpie de dissociation (c'est d'ailleurs ce qui se passe lorsqu'on descend ensuite dans la colonne des halogènes : Br_2 (190 kJ/mol) ; I_2 (148 kJ/mol). Que

se passe-t-il ?

Les orbitales atomiques 3d du chlore (il n'existe pas d'O.A. 2d pour le fluor) vont se combiner avec ses 3p. Ainsi, les orbitales π_z , au nombre de 4, seront obtenues par combinaison des deux O.A. 3p_z, ainsi que des deux O.A. 3d_{yz}, qui ont la bonne symétrie. On obtient donc deux O.M. π_z liantes, ainsi d'ailleurs que deux O.A. π_x liantes. Les 8 électrons seront donc disposés dans un plus grand nombre d'orbitales liantes, et la molécule de chlore sera-t-elle beaucoup plus stable.

2.2. Formation de Cl à partir de Cl₂.



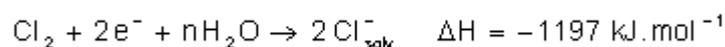
Propriétés physiques du chlore.

C'est un gaz verdâtre. Sa température d'ébullition est de -35°C. Sa température de fusion est de -105°C. Sa masse molaire de 71g. Il est peu soluble dans l'eau, mais bien plus dans le benzène.

3. Le chlore en solution aqueuse.

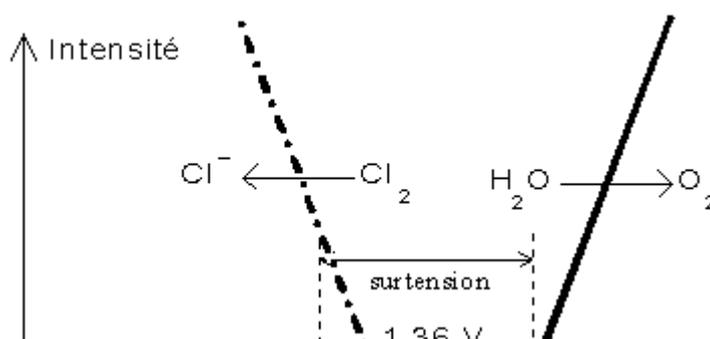
3.1. Enthalpie d'hydratation de l'ion chlorure.

L'ion Cl⁻ est très solvaté par les liaisons hydrogène dues à l'eau et l'enthalpie de solvatation vaut -372 kJ.mol⁻¹. On en déduit l'enthalpie de formation de l'ion chlorure solvaté :



Cl₂ est donc un très bon oxydant en solution aqueuse.

3.2. Potentiel rédox du couple Cl₂/Cl⁻



Son potentiel d'électrode vaut 1,36V, supérieur à celui du couple, cela étant dû à la valeur négative de l'enthalpie de formation de Cl⁻ solvaté. On pourrait donc penser que le chlore puisse oxyder l'eau

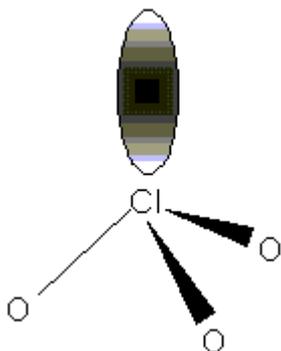
facilement. Il n'en est rien,

car le couple O_2 / H_2O est un couple lent :

En présence de rayonnement ultraviolet, cette réaction s'accélère et l'on peut apercevoir quelques bulles d'oxygène dans les solutions d'eau de chlore exposées au soleil.

3.3. Composés oxygénés du chlore.

3.3.1. Structure.



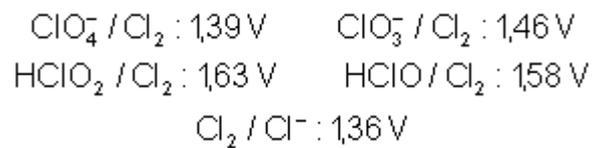
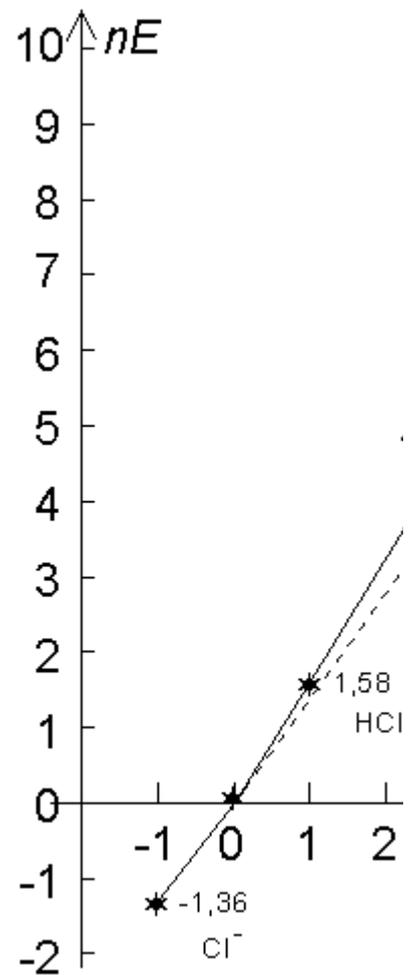
La méthode VSEPR (Gillespie) va nous permettre de déterminer la structure des divers composés oxygénés du chlore. Par exemple, étudions l'ion chlorate ClO_3^- : le chlore est entouré de $7 + 3 \times 2 - 3 \times 2 + 1 = 8$ électrons, soit 4 paires, dont 3 liantes et un doublet non liant : la structure des paires liantes est pyramidale à base triangulaire, dérivée de la structure tétraédrique :

3.3.2. Diagramme de FROST des degrés d'oxydation du chlore.

C'est une méthode graphique qui permet rapidement de prévoir la stabilité de chaque degré d'oxydation, ainsi que de déterminer le potentiel d'électrode de n'importe quel couple rédox de l'élément considéré

Le principe du tracé de ce diagramme est de reporter en ordonnée l'enthalpie libre de formation divisée par la constante de Faraday $\frac{\Delta_f G_m^0}{F}$ à 298°C de chaque degré d'oxydation en fonction de ce degré d'oxydation en abscisse.

C'est beaucoup plus simple que cela en a l'air. En effet, $\Delta_f G_m^0$ correspond à la réaction $M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^-$, alors que le potentiel rédox est défini pour la réaction inverse, soit : $-n.F.E^0 = -\Delta_f G_m^0$, ou encore $\frac{\Delta_f G_m^0}{F} = nE^0$, où n est le degré d'oxydation, mais aussi la différence entre le degré d'oxydation considéré et le degré zéro (nous verrons que cette façon de voir les choses pourra nous aider tout à l'heure) ; et E^0 le potentiel rédox du couple M^{n+} / M^0 .

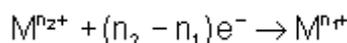


3.3.2.1. Démontrons maintenant que l'on peut déterminer les potentiels rédox de tous les couples possibles grâce à ce diagramme, et inversement, de tracer ce diagramme à partir des autres potentiels rédox.

Soient n_1 et n_2 (avec $n_2 > n_1$) les deux degrés d'oxydation concernés. La réaction correspondant à l'enthalpie libre définie par

$$\Delta_r G_{m(2 \rightarrow 1)}^0 = -(n_2 - n_1)F \cdot E_{2 \rightarrow 1}^0$$

est la suivante :



$$\text{Donc } \Delta_r G_{m(2 \rightarrow 1)}^0 = \Delta_r G_{m(n_1)}^0 - \Delta_r G_{m(n_2)}^0, \text{ soit :}$$

$$\Delta_r G_{m(2 \rightarrow 1)}^0 = n_1 \cdot F \cdot E_{n_1}^0 - n_2 \cdot F \cdot E_{n_2}^0$$

$$\text{Or } \Delta_r G_{m(2 \rightarrow 1)}^0 = -(n_2 - n_1)F \cdot E_{2 \rightarrow 1}^0$$

$$\text{Donc } -(n_2 - n_1) \cdot F \cdot E_{2 \rightarrow 1}^0 = n_1 \cdot F \cdot E_{n_1}^0 - n_2 \cdot F \cdot E_{n_2}^0$$

ou encore

$$(n_2 - n_1) \cdot E_{2 \rightarrow 1}^0 = n_2 \cdot E_{n_2}^0 - n_1 \cdot E_{n_1}^0 \quad (I)$$

Appliquons ce résultat à la détermination du potentiel rédox du couple $\text{ClO}_4^- / \text{HClO}_2$:

$$\text{Ainsi } E_{\text{ClO}_4^- / \text{HClO}_2}^0 = \frac{7 \times 1,39 - 3 \times 1,63}{7 - 3} = 1,21 \text{ V}$$

Admettons d'autre part que nous ne connaissions pas le potentiel rédox du couple $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}_2$, donc que l'on ne puisse pas déterminer le point représentatif de ClO_3^- sur le diagramme. Par contre, on connaît le potentiel rédox du couple $\text{ClO}_3^- / \text{HClO}$ qui vaut 1,42 V, ainsi que celui du couple $\text{HClO} / \text{Cl}_2$ qui vaut 1,58 V. D'après (I),

$$n_2 \cdot E_{n_2}^0 = n_1 \cdot E_{n_1}^0 + (n_2 - n_1) \cdot E_{2 \rightarrow 1}^0 \quad (II)$$

$$\text{soit : } n_2 \cdot E_{n_2}^0 = 1 \times 1,58 + (5 - 1) \times 1,42 =$$

$$\Delta_r G_{m(\text{ClO}_3^-)}^0 \approx 7,3$$

Ce qui est d'ailleurs bien le résultat déjà connu.

On peut donc construire un tel diagramme en connaissant les potentiels rédox quelconques, dans la mesure où chacune des espèces est représentée une fois.

3.3.2.2. Étude de la stabilité des degrés d'oxydation : dismutation et médiamutation.

Montrons maintenant que les degrés d'oxydation, situés au dessus d'une droite reliant deux autres degrés d'oxydation situés de part et d'autre, sont instables et se

dismutent (thermodynamiquement).

Prenons l'exemple de l'acide hypochloreux HClO. Peut-il se dismuter en ion chlorure et ion chlorate ? Il suffit de calculer l'enthalpie libre de la réaction correspondante :

$$3\text{HClO} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 3\text{H}^+$$

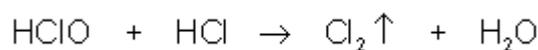
Soit $\Delta_R G_{m(\text{dis})}^0 = \Delta_f G_{m(\text{ClO}_3^-)}^0 + 2\Delta_f G_{m(\text{Cl}^-)}^0 - 3\Delta_f G_{m(\text{HClO})}^0$ On retrouve les valeurs des enthalpies libres de formation sur le diagramme de Frost, en multipliant ces valeurs par F.

Donc l'enthalpie de cette réaction de dismutation vaut :

$$\begin{aligned}\Delta_R G_{m(\text{dis})}^0 &= 96500 \times (7,3 + 2 \times [-1,36] - 3 \times 1,58) \\ &= -15440 \text{ J.mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ce qui est bien négatif. Cette réaction est donc spontanée et l'acide hypochloreux instable.

Étudions maintenant la médiamutation bien connue qui a lieu lorsque l'on mélange HClO et HCl. Il apparaît alors un fort dégagement de chlore :



De la même manière que précédemment, l'enthalpie libre de la réaction vaut :

$$\begin{aligned}\Delta_R G_{m(\text{mé diam})}^0 &= F \times (0 - 1,58 - [-1,36]) \\ &= -21230 \text{ J.mol}^{-1}\end{aligned}$$

qui est également négative. On peut donc en conclure que le mélange de deux degrés d'oxydations, encadrant un degré d'oxydation dont le point représentatif du diagramme de Frost est situé en dessous de la droite joignant les deux premiers degrés d'oxydation, est un mélange instable qui va subir une médiamutation en donnant le degré d'oxydation intermédiaire.

3.4. Diagramme Potentiel - pH du Chlore.

Nous ne tracerons ce diagramme que pour les trois degrés d'oxydation -1, 0 et +1.

Nous disposons de deux potentiels rédox :



et d'une constante d'acidité :

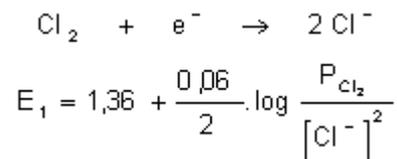
$$pK_a(\text{HClO} / \text{ClO}^-) = 7,5$$

Il nous faut tracer l'évolution du potentiel d'équilibre entre les formes réduite et oxydante pour une concentration donnée égale pour chacune des formes en solution. Pour cela nous utiliserons l'équation de NERNST :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod \left[\begin{array}{l} \text{espèces apparaissent} \\ \text{du côté oxydant} \end{array} \right]^{\text{coefficient stoechiométrique}}}{\prod \left[\begin{array}{l} \text{espèces apparaissent} \\ \text{du côté réducteur} \end{array} \right]^{\text{coefficient stoechiométrique}}}$$

3.4.1. Couple $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$

L'équation rédox est :



Nous poserons dans toute la suite du problème que les concentrations des espèces en solution sont égales à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Au lieu d'utiliser les concentrations des espèces gazeuse, nous utiliserons leur pression partielle, car, généralement, le potentiel rédox standard E^0 a été déterminé en présence de composés gazeux à la pression de 1 bar.

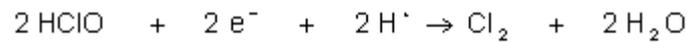
La concentration n'a pas non plus beaucoup de sens pour les solides. On utilisera alors leurs activité, qui est égale à 1 si ces solides sont des composés purs. Nous étudierons un problème où le solide est un mélange homogène, et où l'activité du réducteur solide n'est plus égale à 1.

L'équation précédente devient :

$$E_1 = 1,36 + 0,03 \log \frac{1}{(10^{-1})^2}$$

$$= 1,36 + 0,03 \times 2 = 1,42 \text{ V}$$

3.4.2. Couple $\text{HClO} / \text{Cl}_2$



$$E_2 = 1,58 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{P_{\text{Cl}_2}}$$

$$E_2 = 1,58 + 0,03 \left(\log [10^{-1}]^2 + \log [\text{H}^+]^2 \right)$$

$$E_2 = 1,58 + 0,03 \times (-2) - 2 \times 0,03 \text{ pH}$$

$$E_2 = 1,52 - 0,06 \text{ pH}$$

3.4.3. Couple $\text{HClO} / \text{Cl}^-$

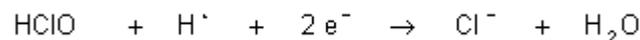
Si l'on trace les deux droites précédentes dans un repère $E = f(\text{pH})$, l'on constate

qu'elles se coupe pour : $1,42 = 1,52 - 0,06 \text{ pH}$
soit $\text{pH} = 1,66$

Au delà de ce pH, il s'agit d'exprimer le potentiel de passage de Cl^- à HClO , directement.

Nous disposons de deux méthodes.

1) La première consiste à déterminer le potentiel rédox standard du couple $\text{HClO} / \text{Cl}^-$. Pour cela, on va utiliser le diagramme de Frost :



$$E_3^0 = \frac{1,58 - (-1,36)}{2} = 1,47 \text{ V}$$

Puis, grâce à Nernst :

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HClO}] [\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]}$$

Et, en utilisant nos valeurs de concentration : $E_3 = 1,47 - 0,03 \text{ pH}$

2) L'autre méthode consiste à supposer inconnu le potentiel rédox standard du couple $\text{HClO} / \text{Cl}^-$. L'équation précédente est alors : $E_3 = E_3^0 - 0,03 \text{ pH}$

A cause du principe de continuité, le potentiel des trois couples précédemment étudiés doit être le même pour $\text{pH} = 0,66$.

Or, par exemple, $E_1 = 1,42 \text{ V}$ à $\text{pH} = 1,66$

Donc :

$$1,42 = E_3^0 - 0,03 \times 1,66 \Leftrightarrow$$

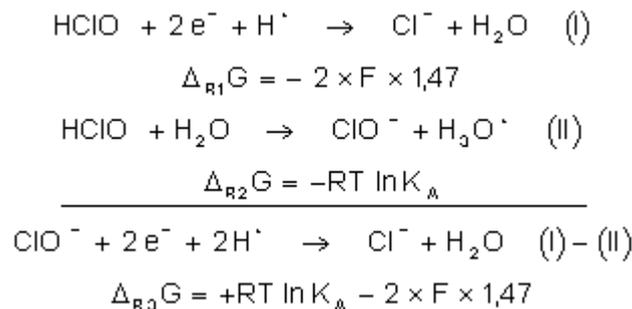
$$E_3^0 = 1,42 + 0,05 \Leftrightarrow$$

$$E_3^0 = 1,47 \text{ V}$$

3.4.4. Couple $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$.

Au delà de $\text{pH} = 7,5$, nous avons affaire au couple $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$. Là encore, il y a deux méthodes qui permettent de déterminer l'équation donnant l'évolution du pH de ce couple en fonction du pH :

) Nous disposons de deux données thermodynamiques :



Le potentiel rédox normal du couple $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ est donc :

$$E_4^0 = -\frac{\Delta_{\text{R3}}G}{2 \times F} = -\frac{RT}{2F} \ln K_a + 1,47 \Leftrightarrow$$

$$E_4^0 = 1,47 - 0,03 \times \log K_a \Leftrightarrow$$

$$E_4^0 = 1,47 + 0,03 \times \text{p}K_a \Rightarrow$$

$$E_4^0 = 1,695 \text{ V}$$

Appliquons l'équation de Nernst :

$$E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} \Rightarrow$$

$$E_4 = 1,695 - 0,06 \text{ pH}$$

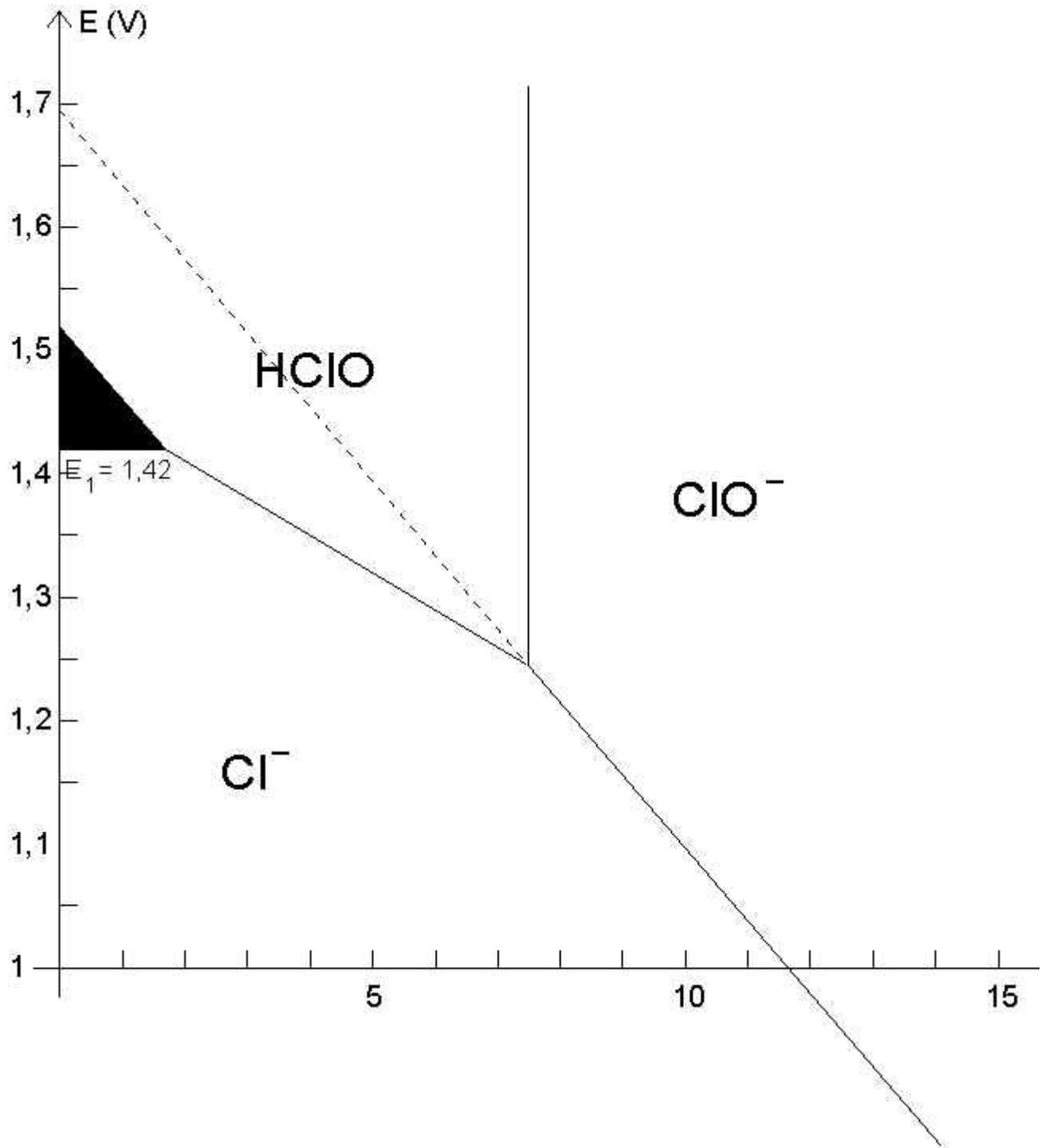
Il est évident que le coefficient directeur de la droite $E_4 = f(\text{pH})$ vaut 0,06. Déterminons E_4^0 en admettant la continuité de E_3 et de E_4 pour $\text{pH} = 7,5$.

$$E_3 = 1,47 - 0,03 \times 7,5 = 1,245 \text{ V}$$

$$1,245 = E_4^0 - 0,06 \times 7,5$$

$$E_4^0 = 1,245 + 0,45 = 1,695$$

Donc C.Q.F.D. Voici le tracé du diagramme potentiel - pH pour les conditions proposées :

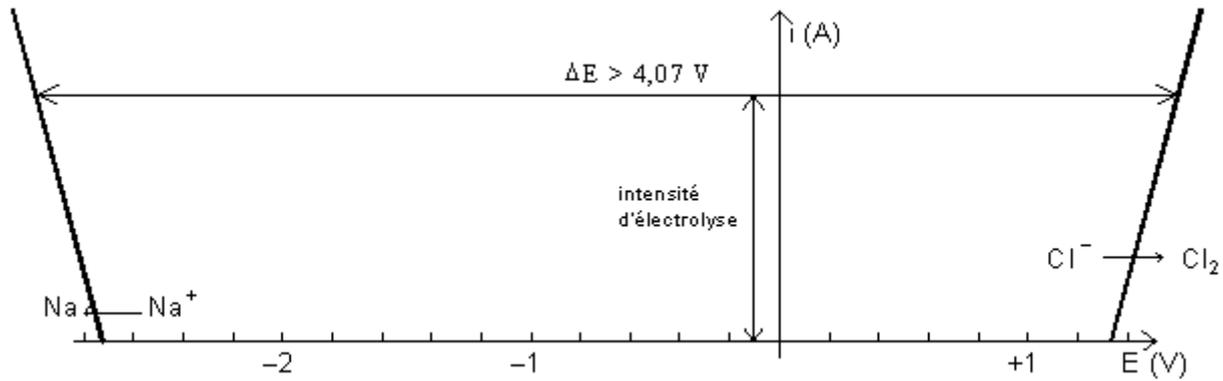


3.5. Électrolyse de NaCl.

3.5.1. Principe de l'électrolyse.

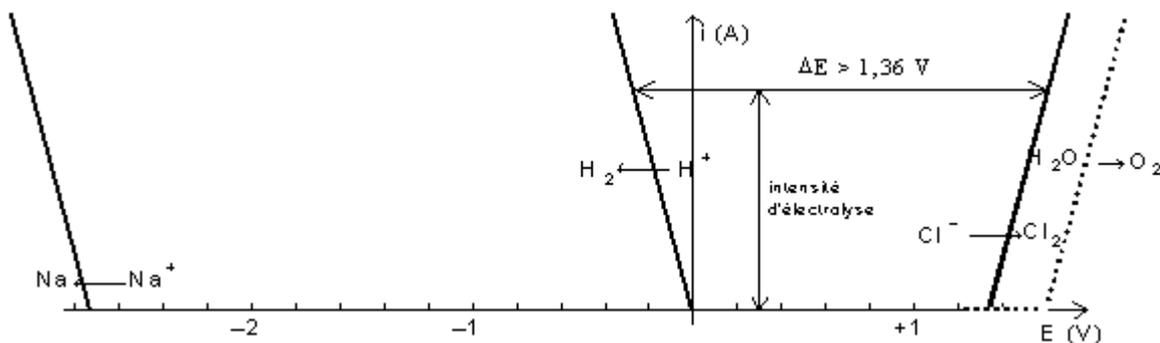
Pour comprendre l'intérêt des diverses méthodes d'électrolyse, nous utiliserons les diagrammes intensité-potentiel.

a) Électrolyse sur anode de platine et cathode de nickel, du chlorure de sodium fondu.



Les deux couples (Na^+ / Na & $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$) sont des couples rapides. Sur le diagramme i/E , leurs courbes ne se coupent pas. Pour que cela ait lieu, il faut donc porter, par exemple, le couple Na^+ / Na à un potentiel bien plus élevé. C'est ce qui est obtenu en créant entre les deux électrodes une différence de potentiel plus élevée que celle existant entre les deux couples à l'équilibre (lorsque le courant ne passe pas). Puisque $E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ V}$ et $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$, il faut donc que la d.d.p. imposée aux bornes de l'électrolyseur soit supérieure à $4,07 \text{ V}$:

b) Électrolyse du chlorure de sodium dissous dans l'eau, sur anode de platine platiné et cathode identique.



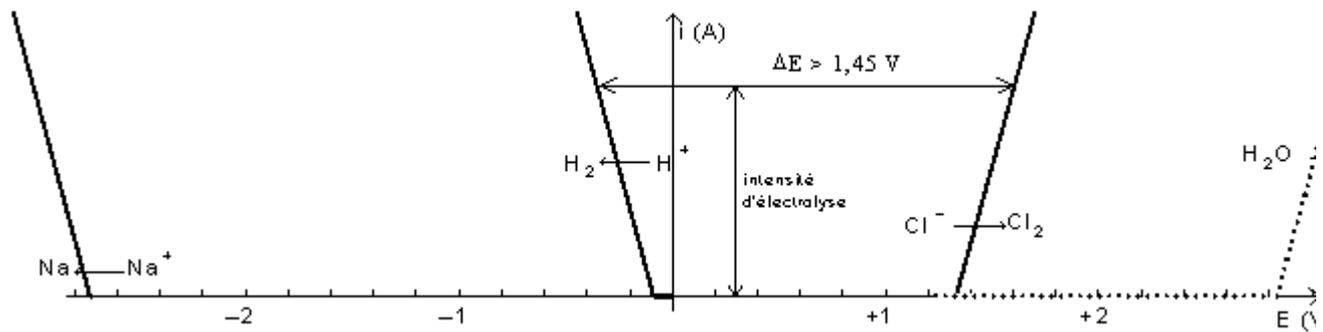
Interviennent également ici les couples de l'eau : H^+ / H_2 , $E_3 = 0 \text{ V}$; $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, $E_4 = 1,23 \text{ V}$.

Sur le platine platiné, la surtension du couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ vaut $0,37 \text{ V}$. On constate qu'à partir du moment où la d.d.p. imposée entre les électrodes vaut $1,36 \text{ V}$, l'électrolyse commence car H^+ et Cl^- se déchargent avant les autres ions de même nature. On récupère donc H_2 à la cathode et à l'anode.

N.B. : La surtension de H_2 est négligeable sur le platine platiné.

Le platine étant trop cher, on utilise souvent une anode de graphite et une cathode en fer. La surtension de $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ sur le graphite vaut $1,6 \text{ V}$, celle de $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ sur le

graphite est nulle et celle de H^+ / H_2 sur le fer vaut 0,09 V. L'électrolyse donne également de l'hydrogène et du chlore, en utilisant une d.d.p. à peine supérieure :



g) Électrolyse avec cathode de mercure.

On utilise de moins en moins cette méthode à cause des rejets possibles de mercure dans l'environnement (cf. l'affaire de Minamata). Cependant elle présente un grand intérêt théorique. La cathode est en graphite, et donc les surtensions d' O_2 et de Cl_2 sont les mêmes que dans le cas précédent.

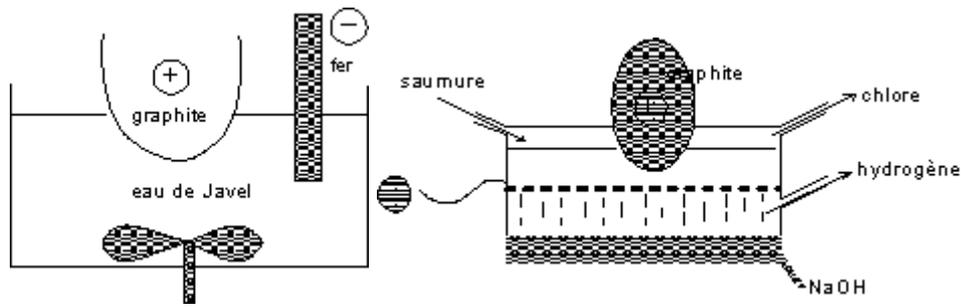
Par contre, la surtension cathodique d' H_2 sur Hg devient : -1,35 V à pH = 0, et la décharge de Na^+ donne un amalgame de sodium. Il faut alors considérer la mise en jeu d'un autre couple rédox : $Na^+ / Na, Hg$, de potentiel $E = -1,7$ V. Si l'on travaille à pH = 7, il faut retrancher $0,06 \times pH = 0,42$ V au potentiel du couple H^+ / H_2 , ce qui signifie que H^+ ne commencera à se décharger qu'au dessous de -1,77 V. C'est donc la réduction de Na^+ en amalgame de sodium qui va se faire le plus rapidement. Au cours de l'électrolyse, la disparition de H^+ va rendre le pH de plus en plus basique, et donc favoriser encore plus la formation de l'amalgame.

3.5.2. Applications industrielles.

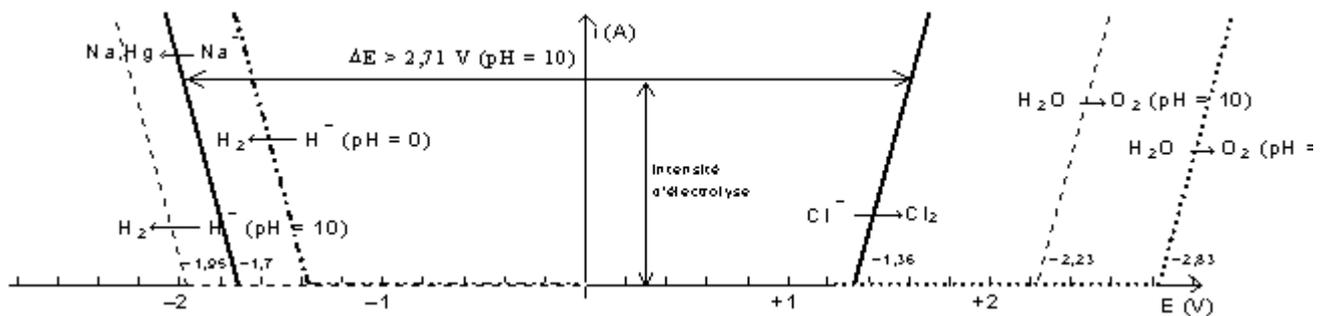
L'anode est toujours en carbone.

) Cathode en fer

Il existe essentiellement deux types d'électrolyseurs. Le premier présente un agitateur qui met en contact le chlore et la soude se formant à la cathode lors du dégagement d'hydrogène. Il y a donc dismutation du chlore en ions chlorure et hypochlorite : c'est une solution d'eau de Javel :

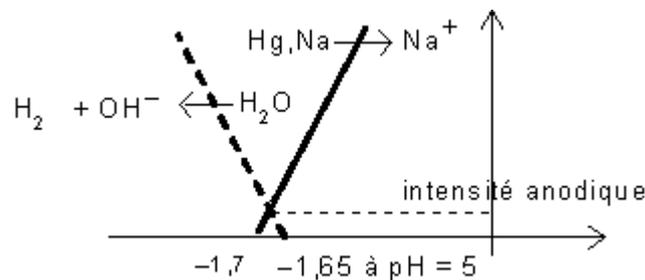
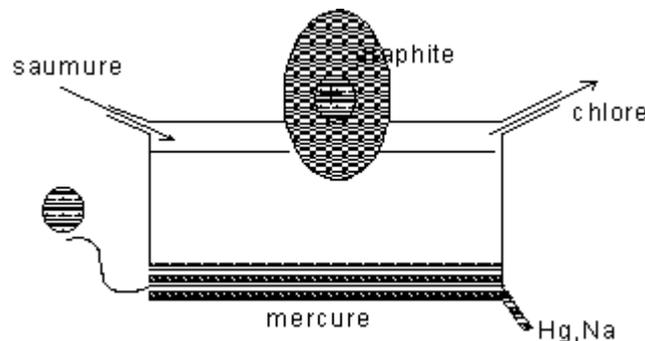


L'électrolyse à cathode filtrante permet de récupérer séparément le chlore (pour la synthèse des dérivés halogénés) et l'hydrogène (pour la synthèse de l'ammoniac).



) électrolyseur à cathode de mercure.

L'amalgame de mercure est récupéré au bas de l'électrolyseur, et est ensuite détruit dans l'eau à pH neutre, le dégagement de l'hydrogène et l'élimination permanente de la soude formée favorisant la réaction :

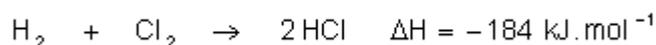


4. Réactivité du chlore.

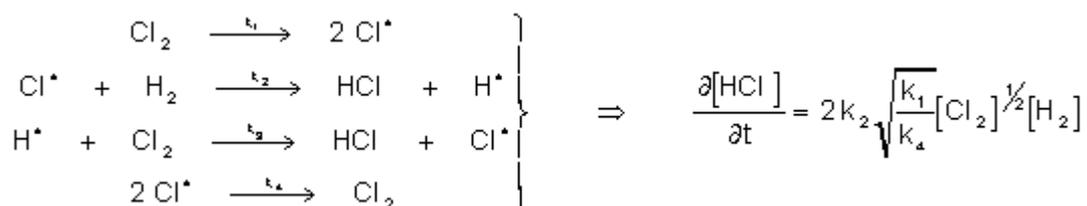
4.1. Le chlorure d'hydrogène.

4.1.1. Enthalpie libre de formation. Propriétés physiques.

HCl est très stable, sa réaction de synthèse est très exothermique, voire explosive lorsque le mélange chlore + hydrogène est exposé à la lumière.



Le mécanisme en est le suivant :



L'énergie de liaison est très élevée : 426 kJ.mol^{-1} , mais la polarisation importante de cette liaison ainsi que la très forte énergie de solvatation de l'ion chlorure et du proton vont favoriser la forte réactivité de HCl.

Sa température d'ébullition est relativement basse, car les liaisons hydrogène sont assez faibles entre ces molécules (-85°C), alors que le fluorure d'hydrogène est liquide à température ordinaire grâce aux fortes liaisons hydrogène intramoléculaires.

Son moment dipolaire vaut 1,03 D et la longueur de liaison est égale à 0,126 nm. Le calcul donne un pourcentage de caractère ionique égal à 17%.

4.1.2. HCl en solution aqueuse.

L'enthalpie de solvatation des ions est très négative, aussi la dissolution de HCl dans l'eau est-elle exothermique :



$\text{HCl}_{\text{salv}} / \text{Cl}^-_{\text{salv}}$ est égal à -7 : HCl est un acide fort dans l'eau.

4.1.3. Réactivité de HCl vis à vis des bases de Lewis.

Les bases de Lewis plus fortes que H_2O donneront une réaction totale :



4.2. Réactivité du chlore avec les métaux.

Chaleur de formation des chlorures

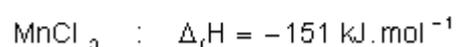
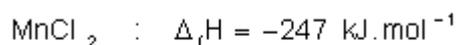
On peut tracer un diagramme d'Ellingham pour les chlorures métalliques. Le chlore

réagit avec tous les métaux, même avec le platine. Voici un tableau donnant les enthalpies de formation de quelques chlorures métalliques (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

KCl	CaCl ₂	ScCl ₃	TiCl ₂	VCl ₂	CuCl ₂	ZnCl ₂	GaCl ₃	GeCl ₄	AsCl ₃
-439	-401	-301	-263	-238	-117	-222	-192	-142	-125
CrCl ₂	MnCl ₂	FeCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂	SeCl ₂	BrCl	PtCl ₂	AuCl	
-209	-247	-184	-180	-167	-46	+8	-54	-33	

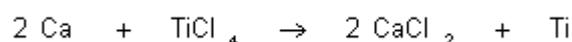
On constate une évolution semblable à celle des oxydes (diminution de l'enthalpie de formation au fur et à mesure de l'augmentation du caractère covalent des liaisons), à cette différence près que les chlorures alcalins (structure NaCl et CsCl) sont cette fois-ci plus stables que les chlorures alcalino-terreux (structure fluorine). Les chlorures divalents plus covalents ont une structure rutile (NiCl_2) ou lamellaire (FeCl_2).

Enfin, on constate que les halogénures covalents sont en général moins stables que les ioniques. Ceci est valable pour les chlorures métalloïdiques mais aussi pour les chlorures correspondant aux degrés d'oxydation élevés des métaux de transition :



Les structures des halogénures covalents sont obtenues par la méthode V.S.E.P.R. (Gillespie). Ne pas oublier que PCl_5 est en fait un composé solide ionique (structure NaCl) formés des ions PCl_6^- et PCl_4^+ . Le chlorure d'aluminium Al_2Cl_6 est covalent.

Les chlorures peuvent servir à la synthèse de certains métaux :



5. Comparaison des différents halogènes.

Voir le tableau en fin de paragraphe

Commentaires :

L'évolution des potentiels d'ionisation est normale : l'énergie des électrons 5p (couche de valence de l'iode) est moins négative que celle des 4p, etc....

Par contre, la stabilisation d'un électron par capture (formation de X^-) devrait être d'autant plus facile qu'il est soumis à un champ électrique plus fort, ce qui est le cas pour le petit atome de fluor. Mais la mesure des affinités électroniques montre un

maximum pour le chlore. En effet, les O.A. 3d du chlore interviennent ici pour stabiliser cet électron, beaucoup mieux que ne l'effectuent les seules O.A. 2p du fluor.

Les divers rayons évoluent en fonction de la taille du cortège électronique de chaque atome.

Les molécules X_2 sont purement covalentes, ainsi que le montrent les températures de changement d'état qui augmentent avec la masse molaire des molécules. Comme on l'a déjà vu, l'intervention des O.A. 3d confère à la molécule de Cl_2 une stabilité remarquable (maximum des enthalpies de dissociation).

La forte électronégativité du fluor explique pratiquement toutes les propriétés de HF, et son évolution explique la variation des quatre propriétés suivantes. Par contre le pK_a et la température d'ébullition du fluor se distinguent par leur excès manifeste : Il faut faire intervenir ici les liaisons *hydrogène* que créent entre elles les molécules de HF. Elles surpassent la force des liaisons de *Van der Waals* dont l'existence à elle seule explique les évolutions des mêmes grandeurs de HCl à HI. Il sera donc beaucoup plus difficile de rompre les liaisons intramoléculaires de HF (température d'ébullition anormalement élevée), et les protons seront piégés par cette liaison H (pK_a élevé). On peut aussi dire que F^- est tellement petit qu'il sera, non pas une base très faible (Cl^- , etc....), mais une base faible.

On constate, comme pour les oxydes, que la stabilité des halogénures diminue :

a) avec l'augmentation du rayon de l'anion pour les structures ioniques : le rapport r^+/r^- s'éloigne beaucoup de 0,6, qui confère la meilleure stabilité aux structures NaCl et fluorine.

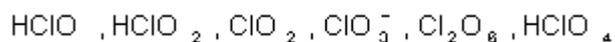
b) avec l'augmentation du caractère covalent de l'halogénure: ainsi AlF_3 est-il ionique, alors que les autres halogénures d'aluminium sont covalents. On retrouve cette évolution pour les températures d'ébullition.

	F	Cl	Br	I		F	Cl	Br	I
					Molécule X_2				
Potentiel d'ionisation eV	17,42	13,01	11,84	10,45	Longueur de liaison (nm)	0,142	0,200	0,228	0,267
Affinité électronique eV	-3,45	-3,61	-3,36	-3,06	Enthalpie de dissociation (kJ)	150	238	190	148
Électronégativité					Température				

(Pauling)	4,00	3,00	2,80	2,65	d'ébullition (°C)	-190	-35	+55	+190
Rayon ionique (nm) (X^-)	0,136	0,180	0,194	0,215	Température de fusion (°C)	-220	-110	-10	+110
Rayon covalent	0,071	0,100	0,114	0,133					
Halogénures d'hydrogène					Halogénures				
Moment dipolaire (D)	1,82	1,07	0,79	0,38	Potentiel d'électrode (X_2 / X^-)	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54
Longueur de liaison (nm)	0,092	0,180	0,194	0,215	Enthalpie de formation (kJ/mol de Cl) .../...				
% Caractère ionique partiel	45	17	12	5	NaX	-560	-410	-351	
Enthalpie de formation (kJ)	-272	-92	-50	+25	MgX ₂	-552	-326	-259	-177
Énergie de liaison (kJ)	560	426	359	293	AlX ₃	-496	-231	-173	-106
pK _a	4	-7	-9	-11	SiX ₄	-393	-167	-104	-38
Température d'ébullition (°C)	19,4	-85	-67	-35					
Halogénures									
Températures d'ébullition (°C)									
NaX	1700	1450	1400	1300	halogénures ioniques				
MgX ₂	2300	1400	1200	900					
AlX ₃	1290	180	255	380					
SiX ₄	-60	50	100	250	halogénures covalents				

6. Composés oxygénés des halogènes. Composés interhalogénés.

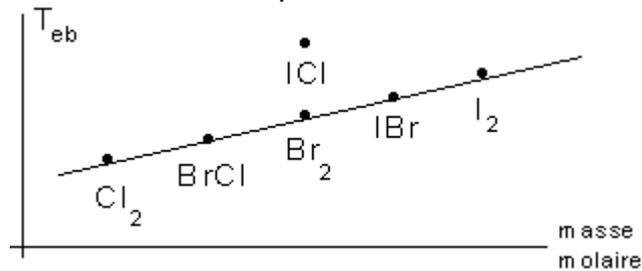
Le chlore est le seul halogène qui possède tous les degrés d'oxydation :



Le brome ne possède pas le degré +III, l'iode ni le degré +IV ni le +VI, ni le +III.

Le fluor donne quelques fluorures d'oxygène instables (F_2O , ...)

L'étude des températures d'ébullition des composés interhalogénés montrent bien une évolution en fonction de la masse molaire, sauf pour ICl (moment dipolaire très important).



Les fluorures les plus stables sont : ClF_3 , BrF_3 , IF_7