

LE CHLORE

Le chlore et beaucoup de ses dérivés sont des produits de base de la chimie industrielle, que l'on aura ainsi l'occasion de découvrir. C'est un élément qui appartient à la famille des halogènes. Son symbole est ${}_{17}\text{Cl}$. Il fut découvert en 1774 par Carl Wilhelm Scheele en faisant réagir de l'acide chlorhydrique avec du dioxyde de manganèse.

Au cours de la réaction il se dégagait un gaz jaune-verdâtre. Ce gaz, le dichlore, de formule Cl_2 , fut étudié par Davy en 1810.

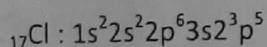
C'est un élément assez abondant qui se trouve principalement sous forme de sels. Le plus répandu est le chlorure de sodium NaCl que l'on trouve dans les mers et dans des gisements terrestres. Les réserves de chlore sont donc pratiquement inépuisables puisque l'on peut extraire de 30 à 40 grammes de sel par litre d'eau de mer. La quantité totale de chlorure de sodium contenu dans les mers est estimée à environ 10^{24} tonnes. L'industrie en utilise un tonnage (>150 millions de tonnes) qui dépasse celui de tous les autres minerais employés en chimie industrielle.

Le chlore est un élément très important de l'industrie chimique. La production mondiale est de 44 millions de tonnes par an. Le chlore est un élément très réactif qui intervient dans la synthèse et la composition de très nombreux produits. On pourra citer notamment l'acide chlorhydrique, les matières plastiques (PVC par exemple), les produits de désinfection (eau de Javel).

1. L'atome de chlore

Il existe sous deux isotopes stables : ^{35}Cl et ^{37}Cl avec des abondances respectives proches de 74,4% et 24,6%.

Sa structure électronique est :



Il y a 7 électrons de valence.

Il possède la particularité de pouvoir adopter tous les degrés d'oxydation entre -I et +VII ; toutefois, le degré +II est très rare.

Degrés d'oxydation courants du chlore

Degré d'oxydation	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII
Élément	Cl^-	Cl_2							
Oxyde			Cl_2O			Cl_2O_4		Cl_2O_6	Cl_2O_7
Oxoacide			HClO		HClO_2		HClO_3		HClO_4
Fluorure			ClF		ClF_3		ClF_5		

Du fait de sa configuration électronique très proche de celle du gaz rare (1 électron de moins), son degré d'oxydation le plus stable est -I, et on l'obtient en complétant sa couche de valence par un seul électron.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$: configuration électronique de l'argon.

Le degré d'oxydation maximal VII+, obtenu en enlevant tous les électrons de la couche de valence, correspond à la configuration électronique du néon.

Son électronégativité est de 3,1 sur l'échelle de Pauling : c'est la troisième de toute la classification, après F et O.

On pourra donc observer des degrés d'oxydation positifs seulement en présence d'oxygène ou de fluor qui sont plus électronégatifs que lui.

Tous les autres éléments cèdent totalement (chlorures ioniques) ou partiellement (chlorures covalents) un électron au chlore. Il n'y a aucun composé du chlore qui soit métallique, car la liaison métallique repose sur la faible électronégativité des atomes participants.

Cette très forte tendance du chlore à fixer un électron en fait un oxydant très puissant et explique qu'on le trouve généralement sous forme de chlorure.

2. La molécule de dichlore

2.1 Propriétés physiques

Le chlore se présente à température ambiante sous forme de gaz de couleur jaune-vert. Il est assez peu soluble dans l'eau (environ 5g/L à la température ambiante).

Sa densité est 2,49 et les températures de changement d'état sont pour la fusion -101°C et pour l'ébullition -35°C .

- Structure et propriétés microscopiques

Schéma de lewis

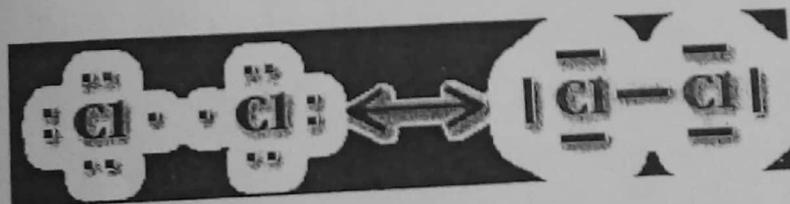
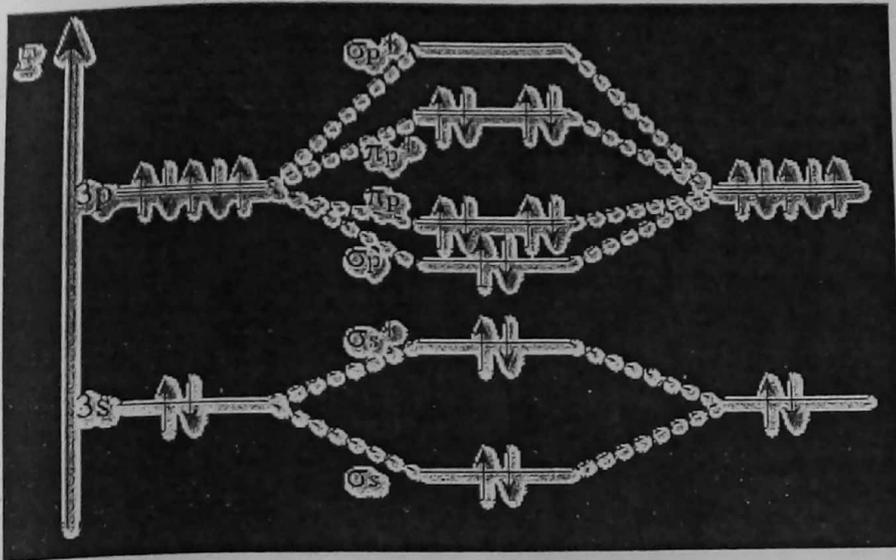


Diagramme d'OM-CLOA



On tire de ce diagramme plusieurs propriétés :

- La liaison est simple (l'indice de liaison $l_L = 1$). On a donc une longueur de liaison assez importante et une relative fragilité de la molécule (elle peut être décomposée par absorption d'un photon UV, par exemple).
- Cl_2 est **diamagnétique** (tous les électrons sont appariés).
- La couleur jaune-vert provient de transitions d'électrons π_p^* vers le niveau σ_p^* , dont l'absorption se situe dans le rouge et le bleu.

2.2 Propriétés chimiques

2.2.1 Stabilité

C'est une molécule moyennement stable. Sa réaction de dissociation :

$\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$ correspond à une variation d'enthalpie modérée : $\Delta H_{\text{diss}} = +243 \text{ kJ/mol}$.

Par exemple, à 1000°C , le dichlore est déjà dissocié à 0,2%, ce qui n'est pas négligeable.

D'ailleurs, on peut également casser cette liaison avec un rayonnement Ultra-Violet (longueur d'onde inférieure à 200 nm - soit de l'UV proche).

La valeur de l'enthalpie de liaison de Cl_2 , qui a un indice de liaison (i.l.) égal à 1 est notablement plus faible que celle de N_2 ($l_L = 3$) ou O_2 ($l_L = 2$) mais plus élevée que celle de F_2 ($l_L = 1$).

2.2.2 Propriétés oxydantes

Le dichlore est un oxydant très puissant.

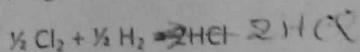
Une fois dissout dans l'eau, le dichlore et l'ion chlorure Cl^- forment un couple oxydo-réducteur qui possède un potentiel rédox élevé.



Ce potentiel élevé justifie son utilisation importante comme désinfectant, car il tue les bactéries en oxydant leur paroi bactérienne.

- Réaction avec le dihydrogène

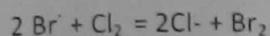
Cette réaction fortement exothermique correspond à la synthèse directe du chlorure d'hydrogène HCl :



8% de la production mondiale de HCl est réalisée ainsi, dans un brûleur en silice ou en graphite. Le chlorure synthétisé est immédiatement mis en solution aqueuse (acide chlorhydrique), comme indiqué sur le schéma ci-dessous.

- Réactions avec les halogénures

Le brome est fabriqué industriellement par oxydation de bromures (brome sous forme d'anion Br⁻).



La même réaction est possible pour les iodures (mais on ne l'utilise pas pour la synthèse de diiode), par contre elle est impossible pour les fluorures. Ceci s'explique par l'évolution des propriétés des halogènes (électronégativité, caractère oxydant).

- Réactions avec les métaux

Cl₂ étant un oxydant fort, les métaux brûlent dans ce gaz pour donner des chlorures supérieurs.

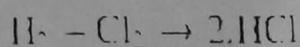
Exemple : AlCl₃, FeCl₃

Cette réaction se produit également avec des métaux nobles : l'or (AuCl₃) et l'argent (AgCl₃).

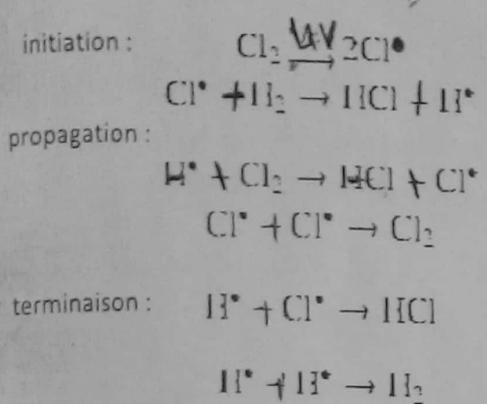
Notons que les chlorures métalliques ont des propriétés très intéressantes en chimie industrielle : AlCl₃ est un réactif important de la chimie organique (acylation de Friedel-Crafts), et FeCl₃ est utilisé en solution aqueuse pour dissoudre le cuivre.

2.2.3 Photochimie

Sous l'effet d'une lumière proche de l'UV ($\lambda \sim 200$ nm) il est possible de dissocier la molécule Cl₂ en deux radicaux Cl[•] hautement réactifs. Ainsi si on met en présence H₂ et Cl₂ dans le noir et à température ambiante aucune réaction ne se produit. Par excitation lumineuse (un simple flash photographique suffit !), il est possible de déclencher la réaction :



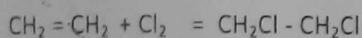
avec le mécanisme suivant :



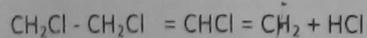
2.2.4 Agent de chloration

Il existe de très nombreuses réactions de chloration en chimie organique. On donnera comme exemple la chloration de l'éthylène. Deux réactions ont successivement lieu :

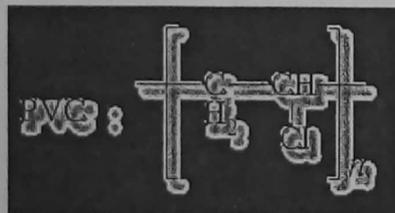
- Addition du dichlore sur l'éthylène :



- Elimination de chlorure d'hydrogène :



Le chlorure de vinyle ainsi obtenu sert à préparer le polychlorure de vinyle (PVC).



Cette réaction est la source majeure de HCl, obtenu comme sous-produit.

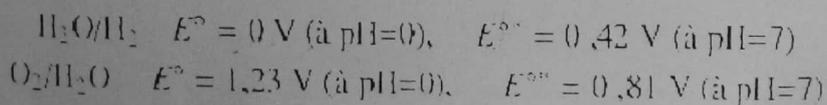
La chloration de composés organiques représente 70% de l'utilisation industrielle du dichlore.

2.2.5 Préparation

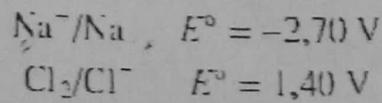
On extrait principalement le dichlore par électrolyse de solutions salines NaCl.

L'électrolyse met en jeu des compétitions entre les couples du solvant (H_2/O_2) et des ions provenant de la dissolution de NaCl, Na^+ et Cl^- :

solvant :

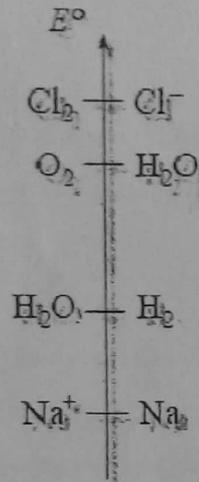


ions :



E° : potentiel standard de référence (à pH=0, et par rapport à l'électrode normalisée à hydrogène).

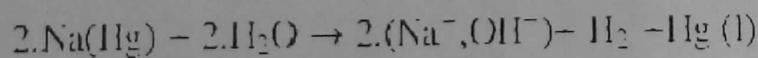
$E^{\circ'}$: potentiel redox standard apparent (à un pH donné).



Ainsi, théoriquement, l'électrolyse du solvant devrait commencer avant celle du sel.

Mais, en considérant les effets de surtension dus à la nature de l'anode, il est possible d'éviter l'électrolyse de l'eau en choisissant les bonnes électrodes. Ainsi les courbes intensité - potentiel pour différentes anodes et cathodes données ci-dessous permettent de comprendre les réactions mises en jeu suivant l'installation utilisée.

La majorité des installations industrielles en Europe utilisait des installations avec anode au titane et cathode au mercure, ce qui permettait, comme on le voit sur le diagramme ci-dessous, d'éviter complètement l'électrolyse de l'eau. L'intérêt pour l'industriel était de récupérer, à partir de l'amalgame $\text{Na}(\text{Hg})$, du sodium sans impureté pour fabriquer de la soude de très bonne qualité :

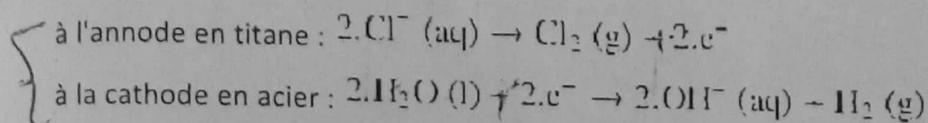


Le mercure est réutilisé comme cathode.

La législation européenne a décidé l'arrêt des usines de ce type afin de stopper la pollution au mercure, inévitable malgré le haut rendement du recyclage du mercure.

Les systèmes qui sont et seront utilisés majoritairement utilisent une cathode en acier dans une enceinte séparée de celle qui contient l'anode par une membrane polymère sélective afin de récupérer les ions Na^+ sans présence de Cl^- et ainsi fabriquer de la soude de bonne pureté.

On observe donc d'après le diagramme les réactions suivantes :



3. Les chlorures

La grande variété des propriétés et des structures des chlorures, à travers la classification périodique, peut s'expliquer par l'évolution du caractère ionique/covalent de la liaison chimique présente dans ces composés.

L'ionicité de la liaison dans les chlorures sera d'autant plus grande que la différence d'électronégativité des deux atomes impliqués dans la liaison sera grande. Donc, puisque le chlore est très électronégatif, il y aura des composés plutôt covalents avec les éléments placés à droite et/ou en haut dans la classification, et des composés plutôt ioniques pour les éléments placés à gauche et/ou en bas.

La covalence de la liaison métal-chlore augmente aussi beaucoup avec le degré d'oxydation du métal M.

Donc un chlorure MCl_n sera d'autant plus ionique que n est faible et d'autant plus covalent que n est élevé.

La dimensionnalité des chlorures va augmenter avec l'ionicité de la liaison. En effet, dans la liaison ionique, plus un ion est entouré d'ions de charge opposée, plus l'édifice est stable. Donc, dans un édifice ionique, les cations cherchant à s'entourer de beaucoup d'anions et les anions cherchant à s'entourer de beaucoup de cations mènent à un édifice tridimensionnel.

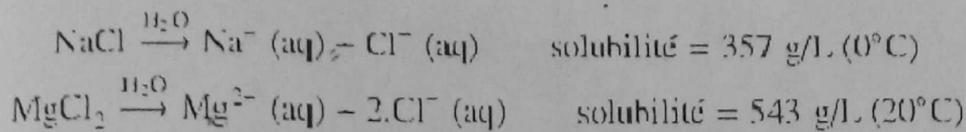
Par contre, dans un édifice covalent, la liaison repose sur des doublets liants localisés entre les atomes, et ceux-ci ont tendance à se repousser entre eux autour d'un même atome. Donc, dans un édifice covalent, il est beaucoup plus facile de rencontrer des structures en feuillet ou linéaires, etc.

Les chlorures des éléments de la 3^{ème} période

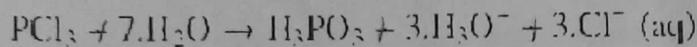
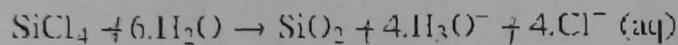
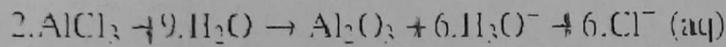
- Réactions avec l'eau des chlorures des éléments de la 3^{ème} période :

Lorsqu'on considère l'action de l'eau sur les chlorures, deux types de comportement extrêmes sont possibles :

- Les chlorures ioniques ne réagissent pas chimiquement avec l'eau, mais par contre ils sont fortement dissous. En effet, les ions de l'édifice sont très stabilisés dans l'eau à l'état solvaté, car l'eau est un solvant très polaire.



- Les chlorures covalents sont des acides de Lewis (l'atome central est accepteur de doublet). Par conséquent, il y aura une réaction vive sur l'eau (hydrolysé).



Les produits de réaction ont une acidité de plus en plus importante lorsque l'on se déplace vers la droite de la classification périodique, tout comme pour les oxydes. }

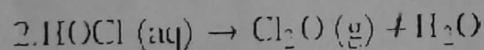
4. Dérivés oxygénés du chlore

4.1 Les oxydes de chlore

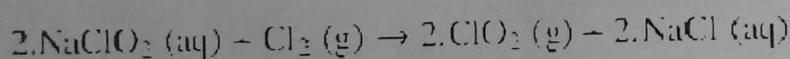
Les principaux oxydes de chlore sont au nombre de quatre. Gazeux ou liquides à $T = 298\text{K}$, leurs températures de changement d'état augmentent avec le degré d'oxydation. Ils ne sont jamais obtenus par réaction directe entre O_2 et Cl_2 et leur stabilité est faible.

Synthèses :

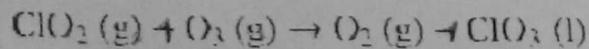
1. Cl_2O est obtenu spontanément à partir de la déshydratation de l'eau de Javel très concentrée :



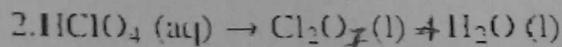
2. ClO_2 est un réactif couramment utilisé, par exemple comme désinfectant ou comme intermédiaire pour générer des chlorites et chlorates. On le prépare à partir de chlorites



3. ClO_3 est préparé par action d'un oxydant puissant sur ClO_2 , par exemple :



4. Cl_2O_7 est préparé par déshydratation de l'acide perchlorique HClO_4



C'est pourquoi on appelle aussi Cl_2O_7 l'anhydride perchlorique (du grec « sans eau »).

4.2 Les oxoacides de chlore

Il existe 4 oxoacides du chlore, associés aux degrés d'oxydation positifs impairs. Ils présentent une évolution régulière de l'acidité en fonction du degré d'oxydation.

HOCl

- Degré d'oxydation du Cl : +I
- Nom usuel : acide hypochloreux
- Nom nomenclature IUPAC : acide monooxochlorique
- Base conjuguée : ClO^-
- Nom usuel de la base associée : hypochlorite
- Nom nomenclature IUPAC : monooxochlorate

$$pK_a : 7,53$$

HClO_2

- Degré d'oxydation du Cl : +III
- Nom usuel : acide chloreux
- Nom nomenclature IUPAC : acide dioxochlorique
- Base conjuguée : ClO_2^-
- Nom usuel de la base associée : chlorite
- Nom nomenclature IUPAC : dioxochlorate
- $pK_a : 2,0$

HClO_3

- Degré d'oxydation du Cl : +V
- Nom usuel : acide chlorique
- Nom nomenclature IUPAC : acide trioxochlorique
- Base conjuguée : ClO_3^-

- Nom usuel de la base associée : chlorate
- Nom nomenclature IUPAC : trioxochlorate
- pK_a : -1,2

HClO₄

- Degré d'oxydation du Cl : +VII
- Nom usuel : acide perchlorique
- Nom nomenclature IUPAC : acide tétraoxochlorique
- Base conjuguée : ClO₄⁻
- Nom usuel de la base associée : perchlorate
- Nom nomenclature IUPAC : tétraoxochlorate
- pK_a : -10

Plus l'oxygène augmente
Plus l'acidité augmente

La force de l'acide HClO_n, dont la structure peut être représentée par :
 $\delta^+ \text{H} - \delta^- \text{O} - \text{Cl}^{\delta+} \text{O}_n$... augmente avec la polarisation de la liaison $\delta^+ \text{H} - \delta^- \text{O}$. Plus il y a d'oxygènes connectés à Cl, et plus cette polarisation augmente à cause :

- de l'effet inducteur attractif de l'oxygène,
- de l'augmentation de l'électronégativité apparente de Cl avec son D.O., ce qui rend l'hydrogène plus labile (son départ est plus facile).

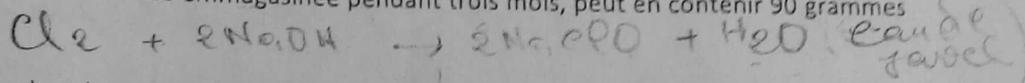
5. Chloration

L'utilisation du chlore comme agent désinfectant commence au début du XX^{ème} siècle, en complétant ainsi le procès de filtration, qui était déjà largement utilisé.

Les produits de la famille du chlore les plus habituels dans la désinfection de l'eau sont: le chlore gazeux, l'hypochlorite de sodium, l'hypochlorite de calcium.

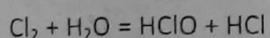
Le chlore (Cl₂) est un gaz toxique, plus dense que l'air. Il s'agit d'un produit très oxydant qui réagit avec beaucoup de composés. En présence d'humidité il devient extrêmement corrosif, et c'est pour ceci que les conduits et les matériels qui sont en contact avec le chlore doivent être fabriqués en alliages spéciaux. Le vapeur de chlore est irritant par inhalation, et il peut causer des graves blessures dans le cas d'une exposition à des concentrations élevées. Pour ceci, il est préférable utiliser des hypochlorites en solution ou en forme solide.

L'hypochlorite de sodium (NaClO) en solution est un désinfectant utilisé depuis le XVIII^{ème} siècle, et populairement connu comme eau de Javel. Dans l'industrie, ceci est obtenu par réaction du chlore gazeux avec une solution d'hydroxyde de sodium. Après la réaction on obtient des solutions aqueuses de couleur jaune verdâtre, qui ont une concentration donnée de chlore actif par litre. Il est commercialisé en dissolutions de concentrations entre 3 et 15% en poids. L'hypochlorite de sodium est un oxydant très puissant et instable, à tel point que une solution de 100 grammes de chlore actif par litre, après avoir été emmagasinée pendant trois mois, peut en contenir 90 grammes ou moins.

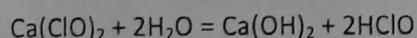
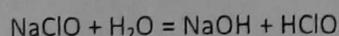


L'hypochlorite de calcium ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) est un solide blanc avec un contenu entre 20 et 70% de chlore actif. Il est très corrosif et il peut s'enflammer en contact avec certains matériaux acides. Cependant, il présente deux avantages par rapport à l'hypochlorite de sodium: un contenu en chlore plus élevé et une plus grande stabilité. Pour son utilisation on le dilue dans l'eau pour en obtenir une solution avec une concentration plus maniable, par exemple 2%.

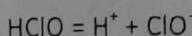
Quand le Cl_2 se dissout dans l'eau il est rapidement hydrolysé et il produit l'acide hypochloreux et l'acide chlorhydrique.



Dans le cas des hypochlorites, il se produit une dissociation des deux sels avec les équations suivantes :



Ainsi, dans n'importe quel cas : chlore, hypochlorite de sodium et hypochlorite de calcium, il se forme l'acide hypochloreux, qui est vraiment le désinfectant. Cependant, celui-ci se dissocie avec l'équilibre suivant :



Cet équilibre est gouverné par la constante suivante :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \text{ dont la valeur approximative est } 3,2 \cdot 10^{-8}$$

Si nous réalisons le moins logarithme de l'expression :

$$\text{pKa} = \text{pH} + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

L'acide hypochloreux est un désinfectant beaucoup plus efficace que l'ion hypochlorite, et ce fait pourrait être en rapport avec l'absence de charge dans la molécule d'acide hypochloreux. Etant donné qu'il s'agit d'une molécule neutre, il lui serait plus facile de pénétrer la paroi bactérienne avec le résultat d'une activité bactéricide. Compte tenu de ce fait, et de ce qu'on a vu jusqu'à présent, il

est facile de comprendre les différentes activités de l'hypochlorite comme agent bactéricide en différentes conditions de pH.

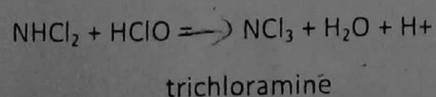
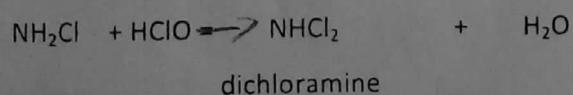
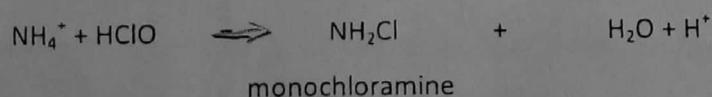
Ainsi, avec un pH inférieur à 7,5, la quantité de l'hypochlorite pour désinfecter l'eau est très inférieure à celle nécessaire pour la même eau avec un pH en dessus de 7,5.

En plus de son application comme désinfectant, le chlore et ses dérivés se montrent utiles aussi dans les suivants cas :

- Contrôle des odeurs et des goûts
- Prévention dans la croissance des algues
- Élimination du fer et du manganèse
- Destruction de l'acide sulfhydrique
- Élimination des colorants organiques
- Amélioration de la coagulation par silice

Un des désavantages de l'utilisation du chlore et ses dérivés est qu'il réagit avec beaucoup de matière organique et il produit des trihalométhanes (THM), dont beaucoup d'entre eux ont démontré être toxiques ou même carcinogéniques. Un autre inconvénient est la formation de chlorophénols dans les eaux qui contiennent des phénols, ce qui donnerait lieu à des mauvaises odeurs.

Le chlore réagit aussi avec l'ammoniac dissout dans l'eau pour former des chloramines. Ces produits ont eux aussi un certain pouvoir de désinfection, mais ils sont environ 25 fois moins effectifs que le chlore libre. Cependant, le temps de permanence dans l'eau est long et pour ceci quelque fois ils ont été utilisés comme réserve de chlore résiduel. Ces produits ont deux grands inconvénients : ils peuvent donner lieu à des odeurs et des goûts, et ils sont potentiellement toxiques utilisés de façon chronique.



Un autre dérivé du chlore que l'on utilise comme désinfectant, est le dioxyde de chlore (ClO_2). Celui-ci est autant efficace que le chlore/hypochlorite, et moins sensible aux changements de pH en ce qui concerne son activité désinfectante. En plus, il ne se combine pas avec l'ammoniac ni avec beaucoup de matière organique, ce qui évite l'apparition de chloramines et d'autres composés aux goûts et aux odeurs désagréables. Cependant, il s'agit d'un gaz dix fois plus toxique que le chlore gaz,

et en concentrations de 8-12% il est explosif dans l'air. En outre, en tant que produit de réaction, il donne lieu au chlorite, dont les risques pour la santé humaine n'ont pas été suffisamment étudiés.

CHLORURE DE SODIUM

Le **chlorure de sodium** est un composé chimique de formule NaCl . On l'appelle plus communément sel de table ou de cuisine, ou tout simplement **sel** dans le langage courant. C'est le principal produit dissout dans l'eau de mer ; on l'appelle alors **sel marin**.

On l'obtient :

- dans des marais salants par évaporation de l'eau de mer.
- dans des mines, par extraction du sel gemme (halite).
- en le synthétisant lors de réactions à hautes températures entre du dichlore (Cl_2) et du sodium métallique.

Le chlorure de sodium est utilisé dans l'industrie chimique pour produire du chlore, de la soude caustique et de l'hydrogène.

1. Structure chimique

Le sel est un assemblage d'ions Na^+ et Cl^- de maille cubique. Le sel est un cristal, car ses atomes forment une structure périodique et symétrique.

La structure du sel peut être décrite par le contenu de sa maille. Une maille de sel est un cube qui contient :

- un atome de chlore aux sommets de la maille (8 sommets chacun partagé parmi 8 mailles voisines)
- trois atomes de chlore au centre des faces de la maille (6 faces chacune partagée entre 2 mailles voisines)
- un atome de sodium au centre de la maille
- trois atomes sodium sur le milieu des arêtes de la maille (12 arêtes chacune partagée parmi 4 mailles voisines).

La coordinence est le nombre de plus proches atomes voisins dans la structure. Tous les ions Na^+ et Cl^- ont chacun dans le sel une coordinence 6, c'est-à-dire que n'importe quel ion Na^+ est entouré de 6 ions Cl^- formant un octaèdre autour du Na^+ . Et vice versa, autour de chaque ion Cl^- se trouvent comme plus proches voisins 6 ions Na^+ formant aussi un octaèdre.

2. Réserve naturelle

Le chlorure de sodium ou sel est disponible en quantité quasi-illimitée. En effet, il existe deux types de réserves : le sel gemme ou le sel dissout dans l'eau de mer. Les plus anciens dépôts de sel formés dans les océans sont évalués à plus de 600 millions d'années.

C'est l'un des minéraux les plus abondants de la planète.

Les mers et océans sont les plus grosses réserves de sel dissoutes. Elles sont estimées à environ 50×10^{15} tonnes. L'eau de mer contient environ 30 à 40 grammes de sel par litre d'eau, ce qui représente une hauteur de 75 mètres répartie sur les 3/4 de la surface du globe.

3. Extraction du sel

Il existe plusieurs façons de récupérer le chlorure de sodium. Dans les pays où l'ensoleillement et les températures sont suffisants, le sel peut être extrait par évaporation grâce au système des marais salants. Une série de bassins peu profonds permet de favoriser l'évaporation de l'eau. Le sel est de plus en plus concentré au fur et à mesure du passage de l'eau de mer dans les bassins. Dans les derniers bassins, le sel sédimente et peut être récolté par raclage.

Dans les pays froids, le système de congélation est utilisé. L'eau de mer est congelée et le sel sédimente dans la saumure de plus en plus concentrée. Lorsque la concentration est suffisante, le sel finit par précipiter.

Pour l'halite, le sel est extrait comme un minerai dans une mine souterraine si la couche est suffisamment épaisse. Mais dans la plupart des cas, le sel est mélangé ou la couche est trop fine. Aussi, pour l'extraire, de l'eau est injectée et la solution de sel est pompée à la surface.

4. Importance biologique

Dans notre organisme, les ions Na^+ jouent un rôle important dans la transmission du flux nerveux. Le sel contribue aussi au maintien d'un milieu osmotique favorable pour les cellules et évite la déshydratation.

Le sodium est un composé de beaucoup de produits alimentaires. Il est l'un des éléments indispensables à l'organisme, mais, lorsque présent en excès (généralement à cause d'un régime trop riche en sel), c'est un facteur d'hypertension et de dégradation de la fonction rénale.

Il est nécessaire à l'homme pour maintenir l'équilibre hydrique de l'organisme. Avec le potassium, il gouverne toute la répartition de l'eau corporelle : tous les mouvements d'eau dans l'organisme, tous les échanges entre l'eau intra-cellulaire (où se trouve le potassium) et l'eau extra-cellulaire. Le sodium est aussi nécessaire pour le fonctionnement des muscles et des nerfs.

5. Impacts environnementaux

Quand il provient du sel, NaCl , massivement utilisé pour le salage des routes (près de la moitié de la consommation mondiale de sel), ou de remontées de sel suit à un drainage ou à des arrosages excessifs, il contribue à la destruction et salinisation des sols et à l'intoxication de nombreuses espèces animales, végétales, fongiques et microbiennes.

6. Production et utilisations

Le sel est issu des marais salants, ou de l'extraction minière. Le sel industriel est obtenu par épuration et blanchiment, pour obtenir du sel blanc et pur à 99,9 %.

Les sels artisanaux issus des marais salants ne sont pas blanchis et ne subissent aucun traitement, ni ajout.

6.1 Le sel à travers l'histoire

Le sel fut utilisé pendant le Moyen Âge pour le salage de la viande et il est encore utilisé dans ce but dans des pays en développement.

6.2 Utilisations biologiques, conservation

Le sel permet lors de la salaison de conserver les aliments. Il a la propriété d'attirer l'eau et de la retenir, privant d'eau les bactéries qui se déshydratent et ne se développent plus¹⁶. On utilise deux techniques :

- Le salage à sec. On répand le sel directement à la surface de l'aliment qui va ainsi se déshydrater. Les protéines et le goût sont également modifiés rendant les produits appétissants.
- Le saumurage, en immergeant le produit dans une solution d'eau salée. Par osmose, les concentrations de sel tendent à s'équilibrer et la viande perd de l'eau tout en absorbant du sel.

Le sel permet de ralentir ou de bloquer le développement des microbes en diminuant l'activité de l'eau du produit. Cette action dépend de la concentration en sel. Les micro-organismes sont pour la plupart neutralisés à 10 % de sel (action bactériostatique) mais alors l'aliment est presque immangeable et il faudra le désaler longuement avant de le consommer. On va donc souvent, pour suivre l'évolution des préférences alimentaires, limiter la concentration en sel qui sera de l'ordre de 4 % dans les aliments, et associer à la salaison soit le fumage, soit la réfrigération ou bien recourir à des conservateurs alimentaires complémentaires (nitrates, nitrites...) afin de lutter plus activement contre les moisissures ou le développement de toxines comme la toxine botulique.

Lors de sa dissolution en ions Na^+ et Cl^- , la valeur A_w (ou teneur en eau libre) va baisser, la solution devient hypertonique. L'eau (une partie du moins) des cellules va alors être éjectée par osmose, provoquant la plasmolyse des cellules. Seules des moisissures de surface peuvent apparaître si le salage est insuffisant et si l'aliment n'est pas mis à l'abri de l'air et de la lumière.

On traite ainsi essentiellement les fromages, les viandes, la charcuterie et des poissons comme la morue ou les anchois.

On utilise également le sel dans l'industrie pour conserver les peaux de bêtes en vue d'en faire du cuir, ou pour conserver des légumes comme les cornichons dans un mélange de vinaigre, de vin et de sel.

6.3 Salage des routes en hiver

Le sel utilisé pour le salage des routes est un sel grossier. La température de solidification de l'eau salée dépend de la concentration en sel de la solution. Elle est minimale (environ -20) pour une proportion de sel d'environ 20 %, ce minimum correspond au mélange dit « eutectique ».

☞ Pour que le chlorure de sodium (solide) puisse se dissoudre (dans un liquide), il faut suffisamment d'énergie pour casser les liaisons électrostatiques qui maintiennent les ions Na^+ et Cl^- dans la forme solide. C'est une réaction chimique endothermique (3900 joules sont nécessaires par mole de sel pour le dissoudre).

Lorsqu'on met du sel dans de la neige, celui-ci va se dissoudre en puisant un peu d'énergie (chaleur latente de fusion) dans la neige, qui devient plus froide (la dissolution du sel est endothermique). Le chlorure de sodium s'associe alors avec de la glace pour former un mélange d'eau salée. La température nécessaire pour que de la glace subsiste devient donc inférieure à 0 et est proportionnelle à la quantité de sel dissous (jusqu'à -21 pour 23 % de sel en masse).

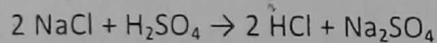
6.4 Séparation des huiles

Le chlorure de sodium est utilisé pour faciliter la séparation des huiles, le procédé est appelé « relargage par les sels ». Il est utilisé avec des huiles essentielles lors de leur extraction car son usage les rend moins solubles dans l'eau, facilitant ainsi leur récupération ; dans le processus de fabrication de la majorité des savons.

Le chlorure d'hydrogène, de symbole chimique HCl, est un gaz incolore toxique et hautement corrosif, qui forme des fumées blanches au contact de l'humidité. Ces fumées sont constituées d'acide chlorhydrique, qui se forme lorsque le chlorure d'hydrogène entre en contact avec de l'^{air}oxygène, formant ainsi de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Le chlorure d'hydrogène, à l'instar de l'acide chlorhydrique, est un produit chimique important en chimie, dans l'industrie ou dans la science. Le nom *HCl* se réfère parfois de manière impropre à l'acide chlorhydrique au lieu du chlorure d'hydrogène gazeux. Les chimistes parlent également d'*acide chlorhydrique gazeux* ou *anhydre* pour se référer au chlorure d'hydrogène.

Le chlorure d'hydrogène est connu depuis le Moyen Âge, où les alchimistes savaient que l'acide chlorhydrique (connu alors sous le nom d'*esprit de sel* ou *acidum salis*) était dans certaines circonstances lié à des vapeurs appelées *gaz acide marin*.

Au XVII^e siècle, Johann Rudolf Glauber utilisa du sel (chlorure de sodium) et de l'acide sulfurique pour fabriquer du sulfate de sodium, avec pour produit secondaire de réaction du chlorure d'hydrogène :



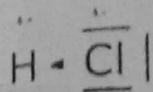
Cette découverte est parfois attribuée à Carl Wilhelm Scheele, qui mit également en œuvre cette réaction en 1772. Joseph Priestley obtint du chlorure d'hydrogène pur en 1772, et en 1818, Humphry Davy démontra que ce gaz est composé d'hydrogène et de chlore.

Au cours de la révolution industrielle, la demande pour des substances alcalines, et notamment de carbonate de sodium devint de plus en plus importante. Nicolas Leblanc développa un nouveau procédé industriel de production de carbonate de sodium. Dans le procédé Leblanc, du sel (chlorure de sodium) est converti en carbonate de sodium en utilisant de l'acide sulfurique, de la craie et du charbon, avec une production secondaire de chlorure d'hydrogène. Jusqu'à la promulgation au Royaume-Uni de l'Alkali Act en 1863, ce dernier était libéré dans l'air. Les producteurs de carbonate de sodium durent alors le dissoudre dans l'eau, ce qui permit de produire de l'acide chlorhydrique à l'échelle industrielle. Plus tard, le procédé Hargreaves fut développé, similaire au procédé Leblanc à ceci près que l'acide sulfurique est remplacé par du dioxyde de soufre, de l'eau et l'air. Au début du XX^e siècle, le procédé Leblanc fut remplacé par le procédé Solvay qui ne produit pas de chlorure d'hydrogène. Cependant, le chlorure d'hydrogène constitue toujours une étape dans la production de l'acide chlorhydrique.

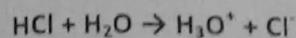
1. Chimie

La molécule de chlorure d'hydrogène HCl est une molécule diatomique constituée d'un atome d'hydrogène H et d'un atome de chlore Cl, liés par une liaison simple. Le chlore étant

nettement plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison est polarisée. En conséquence, la molécule porte un moment dipolaire important, avec une charge partielle négative δ^- portée par l'atome de chlore et une charge partielle positive δ^+ portée par l'atome d'hydrogène. Le chlorure d'hydrogène est donc une molécule polaire. Elle est très soluble dans l'eau et dans les solvants polaires.

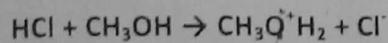


Au contact de l'eau, le chlorure d'hydrogène s'ionise pour former des anions chlorures Cl^- et des cations hydronium H_3O^+ (H^+ solvaté) :



La solution résultant de la réaction est appelée acide chlorhydrique. C'est un acide fort ce qui signifie que la constante d'acidité K_a (qui est liée au taux de dissociation de la molécule d'HCl) est très élevée : le chlorure d'hydrogène se dissocie presque totalement dans l'eau.

Même en l'absence d'eau, le chlorure d'hydrogène agit tout de même comme un acide. Par exemple, HCl peut se dissoudre dans d'autres solvants comme le méthanol et protoner des ions ou des molécules, agissant comme acide catalyseur pour certaines réactions chimiques pour lesquelles des conditions anhydres (absence totale d'eau) sont nécessaires.



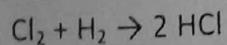
protonation d'une molécule de méthanol (CH_3OH) par HCl

Du fait de sa nature acide, le chlorure d'hydrogène est un gaz corrosif, tout particulièrement en présence d'humidité (2-5 ppm d'eau suffisent).

2. Production

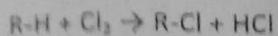
La majeure partie du chlorure d'hydrogène produit dans l'industrie est utilisée pour la production d'acide chlorhydrique.

Une méthode courante de production de chlorure d'hydrogène dans l'industrie est le « four HCl », dans lequel du dihydrogène et du dichlore gazeux réagissent au cours d'une réaction exothermique pour former du chlorure d'hydrogène :



Cette réaction est utilisée pour fabriquer un produit très pur, destiné notamment à l'industrie alimentaire.

Le chlorure d'hydrogène peut également être produit à partir du dichlore et de composés contenant de l'hydrogène comme par exemple les hydrocarbures. La chloration des composés organiques peut donner lieu à la production de chlorure d'hydrogène :



La réaction de produits chlorés avec du fluorure d'hydrogène pour former des composés fluorés permet également de produire du chlorure d'hydrogène :



Lorsque ces réactions ont lieu en milieu anhydre (absence d'eau), il se forme du HCl gazeux.

Le chlorure d'hydrogène peut également être produit à l'échelle industrielle à partir de chlorure de sodium (NaCl) et d'acide sulfurique.

Synthèse du chlorure d'hydrogène

Le chlorure d'hydrogène peut être synthétisé en ajoutant lentement de l'eau (ou un acide) à certains réactifs chlorés en excès, tels que des chlorures de phosphore, le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) ou des chlorures d'acyle. Un ajout trop important d'eau peut conduire à la dissolution du chlorure d'hydrogène formé et à la formation d'acide chlorhydrique. Par exemple, l'ajout lent d'eau froide au pentachlorure de phosphore conduit à la formation d'HCl suivant : $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2 HCl$

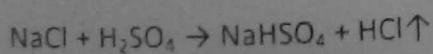
Un ajout d'eau chaude permet d'obtenir plus de HCl en hydrolysant PCl_5 en acide phosphorique. La réaction chimique entre l'eau et le trichlorure de phosphore PCl_3 produit également du HCl.

La réaction du chlorure de thionyle avec l'eau produit du HCl ainsi que du dioxyde de soufre SO_2 . Pour les réactions du chlorure de thionyle ou des chlorures d'acyle avec l'eau, voir chlorure de thionyle et chlorure d'acyle.

Générateur d'HCl

Il est possible de préparer de petites quantités d'HCl pour une utilisation en laboratoire en utilisant un *générateur d'HCl* suivant différentes méthodes :

- libération à partir d'acide chlorhydrique concentré en utilisant de l'acide sulfurique concentré.
- libération à partir d'acide chlorhydrique concentré en utilisant du chlorure de calcium anhydre.
- en faisant réagir de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium suivant :

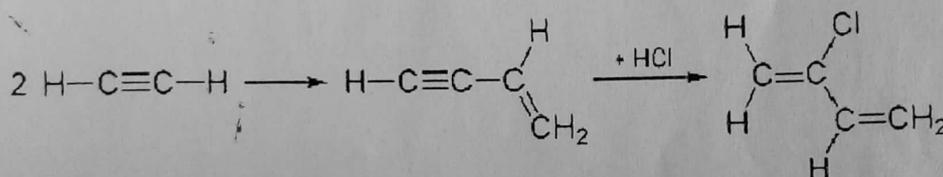


Généralement, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique est ajouté goutte à goutte au réactif dans un ballon. L'HCl peut être séché en le faisant buller au travers d'acide sulfurique concentré.

3. Utilisations

Les utilisations historiques du chlorure d'hydrogène au cours du XX^e siècle incluent notamment l'hydrochloration des alcynes pour la production des monomères chlorés chloroprène et chlorure de vinyle, qui sont ensuite polymérisés pour fabriquer du polychloroprène (néoprène) et polychlorure de vinyle (PVC). Pour la production de chlorure de vinyle, l'acétylène (C₂H₂) subit une addition de HCl sur la triple liaison pour former du chlorure de vinyle.

Le « procédé acétylène », utilisé depuis les années 1960 pour produire le chloroprène, commence par la réaction de deux molécules d'acétylène. L'intermédiaire obtenu subit une addition de HCl sur la triple liaison ce qui conduit au chloroprène :



Le procédé acétylène a été remplacé par un procédé au cours duquel Cl₂ s'additionne à l'une des doubles liaisons du 1,3-butadiène, étape suivie par une élimination qui produit du chloroprène et du HCl.

À l'heure actuelle, les principales applications du chlorure d'hydrogène concernent :

- pour la plus grande part la production d'acide chlorhydrique
- l'hydro-chloration du caoutchouc
- la production de chlorure de vinyle et de chlorure d'alkyle
- le traitement du coton
- l'industrie des semi-conducteurs.

4. Effets sur la santé

Le chlorure d'hydrogène forme de l'acide chlorhydrique au contact des tissus du corps. Son inhalation peut causer de la toux, la suffocation, l'inflammation des parois nasales, de la gorge et du système respiratoire. Dans les cas les plus graves, elle peut entraîner un œdème pulmonaire, une défaillance du système cardiovasculaire et la mort. Le chlorure d'hydrogène peut causer de graves

brûlures des yeux et des dommages oculaires irréversibles. Il ne doit être utilisé que dans une pièce bien ventilée et avec un masque.