

# LE CHLORE

MARIE LUCAS ET LISE BOITARD-CREPEAU

Connu depuis l'Antiquité, mais découvert il y a à peine deux siècles, le chlore est un élément essentiel de notre vie quotidienne. Sous forme de sel NaCl en grande quantité dans l'océan, il est facilement électrolysable ce qui permet d'en obtenir une forme très pure : le dichlore gazeux. De nombreux composés chlorés aux multiples applications sont alors synthétisables : désinfectants, gaz de combat, anesthésiants, agents pour la chimiothérapie etc. Ces utilisations plus ou moins récentes, exploitent les propriétés physico-chimiques du chlore, qu'il partage avec les autres halogènes. Sa place particulière dans le tableau périodique et sa grande disponibilité font toutefois du chlore un élément qui se démarque et est indispensable au chimiste.

## 1. INTRODUCTION

Élément du quotidien dans le sel de table ou l'eau de Javel, le chlore est aussi un outil dans la synthèse de silicone et de gaz de combat. C'est un élément chimique abondant aux propriétés physico-chimiques très variées, donnant lieu à un grand champ d'applications exploitées par l'Homme.

Le fait qu'il soit déclinable sous tant de formes, mortelles ou médicales est fascinant car cela en fait le parfait exemple de la notion de dangerosité en chimie, qui n'est pas inhérente à un élément. Son omniprésence dans nos vies achève de justifier le choix du chlore comme sujet de notre article.

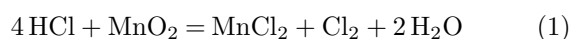
Cet article décrira dans un premier temps les propriétés principales du chlore, puis détaillera les applications majeures du chlore dans différents domaines, aussi bien historiques que récentes, ce qui démontrera le pouvoir innovateur et polyvalent de cet élément chimique.

## 2. UN PEU D'HISTOIRE

Dans le sel de mer, NaCl est connu depuis des milliers d'années. Déjà dans l'Antiquité, les égyptiens évaporaient de l'eau de mer pour le récupérer [1].

En 1648, une autre forme du chlore a été produite : l'acide chlorhydrique HCl, qui fut obtenu en chauffant du sel (NaCl) et du vitriol (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Il était nommé *esprit de sel*, ou acide muriatique (du latin : appartenant au sel ou à l'eau de mer) [1].

Il a fallu attendre 1774 pour que Carl Wilhelm Scheele découvre le chlore sous un autre degré d'oxydation. En faisant réagir du dioxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique, il produisit un gaz de couleur verte : le dichlore Cl<sub>2</sub> (Équation 1) [2].



En 1810, ce gaz a été reconnu comme un élément et nommé chlore, du grec *khlôros* qui signifie vert pâle [1]. Il est le premier halogène à avoir été découvert [2].

Notons que le chlore est un élément abondant sur Terre, notamment dans les océans où il représente 1,8% en masse [2], majoritairement sous forme dissoute (NaCl). Il est présent également dans la croûte terrestre à hauteur de 0,017% en masse [3] où on le retrouve majoritairement sous forme de sel gemme (NaCl) dans les mines de sel [1].

L'électrolyse du sel NaCl, qui produit du dichlore Cl<sub>2(g)</sub> et de la soude NaOH selon l'Équation 2 [2] est alors au coeur d'enjeux économiques.



Le dichlore est obtenu pur et gazeux à une électrode, ce qui permet de l'isoler facilement. L'électrolyse du sel en est alors la principale voie de synthèse.

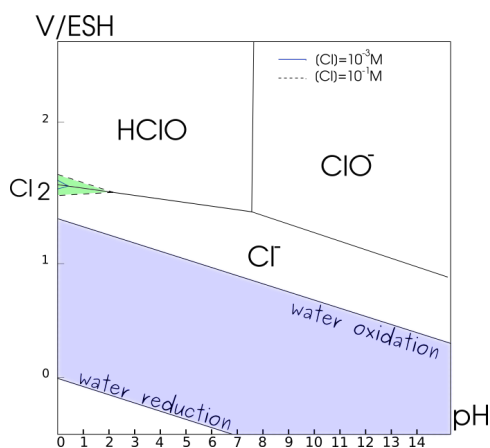
La production de dichlore s'élève à plus de 160 millions de tonnes par an dans les pays riches en sel [2] (USA, Chine, Australie, Inde, Russie, Allemagne, Pologne).

Le chlore est donc présent en grande quantité, accessible, et facile à obtenir pur. Les coûts de production sont donc moindres par rapport aux autres halogènes. C'est là son avantage principal, d'où sa prédominance dans la chimie par rapport aux autres éléments de sa colonne. Le chlore possède toutefois des propriétés comparables aux autres halogènes qui sont exploitables dans de nombreux domaines de la chimie.

## 3. PROPRIÉTÉS

### 3.1. Le Chlore, deuxième halogène de la classification...

De numéro atomique **Z=17**, le chlore est le deuxième halogène de la classification périodique. Les éléments de



**Fig. 1** Diagramme de Pourbaix du chlore à la concentration du sel de mer [4]. (ESH) désigne l'Électrode Standard à Hydrogène.

cette famille sont les plus électronégatifs de leurs périodes et forment des liaisons très polarisables. La stabilité de leur ion  $X^-$  permet la formation d'acides forts  $HX$ . Ces propriétés, quantifiées dans le Tableau 1, font des halogènes des bons groupes partants en chimie organique.

On caractérise souvent les halogènes par la couleur de leur gaz (exploitée dans les lampes à halogène). En effet, les gaz dihalogénés ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ) ont des couleurs caractéristiques dues à une transition entre leurs orbitales  $BV(\sigma^*)$  et  $HO(\pi^*)$ . L'écart énergétique décroît en descendant dans la classification, donc la longueur d'onde augmente, d'où le dégradé de couleur des gaz, du jaune au rouge.

	F	Cl	Br	I
Z	9	17	35	53
couleur	jaune clair	vert	rouge	rouge foncé
$pK_a(HX)$	3,20	-6,3	-9	-10
$\chi_P$	3,98	3,16	2,96	2,66

**Tab. 1** Propriétés des Halogènes.  $\chi_P$  est l'électronégativité de Pauling.

### 3.2. ...mais aux propriétés remarquables

On peut observer dans le Tableau 1 que le chlore est le deuxième halogène en terme d'électronégativité après le fluor, qui est le meilleur de la classification périodique. Le fluor ne peut donc pas être oxydé, contrairement au chlore. On voit alors apparaître la place spécifique qu'il occupe dans la famille des halogènes.

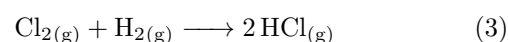
On trouve en effet le chlore sous de nombreux degrés d'oxydation, ce qui lui confère de multiples propriétés. Si l'ion chlorure  $Cl^-$  est peu réactif et non toxique, la stabilité de l'atome diminue avec l'augmentation de son degré d'oxydation. Par exemple, dans les ions perchlorates, le chlore est à son degré d'oxydation le plus élevé. Les ions explosent alors très facilement, d'où leur utilisation en pyrotechnie. Les différents degrés d'oxydation du chlore, associés à leur nomenclature, sont présentés dans le Tableau 2.

n.o.	formule	nomenclature	acide
-I	$Cl^-$	chlorure	chlorhydrique
0	$Cl_2$	dichlore	
+I	$ClO^-$	hypochlorite	hypochloreux
+III	$ClO_2^-$	chlorite	chloreux
+V	$ClO_3^-$	chlorate	chlorique
+VII	$ClO_4^-$	perchlorate	perchlorite

**Tab. 2** Nomenclature des différents acides chlorés (n.o. = nombre d'oxydations).

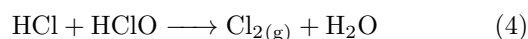
A partir des données thermodynamiques des premiers degrés d'oxydation du chlore, il est possible de tracer son diagramme de Pourbaix (Figure 1).

On retrouve sur ce diagramme l'ion chlorure  $Cl^-$ . Il peut s'associer à un proton pour former l'acide chlorhydrique  $HCl$ . Il s'agit d'un acide fort ( $pK_a = -6,3$ ) très couramment utilisé en chimie, car facilement synthétisable (Équation 3). En effet, on peut l'obtenir pur à partir de dichlore gazeux, lui-même formé avec une grande pureté par électrolyse du sel (Équation 2).



Comme mentionné dans la section 2, l'acide chlorhydrique est connu de l'Homme depuis le Moyen Âge. Il s'agit toutefois de l'un des principaux acides gastriques de notre estomac, sécrété par les cellules pariétales. Il y maintient un pH très faible et permet d'hydrolyser l'enzyme pepsinogène en pepsine, qui transforme les protéines des aliments en acides aminés [5]. L'hydrolyse de protéines par cet acide fort est également à l'origine de brûlures de la peau à son contact ou de l'inflammation des poumons lors son inhalation.

Une autre espèce notoire de ce diagramme de Pourbaix est l'acide hypochloreux  $HClO$ , présent notamment dans l'eau de Javel (voir section 4.1). Ces deux acides ont des propriétés désinfectantes et sont utilisés comme produits d'entretien. Un incident domestique courant est lié à l'utilisation simultanée de ces deux produits, qui réagissent ensemble pour former du dichlore gazeux (Équation 4).



En effet, le dichlore est toxique, car il peut réagir avec l'eau pour former  $HCl$  et  $HClO$ . Cette réaction a lieu dans les poumons en cas d'inhalation du dichlore, ce qui a pour effet de détruire les cellules des muqueuses et donc conduit à des inflammations très graves [6].

Pendant la première guerre mondiale le dichlore était ainsi utilisé comme arme chimique. Aujourd'hui, il sert à blanchir le papier et synthétiser des molécules chlorées.

De nombreux autres composés contiennent ou sont obtenus à partir du chlore. En effet, il est électronégatif, oxydable, bon groupe partant et abondant. Ces propriétés font du chlore un élément de choix dans de nombreux domaines de la chimie.

## 4. APPLICATIONS HISTORIQUES

### 4.1. Eau de Javel

L'eau de Javel a été découverte en 1785 par Claude-Louis Berthollet. En étudiant les propriétés décolorantes

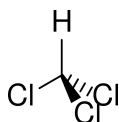
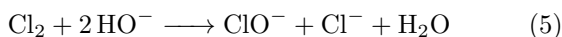


Fig. 3 Représentation de Cram du Chloroforme.

du dichlore sur les feuilles d'arbre, il a eu l'idée d'utiliser une solution de dichlore dans l'eau [7]. Or, comme illustré dans la Figure 1, le dichlore n'est pas stable thermodynamiquement dans l'eau à pH neutre et forme de l'acide hypochloreux et de l'acide chlorhydrique : on a formation d'eau de Javel.

L'eau de Javel, de formule  $\text{NaClO}$  est utilisée pour les propriétés décolorantes qui ont valu sa découverte. Elle est aussi utilisée comme désinfectant, comme produit d'entretien ou comme agent traitant pour l'eau des piscines.

Aujourd'hui, elle est synthétisée à partir de dichlore et d'hydroxyde de sodium (Équation 5). Ces deux réactifs sont eux-mêmes obtenus par hydrolyse d'une solution de chlorure de sodium (Équation 2).



L'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  est oxydant (chlore au degré d'oxydation +I). C'est cette propriété qui est à l'origine de son pouvoir désinfectant. Il diffuse à travers la paroi des cellules qu'il oxyde au passage et soumet la cellule à un stress oxydatif responsable de sa mort [8].

Ces mécanismes ne concernent pas seulement les nettoyants ménagers mais sont aussi mis à profit par le système immunitaire. La molécule est synthétisée *in vivo* par une enzyme des globules blancs, la myeloperoxydase, afin de lutter contre les microbes [9].

On peut noter que le pH a une grande influence sur l'efficacité de l'eau de Javel. En effet,  $\text{HClO}$ , non chargé, est près de 80 fois plus efficace que l'ion hypochlorite dans son action sur *E. coli*. Cela s'explique par la capacité de cette espèce à diffuser à travers la membrane plasmique.  $\text{HClO}$  est neutre et de taille modeste comparé à l'eau et peut ainsi attaquer les cellules de l'intérieur. Tandis que l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , chargé, diffuse moins bien et ne peut le faire que de l'extérieur [8]. Le mécanisme global de l'attaque de l'ion hypochlorite et l'acide hypochloreux sont décrits dans la Figure 2.

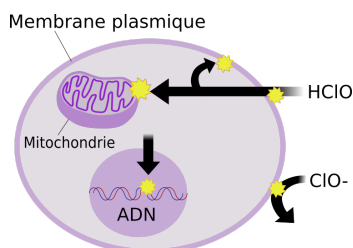
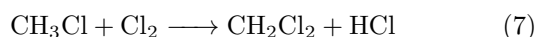
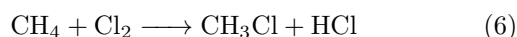


Fig. 2 Mécanisme d'attaque de l'ion hypochlorite et de l'acide hypochloreux sur une cellule. L'acide hypochloreux diffuse à travers la membrane plasmique et l'endommage, mais peut également attaquer les mitochondries et certains de ses produits de réaction dégradent l'ADN. Figure adapté de S. Fukuzaki *et al.*[8]

## 4.2. Chloroforme : anesthésiant mortel ?

Le chloroforme, de formule chimique  $\text{CHCl}_3$  (Figure 3), est un anesthésique utilisé depuis 1850, notamment en chirurgie. Il réagit avec de l'albumine, protéine essentielle au transport et à la régulation d'hormones et de cations [10, 11].

Le chloroforme est produit par chlorations successives du méthane (Équations 6 à 9), et isolé par distillation [12]. Sa synthèse fut une véritable petite révolution à l'époque, car il n'existait alors pas de produit véritablement efficace pour endormir des patients lors d'une opération chirurgicale. Il suscitait toutefois la méfiance, mais son utilisation par la Reine Victoria lors d'accouchements a permis de lui donner plus de crédibilité [13].



Les risques d'arrêt cardiaque et ceux liés au mauvais stockage du chloroforme ont toutefois été démontrés depuis. Il n'est donc plus utilisé à ce jour en chirurgie. En effet, en présence de dioxygène et de lumière, le chloroforme se dégrade en acide chlorhydrique et en phosgène  $\text{COCl}_2$ , composé hautement toxique (Équation 10) [14]. Sa valeur limite moyenne d'exposition (VME), la concentration maximale à laquelle les employés français peuvent être exposés pour éviter des effets à long terme, est de 0,02 ppm. À titre de comparaison, celle du chloroforme est de 2 ppm. [15]



La toxicité du phosgène a d'ailleurs été exploitée durant la première guerre mondiale en l'utilisant comme gaz de combat. En effet, il réagit rapidement avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique, ce qui irrite les yeux et les poumons (Figure 11).



La première guerre mondiale a été source de nombreuses innovations en terme de gaz de combats, et nombre d'entre eux sont des composés chlorés. C'est par exemple le cas du gaz moutarde.

## 4.3. Le gaz moutarde : un gaz de combat

Tristement connu par son utilisation comme arme chimique lors de la première guerre mondiale, le gaz moutarde fut synthétisé pour la première fois en 1822 par un polytechnicien français, C.M. Despretz. Il s'agit d'un thioéther portant le nom de sulfure de 2,2'-dichlorodéthyl (Figure 4).

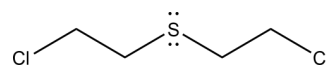


Fig. 4 Formule topologique du gaz moutarde.

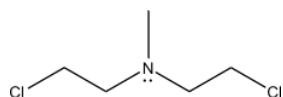


Fig. 8 Formule topologique du chlorméthine.

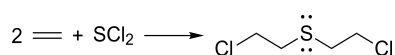


Fig. 5 Synthèse historique du gaz moutarde.

Ce gaz a été historiquement synthétisé en faisant réagir du dichlorure de soufre sur de l'éthylène [16] (Figure 5).

L'exposition au gaz moutarde provoque immédiatement une irritation des yeux et une inflammation des poumons. En effet, il réagit au contact d'eau pour former de l'acide chlorhydrique (Figure 6).

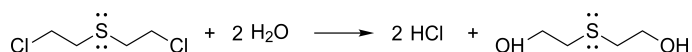


Fig. 6 Réaction du gaz moutarde avec l'eau.

Sur le plus long terme, il provoque de graves brûlures des tissus et la formation de cloques à la surface de la peau. En effet, le gaz moutarde est un vésicant qui dénature les cellules en alkylant de manière irréversible les bases azotées de leur ADN, la guanine en particulier (Figure 7). Cette alkylation rapide dérègle certains mécanismes, dont la glycolyse qui se trouve alors inhibée, ce qui est à l'origine de l'apparition de cloques [17].

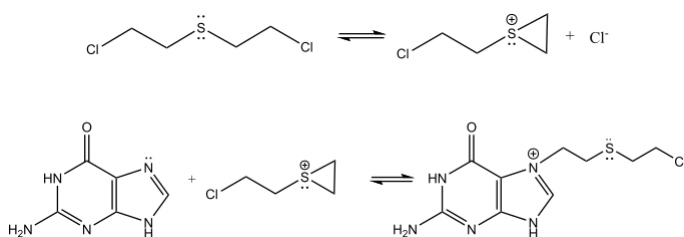


Fig. 7 Réaction d'alkylation de la guanine.

L'exposition au gaz moutarde est ainsi dangereuse dès qu'il entre en contact avec notre peau, mais a également des effets sur le long terme puisque la dénaturation de l'ADN peut conduire à l'apparition de cancers.

## 5. INNOVATION ET UTILISATIONS DÉRIVÉES

### 5.1. Des moutardes anticancérigènes

La recherche de gaz encore plus efficaces que le gaz moutarde a conduit à la synthèse d'un ensemble de composés semblables : les moutardes azotées. Leur propriétés alkylantes ont toutefois pu être exploitées pour traiter les tumeurs, en empêchant la réplication et la transcription de l'ADN. Parmi ces moutardes, le chlorméthine est utilisé depuis 1942 en chimiothérapie (Figure 8). C'est d'ailleurs le premier agent alkylant utilisé à des fins thérapeutiques et le premier composé anti-cancer à être développé [18].

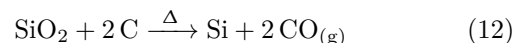
Cette action d'alkylation de la guanine n'est possible que par le départ du chlore pour former un cycle à trois carbones tendu (Figure 7).  $\text{Cl}^-$  est un bon nucléofuge :

le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{HCl}/\text{Cl}^-$  est de -6,3,  $\text{Cl}^-$  est donc très stable. La liaison C-Cl est également polarisable. -Cl a donc des facilités à partir avec les électrons de la liaison. Ces caractéristiques facilitent l'élimination dans cette réaction, mais également les substitutions nucléophiles dans d'autres contextes. Le caractère bon groupe partant de  $\text{Cl}^-$  est donc un de ses avantages en synthèse organique.

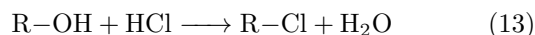
### 5.2. Des chlorosilanes à la synthèse de silicone

Les silicones (ou polysiloxanes) sont des polymères de formule brute  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$  très flexibles et peu réactifs. La présence de liaisons Si-O plus fortes que les liaisons Si-C font de ces polymères des matériaux très résistants aux fortes chaleurs. Ils ont donc de nombreuses applications (gels, joints, isolation, cosmétique, médical...). La synthèse industrielle des silicones a ainsi des intérêts économiques majeurs.

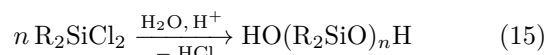
Cette synthèse se fait en plusieurs étapes [19]. Il faut tout d'abord obtenir du silicium en réduisant la silice du sable à hautes températures. Cette réaction forme en sous-produit du monoxyde de carbone gazeux, le silicium est ainsi obtenu très pur (Équation 12).



Les silanes sont ensuite obtenus par réaction d'un chlorure d'alkyle avec le silicium à hautes pressions (1-5 bars) et températures (250-350°C), catalysée par des composés cuivrés (équation 14). Ce chlorure d'alkyle est obtenu par réaction d'un alcool avec de l'acide chlorhydrique (Équation 13). Le caractère de nucléophile et de bon groupe partant du chlore, associé à la disponibilité du chlore pur font de cet halogène un élément de choix pour réaliser cette synthèse.



Une hydrolyse acide est ensuite effectuée pour polymériser les silanes (équation 15) :



La surface du silicone peut par la suite être fonctionnalisée pour lui faire acquérir de nouvelles propriétés (propriétés adhésives, antibactériennes...).

## 6. CONCLUSION

Le chlore est ainsi un élément polyvalent dont les propriétés permettent un grand nombre d'applications. Il représente un outil de choix pour le chimiste. Les possibilités sont très nombreuses et son abondance et disponibilité sur Terre laissent donc le champ libre pour des innovations variées.

## RÉFÉRENCES

- (1) Chlorine | Uses, Properties, & Facts | Britannica <https://www.britannica.com/science/chlorine>.

- 
- (2) EMSLEY, J., *Nature's Building Blocks : An A-Z Guide to the Elements*; Oxford University Press : 2011; 710 p.
- (3) DAYAH, M. Periodic Table - Ptable, 1997, <https://ptable.com>.
- (4) DEBIEMME-CHOUVY, C.; HUA, Y.; HUI, F.; DUVAL, J.-L.; CACHET, H. *Electrochim. Acta* **2014**, *121*, 461.
- (5) MATON, A., *Human Biology and Health*; Pearson Prentice Hall : 1993.
- (6) WHITE, C. W.; MARTIN, J. G. *Proc. Am. Thorac. Soc.* **2010**, *7* (4), 257-263.
- (7) Bleach | Properties & Chemicals | Britannica <https://www.britannica.com/technology/bleach-chemistry>.
- (8) FUKUZAKI, S. *Biocontrol Sci.* **2006**, *11* (4), 147-157.
- (9) ALBRICH, J. M.; MCCARTHY, C. A.; HURST, J. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1981**, *78* (1), 210-214.
- (10) COFFER, M. T.; SHAW, C. F.; EIDSNESS, M. K.; WATKINS, J. W.; ELDER, R. C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (3), 333-339.
- (11) JOHANSSON, J. S. *J. Biol. Chem* **1997**, *272* (29), 17961-17965.
- (12) ROSSBERG, M. *et al.* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley : 2006.
- (13) Anesthesia and Queen Victoria <https://www.ph.ucla.edu/epi/snow/victoria.html>.
- (14) TURK, E. *Chem. Eng. News* **1998**, *76* (9), 6.
- (15) inrs <https://www.inrs.fr/>.
- (16) DUCHOVIC, R. J.; VILENSKY, J. A. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (6), 944.
- (17) PAPIRMEISTER, B.; GROSS, C. L.; MEIER, H. L.; PETRALI, J. P.; JOHNSON, J. B. *Toxicol Sci* **1985**, *5* (6), 134-149.
- (18) EINHORN, J. *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys* **1985**, *11* (7), 1375-1378.
- (19) COLAS, A. *Life Sci.* **2005**.