

Alcalins et alcalino-terreux

Cours

<u>Élément chimique</u>	<u>Configuration électronique</u>
n° 4 <u>Be</u> Béryllium	$1s^2 2s^2$

Chimie Minérale Descriptive

n° 20 <u>Ca</u> Calcium	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
n° 38 <u>Sr</u> Strontium	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$
n° 56 <u>Ba</u> Baryum	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$
n° 88 <u>Ra</u> Radium	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2$

Saliha Guermouche - Chérifa Rabia

Editions Al-Djazair

Pr. Saliha Guermouche
USTHB

Pr. Chérifa Rabia
USTHB

Alcalins et les Alcalino-terreux

Chimie Minérale Descriptive

Cours

Editions Al-Djazair

SOMMAIRE

Chapitre II : LES ALCALINS ET LES ALCALINO-TERREUX

I. Introduction

II. Caractéristiques

III. Composés chimiques

IV. Propriétés acido-basiques et redox

IV. 1 Propriétés acido-basiques

IV.2 Propriétés redox

V. Applications

VI. Production

LES ALCALINS ET LES ALCALINO-TERREUX

I. Introduction

Les alcalins qui constituent le sous-groupe IA (ou le 1^{er} groupe) de la classification périodique, représentent les éléments suivants : lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb) césium (Cs) et le francium (Fr). Le francium, élément radioactif obtenu par désintégration naturelle de l'actinium, a été découvert par Perey (1939). Le nom alcalin dérive de « alcali », de l'arabe al-qâly signifiant la soude.

Les alcalino-terreux qui constituent le sous-groupe IIA (ou le 2^{ème} groupe) de la classification périodique, représentent les éléments suivants: béryllium (Be), magnésium (Mg), calcium (Ca), strontium (Sr), baryum (Ba) et radium (Ra). Le radium, élément radioactif obtenu par désintégration naturelle de l'uranium a été découvert (1898) et isolé (1910) par Pierre et Marie Curie. Le nom des alcalino-terreux dérive de celui de leur oxyde (minéral): béryl (signifiant oxyde de béryllium, minéral brillant), magnésite (oxyde de magnésium), chaux vive (oxyde de calcium), stronthian (oxyde de strontium) et baryte (oxyde de baryum). L'appellation alcalino-terreux est également liée au fait que la position de ces éléments est comprise entre celle des alcalins et celle des terres-rares.

Très réactifs, les alcalins et les alcalino-terreux ne se trouvent jamais à l'état métallique dans le milieu naturel. On les trouve dans les mers et les océans (généralement leurs composés sont très solubles en milieux aqueux en particulier ceux des alcalins) et dans les dépôts sédimentaires issus des mers anciennes, aujourd'hui disparues. Le sodium et le potassium se trouvent dans des minéraux tels le salpêtre (KNO_3 , NaNO_3) ou le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), le béryllium dans les silicates, le magnésium dans la magnésite (MgCO_3) et la dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), le calcium dans le marbre (CaCO_3), calcaire (CaCO_3) et le gypse (CaSO_4), le strontium dans la célestite (SrSO_4) et le baryum dans la barytine (BaSO_4).

II. Caractéristiques

Les alcalins (M: Li, Na, K, Cs) et les alcalino-terreux (M: Be, Mg, Ca, Sr, Ba) sont des métaux et ont pour configuration électronique externe ns^1 et ns^2 respectivement. La configuration électronique devient plus stable lorsque les alcalins et les alcalino-terreux

perdent un électron pour former M^+ et deux électrons pour former M^{2+} respectivement. Ils acquièrent ainsi la configuration du gaz rare de la période précédente.

Les alcalins et les alcalino-terreux se présentent dans les conditions normales de température et de pression, sous forme de métaux mous. A cause de leur grande réactivité chimique, ils doivent être conservés à l'abri de l'air dans du pétrole, sinon ils se recouvrent très rapidement d'une croûte d'hydroxyde et de carbonate, en absorbant la vapeur d'eau et le gaz carbonique de l'air. Les alcalins et les alcalino-terreux se dissolvent facilement dans l'ammoniac liquide, les solutions diluées sont d'un bleu foncé et lorsque la concentration augmente, la solution prend un éclat métallique doré.

Les alcalins et alcalino-terreux possèdent le potentiel d'ionisation le plus bas de leur période; le second potentiel d'ionisation est en revanche très élevé dans le cas des alcalins et le troisième dans le cas des alcalino-terreux en raison de la configuration électronique de gaz rare des cations alcalins (M^+) et des cations alcalino-terreux (M^{2+}).

Les tableaux 1 et 2 présentent certaines caractéristiques des alcalins et alcalino-terreux respectivement.

Tableau 1: Caractéristiques des alcalins

Élément	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Masse atomique	6,941	22,990	39,098	85,468	132,900	223,000
Rayon atomique (Å)	1,23	1,57	2,03	2,16	2,35	
Electronégativité de Pauling	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79	0,70
Energie de la 1 ^{ère} et 2 ^{ème} ionisation (eV)	5,39 ; 75,62	5,14 ; 47,29	4,34 ; 31,81	4,18 ; 27,15	3,89 ; 25,1	
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,534	0,968	0,890	1,532	1,930	1,870
Température de fusion (°C)	181	98	63	39	28	27
Température d'ébullition (°C)	1342	884	759	688	671	677

Tableau 2: Caractéristiques des alcalino-terreux

Elément	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Masse atomique	9,120	24,305	40,078	87,620	137,330	226,000
Rayon atomique (Å)	1,05	1,50	1,80	2,00	2,15	
Electronégativité de Pauling	1,40	1,25	0,95	0,90	0,80	0,80
Energie de la 1 ^{ère} , 2 ^{ème} et 3 ^{ème} ionisation (eV)	9,32 ; 18,20 ; 153,25	7,64 ; 15,03 ; 80,12	6,11 ; 11,87 ; 51,21	5,69 ; 11,03	2,21 ; 10,00	5,28 ; 10,15
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,850	1,738	1,550	2,640	3,510	5,500
Température de fusion (°C)	1280	651	851	757	710	700
Température d'ébullition (°C)	1500	1107	1437	1366	1537	1140

III. Composés chimiques

Les alcalins et les alcalino-terreux possèdent un seul degré d'oxydation I et II respectivement. Be forme des composés covalents, Mg peut former des composés covalents ou ioniques, les alcalins et Ca, Sr et Ba forment des composés ioniques. Les alcalins et alcalino-terreux se combinent avec l'hydrogène, l'oxygène, les halogènes et les bases conjuguées des oxoacides (HClO₄, HNO₃, H₂SO₄, H₂CO₃...). En général, les sels des alcalino-terreux sont moins solubles que ceux des alcalins.

– Hydrures alcalins et alcalino-terreux

Avec l'hydrogène, les alcalins et les alcalino-terreux conduisent aux hydrures MH et MH₂ respectivement. MH et MH₂ (M : Ca, Sr et Ba) sont des composés ioniques. Leur stabilité croît avec le numéro atomique de l'élément M.

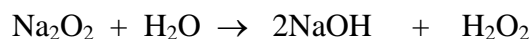
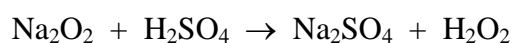
L'hydrure de lithium possède une stabilité exceptionnelle. Fondu, il conduit l'électricité et, par électrolyse, il y a un dégagement de l'hydrogène à l'anode. L'hydrure de lithium s'obtient facilement en faisant passer un courant d'hydrogène sur du métal légèrement chauffé. La préparation des autres hydrures est plus délicate.

– Oxydes, peroxydes et superoxydes des alcalins et des alcalino-terreux

Avec l'oxygène moléculaire, les alcalins et alcalino-terreux forment des oxydes de formule M_2O et MO respectivement.

A l'exception du lithium, les alcalins donnent des composés plus riches en oxygène: peroxydes (M_2O_2) superoxyde (MO_2) et sous-oxydes (Cs_7O , Cs_4O , Cs_7O_2). L'existence de composés de type M_2O_2 et MO_2 est due à la présence des ions $(O_2)^{2-}$ dans les peroxydes et $(O_2)^{\cdot -}$ dans les superoxydes; le cation a toujours la charge $+1(M^+)$. Les peroxydes alcalino-terreux ont pour formule MO_2 .

Les peroxydes libèrent de l'eau oxygénée par action des acides ou de l'eau :



Les peroxydes et hyperoxydes se dismutent également en dioxygène et en oxyde :



– Halogénures alcalins et alcalino-terreux

Les alcalins et les alcalino-terreux réagissent facilement avec les halogènes pour former des sels ioniques solubles appelés halogénures à l'exception des fluorures MF_2 (M: Mg, Ca, Sr et Ba) qui sont insolubles. Les halogénures alcalins sont très répandus à l'état naturel et cristallisent dans 2 modes de structures cubiques: structure cubique à faces centrées type NaCl et cubique centré type CsCl.

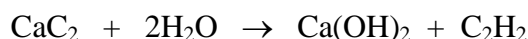
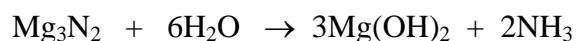
– Sels des oxoacides

Les hydrogénocarbonates ou bicarbonates des alcalins, $MHCO_3$ sont insolubles, et les carbonates M_2CO_3 sont solubles excepté le carbonate de lithium qui est peu soluble. Par contre les carbonates alcalino-terreux, MCO_3 , sont insolubles.

Les sels alcalins des oxoacides H_2CO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 ... sont tous solubles. Ils ont pour formule respectivement: M_2CO_3 , M_2SO_4 , MNO_3 et MClO_3 . Par contre les carbonates (MCO_3) et les sulfates (MSO_4) des alcalino-terreux sont insolubles.

– Combinaison des alcalins et alcalino-terreux avec l'azote et le carbone

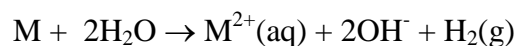
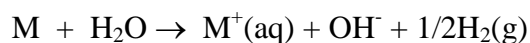
Les alcalino-terreux donnent des composés avec l'azote (nitrure) et le carbone (carbure). En milieu aqueux, les nitrures donnent de l'ammoniac et les carbures de l'acétylène :



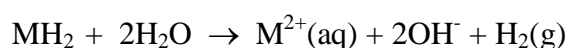
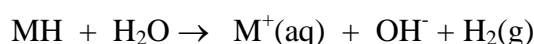
IV. Propriétés acido-basiques et redox

IV.1 Propriétés acido-basiques

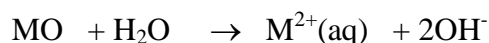
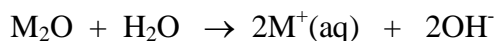
La dissolution des alcalins et celle des alcalino-terreux (Ca, Sr et Ba) dans l'eau sont très exothermiques et peuvent être très dangereuses, si les quantités mises en jeu sont grandes. Il y a formation de OH^- et de H_2 . L'hydrogène, dégagé peut s'enflammer (flamme jaune avec le sodium et mauve avec le potassium). L'énergie dégagée augmente avec l'électropositivité de l'élément M:



En solution aqueuse, les hydrures réagissent avec l'eau pour former du dihydrogène et des hydroxydes. Ils ont un caractère basique :

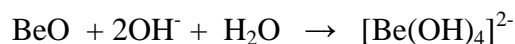


En solution aqueuse, les oxydes M_2O et MO ont un caractère basique. Ils réagissent avec l'eau pour donner des ions OH^- :



La force de basicité d'un oxyde dépend de son caractère ionique, plus la liaison M-O est ionique, plus l'oxyde est basique. L'ion O^{2-} est une base très forte, n'existant pas à l'état libre, il réagit fortement avec l'eau en fixant un proton pour donner OH^- .

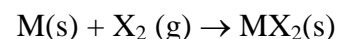
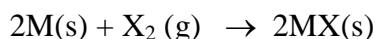
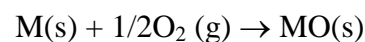
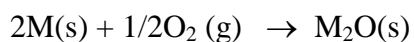
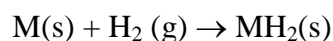
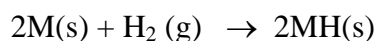
BeO présente un caractère amphotère, il peut agir comme une base ou comme un acide:



En conclusion, en solution aqueuse, à l'exception du béryllium, les alcalins et les alcalino-terreux sous forme métallique (M), d'hydrures (MH , MH_2) ou d'oxydes (M_2O , MO) ont un caractère basique.

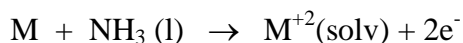
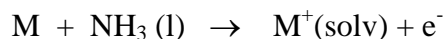
IV.2 Propriétés redox

Les alcalins et les alcalino-terreux sont de puissants réducteurs. En présence d'hydrogène (H_2), d'oxygène (O_2) ou des halogènes (X_2 : F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), ils s'oxydent pour donner des hydrures, des oxydes ou des halogénures respectivement :



En présence d'un excès d'oxygène, les alcalins donnent des peroxydes (Na_2O_2) et des superoxydes (KO_2 , RbO_2 et CsO_2).

Les alcalins et les alcalino-terreux se dissolvent dans l'ammoniac liquide en donnant des solutions bleues paramagnétiques, les électrons libres font de ces solutions, des agents réducteurs puissants:



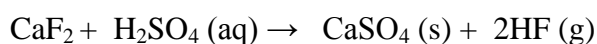
Les ions solvatés ($[M(NH_3)_n]^+$ et $[M(NH_3)_n]^{2+}$) se transforment en amidure (MNH_2 , et $M(NH_2)_2$ respectivement) avec décoloration de la solution.

Par électrolyse des hydroxydes alcalins ou des hydroxydes alcalino-terreux fondus, on obtient les métaux et par électrolyse de la solution aqueuse, c'est l'eau qui se décompose en oxygène et hydrogène.

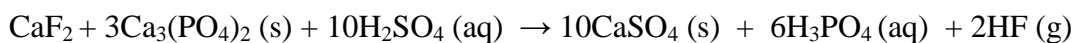
V. Applications

- Le lithium est utilisé en pharmacologie (comme anti-dépresseur) et en électrochimie (batterie au lithium utilisée dans les voitures électriques).
- Le sodium est utilisé sous forme métallique dans l'industrie nucléaire (réacteurs à neutrons rapides), en métallurgie pour améliorer les performances d'alliages et sous forme vapeur dans les lampes d'éclairage. Ses sels sont utilisés dans la fabrication de l'eau de Javel. Le carbonate de sodium est utilisé dans la fabrication du verre et des céramiques, dans la réduction du bois en pâte à papier et dans la synthèse du savon, dans le raffinage du pétrole, comme adoucisseur d'eau, comme agent nettoyant et dégraissant dans les produits de nettoyage et dans la fabrication l'oxyde de calcium (chaux vive).
- Le potassium est utilisé en pharmacologie et en alliage avec le sodium, comme conducteur thermique. Ses composés sont utilisés dans la fabrication des détergents et des engrais (KCl, KOH) et dans celle des explosifs,...

- Le rubidium est utilisé dans la fabrication de cellules photovoltaïques, de verres de sécurité, d'horloges atomiques, de feux d'artifice, de médicaments,...
- Le césium est utilisé dans la fabrication des photomultiplicateurs, des horloges atomiques,...
- La fluorite de calcium est utilisée dans la fabrication de l'acide fluorhydrique par action de l'acide sulfurique concentré:



La fluorite de calcium et le phosphate de calcium sont utilisés dans la fabrication des acides fluorhydrique et phosphorique par action de l'acide sulfurique concentré :



VI. Production

- **Production du carbonate de sodium : Procédé Ernest Solvay (1865)**

Le carbonate de sodium est fabriqué par le procédé de Solvay (1865). Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

- action du dioxyde de carbone sur une solution aqueuse de chlorure de sodium en présence d'ammoniac (appelée saumure ammoniacale):

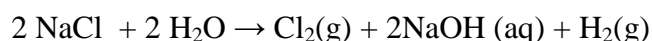


- filtration, puis calcination de l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) :



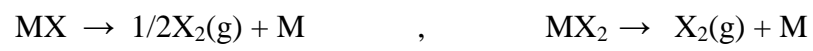
- **Production d'hydroxyde de sodium**

L'électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium constitue le point de départ d'une des plus grandes branches de la chimie industrielle mondiale. Elle conduit à trois produits importants : le chlore, l'hydroxyde de sodium et l'hydrogène :



- **Production des alcalins et alcalino-terreux**

- Tous les alcalins et alcalino-terreux peuvent être préparés par l'électrolyse de leurs halogénures fondus:



Titres du même auteur :

Chimie Minérale Descriptive :

- L'hydrogène ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les alcalins et les alcalino-terreux ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les halogènes ~ Editions Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'oxygène, l'ozone, et les peroxydes ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le soufre et l'acide sulfurique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'azote et l'acide nitrique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le silicium ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013

Copyright Editions El-Djazair — Octobre 2013
13, rue des frères Boulahdour
16000 Alger-Algérie

Cet ouvrage est soumis au copyright. Le présent ouvrage présent sur le site web et à son contenu appartient aux Editions El-Djazair.
Le présent site web et son contenu, que ce soit en tout ou en partie, ne peuvent être reproduits, publiés, affichés, téléchargés, modifiés, utilisés en vue de créer des œuvres dérivées ou reproduits ou transmis de toute autre façon par tout moyen électronique connu ou inconnu à la date des présentes sans l'autorisation écrite expresse des Editions El-Djazair
Les actes ci-dessus sont des infractions sanctionnées par le Code de la propriété intellectuelle Algérienne.