

## CHAPITRE III

## LES ALCALINO-TERREUX

### III.I. INTRODUCTION

- Le nom de métaux **alcalino-terreux** est réservé aux éléments **Ca**, **Sr** et **Ba** car leurs terres (nom ancien des oxydes) sont basiques (alcalines), mais le nom est étendu à tout le groupe.

**Tableau 1 : Propriétés physiques des alcalino-terreux.**

Config. Électronique :  $ns^2$

Forme naturelle (25 °C, 1 atm) : **métaux mous gris – argent.**

Z	Symbole	PF(°C)	PE(°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
4	Be	1285	2470	1,85
12	Mg	650	1100	1,74
20	Ca	840	1490	1,53
38	Sr	770	1380	2,58
56	Ba	710	1640	3,59
88	Ra	700	1500	5,00

### III.II. LES ELEMENTS

Ce sont des éléments **trop réactifs** (mais pas **aussi réactifs que les alcalins**). De ce fait, ils n'existent pas à l'état libre mais sous forme de **cations dichargés** :



#### 1 - Le béryllium Be :

- Be sous forme de **béryl** :  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . **L'émeraude** est une forme de béryl, sa **couleur verte** est due aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  présents comme impuretés.
- Be admet une **densité faible** d'où son intérêt dans la construction des missiles et des satellites.
- Be petit peut former des alliages d'interstition avec le cuivre qui sont plus rigides et **bons conducteurs d'électricité**, et utilisés dans la fabrication d'objets ne produisant pas d'étincelles (raffinerie de pétrole, silos à grain où il y'a risque d'incendie).

#### 2 - Le magnésium Mg :

- Mg est un métal blanc argenté, **protégé** de l'oxydation **par une couche d'oxyde blanc**, d'où sa couleur gris mat.
- **Source naturelle** : eau de mer et dans un minéral : **la dolomite**  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ .
- **Préparation par réduction** :

Réduction de l'oxyde obtenu à partir de la dolomite à 1200 °C par un alliage de Fe et de Si : **le ferrosilicium**. Mg obtenu est vaporisé, bien que la constante d'équilibre est faible, le procédé est efficace car Mg est éliminé du milieu au fur et à mesure qu'il se forme.

- **Procédé de préparation par électrolyse :**

#### Précipitation :

Mg<sup>2+</sup> de l'eau de mer est précipité par Ca(OH)<sub>2</sub> obtenu par décomposition du CaCO<sub>3</sub> des coquillages situés au fond de l'océan.

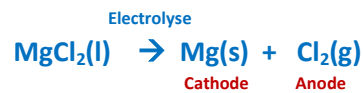


#### Dissolution :



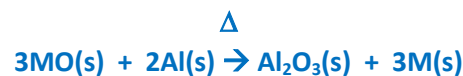
#### Electrolyse :

Ensuite, MgCl<sub>2</sub> séché est placé dans une cellule électrolytique :



### 3 - Les autres métaux :

Ca, Sr et Ba, vrais métaux alcalino-terreux, sont obtenus par électrolyse des chlorures correspondants ou par réduction par l'aluminium Al :



### III.III. REACTIVITE

- Mg en présence d'air donne une flamme blanche brillante.
- Réagit sur O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> : **impossible d'éteindre un incendie de Mg.**
- Réaction avec O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O de plus en plus violente de haut en bas du groupe.

Dans l'air, Ca et Sr partiellement passivés par une couche superficielle protectrice d'oxyde. Alors que Ba brûle dans l'air humide.

#### ➤ Réduction de l'eau (sauf Be) :



- M=Mg(eau chaude), Ca et Sr(eau froide).
- Be ne réagit pas sur l'eau car la couche protectrice d'oxyde résiste même à HT.
- Be et Mg sont insolubles dans les acides (HNO<sub>3</sub>) car passivés par la couche d'oxyde, alors que les autres ne le sont pas :



- $E_{I_2}$  est faible, d'où l'existence de  $M^{2+}$  et les éléments sont des métaux suite au caractère basique de leurs oxydes et hydroxydes (Be a tendance à avoir un caractère non métallique).

Tableau 2 : Propriétés chimiques des alcalino-terreux

Réactif	Réaction avec M
$H_2$	$M(s) + H_2(g) \rightarrow MH_2(s)$ (sauf Be et Mg)
$O_2$	$2M(s) + O_2(g) \rightarrow 2MO(s)$
$N_2$	$3M(s) + N_2(g) \rightarrow M_3N_2(s)$ $M_3N_2(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 3M(OH)_2(aq) + 2NH_3(g)$
$X_2$	$M(s) + X_2(g, l, s) \rightarrow MX_2(s)$
$H_2O$	$M(s) + 2H_2O(l) \rightarrow M(OH)_2(aq) + H_2(g)$ (sauf Be)
$C$	$M(s) + 2C(s) \rightarrow MC_2(s)$ $MC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow M(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$
$S$	$M(s) + S(s) \rightarrow MS(s)$

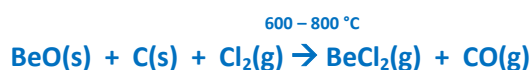
### III.IV. COMPOSES DE Be, Mg ET Ca

#### 1 – Le béryllium Be :

- Très toxiques.
- Propriétés dues au pouvoir polarisant de  $Be^{2+}$  (liaison à caractère covalent) et petite taille de  $Be^{2+}$  (coordination limitée à 4,  $BeX_4$ , exemple de  $Be(OH)_4^{2-}$  préparé par action de  $OH^-$  sur Be) :

Unité tétraédrique dans  $BeCl_2$  et  $BeH_2$ , Be acide de Lewis et accepte les  $X^-$  : structure polymérique  $(BeX_2)_n$ .

$BeCl_2$  préparé par action de  $Cl_2$  sur l'oxyde en présence de carbone :

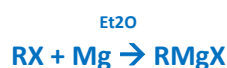


#### 2 – Le magnésium Mg :

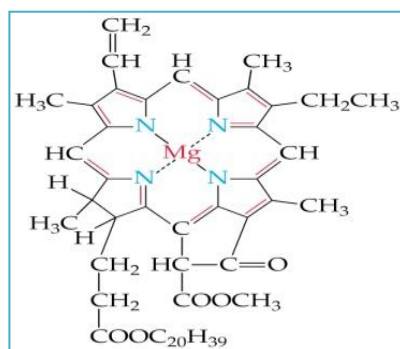
- Propriétés métalliques plus marquées que Be : on obtient des composés essentiellement ioniques avec un certain caractère covalent.
- En présence d'air, on obtient l'oxyde  $MgO$  contaminé par le nitrure  $Mg_3N_2$ .
- **MgO** pur obtenu à partir de  $MgCO_3$  ou  $Mg(OH)_2$  par chauffage, très peu soluble dans l'eau.
- **MgO** réfractaire (résiste aux HT,  $PF=2800^\circ\text{C}$ ) : stabilité due aux très fortes interactions électrostatiques entre  $Mg^{2+}$  et  $O^{2-}$  suite à leurs petites tailles.
- **MgO** bon conducteur de chaleur mais mauvais pour l'électricité.

Conséquence : isolant idéal pour les radiateurs électriques.

- **Mg(OH)<sub>2</sub>** base faible pas très soluble dans l'eau : suspension colloïdale blanche= brouillard de petites particules dispersées dans le liquide=**lait de magnésie** (utilisé contre les aigreurs de l'estomac et comme laxatif).
- **MgSO<sub>4</sub>** sel d'Epsom = purgatif courant, inhibe l'absorption de l'eau par l'intestin (l'augmentation du flux d'eau dans l'intestin provoque la défécation).
- **Les organomagnésiens** (Réactif de Grignard)



- **La chlorophylle** : Mg<sup>2+</sup> est l'élément central de la chlorophylle impliquée dans la photosynthèse : conversion de l'énergie électromagnétique (la lumière) en énergie chimique (le glucose).



**La chlorophylle**

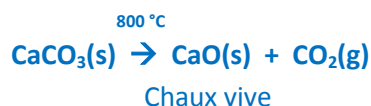
### 3 – Le calcium Ca :

- Caractère métallique plus marqué que Mg, mais propriétés semblables.
- **CaCO<sub>3</sub>** : obtenu à partir de la craie (90-98% de CaCO<sub>3</sub>) ou du calcaire (> 50 % de CaCO<sub>3</sub>).

**Le marbre** : CaCO<sub>3</sub> dense susceptible d'être poli, coloré par des impuretés (cations de Fe).

Existe sous deux formes : **calcite** et **aragonite**.

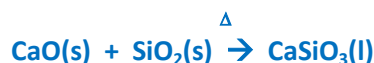
**Calcination** = décomposition à HT pour donner l'oxyde CaO :



Décomposition qui nécessite une température supérieure à celle de MgCO<sub>3</sub> : Ca<sup>2+</sup> plus gros est moins efficace que Mg<sup>2+</sup> pour fixer un O<sup>2-</sup> de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

- **CaO Chaux vive** :  
- Production mondiale en quantités énormes, 40 % en masse produite utilisée en métallurgie.

- **Sidérurgie** : utilisée comme base de Lewis, les ions  $O^{2-}$  réagissent sur la silice  $SiO_2$  pour former un laitier liquide ce qui diminue les impuretés en Si (et d'autres métaux) dans les aciers :



Il faut environ 50 kg de CaO pour produire une tonne de Fe.

- Utilisée pour décarbonater les eaux trop dures, par précipitation de  $CaCO_3$  (adoucissement de l'eau) et ajuster le pH des sols.

- **$CaSO_4 \cdot xH_2O$**  : les plâtres obtenus à partir de la chaux éteinte  $Ca(OH)_2$ .

Le plâtre à mouler  **$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O(s)$**  se gâche avec de l'eau pour former le gypse :



Plâtre à mouler

gypse

- **$Ca_5(PO_4)_3OH$**  : **hydroxyapatite** qui constitue l'émail dentaire.

- Carie dentaire=Destruction des dents par les acides :



- $H_3O^+$  : provient des acides carboxyliques produits par les bactéries sur les restes de nourriture.

- Si  $OH^-$  remplacé par  $F^-$ , on obtient un revêtement résistant : **fluoroapatite**.



Hydroxyapatite

Fluoroapatite

C'est la raison pour laquelle on ajoute NaF à l'eau potable ou on prépare des dentifrices fluorés à partir de fluorure d'étain  $SnF_2$  ou  $Na_2FPO_4$  qui fortifient les dents.

**Tableau 3 : Propriétés des composés du groupe 2**

Composé	Formule	Commentaires
<b>Oxydes</b>	MO	Formés par la décomposition des carbonates ; bases fortes (BeO est amphotère) ; réagissent avec l'eau pour donner les hydroxydes ; résistent aux HT
<b>Hydroxydes</b>	$M(OH)_2$	Formés par action de l'eau sur les oxydes ou par précipitation des solutions de sels ; peu solubles dans l'eau (sauf Ba) ; bases fortes (amphotère pour Be)
<b>Carbonates</b>	$MCO_3$	Très peu solubles dans l'eau ; la plupart d'entre eux sont décomposés en oxydes par la chaleur
<b>Hydrogéné-carbonates</b>	$M(HCO_3)_2$	Solides instables ; plus solubles que les carbonates
<b>Nitrates</b>	$M(NO_3)_2$	Se décomposent en $NO_2$ et $O_2$ lorsqu'on les chauffe ; solubles dans l'eau

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- **Chimie : molécules, matières, métamorphoses, Peter Atkins et Loretta Jones, Editions DE Boeck Université, 2009.**
- **Chimie inorganique, Duward Felix Shriver et Peter William Atkins, De Boeck université, 2001.**
- **Chemistry : The Central Science, Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr., Bruce E. Bursten et Catherine J. Murphy, Pearson International Edition, 2009.**