

CHAPITRE II

LES ALCALINS

II.I. INTRODUCTION

- Nom : métaux alcalins (alcalin : de l'arabe *al-qaly*, la soude).
- Config. électronique de valence : ns^1
- Propriétés physiques et chimiques dominées par le fait qu'ils perdent facilement leur unique électron de valence.

II.II. LES ELEMENTS

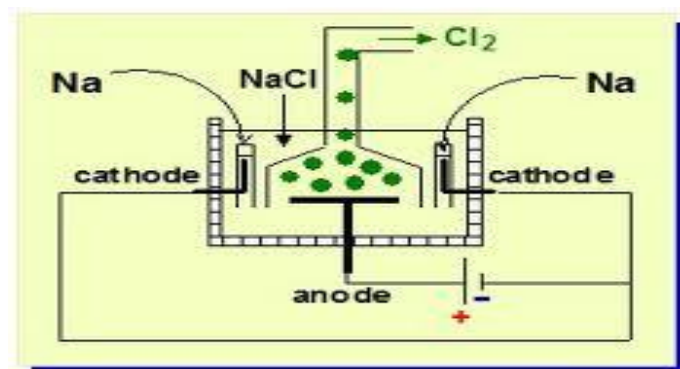
- Il s'agit des métaux qui réagissent le plus violemment.
- Ils s'oxydent facilement et n'existent pas dans la nature à l'état libre métallique.

1 - Préparation

- Difficiles à extraire de leurs composés, mais obtenus par électrolyse de leurs sels fondus. Exemple du **procédé DOWNS** : obtention du sodium par électrolyse du sel gemme NaCl (en présence de CaCl_2 pour abaisser la température de fusion de NaCl, de 800 °C à 600 °C ce qui est plus économique):



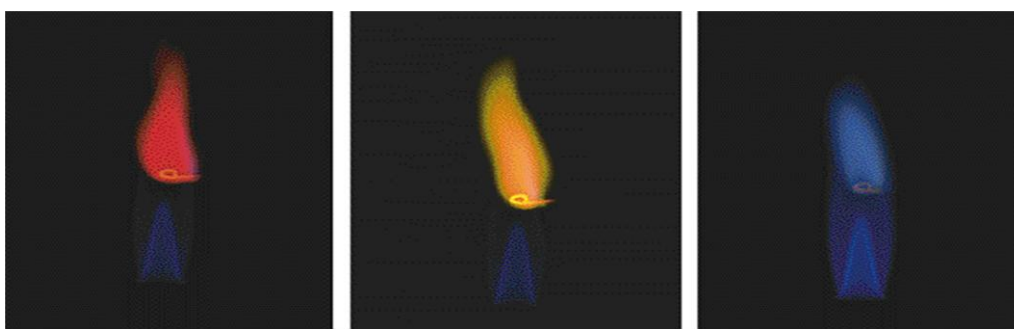
- Production annuelle supérieure à 20000 tonnes de sodium, utilisé surtout comme liquide de refroidissement dans les réacteurs nucléaires.



Attention ! Ne pas confondre l'électrolyse de NaCl(l) à celle de NaCl(aq) .

2 - Propriétés physiques

- Parmi ces éléments, le **lithium** est le plus dur.
- Le **point de fusion** décroît de haut en bas (**effet de la taille** sur l'empilement des atomes).
- Possèdent des **points d'ébullition élevés** et sont d'excellents **conducteurs** de la chaleur en plus de leur stabilité vis-à-vis des radiations.
- Certains **alliages Na – K** sont liquides (mauvais empilement des atomes de tailles différentes) et utilisés comme **réfrigérants** dans les réacteurs nucléaires.
- Emettent de la couleur lorsqu'ils sont mis en contact avec une flamme à haute température : excitation de l'électron ns^1 et retour de np vers ns avec **émission de couleur**.



Li :
 $2p \rightarrow 2s$

Na :
 $3p \rightarrow 3s$

K :
 $4p \rightarrow 4s$

Tableau 1 : Propriétés physiques des alcalins.

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

Z	Symbole	PF(°C)	PE(°C)	ρ (g/cm ³)
3	Li	181	1347	0,53
11	Na	98	883	0,97
19	K	64	774	0,86
37	Rb	39	688	1,53
55	Cs	28	678	1,87
87	Fr	27	677	-----

- ✓ Les PF sont très bas, ce sont les métaux les plus réactifs.
- ✓ Ce sont des métaux très légers.

3 - Propriétés chimiques :

- Les métaux **Li**, **Na** et **K** se **corrodent** rapidement dans l'air humide. **Rb** et **Cs** sont encore plus réactifs et conservés dans des ampoules scellées **à l'abri de l'air**. Le **Fr**, **radioactif**, n'a jamais été isolé en quantité visible.
- Ils existent souvent sous forme de **cation monochargé** (Na^+ par exemple) car leur énergie de première ionisation (EI) est **très faible** et de ce fait leurs **composés** sont **ioniques**.
- Ce sont de **bons réducteurs** car EI très faible.

Exemple : utilisation de Na fondu pour préparer Zr et Ti à partir de leurs chlorures :



- Leurs π° sont très < 0 : **réduction de H_2O** :



**Cette réaction est de plus en plus violente de haut en bas,
elle est explosive et dangereuse avec Rb et Cs.**

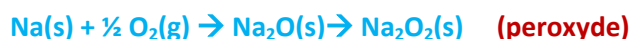
- Avec **l'ammoniac liquide** : On obtient des solutions d'électrons et de cations métalliques qui servent à réduire les composés organiques.
- Tous les métaux alcalins **réagissent avec les non-métaux** (sauf les gaz nobles) :

Avec l'azote :



Avec l'oxygène :

- La **nature** du produit **varie** de haut en bas.
- Le produit est stable si tailles du cation et de l'anion voisines.



- KO_2 est un solide jaune orangé utilisés dans les **systemes respiratoires** en circuit fermé (masques à gaz, sous marins et navette spatiale). KO_2 élimine la vapeur d'eau exhalée en produisant de l'oxygène gazeux :



Ensuite KOH élimine le CO_2 dégagé :



Actuellement, le potassium préparé sert à fabriquer KO_2 pour cet usage.

Tableau 2 : Propriétés chimiques des alcalins.

Réactif	Réaction avec M
H_2	$2\text{M}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{MH}(\text{s})$
O_2	$4\text{Li}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ (oxyde)
	$2\text{Na}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$ (peroxyde)
	$\text{M}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MO}_2(\text{s})$, M=K,Rb,Cs (superoxyde)
N_2	$6\text{Li}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N}(\text{s})$
	$\text{Li}_3\text{N}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 3\text{LiOH} + \text{NH}_3(\text{g})$
X_2 (halogène)	$2\text{M}(\text{s}) + \text{X}_2(\text{g,l,s}) \rightarrow 2\text{MX}(\text{s})$
H_2O	$2\text{M}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{MOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
S	$2\text{M}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \rightarrow \text{M}_2\text{S}(\text{s})$

III.II. COMPOSES DE Li, Na et K

1 - LE LITHIUM Li :

- Li premier du groupe **diffère du reste** mais **ressemble à Mg** (ressemblance diagonale).

Cause : taille petite de Li^+ donc **très polarisant** d'où liaison covalente et interaction ion-dipôle qui donne des sels de Li hydratés.

➤ Li utilisé en :

- Céramiques, Lubrifiants, Piles, Médecine, Savons de Li.
- Production du tritium pour les ogives nucléaires : ${}^6_3\text{Li} + {}^1_0n \rightarrow {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He}$



- $\text{LiAlH}_4(\text{s})$: Hydrure de lithium aluminium : usage dans la production de bon nombre de produits pharmaceutiques et de parfums.
- $\text{LiBH}_4(\text{s})$: Borohydrure de lithium : **synthèse organique**.
- $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$: Carbonate de lithium : traitement de la schizophrénie.

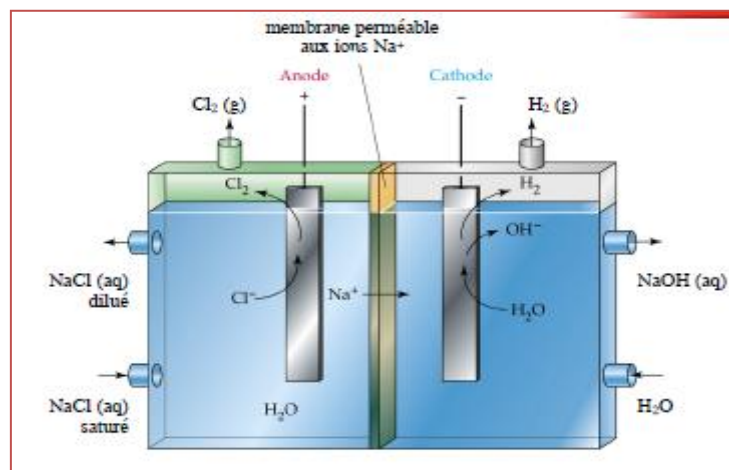
2 - LE SODIUM Na :

Les composés de Na sont **importants** car **solubles** dans l'eau et **bon marché**.

- **NaCl** : solide blanc cristallisé, il est plus utilisé que H_2SO_4 .
- Obtenu à partir des mines de **sel gemme** ou par évaporation des **saumures** (solutions de NaCl plus concentrées que celles de l'eau de mer).
- Assaisonnement des aliments (sel de cuisine).
- Conservation de la viande, du poisson, du fromage.
- **Fabrication** industrielle de la **soude caustique**, du **carbonate de sodium** (soude Solvay), du **chlore**, du **chlorure d'hydrogène**.
- Fabrication du savon, industrie du textile et du papier.

- Sel de **déneigement** (la solution saturée gèle à -21°C).
- Utilisé pour produire H_2 , Cl_2 et NaOH par **électrolyse**.
- **NaOH** : hydroxyde de sodium ou soude caustique, produit solide blanc, **corrosif**, **hygroscopique**, très soluble dans l'eau et bon marché pour produire d'autres sels de Na.

L'électrolyse à membrane pour la production électrolytique de NaOH



- Sa solution aqueuse est une **base forte**.
- **Neutralise** les acides en formant des sels :



- **Précipite** la plupart des **métaux** de leurs sels sous forme d'**hydroxydes** :



- **Réagit** avec les **oxydes acides** pour donner des sels de sodium et de l'eau :



- **Réagit** avec les **halogènes** pour donner des sels de sodium et de l'eau :



- La soude caustique intervient dans la fabrication :
du savon, des colorants, du papier, des produits de nettoyage, de l'eau de Javel, du textile.

➤ Na_2SO_4 :

- Source naturelle en général $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sel de Glauber), sinon :



- Réaction totale car formation d'un produit volatil.
 - Sert à donner HCl au laboratoire.
 - Utilisé dans les détergents, dans le traitement du papier, comme matériau pour chauffage solaire.
- NaHCO_3 : bicarbonate de sodium, ou de soude ou levure chimique qui lève les pâtes de pain ou de gâteaux suite à la réaction (CO_2 libéré fait lever la pâte) :



Utilisé également dans la préparation de sels et de boissons effervescentes.

- Na_2CO_3 anhydre : C'est une source d'oxydes de sodium utilisés en industrie du verre (= Oxyde formateur : SiO_2 , B_2O_3 , ... et un modificateur fondant : Na_2O , MgO , ... ou/et un modificateur stabilisant ou/et colorant : CaO , Fe_2O_3 , ...)
- NaCN : cyanure de sodium, utilisé en hydrométallurgie dans l'extraction de l'or et de l'argent des minerais :



3 - LE POTASSIUM K :

- Les sources minérales de K sont :
- La sylvinite KCl .
 - La carnallite $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- Les composés de K sont **plus chers** que ceux de Na.
 - KNO_3 peu hygroscopique, libère O_2 : oxydant employé dans les allumettes, les explosifs et la conservation de la viande. $2\text{KNO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{KNO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$
 - K_2HPO_4 : hydrogénophosphate de potassium, agent pour **solutions tampons**.

Les composés des métaux alcalins sont en général des **solides ioniques** à PF élevés et de **couleur blanche** sauf si l'anion est coloré :

- K_2CrO_4 (**jaune**) et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (**orange**) : oxydants puissants utilisés dans les allumettes, les feux d'artifice et la teinture textile.
- KMnO_4 (**violet sombre**): utilisé comme désinfectant et comme oxydant au laboratoire.

Tableau 3 : Propriétés des composés du groupe 1

Composé	Formule	Commentaires
Oxydes	M_2O	Formés par la décomposition des carbonates ; bases fortes ; réagissent avec l'eau pour donner les hydroxydes
Hydroxydes	MOH	Formés par réduction de l'eau par le métal, ou à partir des oxydes ; bases fortes
Carbonates	M_2CO_3	Solubles dans l'eau ; la plupart d'entre eux sont décomposés en oxydes par la chaleur
Hydraténo-carbonates	MHCO_3	Bases faibles dans l'eau ; peuvent être obtenus sous forme de solides
Nitrates	MNO_3	Se décomposent en nitrites en dégageant de l'oxygène lorsqu'on les chauffe

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.**