



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Badji-Mokhtar ANNABA

Faculté de Médecine

Département de Pharmacie

Laboratoire de Chimie Minérale Pharmaceutique

Pr.A.MERAH

LES METAUX ALCALINS
(Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Césium)

PLAN :

I- Etat naturel

Propriétés physiques

Propriétés chimiques

a) Avec l'eau

b) Avec l'ammoniaque

c) Avec l'hydrogène

d) Avec l'oxygène

II- Principaux composés des alcalins et leurs utilisations

II-1- Oxydes, peroxydes, superoxydes, sous oxydes et ozonides

II-2- Les hydroxydes

II-3- Les halogénures

II-4- Composés d'oxo anions

II-4-1- Carbonates, hydrogénocarbonates

II-4-2- Phosphates, nitrates et sulfates

II-5- Préparation

II-6- Utilisations

Les alcalins

1. Etat naturel

Les métaux alcalins sont les éléments du groupe IA, autres que l'hydrogène à savoir le

Lithium (Li: Z=3), le sodium (Na: Z=11), le potassium (K: Z=19), le rubidium (Rb: Z= 37), le césium (Cs: Z=55) et le

francium (Fr: Z=87). Le sodium et le potassium représentent respectivement 2,6 % et 2,4 % de la masse de la croûte

terrestre, les autres alcalins, par contre, sont très peu répandus : la croûte terrestre ne contient qu'environ 0,03 % de

rubidium, 0,004% de lithium et 0,0007% de césium. Quant au francium, c'est un élément dont tous les isotopes sont

radioactifs, par conséquent, il est pratiquement absent de la croûte terrestre. Le principal isotope du francium est le francium

$^{223}_{87}\text{Fr}$ qui provient de la désintégration de l'actinium 227 ($^{227}_{89}\text{Ac}$) selon la réaction $^{227}_{89}\text{Ac} \rightarrow ^{223}_{87}\text{Fr} + ^4_2\text{He}$

Le francium est présent dans les minerais d'uranium de façon extrêmement temporaire car sa période n'est que de 21

minutes. En raison de leur très grande réactivité chimique, les alcalins n'existent nulle part dans la nature à l'état non

combiné : on les trouve seulement dans des composés chimiques où ils sont combinés à d'autres éléments. Le sodium, se

trouve sous forme de chlorure de sodium (NaCl) (mines de sel gemme) et est très abondant dans l'eau de mer et des océans,

de sulfates (Na_2SO_4), nitrates (NaNO_3), carbonates (Na_2CO_3), d'hydrogénocarbonates (NaHCO_3). Il est également présent dans des composés plus complexes tels que le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et de cryolithe (AlNa_3F_6). Le potassium se trouve sous forme de chlorures, sylvine (KCl), sylvinite (KCl-NaCl) et la carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfates (K_2SO_4), nitrates (KNO_3) et dans des composés plus complexes comme les silicates.

Le lithium, le rubidium et le césium ne sont présents dans la nature qu'à l'intérieur de minerais très complexes ($\text{Li AlSi}_2\text{O}_6$; $\text{Al}_2\text{K}_2\text{Li}_2\text{F}_2(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_3$; $9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

II.2. Propriétés physiques

Les alcalins sont des **solides cristallins** qui adoptent le système **cubique centré** comme système de cristallisation, leur cohésion est assurée par la liaison métallique (délocalisation des électrons de valence dans l'ensemble du métal) et par conséquent, ils possèdent les caractéristiques générales des métaux: **bonne conductibilité électrique et thermique, éclat métallique, ductilité et malléabilité élevées**. Les alcalins sont à l'état métallique des solides **particulièrement mous**. Le tableau II.1, présente quelques propriétés physiques des alcalins. Les températures **de fusion, d'ébullition** ainsi que les variations d'enthalpie de sublimation ou d'atomisation ΔH_{sub}^0 et ΔH_0^0 , **sont faibles** par rapport à d'autres éléments

métalliques. Cela est dû au fait que dans leur cas, la liaison métallique est relativement faible étant donné qu'il n'y a qu'un seul électron de valence susceptible de l'assurer. Ces éléments présentent, en outre, des masses volumiques plus faibles que les autres métaux du fait de leur grand rayon atomique (ce sont les atomes les plus gros).

Les alcalins peuvent être distingués très facilement par des tests de flamme car les spectres dans le visible sont très différents. Les couleurs de flamme observées sont les suivantes :

- Li, rouge ;
- Na, jaune-orangé ;
- K, lilas ;
- Rb, bleuâtre-violet ;
- Cs, bleu.

Propriétés chimiques

Les alcalins sont très réactifs chimiquement, ce sont même les plus réactifs de tous les éléments. Ils doivent leur réactivité à leurs faibles énergies d'ionisation (tableau II.1). Ce sont donc de très bons réducteurs puisqu'ils cèdent très facilement leur unique électron de valence pour adopter le nombre d'oxydation +1. Leur réactivité augmente lorsqu'on passe du lithium qui a la plus grande énergie d'ionisation au césium qui a la plus faible.

a) Avec l'eau

Les métaux alcalins sont connus pour leur réaction violente avec l'eau. Cette violence augmente au fur et à mesure que l'on parcourt le groupe du lithium au césium. La réaction produit l'hydroxyde d'alcalin et libère du dihydrogène. Si M est l'alcalin, la réaction avec l'eau donnera:

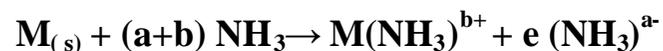


Exemple:



b) Avec l'ammoniaque

La solution diluée de sodium dans l'ammoniac possède une couleur bleue identique à celle obtenue avec d'autres métaux également solubles (alcalins, **Ca, Sr, Ba, Eu, Yb**). Ces solutions sont conductrices de courant, fortement réductrices et paramagnétiques. Ces propriétés s'expliquent bien en supposant une ionisation du métal avec formation d'un cation solvaté et d'un électron solvaté responsable de la couleur bleue.

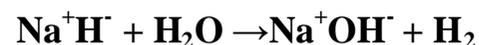


La présence d'électrons solvatés justifie le pouvoir réducteur important de la solution, largement utilisée en chimie préparative.

c) Avec l'hydrogène

Le dihydrogène forme avec les alcalins des hydrures ioniques dans lesquels l'hydrogène se trouve à l'état d'ion **H⁻** et l'alcalin à l'état d'ion **M⁺** ; exemples : **Na⁺H⁻**. **Li⁺H⁻**.

Ces hydrures possèdent les caractéristiques générales des composés ioniques : comme leur cohésion est assurée par la liaison ionique qui est une liaison forte, ils sont solides à la température ordinaire, possèdent des températures de fusion et d'ébullition élevées. Ils conduisent l'électricité à l'état fondu et en solution aqueuse. Lors de leur électrolyse, il y a libération de dihydrogène à l'anode. Les hydrures ioniques sont des réducteurs très puissants car l'hydrogène qui s'y trouve a le nombre d'oxydation -1 et il a fortement tendance à adopter le nombre d'oxydation 0 ou +1. Plongés dans l'eau, ils donnent une réaction vive avec dégagement de dihydrogène :



d) Avec l'oxygène

A cause de leur très grande réactivité chimique, les alcalins sont attaqués par l'oxygène de l'air et ils se recouvrent instantanément d'une couche d'oxyde, contrairement aux autres éléments du groupe, le lithium est attaqué par l'azote de l'air et non par l'oxygène et se recouvre d'une couche de nitrure (Li_3N). Pour conserver les alcalins à l'état métallique, il

faut donc les protéger de l'attaque de l'air. Au laboratoire on les immerge dans un hydrocarbure (pétrole, benzène, etc.), tandis que dans l'industrie, on les immerge dans une atmosphère d'argon.

II-Principaux composés des alcalins et leurs utilisations

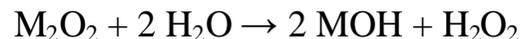
II-1-Oxydes, peroxydes, superoxydes, sous oxydes et ozonides

Tous les alcalins forment des oxydes en présence d'air, le produit principal de la combustion dépend de la nature du métal.

Le lithium conduit à la formation de l'oxyde de lithium **Li₂O**, le sodium au peroxyde **Na₂O₂**, tandis que le potassium, le rubidium et le césium forment des superoxydes (**KO₂**, **RbO₂** et **CsO₂**).



On peut obtenir les oxydes Na_2O , K_2O , Rb_2O et Cs_2O avec un apport limité d'air, mais il vaut mieux les préparer par décomposition thermique des peroxydes ou des superoxydes. Les couleurs des oxydes vont du blanc à l'orange; Li_2O et Na_2O forment des cristaux blancs tandis que K_2O est jaune pâle, Rb_2O jaune et Cs_2O orange. Tous les oxydes sont des bases fortes et la basicité croit de Li_2O à Cs_2O . Les superoxydes et les peroxydes contiennent respectivement l'ion paramagnétique O^{2-} et l'ion diamagnétique O_2^{2-} . Les oxydes, les peroxydes et les superoxydes des métaux alcalins réagissent avec l'eau selon les équations ci-dessous. KO_2 est utilisé dans les masques respiratoires où il absorbe H_2O ce qui produit O_2 pour la respiration et KOH , qui absorbe le CO_2 exalé.



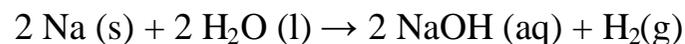
Le peroxyde de sodium réagit avec CO_2 pour donner Na_2CO_3 , ce qui permet de l'utiliser pour purifier l'air dans des espaces confinés (par exemple dans les sous-marins); KO_2 agit de la même façon, mais plus efficacement. Bien que les peroxydes d'alcalins se décomposent par chauffage selon l'équation : $\text{M}_2\text{O}_2(\text{s}) \rightarrow \text{M}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$ leur stabilité thermique dépend de la taille du cation. Li_2O_2 est le peroxyde le moins stable, Cs_2O_2 est le plus stable. Les stabilités des superoxydes vis-à-vis de la décomposition en M_2O_2 et O_2 suit la même évolution. Les ozonides contiennent l'ion coude paramagnétique O^{3-} .

Les sels KO_3 , RbO_3 et CsO_3 peuvent être préparés à partir des peroxydes ou des superoxydes par réaction avec l'ozone, mais cette méthode échoue ou donne de faibles rendements pour LiO_3 et NaO_3 . Ces ozonides ont été préparés dans l'ammoniac liquide par l'interaction de CsO_3 avec une résine échangeuse d'ions Li^+ ou Na^+ .

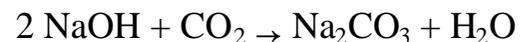
II-2-Les hydroxydes

Les hydroxydes des métaux alcalins de formule générale MOH , sont les bases les plus fortes que l'on connaisse. Ce sont des solides ioniques blancs très solubles dans l'eau (LiOH est nettement moins soluble que les autres). Tous les métaux alcalins réagissent avec l'eau pour former du dihydrogène et des hydroxydes M^+OH^- .

Par exemple:



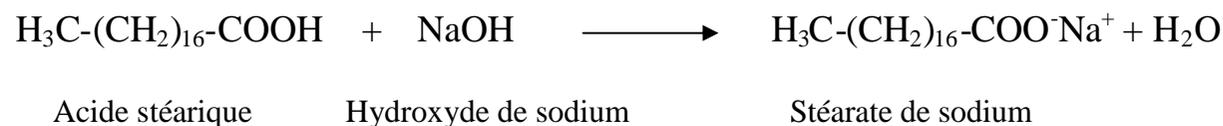
Ces réactions sont très exothermiques et de plus en plus violentes lorsque l'on descend le long du groupe. Le lithium, le sodium et le potassium sont tous moins denses que l'eau (tableau II.1) ils réagissent donc à la surface du liquide. A l'exception du lithium, ces réactions sont suffisamment exothermiques pour fondre les métaux. Le rubidium et le césium sont plus denses que l'eau et ils coulent. Ils réagissent extrêmement violemment et l'énergie libérée par l'inflammation du dihydrogène peut provoquer une explosion. Les hydroxydes des métaux alcalins sont très hygroscopiques car ils absorbent très facilement l'humidité, ainsi si l'on ne prend soin de maintenir bouché un flacon contenant des pastilles de NaOH, le contenu du flacon se transforme en une masse compacte plus ou moins visqueuse par suite de l'absorption de l'humidité de l'air. En présence d'humidité, les hydroxydes des métaux alcalins absorbent également le dioxyde de carbone selon la réaction:



Comme on peut le constater, cette absorption a pour effet de neutraliser les ions OH^- de l'hydroxyde, par conséquent, lorsqu'on utilise au laboratoire une solution de NaOH pour effectuer les titrages, il faut maintenir constamment bouché le flacon contenant cette solution sinon sa concentration va changer au fur et à mesure qu'elle absorbe le CO_2 de l'air. De tous les hydroxydes des métaux alcalins, l'hydroxyde de sodium appelé auparavant soude caustique et dans une moindre mesure, l'hydroxyde de potassium appelé potasse auparavant), sont les plus connus et les plus utilisés tant au laboratoire que dans l'industrie chimique. Au laboratoire, on emploie l'hydroxyde de sodium lorsque l'on a besoin d'une base forte pour les titrages acido-basique. Dans l'industrie, NaOH sert à la fabrication de nombreux produits tels que les savons, les détergents, l'eau de Javel, les pâtes à papier, etc.

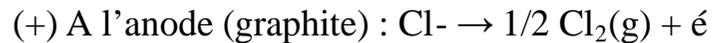
Les savons sont des sels alcalins d'acides gras dont la chaîne hydrocarbonée comporte 12 à 18 atomes de carbone.

Exemple de fabrication du savon à partir de l'acide stéarique et de la soude :

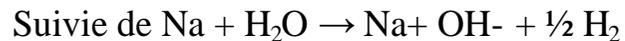
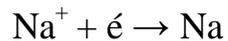


Cette réaction s'appelle réaction de saponification. Les savons disponibles sur le marché ne sont pas tous des sels de sodium, l'industrie fabrique aussi des sels de potassium d'acides gras en employant de l'hydroxyde de potassium KOH qui est cependant plus coûteux que NaOH.

Les savons à base d'hydroxyde de potassium sont mous tandis que ceux à base d'hydroxyde de sodium sont durs. NaOH sert à la fabrication de l'eau de Javel ($\text{NaClO} + \text{NaCl}$) par électrolyse de NaCl en solution aqueuse, les compartiments cathodique et anodique ne sont pas séparés, la réaction a lieu à 20°C. Les réactions aux électrodes sont les suivantes :



(-) A la cathode (en fer), deux réactions successives se produisent :



Lorsque les compartiments cathodique et anodique sont séparés par un diaphragme on obtiendra NaOH, Cl_2 et H_2 .

II-3-Les halogénures

Les halogénures d'alcalins ont comme formule générale M^+X^- , où M représente le métal alcalin et X l'halogène. Le plus connu et le plus courant est le chlorure de sodium NaCl. Il est très abondant dans l'eau des mers et des océans et il en existe également des gisements dans la croûte terrestre (sel gemme). En plus de constituer un aliment essentiel à l'homme et aux animaux domestiques, NaCl est une matière première dans l'industrie chimique. C'est en effet à partir de l'électrolyse de NaCl fondu que l'on obtient le dichlore Cl_2 et le sodium. Dans le cas de l'électrolyse de NaCl fondu, les réactions aux électrodes sont les suivantes :

A l'anode en graphite: $Cl^- \rightarrow 1/2 Cl_2 + e^-$

A la cathode : $Na^+ + e^- \rightarrow Na$

A condition que les compartiments anodique et cathodique soient séparés pour empêcher la recombinaison du sodium et du dichlore.

Comme autre halogénure, nous pouvons citer le chlorure de potassium KCl, qui est surtout utilisé comme engrais, il sert également à la préparation d'autres engrais comme le nitrate de potassium KNO_3 et le sulfate de potassium K_2SO_4 .

II-4- Composés d'oxo anions

Les métaux alcalins forment des sels en présence d'oxoanions comme les carbonates, les hydrogénocarbonates, les sulfates, les nitrates et les phosphates.

II-4-1- Carbonates, hydrogénocarbonates

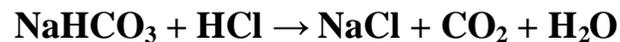
Les carbonates d'alcalins ont pour formule générale $2 M^+, CO_3^{2-}$, le plus important est le carbonate de sodium Na_2CO_3 . Il est utilisé pour, la fabrication des verres, l'adoucissement des eaux, la fabrication de détergents, pour la production de l'hydrogénocarbonate de sodium ($Na^+HCO_3^-$). Il a également abondamment été utilisé comme alcali dans l'industrie de la cellulose et du papier. En sidérurgie, Na_2CO_3 est tout à la fois un fondant, un désulfurant, un désilicifiant, déphosphorant et un déniturant. Les opérations de désulfuration entre hauts-fourneaux et convertisseurs d'aciérie utilisent des briquettes de soude. Le carbonate de sodium est utilisé dans l'alimentation comme additif alimentaire et réglementé sous le numéro E500(i). Il sert comme anti-agglomérant, régulateur alimentaire de pH et agent de levuration. Il entre dans la composition de certains isolants à base de chanvre, en usage dans le secteur du bâtiment. C'est un agent de neutralisation pour les eaux

agressives, il intervient dans la production des eaux potables suivant des normes officielles. Il neutralise aussi l'acide sulfurique des batteries.

Les hydrogénocarbonates d'alcalins ont pour formule générale $M^+(HCO_3)^-$.

L'hydrogénocarbonate de sodium $Na^+HCO_3^-$ désigné auparavant sous le nom de bicarbonate de sodium, est couramment employé comme levure en pâtisserie et en boulangerie. Son action est due au fait qu'il se décompose en provoquant un dégagement de CO_2 qui fait lever la pâte.

Il peut être également employé comme antiacide pour neutraliser l'excès d'acidité de l'estomac ; en présence des ions H_3O^+ provenant du chlorure d'hydrogène HCl contenu dans l'estomac selon la réaction :



II-4-2-Phosphates, nitrates et sulfates

Les phosphates, nitrates et sulfates d'alcalins ont respectivement pour formules

$(M^+)_3(PO_4)^{3-}$, $M^+NO_3^-$ et $(M^+)_2SO_4^{2-}$. Ils sont utilisés comme engrais chimiques. D'importantes proportions de phosphates de sodium ont été incorporées aux détergents synthétiques, mais ces proportions ont considérablement baissé. Les phosphates en question sont $Na_4P_2O_7$ et $Na_5P_3O_{10}$, leur addition aux détergents se justifie par le fait qu'ils jouent un rôle

d'adoucisseur d'eau d'une part et, par le fait qu'ils augmentent le pouvoir nettoyant du détergent. Toutefois, leur utilisation a été fortement contestée car ils constituent un grave facteur de pollution, en effet une fois déversés dans les cours d'eau, ils agissent comme agents fertilisants et provoquent une certaine prolifération d'algues (eutrophisation des eaux) or ces algues surabondantes consomment de trop grandes quantités d'oxygène dissous dans l'eau qui ne s'y trouve plus en quantité suffisante pour la faune aquatique cette dernière meurt par asphyxie.

Le nitrate de sodium NaNO_3 , de même que le nitrite de sodium NaNO_2 sont très employés comme additifs alimentaires ; on les ajoute aux diverses viandes froides pour empêcher la formation des bactéries qui causent le botulisme, et aussi pour accentuer la couleur rose de la viande et donner du piquant. Cependant ces composés conduisent à la formation dans l'estomac de nitrosamines, lesquels sont considérés comme des agents hautement cancérigènes.

II-5-Préparation

Le sodium, le plus important économiquement des métaux alcalins est préparé selon le procédé Downs par électrolyse de NaCl fondu. On ajoute CaCl_2 pour diminuer la température d'exploitation à environ 870 K, puisque NaCl pur fond à 1073 K. Le lithium est extrait de LiCl par un procédé électrolytique similaire. On obtient d'abord LiCl à partir du spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) en le chauffant avec CaO pour donner LiOH qui est ensuite transformé en chlorure. On obtient le potassium par

électrolyse de KCl, mais une méthode d'extraction plus efficace consiste à faire agir la vapeur de Na sur KCl fondu dans une tour de fractionnement à contre courant. On obtient un alliage Na-K qu'on peut séparer en ses composants par distillation. De même Rb et Cs peuvent être obtenus à partir de RbCl et CsCl. On peut obtenir de petites quantités de Na, K, Rb et Cs par décomposition thermique de leurs azotures :



On utilise NaN_3 dans les « airbags » des voitures.

Le lithium ne peut être obtenu par une réaction analogue car les produits se recombinent pour donner le nitrure Li_3N .

II-6-Utilisations

Seuls le sodium, le potassium et plus récemment, à un degré moindre, le lithium ont une importance pratique notable, pour eux-mêmes, (lithium, sodium) ou pour leurs très nombreux dérivés. En ce qui concerne le lithium nous pouvons citer :

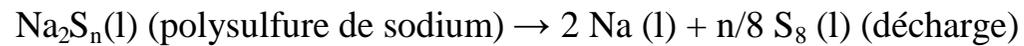
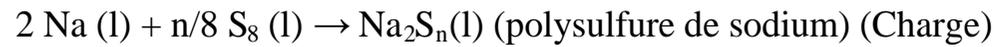
- Les nouveaux alliages Al-Li (2.5 % Li) entraînant jusqu'à 10 % de gain en masse (aéronautique).
- Les organolithiens tel le n-butyllithium $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (synthèse, polymérisation d'élastomères) ;
- Les batteries au lithium.

- l'utilisation de ${}^6\text{Li}$ dans le nucléaire .
- LiAlH_4 (réducteur) ; - Li_2CO_3 (verrerie, émaux, métallurgie Al) ;
- le stéarate de lithium (graisses) ;

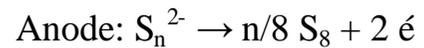
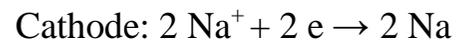
L'élément lithium est utilisé également à faibles doses pour combattre les dépressions mentales, (Li_2CO_3 , 1 à 2 g/jour).

En tant que métal, le sodium est utilisé comme fluide de refroidissement (caloporteur) dans les surgénérateurs à neutrons rapides, en raison de sa basse température de fusion, de sa faible viscosité, de sa forte conductivité thermique. Citons également l'utilisation du sodium en métallurgie du titane et du zirconium et pour la préparation des tétraéthyle et tétraméthyle de plomb, employés pour augmenter l'indice d'octane de l'essence obtenus par action sous pression de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ avec un alliage de Na/Pb. On peut également électrolyser un organomagnésien sur une anode de plomb. Toutefois, pour des raisons de pollution et d'emploi de pots d'échappement catalytiques, on s'oriente actuellement vers l'emploi de carburants sans plomb. Les accumulateurs traditionnels comportent deux électrodes solides séparés par un électrolyte liquide. C'est l'inverse pour la cellule sodium-soufre, où les deux électrodes sont le sodium fondu (98°C) et le soufre fondu (219°C) avec

du graphite pulvérisé pour assurer la conduction, séparés par une paroi (l'électrolyte) en alumine β . La réaction de la cellule est :



Durant la charge, par exemple, on a :



Le sodium métallique est souvent utilisé sous forme dispersée, sur un support solide ou en phase liquide.