

RONÉOS DFGSP2 2020 - 2021

UE PL2.7: VASM 1-2

Date: 07/09/20 Plage horaire: 10h30-12h30

Enseignant: FORFAR Isabelle N°ISBN: 978-2-37366-079-1

<u>Ronéistes</u> TANGUY Matthieu – matthieutgy@icloud.com

DEMEYER William - williamdemeyer2@gmail.com

Généralités sur les métaux 1

Plan du cours:

I - Introduction

A - Rappels

B - Abondance des éléments chimiques

II - Propriétés générales des métaux et de leurs ions

A - Forment des cations

B - Charges des ions métalliques

C - Acides de Lewis

D - Propriétés rédox

III - Les réactions des métaux et de leurs ions

COLONNE 1: Les alcalins

I - Introduction

II - Réactivité des dérivés oxygénés des alcalins

A - Les oxydes, peroxydes, superoxydes

B - Les hydroxydes

III - Les sels des métaux alcalins

A - Les halogénures d'alcalins

B - Les carbonates et hydrogénocarbonates d'alcalins

IV - Les ions alcalins dans l'organisme

V - Les alcalins : utilisations

A - Lithium

B - Sodium

C - Potassium

Cette UE est composée de deux modules : un de chimie inorganique (module 1) et un de chimie organique (module 2). Deux TP de 3h auront lieu en octobre ainsi qu'un ED d'1h30 en novembre. Concernant l'examen, il y aura peu ou pas de QCMs. En effet celui-ci sera sous forme de Questions Rédactionnelles Ouvertes Courtes (QROC). Afin de s'entraîner, la prof mettra en ligne sur formatoile un module de révision avec des exercices.

Avant de commencer le cours, il faut savoir que les métaux sont vraiment très important de part leurs propriétés pour la biologie, la biochimie, les médicaments...

NB : Les différentes valeurs dans les tableaux ou graphiques ne sont pas à retenir mais aident à la compréhension et servent d'illustration.

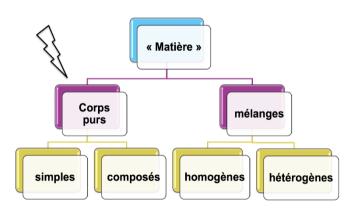
I.Introduction

A. Rappels

La matière se décompose en deux classes : les corps purs et les mélanges.

Un corps pur est une substance qui est constituée d'une seule espèce chimique, d'un seul type de molécule. La molécule peut se composer soit de corps purs simples (entité chimique constituée d'un seul type d'atome) soit de corps purs composés (entité chimique constituée de plusieurs types d'atomes).

Un **mélange** peut être **homogène** (substances non distinguables) ou **hétérogène** (substances distinguables au microscope entre différents métaux par exemple).



Les métaux sont des substances qui possèdent une propriété particulière, ils **s'oxydent très facilement**.

On peut classer les corps purs simples en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques.

Nom	Symbole	Couleur / aspect	Conductivité thermique [W/(m·K)]	Température de fusion [°C]	Etat physique	Conductivité électrique [S/m]	
Soufre	S	jaune	0,269	115,21	solide	0,5 ×10 ⁻¹⁵	
Tungstène	w	Gris blanc reflet métal	174,000	3 422,00	solide	8,9 ×10 ⁶	
Chrome	Cr	Blanc- argenté	93,700	1 907,00	solide	7,7 ×10 ⁶	
Azote	N	Incolore	0,026	-210,00	gaz	Trop faible pour être mesurée	
Hafnium	Hf	Gris argenté	18,400	2 233,00	solide	3,1 ×10 ⁶	

Ce tableau illustre les métaux et les non-métaux qui sont deux grandes familles aux propriétés très différentes.

La couleur gris/blanc-métal argenté est caractéristique des métaux.

On peut voir également que la **conductivité thermique** (capacité à conduire la chaleur) des métaux est relativement **élevée** contrairement aux non-métaux.

Il en est de même pour la **température de fusion** qui est **importante** pour les métaux. En effet, les métaux sont généralement solides à température ambiante mais pas tous : le mercure lui par exemple est liquide à T° ambiante.

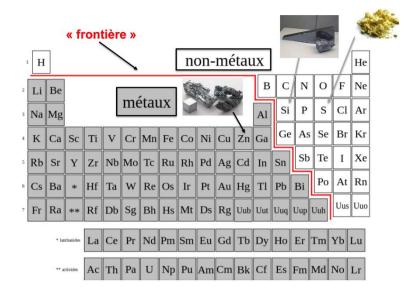
Les métaux conduisent l'électricité à l'inverse des non-métaux. Cela s'explique par la **liaison métallique** où l'interaction des atomes d'un métal forme autour d'eux un nuage électronique. Ainsi dès qu'il y a ce nuage électronique apte à être transféré, il y a conductivité électrique.

Résumé des propriétés physiques des métaux :

- Bon conducteurs électriques et thermiques
- Éclat métallique
- Solide (sauf Hg(I) condition standard à T = 298K)
- Point de fusion très élevé

Propriétés chimiques des métaux :

- Réagissent avec les acides
- Forment des oxydes basiques (un oxyde en présence d'eau forme une base)
- Forment des cations
- Forment des halogénures ioniques



Dans la classification périodique on peut établir une "frontière" ou une limite conventionnelle entre les métaux et les non-métaux. Au niveau de cette "frontière" il y a des éléments qui vont avoir à la fois des propriétés de métaux et de non-métaux (exemples : B, Si, ...).

Ces éléments sont des **métalloïdes** : ils ont le même aspect que les métaux, ce sont des **bons conducteurs thermiques** mais très **mauvais conducteurs électriques**.

Pour savoir si un élément est métallique ou non, on utilise la règle de **Sanderson** : un élément est métallique si le nombre d'électrons de sa couche *n* max est inférieur ou égal au numéro de sa période. <u>Exception</u> pour **l'Hydrogène** et le **Germanium** qui ne sont pas des métaux.

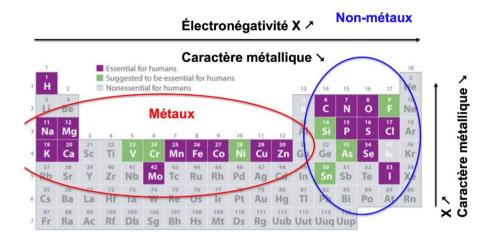
Exemple : le Calcium .. $4s^2$ donc 2 électrons sur sa couche n max = 4:2<4: Le Calcium est un métal.

B. Abondance des éléments chimiques

Au niveau de la <u>croûte terrestre</u>, **l'Oxygène** prédomine notamment dû à la présence d'eau. Ainsi la majeure partie des substances sont sous forme **oxydées**. On retrouve également en grande partie du Silicium (présent dans le sable), de l'Aluminium et en moindre quantité du Carbone, Phosphore, Hydrogène, mais qui sont très importants au niveau de cette croûte terrestre.

Au niveau du <u>corps humain</u>, **l'Oxygène** est aussi présent en majorité. Le Carbone et l'Hydrogène sont également présents en grande partie et important pour la constitution des molécules organiques. En moins grande quantité mais très important pour l'organisme, on peut retrouver du Calcium (important pour les os) du Sodium, du Magnésium, du Fer, ... En effet ces derniers présentent des propriétés particulières aux métaux et peuvent donc réaliser des **réactions d'oxydo-réduction** de part leurs cations.

Dans la classification périodique on retrouve les métaux et les non-métaux dont certains font partie des **éléments chimiques essentiels** pour le corps humain (en violet). Certains métaux non essentiels pour les humains sont toutefois utilisés par exemple en radiothérapie, imagerie ou chimiothérapie.



Concernant les métaux essentiels, ceux du **bloc s** (Ca, K, Na, Mg) sont présents en grande quantité chez un adulte normal contrairement à ceux du **bloc d** (Fe : quantité importante, Zn, Cu, Mn, Mo, Co). Même avec une bonne régulation de ces éléments, un déficit ou un excès provoque des maladies.

Ces métaux ont une **chimie particulière** car ils forment des liaisons spécifiques, notamment les éléments du **bloc d** grâce à leurs orbitales particulières qui sont différentes de celles du bloc s par exemple.

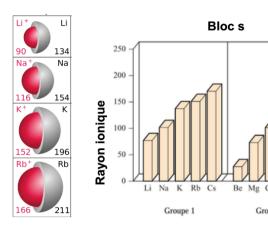
Ces orbitales d vont permettre d'intervenir dans des réactions particulières chez les métaux. Ainsi les métaux de ce bloc vont pouvoir agir par **transferts monoélectriques** dans les réactions d'oxydo-réduction. Et par **réaction de complexation**: liaison covalente de coordination entre un acide de Lewis (métal avec une lacune électronique) et une base de Lewis (toute substance capable d'apporter un doublet électronique).

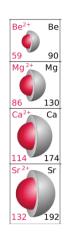
II. Propriétés générales des métaux et de leurs ions

A. Forment des cations

Un métal forme **exclusivement** des cations et en général ce sont les acteurs.

Lorsqu'un métal forme un cation on observe une **diminution du rayon ionique**. Permettant ainsi à des espèces de se loger dans des espaces plus spécifiques et plus petits : c'est le processus d'ionisation avec donc une contraction de l'espèce ionisée.





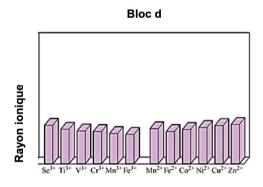
Le graphique ci-dessus montre l'évolution du **rayon atomique** du bloc s pour la colonne 1 (groupe 1) et la colonne 2 (groupe 2).

Sur les schémas à gauche et à droite du graphique, on voit bien la différence du rayon atomique entre l'ion (en rouge) plus petit et l'élément chimique (en gris) plus grand.

Dans la <u>colonne 1</u> du bloc s, les éléments passent d'une configuration $M : (n-1)p_{\cdot} ns_{\cdot}$ à une configuration de type gaz noble (sans électrons célibataires) $M : (n-1)p_{\cdot}$.

Dans la <u>colonne 2</u> du bloc s, les éléments passent d'une configuration $\mathbf{M}: (\mathbf{n-1})\mathbf{p_0} \cdot \mathbf{ns_2}$ à une configuration $\mathbf{M} : (\mathbf{n-1})\mathbf{p_0}$. Il est possible que les éléments de la colonne 2 perdent un électron mais cela forme des ions instables donc en général ces éléments ne forment que des cations bivalents.

Plus on descend dans la colonne, plus les rayons atomiques et ioniques augmentent.



Evolution du rayon ionique dans la 4ème période

On peut voir sur le graphique ci-dessus l'évolution du rayon ionique dans la 4ème période.

Au niveau du <u>bloc d</u>, dans la 4ème période les éléments ont une configuration électronique en **M** : {₁₈**Ar**} 3d·4s² (exception : Cr et Cu).

Concernant l'évolution du rayon ionique dans la 4ème période on peut voir des ions du type M³-ou M²-.

Les ions du <u>type M^{2+} </u> perdent leurs électrons périphériques qui se trouvent dans une même couche ce qui fait qu'ils ont à peu près le **même rayon ionique**. Ainsi un site biologique

doit être très spécifique pour accepter qu'un seul type d'ion métallique (exemple : Fe²⁺ est interchangeable avec Co²⁺ car rayon ionique très proche).

Les ions du <u>type M³</u> présentent une différence du rayon ionique plus importante que celle des ions M² mais celle-ci reste quand même faible.

En revanche, pour les métaux du **bloc s** le rayon ionique varie vraiment dans **une même colonne** (exemple : un site enzymatique qui accepte le Ca²⁺ pourra loger le Mg²⁺ mais pas un élément plus gros).

Remarques sur les éléments du bloc d :

- Ils répondent à des liaisons de coordination et pourront ainsi former des **molécules complexes**. C'est à dire un acide de Lewis + n base(s) de Lewis et donc plusieurs liaisons de coordination ont lieu pour former une molécule complexe.
- Ils sont capablent de s'intégrer dans des sites de géométrie particulière : octaédrique, tétraédrique, plan carré... En fonction des métaux, les sites dans l'espace seront différents et peuvent s'interchanger notamment dans les transferts de ligand.
- Ils peuvent se lier à toute une famille de ligand et selon les ligands il peut se produire une oxydation.

B. Charge des ions métalliques

Les ions possèdent une stabilité qui provient de **l'énergie d'ionisation**. Il s'agit d'une énergie **positive** car c'est une énergie fournie pour arracher un électron.

Dans le **bloc s**, les éléments de la <u>colonne 1</u> ne forment que des **ions monovalents** : énergie de première ionisation. Les éléments de la <u>colonne 2</u> forment une énergie de seconde ionisation.

Dans le **bloc p**, l'Aluminium de configuration électronique M : ns²np² a le choix entre compléter sa couche électronique p ou de la vider. Mais il aura tendance à vider sa souscouche électronique du fait de sa faible électronégativité pour donner du Al².

Remarque : si on arrache un nième électron à un atome alors on définit une énergie de nième énergie d'ionisation.

Pour déterminer si un élément est stable ou non il faut regarder l'énergie d'ionisation lorsque les électrons sont arrachés un par un. Si un ion est stable il va falloir fournir énormément d'énergie pour lui arracher un autre électron, ainsi lorsque l'énergie d'ionisation est faible l'ion est dans son état stable.

Exemple : pour former Na· il faut une énergie de 496 kJ/mol alors que pour former du Na·· il faut une énergie de 4562 kJ/mol ainsi on peut voir que la forme Na· est plus stable que Na··.

Les éléments du **bloc d** de part leur configuration électronique peuvent former théoriquement toute une variété d'ions qui ne sont pas obligatoirement stables (ex: du fer avec Fe²⁺ et du Fe³⁺ mais il existe du Fe⁴⁺ qui est transitoire). Ils forment en général plusieurs

types de cations métalliques. Ainsi le bloc d présente une riche variété en nombres d'oxydation (n.o.).

Le **n.o. de stabilité maximale** représente le nombre d'électrons de la couche s et de la couche d qui disparaissent lorsqu'un élément atteint son degré d'oxydation maximal.

Sc	Ti	v	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

Le tableau ci-dessus montre la richesse des degrés d'oxydation que peuvent prendre les éléments du bloc d.

C. Acides de Lewis

Un <u>acide de Lewis</u> est une espèce chimique qui agit en tant qu'accepteur d'électrons avec une ou plusieurs lacunes électroniques.

Les métaux et leurs ions sont des acides de Lewis.

Par opposition, une <u>base de Lewis</u> est une espèce chimique qui agit en tant que donneur d'électrons avec un ou plusieurs doublets non liants.

Rappel : dans une liaison de coordination on retrouve un acide de Lewis et une base de Lewis. De plus, suivant le nombre de ligands ils mettront en place une ou plusieurs lacunes électroniques.

On classe les acides et les bases de Lewis selon la **Théorie de Pearson** : elle permet de voir si la substance obtenue va être stable ou instable, pourquoi une substance est instable ou encore savoir si une substance sera stable dans l'eau.

La Théorie de Pearson également appelée **HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)** c'est à dire la théorie des acides et bases durs et mous. Au concept d'acide ou de base on ajoute le concept de dureté ou de mollesse.

Une espèce acide ou basique peut être considérée comme dure si elle est de **petite** taille et fortement chargée.

Exemple : entre le Fe²⁺ et le Fe³⁺ l'acide le plus dur est le Fe³⁺ car il s'agit du plus chargé.

À l'inverse si une espèce acide ou basique est **volumineuse** et **faiblement chargé** alors cette espèce sera considérée comme **molle**.

Dans une réaction chimique (exemple : réaction de complexation) la dureté est un critère d'affinité. Ainsi, un acide dur préfère réagir avec une base dure et un acide mou avec une base molle afin de donner un édifice stable. Il est difficile de remplacer une base dure par une autre : il existe un phénomène de compétition.

Remarques et précisions :

- Un <u>acide dur</u> est un accepteur d'électrons, avec une **forte** charge positive, de **petite taille** et avec des orbitales **vides** sur la couche de valence. *Exemple : Fe³-, Co³-, Ca²-*.
- Un <u>acide mou</u> est un accepteur d'électrons, avec une **faible** charge positive, **volumineux** et avec des orbitales atomiques **complètes**. Exemple : Cu-(en revanche, le Cu-, lui, sera un acide dur en raison de ces orbitales d qui sont incomplètes), Hg²⁻.
- Une <u>base dure</u> est un donneur d'électrons, de **petite taille**, atomes donneurs de **forte** électronégativité. *Exemple : liaison par O, N ou F. NH*₃ est une base dure car elle se lie par l'azote.
- Une <u>base molle</u> est un donneur d'électrons, **volumineuse** (c'est à dire très polarisable), atomes donneurs d'électronégativité **intermédiaire**. *Exemple : liaison par S*.

Il existe des **intermédiaires** qui s'intercalent entre les éléments durs et les mous. *Exemple : Pb²-, Fe²-, Co²-, ...* .

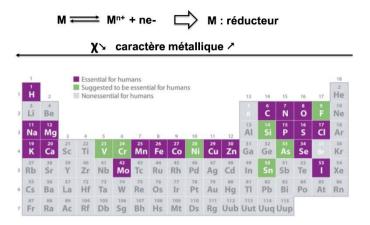
Exemple: soit la réaction suivante: $[M(OH_2)_6]^{2+}$ (aq) + 6 L (aq) -> $[ML_6]^{2+}$ (aq) + H2O (I).

- Si M²⁺ est un acide dur, il est associé à H₂O qui est une base dure: l'édifice est stable.
- Si L est une base molle, la substitution n'est pas favorable.
- Si L est une base dure, il y aura plusieurs interactions compétitive entre L et H₂O dans le complexe (il peut y avoir échange de ligands, etc ...): L-OH₂ dans L (aq) ou M^{2*}-OH₂: dur-dur ou M^{2*}-L: dur-dur.
- Si M²- est un acide mou et L une base molle, il y aura des échanges pour obtenir
 : L-OH₂ dans L (aq) ou M²-OH₂ : mou-dur ou M²-L : mou-mou.

Plus le ΔH° de formation du complexe est négatif plus le complexe est stable.

D. Propriétés rédox

Les propriétés rédox des éléments dépendent du caractère de l'élément chimique. On peut voir sur le tableau périodique ci-dessous que le **caractère métallique** augmente de droite à gauche tandis que **l'électronégativité** diminue de droite à gauche.



Ainsi les métaux sont des éléments peu électronégatifs.

III. Les réactions des métaux et de leurs ions

Les réactions des métaux et de leurs ions dépendent des familles et des blocs (s,p,d).

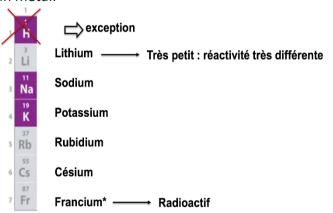
Parmis ces réactions, on trouve des réactions :

- D'échanges d'ions
- Acido-basiques
- Rédox
- Complexation (surtout pour le bloc d)

COLONNE 1: Les Alcalins

I.Introduction

L'Hydrogène est un cas à part, en effet il est situé dans la première colonne mais ce n'est ni un alcalin ni un métal.



Les éléments de cette colonne sont des **métaux** qui se nomment les alcalins car ils génèrent des **hydroxydes basiques**.

On peut y trouver:

- Le **Lithium** qui est un élément très petit et qui possède une réactivité très différente des autres éléments de la colonne.
- Le Sodium
- Le Potassium
- Le Rubidium
- Le Césium
- Le Francium qui est un élément radioactif.

Les alcalins sont les métaux les moins électronégatifs.

La chimie des alcalins se réduit à la chimie des ions des alcalins, en général on ne parle que des ions.

Les métaux alcalins forment en général des **liaisons ioniques**. Par conséquence, ils peuvent prendre que deux nombres d'oxydations :

- n.o. (M) = 0 : à l'état atomique
- n.o. (M₁) = +1 : à l'état ionique

On peut les retrouver à l'état naturel dans les minerais sous forme de corps composés, de mélanges ou de solides (NaCl, KCl, KNO₃), dans l'eau de mer (ions alcalins) et dans les gisement de Na₂CO₃ sous la forme d'hydrates.

Les métaux sont des réducteurs très puissants.

En effet, nous pouvons voir pour les couples ci-dessus qu'ils possèdent un potentiel très **négatif**.

La **réactivité chimique** augmente au fur et à mesure qu'on descend dans la colonne c'est à dire quand Z augmente.

En présence **d'air sec** les alcalins ternissent lentement (K>Na>Li) formant ainsi des oxydes. Ces oxydes peuvent être de différents types Na₂O ou K₂O par exemple, et pour certains il peut y avoir une sur-oxydation pour former des peroxydes ou superoxydes.

En présence d'eau, le lithium est peu réactif et donne un hydroxyde avec un dégagement d'hydrogène.

En ce qui concerne le sodium et le potassium, ce sont des **réactions violentes**. Le sodium solide est gris argenté et malléable. Quand on met en présence du sodium avec de l'eau il se produit un **feu** car il se produit aussitôt de la **soude** avec un **dégagement d'hydrogène** qui est telle qu'il y a **inflammation**. C'est une réaction **très exothermique**.

En labo quand on utilise du sodium sur du papier, il faut tremper le papier dans de l'alcool pour détruire ce sodium. En industrie le sodium est stocké en atmosphère inerte avec des gaz inertes ou dans des huiles qui apportent une inertie à la substance.

En présence de **dioxygène** on forme un premier **oxyde** et s'il y a une quantité d'oxygène qui est importante, ces oxydes ont tendances à se **sur-oxyder**. On va obtenir des **peroxydes** du type **Na2O2**. Dans un peroxyde, le degré d'oxydation de l'oxygène est de **-I**, on a un enchaînement **oxygène-oxygène**.

Pour le potassium, il ne forme pas le peroxyde mais il forme le **superoxyde**. On a un nombre d'oxydation qui est de -½. Dans tous les cas quand il y a oxydation, c'est une réaction **très exothermique**.

$$\frac{\text{superoxydes}}{\text{(+ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + ...)}$$

II. Réactivité des dérivés oxygénés des alcalins

A. Les oxydes (M_2O) , peroxydes (M_2O_2) , superoxydes (MO_2) ...

A partir de ces dérivés oxygéné on peut former des substances qui sont très utilisées qui sont des **hydroxydes**. Par exemple, pour l'oxyde de lithium en présence d'eau on forme de l'**hydroxyde de lithium**.

Li₂O (s) + H₂O (
$$\ell$$
) \rightarrow 2 LiOH (aq)

Oxyde normal Hydroxyde de lithium

Li2Oest un **oxyde normal.** Un oxyde normal est un oxyde dans lequel l'oxygène à un degré d'oxydation de **-II** (son degré d'oxydation classique).

Dans le cas du sodium, on a du **peroxyde de sodium** et en présence de celui-ci en milieu aqueux, on obtient de l'**hydroxyde de sodium** et du **peroxyde d'hydrogène** très réactif. Le peroxyde d'hydrogène ne sera **pas stable** car il sera en **milieu basique**.

$$Na_2O_2(s) + 2H_2O(\ell) \rightarrow 2 NaOH(aq) + H_2O_2(aq)$$
Peroxyde de sodium Hydroxyde de sodium

Ensuite, le **superoxyde de potassium** permet de générer de l'**hydroxyde de potassium** avec du **peroxyde d'hydrogène** et un dégagement de **dioxygène**.

$$-1/2$$
 KO_2 (s) + $2H_2O(\ell)$ \rightarrow 2KOH(aq) + H_2O_2 (aq) + O_2 (g)

Superoxyde de potassium Hydroxyde de potassium

En bilan, un **oxyde d'alcalin** en présence d'eau génère un **hydroxyde**. C'est une **réaction passif**.

B. Les hydroxydes (MOH)

Les hydroxydes sont beaucoup plus utilisés que les oxydes, mais pour arriver aux hydroxydes il faut les synthétiser.

L'hydroxyde de sodium (NaOH) est appelé soude et l'hydroxyde de potassium (KOH) est appelé potasse.

La soude initialement est un **solide** qu'on peut trouver dans le commerce en forme de petite pastille **blanche/translucide** en fonction de la grosseur de la pastille. Elles sont **déliquescentes** (c'est-à-dire qu'elles absorbent de l'eau) et sont **caustiques** (détruisent les tissus organique). Si on en a sur les doigts, au départ on va sentir que cela est tout doux, en fait c'est la soude qui attaque nos doigts. Quand on aura lavé les doigts avec de l'eau, on pourra constater qu'on a les doigts fripés. Ceci est réversible mais reste dangereux. Il faut également faire attention aux solutions de soude, même si elles sont diluées. La soude est également **corrosif** car elle attaque les métaux.

La soude et la potasse sont parmi les <u>bases les plus fortes dans l'eau</u>. Elles sont <u>très</u> solubles dans l'eau. Par exemple, l'hydroxyde de lithium on solubilise 13g pour 100g d'eau alors que pour la soude on solubilise 108g pour 100g d'eau.

En présence d'acide chlorhydrique (Hcl) ils **forment des sels**. NaOH en présence HCl donne du NaCl. C'est une réaction toute simple, si on la fait avec des solutions un peu concentrées (sans être trop concentrées) et qu'on touche le flacon on ressentira une chaleur car c'est une réaction **exothermique**.

Formation de sels avec les acides $MOH + HCI \rightarrow MCI + H_2O (\Delta H << 0)$

Quand on utilise une solution de soude et qu'on ouvre le flacon puis qu'on le referme, la soude a la propriété de <u>se carbonater avec le dioxyde de carbone</u> (on change donc les flacons lors de TP entre le matin et l'après-midi). La soude NaOH à l'air, en présence de CO₂ forme du Na2CO3qu'on ne verra pas car il est soluble dans la solution. Ce qu'on pourra observer c'est que le point d'équivalence ne sera pas le même que ce qu'on doit trouver.

Difficiles de les conserver à l'air : carbonatation(ΔpH)

$$2NaOH(aq) + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

On a une <u>réaction avec les alcools</u>. On va surtout utilisé KOH qui est plus soluble avec les alcools que NaOH (peu soluble dans les solvants organiques mais très soluble dans l'eau). En solubilisant KOH et de l'éthanol, on obtient de l'éthanolate qui est un bon réactif en chimie organique. C'est une bonne façon pour **amorcer une réaction**.

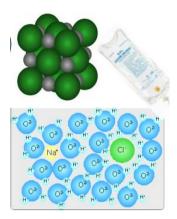
KOH + EtOH
$$\rightarrow$$
 EtO-K+ + H₂O éthanolate

La soude est une substance qu'on retrouve dans le domaine de la savonnerie. En fonction de la qualité des savons, ils peuvent attaquer les mains car la soude n'a pas été bien enlever ou si il y en a trop. On retrouve aussi de la soude dans les déboucheurs liquides mais aussi en solution dilué dans l'industrie agro-alimentaire (épluchage chimique des pommes de terre). Si on se projette de la soude dans les yeux c'est les urgences.

III. <u>Les sels des métaux alcalins</u>

A. <u>Les halogénures d'alcalin (MX)</u>

Les métaux alcalins sous la forme de MOH, NaOH par exemple, en présence d'un acide génère un sel (par exemple NaCl). Dans ces substances de type NaCl, on a une entité alcalin (de la colonne 1) et une entité halogénure (de la colonne 17). Il y a une très grande différence d'électronégativité entre les deux ions, donc on a une liaison ionique qui se forme entre les deux entités. Dans ce cas là on a un empilement à l'état solide des ions avec une alternance entre les ions Cl-(en vert) et les ions Na- (en gris), et, entre la liaison ionique s'établit. Cet empilement est très organisé et forme un cristal ionique qui est très soluble dans l'eau.



Cette liaison ionique est facilement rompue dans l'eau, on obtient alors une substance **totalement dissociée** si la solution n'est **pas saturée**. Si la solution est **diluée**, la substance est dissociée, c'est-à-dire que chaque ion va être entouré de molécule d'eau.

Idem pour KCl ou KI qui par exemple, se retrouve dans les pastilles d'iode qu'on dispense pour les gens qui habite près des centrales nucléaires.

B. Les carbonates (M₂CO₃) et les hydrogénocarbonates (MHCO₃) d'alcalins

Il y a d'autre sels important comme les <u>carbonates</u> et les <u>hydrogénocarbonates</u>. Les ions carbonates sont du C**O32-**, il faudra donc deux ions alcalins pour compenser la charge (il faut écrire des substances électriquement neutres).

Les **hydrogénocarbonates** sont des **solides stables** comme l'**hydrogénocarbonate de sodium** (= bicarbonate de sodium noté NaHCO₃, retrouvé comme excipient). Cet hydrogénocarbonate de sodium peut être fabriqué à partir de NaCl en présence de CO₂, d'ammoniac et d'eau ce qui forme de l'hydrogénocarbonate de sodium avec un précipité de NH4Cl.

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

$$\nearrow$$
 T 2NaHCO₃ \rightarrow Na₂CO₃ + H₂O + CO₂

L'hydrogénocarbonate de sodium est **stable** <u>sauf</u> si on travaille en **température élevées**. À température élevée il va être **décarbonater** ce qui formera Na2CO3et de l'eau, avec un dégagement de dioxyde de carbone. On forme à ce moment là du **carbonate de sodium**.

L'hydrogénocarbonate de sodium est **stable** à l'état **solide** contrairement aux **alcalinoterreux**.

Pour les alcalins, les carbonates et les hydrogénocarbonates sont solubles dans l'eau. Ils sont très utilisés comme Na2CO3dans le verre, les savons textiles, additif alimentaire, régulateur de pH, anti-agglomérant. NaHCO3est utilisé dans les agents levant, digestion, blanchiment des dents, effet tampons, absorbe les odeurs.

→ Synthèse du carbonate de sodium (Na,CO₃) : procédé de Solvay.

Le Na₂CO₃ peut être obtenu à partir de deux substances qui sont des **substances naturelles**, NaCl qui est du **sel** et CaCO₃ qui est du **calcaire**. On obtient du **carbonate de sodium** et un sous produit qui est du **chlorure de calcium** qu'on ne sait pas trop utiliser. Dans certains endroit près des usines de fabrication de carbonate de sodium, le chlorure de calcium peut être de la **pollution** (plage d'Italie avec du sable blanc).

On trouve de l'hydrogénocarbonate de sodium et de l'acide citrique dans la constitution de certains comprimés comme dans l'efferalgan ce qui donne l'effervescence du comprimé. Les conditions pour qu'ils soient dans un comprimé effervescent sont qu'ils ne doivent pas réagir avec d'autres substances avant qu'ils soient dissous et qu'en phase aqueuse ils permettent de libérer du dioxyde de carbone et la substance que l'on souhaite obtenir.

$$H_2O$$

 $3NaHCO_3 + C_6H_8O_7 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O + C_6H_5O_7^{3-} + 3Na^+$

L'hydrogénocarbonate de sodium est un peu **sensible** à l'**humidité**, c'est pourquoi dans les comprimés effervescent il y a des substances qui capte l'humidité.

IV. <u>Les ions alcalins dans l'organisme</u>

Na- et K- sont des éléments majeurs et indispensables. L'électroneutralité est toujours assurée par d'autres substances dans le corps humain (charges négatives des protéines...). Ils ont des propriétés chimiques qui vont être similaires, mais au niveau biochimique c'est totalement différent.

Na· est retrouvé majoritairement en milieu **extracellulaire** et K· en milieu **intracellulaire**.

Au niveau des apports ils sont normalement **suffisants** pour Na-, voire trop parfois. Il faut donc faire attention aux apports excédentaires de sodium.

Au niveau du potassium, l'apport est beaucoup **moindre**, on en retrouve dans l'alimentation (lentilles, épinards, noix, bananes...).

On élimine facilement le potassium et on apporte moins de potassium que de sodium. Les aliments transformés apportent 77% de sel, qui est un **exhausteur de goût.**

Sources de sel





V. <u>Les alcalins : utilisations</u>

A. Lithium

On retrouve le **lithium** sous la forme de **carbonate de lithium**, ou de **gluconate de lithium**.

La solubilité des gros anions augmentent si la taille de l'ion alcalin diminue. On utilisera facilement du gluconate de lithium parce qu'il sera très soluble avec lithium car le lithium est très petit.

Gluconate de lithium

Ces substances sont utilisées contre les **psychoses maniaco-dépressives**, on ne connaît pas très bien le mécanisme d'action mais on s'aperçoit que ça fonctionne bien. Au Texas, il y avait un excédent de lithium dans les eaux et on c'est aperçu que les dépressions étaient moindres comparés à d'autres régions.

Le 7up dans sa première formulation contenait du citrate de lithium. Le lithium rendait les personnes "cool" ce qui était un argument de vente.

B. Sodium

1. Principes actifs:

Le sodium intervient dans les principes actifs sous forme de **chlorure** notamment dans les perfusions isotoniques qui permettent le maintien de la **volémie** et l**'équilibre hydroélectrique sanguin** (avec le NaCl qui est très soluble et donc facile à utiliser) . Il est également sous forme de **bicarbonate** comme **agent anti-acide**.

2. Excipients

- NaCl est un agent isotonisant,
- NaHCO3un **agent alcalinisant** (comprimés effervescents), agent abrasif et blanchissant (dentifrice)
- Na2HPO4et NaH2PO4sont des agents tampons.

C. Potassium

1. Principes actifs

Sur le même principe, le potassium va se retrouver souvent dans des **agents tampons**, sous forme de **sels** pour le maintien de la **kaliémie**.

2. Excipients

Il est souvent utilisé pour les gens qui ne peuvent pas supporter les apports en sodium (ex patient faisant de l'hypertension).

Le **PBS** (phosphate buffer) est un tampon qu'on utilise pour les cultures cellulaires. Quand on utilise ce tampon, il faut noter quel est le fabricant car en fonction du fabricant la composition peut varier. C'est toujours les mêmes substances mais le pourcentage de chacune des substances peut être différent.