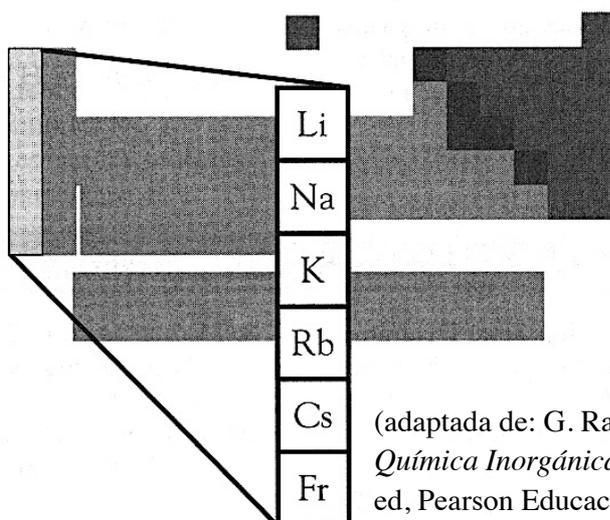




Facultat
de Química



(adaptada de: G. Rayner-Canham,
Química Inorgánica Descriptiva, 2^a
ed, Pearson Educación, 2000)

Tema 2. Grupo 1: Metales Alcalinos

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 2. Metales Alcalinos

Índice

- 1.- Descubrimiento de los elementos
- 2.- Tendencias grupales
- 3.- Los Elementos: abundancia, estado natural y obtención
- 4.- Características comunes de sus compuestos
- 5.- Compuestos binarios con oxígeno
- 6.- Hidróxidos
- 7.- Cloruro de sodio
- 8.- Carbonato e hidrogenocarbonato de sodio
- 9.- Reacción de los metales alcalinos con NH_3 (l)
- 10.- Singularidad del Litio: relación con el Magnesio
- 11.- Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

- **descubrimiento de los elementos** → *relativamente reciente*
 - **compuestos conocidos desde la antigüedad**
- **iones alcalinos M^+** → **difíciles de reducir**
 - **los metales no se pudieron obtener hasta que se industrializó la energía eléctrica**
- **a) Sodio y Potasio**
 - **1807, Humphry Davy, químico británico**
 - **electrolizó $KOH(l)$ → obteniendo $K(s)$**
 - **pocos días más tarde**
 - **electrolizó $NaOH(l)$ → obteniendo $Na(s)$**
- **b) Litio**
 - **1817, J. A. Arfvedson**
 - **aisló Litio de un silicato mineral ($LiAlSi_4O_{10}$)**



Humphry Davy
1778-1829

- **b) Litio**
 - **1818, H. Davy**
 - **obtuvo $Li(s)$ por electrolisis $Li_2O(l)$**
- **c) Rubidio (1861), Cesio (1860)**
 - **R. W. Bunsen y G. R. Kirchhoff**
 - **identificaron los elementos a partir de los espectros de emisión**
 - **nombres hacen referencia al color de las líneas principales de sus espectros**
 - » **Rubidius (del Latín) → rojo profundo**
 - » **Caesius (del Latín) → azul cielo**
- **d) Francio**
 - **1939, Margueritte Perey**
 - **aisló el único metal alcalino que sólo existe como isótopo radiactivo**
 - » **resultado de la descomposición radiactiva del Actinio-227**
 - **en pequeñas cantidades en la Naturaleza**
 - » **1km profundidad toda la corteza terrestre → 15 g de Fr**

Grupo 1: metales alcalinos

- extraordinariamente reactivos → ¿son reductores?
- con propiedades poco habituales para ser metales
 - blandos, bajo p. f., densidad muy baja
- Fr → radioactivo
- Z = impar, isótopos estables ¿pocos/varios?



Litio



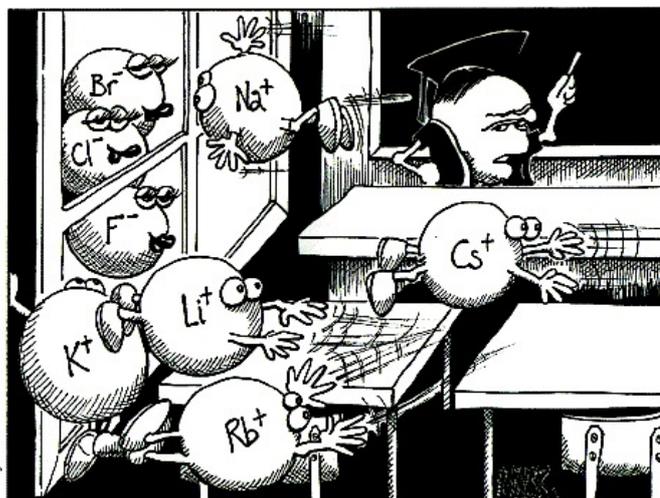
Sodio



Potasio



Rb y Cs (se almacenan en contenedores sellados)



copyright Nick Kim
http://strangematter.sci.waikato.ac.nz/

"Perhaps one of you gentlemen would mind telling me just what it is outside the window that you find so attractive...?"

2. Tendencias grupales

TABLE 22.2 Some Properties of the Group 1 (Alkali) Metals

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomic number	3	11	19	37	55
Valence-shell electron configuration	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹
Atomic (metallic) radius, pm	152	186	227	248	265
Ionic (M ⁺) radius, pm	59	99	138	149	170
Electronegativity	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8
First ionization energy, kJ mol ⁻¹	520.2	495.8	418.8	403.0	375.7
Electrode potential E°, V ^a	-3.040	-2.713	-2.924	-2.924	-2.923
Melting point, °C	180.54	97.81	63.65	39.05	28.4
Boiling point, °C	1347	883.0	773.9	687.9	678.5
Density, g/cm ³ at 20 °C	0.534	0.971	0.862	1.532	1.873
Hardness ^b	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2
Electrical conductivity ^c	17.1	33.2	22.0	12.4	7.76
Flame color	Carminé	Yellow	Violet	Bluish red	Blue
Principal visible emission lines, nm	610,671	589	405,767	780,795	456,459

isótopos naturales A _r		
Li	2	6,9
Na	1	23,0
K	1+1*	39,1
Rb	2	85,5
Cs	1	132,9

(*) ⁴⁰K natural es radiactivo

^aFor the reduction M⁺(aq) + e⁻ → M(s).

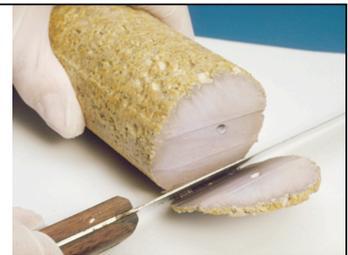
^bHardness measures the ability of substances to scratch, abrade, or indent one another. On the Mohs scale, ten minerals are ranked by hardness, ranging from that of talc (0) to diamond (10). Other values: wax (0 °C), 0.2; asphalt, 1–2; fingernail, 2.5; copper, 2.5–3; iron, 4–5; chromium, 9. Each substance can scratch only other substances with hardness values lower than its own.

^cOn a scale relative to silver as 100.

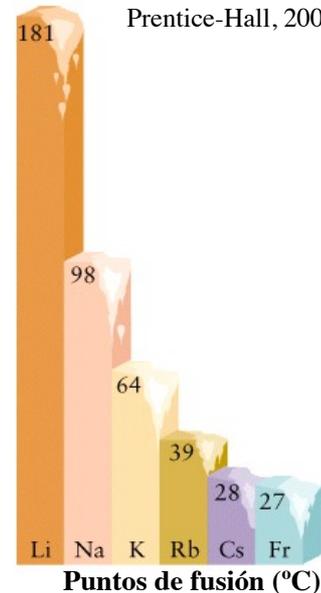
(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

2. Tendencias grupales

- 1.- Aspecto y conductividad
 - todos ellos son metales plateados brillantes
 - excelentes conductores de la electricidad y el calor
- 2.- Presentan ciertas características poco comunes en metales
 - a) metales muy *blandos* (*dureza=0,6-0,2*)
 - dureza: Cu=2,5-3, Fe =4-5; Cr=9 (diamante=10)
 - más blandos al descender en el grupo
 - Li se puede cortar con un cuchillo
 - K se puede aplastar como si fuera mantequilla
 - b) bajos p. f.'s
 - disminuyen al descender en el grupo
 - Cs funde a t^a ambiente
 - metales típicos suelen tener p. f.'s altos



(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)



7

2.- Presentan ciertas características poco comunes en metales 2. Tendencias grupales

- c) enlaces metálicos débiles
 - estructura M(s) → cúbica centrada en el cuerpo (n. c. = 8)
 - blandura y bajo p. f. → enlace metálico débil
 - entalpía de atomización:
 - » metal típico → 400-600 kJ/mol
 - » metal alcalino → 162-78 kJ/mol
 - » correlaciona bien con blandura y bajo p.f.

	p. f. (°C)	ΔH_{atom} (kJ·mol ⁻¹)	densidad (g·cm ⁻³)	A _r
Litio	180	162	0,53	6,9
Sodio	98	108	0,97	23,0
Potasio	64	90	0,86	39,1
Rubidio	39	82	1,53	85,5
Cesio	29	78	1,87	132,9

- d) densidades → bajas (*)
 - ¿por qué aumenta al descender en el grupo?(*)
 - metal típico, d = 5-15 g·cm⁻³
 - metal alcalino, d = 0,5-1,9 g·cm⁻³
 - Litio → densidad mitad que agua
 - Litio → ¿ideal para construir barcos?
 - » NO!! (blandura y reactividad)

(*) $d \propto A_r / l^3$; $[l \propto r_{\text{atom}}]$

8

• 3.- Reactividad

- son los metales más *reactivos*
 - fuertemente reductores → los mejores
- ¿cómo se guardan?
 - *sumergidos en aceite*
 - en contacto con el aire → oxidación rápida
 - » pierden el lustre metálico
- a) reacción con O₂
 - en condiciones controladas todos pueden formar (y obtenerse)
 - » óxidos (M₂O), peróxidos (M₂O₂) o superóxidos (MO₂)
 - tendencia a formar superóxidos aumenta con la masa atómica
 - i) Li se oxida a Li₂O
 - » $4 \text{Li(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{O (s)}$
 - » Li₂O reacciona con CO₂ → carbonato de litio (amarillo)
 - » $\text{Li}_2\text{O(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3\text{(s)}$ ¿tipo de reacción?

	E°[M ⁺ /M°](V)
Li	-3,04
Na	-2,71
K	-2,92
Rb	-2,92
Cs	-2,92

• 3.- Reactividad

- a) reacción con O₂
 - ii) Na forma mayoritariamente el peróxido
 - $2 \text{Na(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2\text{(s)}; \Delta H = - 504,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - » (1) $2 \text{Na(s)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O (s)}$ *producto minoritario*
 - » (2) $\text{Na}_2\text{O (s)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2\text{(s)}$ *producto mayoritario*
 - iii) K, Rb y Cs → superóxidos MO₂
- b) reaccionan con la mayoría de los no metales
 - i) todos los alcalinos fundidos arden en Cl₂ (g)
 - » $2 \text{Na(l)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{NaCl (s)}$
 - ii) sólo el Litio reacciona con N₂ (g)
 - » $6 \text{Li (s)} + \text{N}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{Li}_3\text{N (s)}$

• 3.- Reactividad

▪ c) Reacción con el agua

– reacción muy vigorosa → más violenta al descender en el grupo



– Li(s) → reacciona suavemente

– Na(s) → reacciona vigorosamente ; H₂ desprendido suele arder

– K(s) → reacciona violentamente

– Rb(s) y Cs(s) → reaccionan explosivamente

– ¿a qué se deben las explosiones?

E°[M⁺/M°](V)

Li -3,04

Na -2,71

K -2,92

Rb -2,92

Cs -2,92

VIDEO METALES ALCALINOS: “YOUTUBE”

<https://www.youtube.com/watch?v=m55kgyApYrY>

1. Abundancia y Estado natural

• ¿cómo se presentan en la Naturaleza?

▪ formando compuestos

– sales disueltas en el mar

– depósitos de sales

» LiAlSi₂O₆ (*espodumeno*)

» NaCl (*sal común*), NaNO₃ (*nitrate de Chile*)

» Na₂SO₄·10H₂O (*sal de Glauber*)

» Na₂CO₃ (*trona*), Na₃AlF₆ (*criolita*)

» KCl (*silvina*),

» KCl·MgCl₂·6H₂O (*carnalita*)

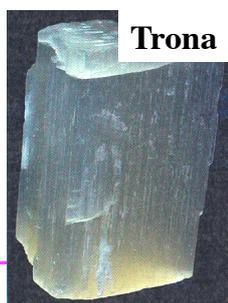
3. Los Elementos

TABLE 22.1 Group 1
Elements: Abundances

	ppm*	Rank
Li	18	35
Na	22,700	7
K	18,400	8
Rb	78	23
Cs	2.6	46
Fr	Trace	—

*Grams per 1000 kg of solid crust.

(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)



Trona

LiAl(SiO₃)₂

• 1.- Características generales

- a) elemento químico *sólido* más ligero (de menor densidad)
- b) cabeza de grupo → ciertas propiedades singulares
 - 1er elemento grupo → más pequeño y algo más electronegativo
 - *consecuencia* (reglas de Fajans)
 - » enlace en sus compuestos → mayor carácter covalente
 - i) reacciona con el O₂ del aire formando el Li₂O
 - ii) el único alcalino que reacciona con N₂
 - » $6 \text{ Li(s)} + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ Li}_3\text{N(s)}$
 - » Li₃N reacciona rápidamente con agua:

$$\text{Li}_3\text{N (s)} + 3 \text{ H}_2\text{O (l)} \rightarrow 3 \text{ LiOH (ac)} + \text{NH}_3 \text{ (g)}$$
 - iii) litio es el más reductor de los metales alcalinos
 - » $\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li(s)}$; $E^\circ[\text{Li}^+/\text{Li}] = -3,05 \text{ V (*)}$

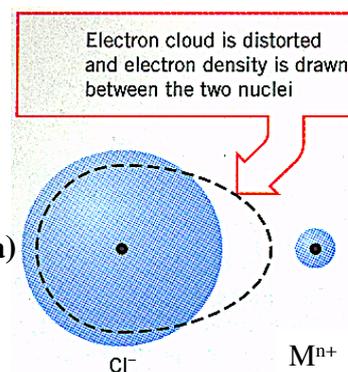
(*) factor determinante → mayor entalpía de hidratación

13

- iii) Li → el más reductor de los metales alcalinos
- Li fundido
 - » sustancia *más corrosiva* que se conoce
 - » si se funde un poco de Li en recipiente de vidrio, reacciona con el SiO₂ *agujereando* el matraz.
- pero no es el más “reactivo” (p. ej. con agua)
 - » causas cinéticas
- iv) sales de Li → marcado carácter covalente ¿por qué?
 - » densidad de carga del Li⁺
 - » diferencia con las sales resto de alcalinos
- cloruro de litio:
 - » alta solubilidad en disolvente poco polar (etanol, acetona)
 - » indica alto grado de covalencia
- Li extensa química organometálica
 - » enlaces esencialmente covalentes

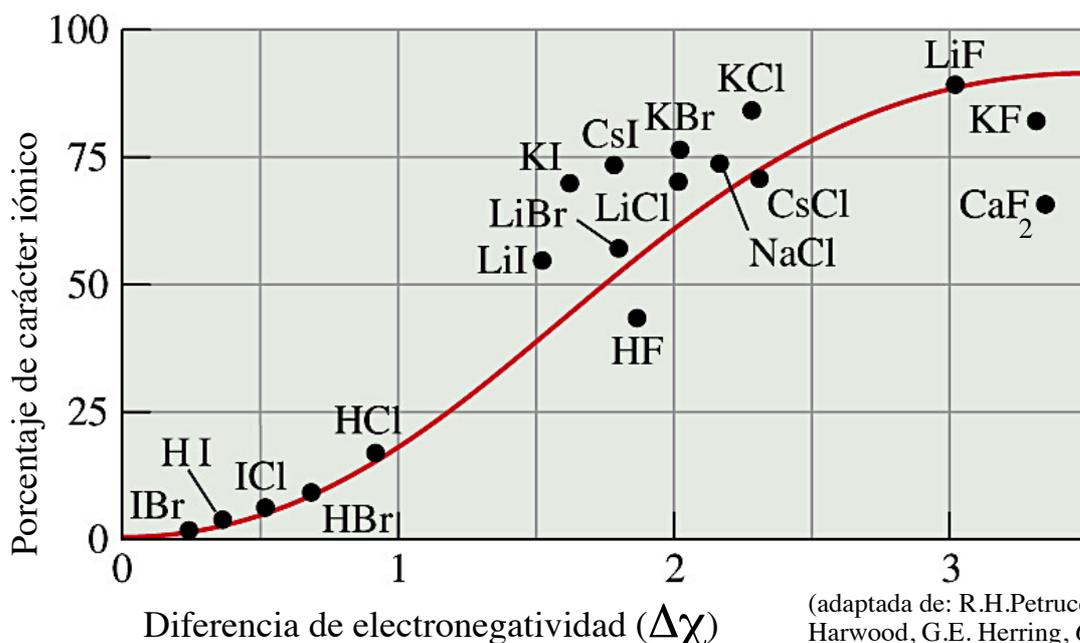
densidad de carga
Mⁿ⁺ (C · mm⁻³)

Li	Be	
98	1108	
Na	Mg	Al
24	120	770



14

$\Delta\chi$ como guía cualitativa del carácter iónico del enlace



(*) ;; en el supuesto de que los efectos de polarización no sean importantes!!

- $\Delta\chi \leq 0,5 \quad \rightarrow \quad \text{enlace covalente}$
- $0,5 < \Delta\chi \leq 2 \quad \rightarrow \quad \text{enlace covalente polar}$
- $\Delta\chi > 2 \quad \rightarrow \quad \text{enlace "iónico" (*)}$

3. Sodio

3. Los Elementos

• 1.- Obtención

- metal alcalino con mayor demanda industrial (producción USA $2 \cdot 10^5$ T/año)
- obtención: electrolisis de NaCl (l) en celda Downs
- electrolito: mezcla fundida de CaCl₂ (67%)/NaCl (33%) [p. f. = 580°C]
- semirreacciones: *¿Ca²⁺ no interfiere?**



▪ ventajas de esta mezcla:

- p. f. (mezcla) = 580°C
- menor t^a de trabajo → menor costo
- t^a más baja → menor presión de vapor del sodio ;importante!
 - » vapor de sodio → pirofórico
- a la t^a de trabajo el Na(l) no se disuelve en la mezcla fundida (flota)
- proceso viable comercialmente

(°C)	p.f.	p.e.
NaCl	801	--
CaCl ₂	772	--
Na	98	890

(*) $E^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2,9 \text{ V}; E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,7 \text{ V}$

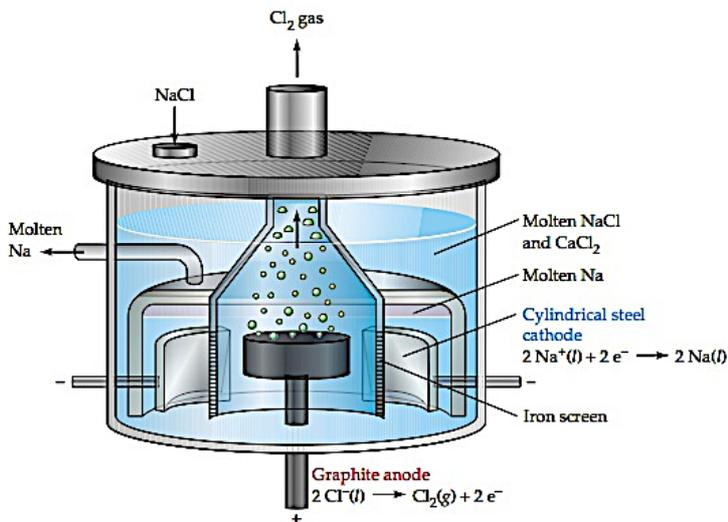
3. Sodio

3. Los Elementos

1.- Obtención

Obtención: electrolisis en *celda Downs*

- célula Downs opera a 25-40 kA y potenciales de 7-8 V
- ¿qué ocurriría si el Na entra en contacto con Cl₂ u O₂?
 - » con Cl₂ reacciona inmediatamente formando NaCl
 - » con O₂ se oxidaría inmediatamente a la t^a de trabajo



– ¿cómo se resuelve el problema de reacción entre Cl₂ y Na?

– diafragma cilíndrico de malla de acero separa ambos electrodos

» Na (l) flota sobre el compartimento del cátodo

» aislado del Cl₂ (g) que se forma en el ánodo

(adaptada de: J. McMurry, R. C. Fay, *Chemistry: Matter and Measurement*, 4th ed, Pearson, 2004)

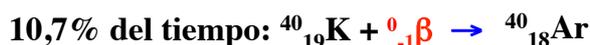
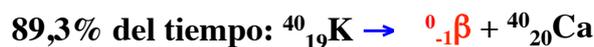
17

4. Potasio

3. Los Elementos

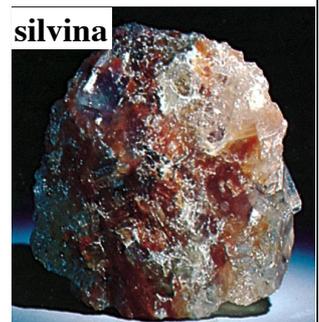
1.- ¿Cómo se encuentra en la Naturaleza?

- silvina KCl
- carnalita KCl·MgCl₂·6H₂O
- ¿isótopo K-40? → 0,012% del potasio natural
 - radiactivo: $^{40}_{19}\text{K}$ vida media = $1,3 \cdot 10^9$ años
 - parte de la radiación generada en nuestro organismo proviene del K-40
 - ejemplo (atípico) de isótopo que sufre los 2 tipos de desintegración β



2.- Extracción industrial del Potasio → ¿electrolisis como Na?

- extracción electrolítica peligrosa
 - soluble (*no flota*) y reactividad extrema del metal
- ¿cómo se extrae?
 - químicamente → reducción de KCl (l) a 850°C ¿reductor?



silvina

18

- 2.- Extracción industrial del Potasio

- ¿cómo se extrae?

- reducción del KCl fundido a 850°C → reductor Na (l)



$$E^\circ (\text{K}^+/\text{K}) = -2,9 \text{ V};$$

$$E^\circ (\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,7 \text{ V}$$

- » K es más reductor que Na → equilibrio desplazado hacia los ... *reactivos*.

- ¿cómo se desplaza el equilibrio hacia los productos?

- » a 850°C → ¿estado físico del K? K (g)

- » ¿limitante máxima tª trabajo?

- » bombear el gas verde, K (g), a medida que se forma

	p.f.	p.e. (°C)
NaCl	801	--
KCl	771	--
Na	98	890
K	64	766

- 3.- Reactividad general

- reacciona fácilmente con los halógenos para formar haluros

- reacciona fácilmente con el oxígeno para formar superóxido (naranja)

- 4.- Reconocimiento del ión potasio

- sales menos solubles de alcalinos:

- cuando los tamaños de catión y anión son parecidos

- si anión es muy grande

- sales insolubles con los cationes más voluminosos del grupo 1

- i) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

- anión hexanitrito-N-cobaltato(III)

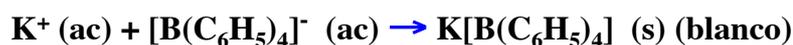
- Li^+ y Na^+ → sales solubles

- K^+ , Rb^+ y Cs^+ → sales insolubles



- ii) $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$

- anión tetrafenilborato



Compuesto	Fórmula	Características
Oxidos	M_2O	Se obtienen industrialmente por descomposición de los carbonatos Marcado carácter básico Reaccionan con agua dando hidróxidos
Hidruros	MH	De tipo iónico. Síntesis por reacción directa
Haluros	MX	Todos los alcalinos forman haluros "iónicos"
Hidróxidos	MOH	Se forman por reacción del agua con el metal o el óxido. Las bases más fuertes en medio acuoso.
Carbonatos	M_2CO_3	Solubles en agua. Carácter básico La mayoría se descomponen en óxidos cuando se calientan
Hidrogenocarbonato	$MHCO_3$	Bases débiles en disolución acuosa (menos solubles que sus carbonatos)
Nitratos	MNO_3	Si se calientan se descomponen en Nitrito y O_2 (a mayor t^a : $MNO_2 \rightarrow M_2O + NO_x$)

2. Características comunes de sus compuestos

• 1.- Carácter iónico

- mayoritariamente los compuestos son sólidos iónicos estables, generalmente de color blanco

– ión alcalino \rightarrow E.O. = +1

- excepción \rightarrow sales de Litio marcado carácter covalente ¿por qué?

– mayor densidad de carga del Li^+

- sólidos blancos

– salvo que el anión aporte el color K_2CrO_4 (amarillo) $KMnO_4$ (violeta)

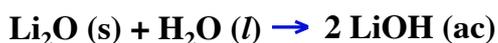
• 2.- Solubilidad

- casi todos los compuestos de alcalinos son solubles en agua

– aunque en grado diferente \rightarrow solubilidad: $LiCl = 14 M$; $Li_2CO_3 = 0,18 M$

- todos los metales alcalinos reaccionan con O₂
 - *productos* → predominan diferentes tipos de *compuestos oxigenados*
 - i) Litio → único que forma un *óxido* simple (O²⁻)
 - 4 Li(s) + O₂(g) → 2 Li₂O (*minoritario Li₂O₂*)
 - ii) los cationes menos polarizantes son capaces de estabilizar aniones grandes polarizables como O₂²⁻ y O₂⁻
 - El sodio forma el *peróxido* (O₂²⁻)
 - » 2 Na(s) + O₂(g) → Na₂O₂(s) (*minoritario Na₂O*)
 - » a mayor t^a (~ 600°C): Na₂O₂(s) → Na₂O(s) + ½ O₂(g)
 - K, Rb y Cs forman el *superóxido* (O₂⁻)
 - » K(s) + O₂(g) → KO₂
- se pueden preparar M₂O, M₂O₂ y MO₂ para todos los alcalinos
 - en condiciones controladas

- Todos los *compuestos oxigenados* reaccionan vigorosamente con el H₂O
 - formando disoluciones básicas que contienen diferentes productos



(V)	O ₂ /O ₂ ⁻	O ₂ ⁻ /H ₂ O ₂
E°	- 0,12	+ 1,51
E°'	- 0,33	+ 0,2

3. Aplicaciones

- Los peróxidos son razonablemente estables
- Na₂O₂ → como agente blanqueante y agente oxidante fuerte
- M₂O₂ (y KO₂) → dispositivos de emergencia en submarinos, naves espaciales (Li₂O₂)
 - reaccionan con dióxido de carbono → produciendo oxígeno (*)
 - i) 2 M₂O₂(s) + 2 CO₂(g) → 2 M₂CO₃(s) + O₂(g)
 - ii) 4 KO₂(s) + 2 CO₂(g) → 2 K₂CO₃(s) + 3 O₂(g)
 - K₂CO₃(s) + CO₂(g) + H₂O(g) → 2 KHCO₃(s) (absorción de más CO₂)

1. Características comunes

6. Hidróxidos

- a) hidróxidos → bases fuertes
- b) *deliquescentes*
 - excepto LiOH → forma octahidrato estable LiOH·8H₂O
- c) se carbonatan fácilmente (absorben CO₂)
 - precaución con las disoluciones de NaOH *estandarizadas*
 $2 \text{NaOH (ac)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (ac)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
- d) todos **CAUSTICOS**
 - peligrosos en contacto con la piel
 - destruye superficie de la piel → ión hidróxido reacciona con proteínas

	Solubilidad g/100 mL
LiOH	13,0
NaOH	108,3
KOH	112,8
RbOH	197,6
CsOH	385,6

- e) fuente más habitual de OH⁻:
 - alta solubilidad, bajo coste económico
 - Q. Inorgánica ¿fuente de OH⁻ preferida?
 - NaOH → el más barato
 - Q. Orgánica ¿fuente de OH⁻ preferida?
 - KOH → mayor solubilidad disolventes orgánicos

25

2. Hidróxido de sodio NaOH

6. Hidróxidos

- NaOH → 6º compuesto inorgánico (por cantidad producida)
- 1.- Síntesis: Industria cloro-álcali → *Ver en QI-I: Halógenos* (síntesis del cloro)
 - a) se obtiene por **electrolisis de salmuera**
 - disolución concentrada de NaCl
 - b) industria cloro-álcali: tipo de celda
 - celda de diafragma
 - celda de membrana
 - celda de cátodo de mercurio
 - reacción neta (no espontánea):
 - $2 \text{NaCl(ac)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{NaOH (ac)} + \text{Cl}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$
 - coste eléctrico elevado
 - 30.000 A, 150.000 A y 400.000 A, respectivamente
 - comparable con la cantidad de electricidad necesaria para obtener Al a partir de bauxita, Al₂O₃

26

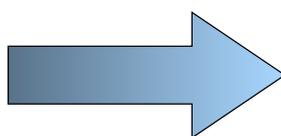
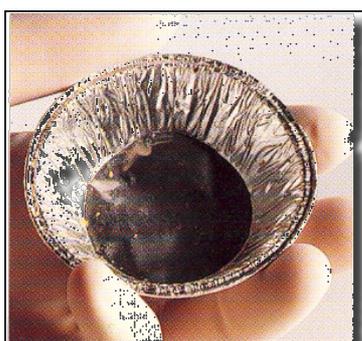
2. Hidróxido de sodio NaOH

6. Hidróxidos

• 2.- Propiedades

- a) sólido blanco, deliquescente, corrosivo
- b) se disuelve fácilmente en agua → reacción muy exotérmica
- c) reacciona con muchos metales → “disuelve” el Al
 - no recomendable limpiar recipientes de Al con sustancias básicas

	p.f.	p.e. (°C)
NaOH	323	1388



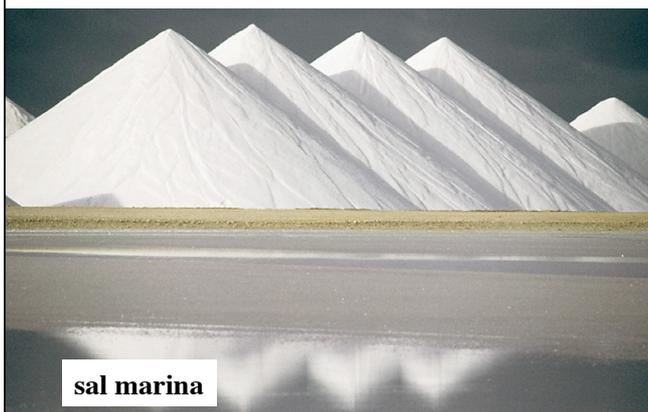
27

Cloruro de Sodio

7. Cloruro de Sodio

• 1.- Características generales

- compuesto más relevante de Na
- NaCl → papel importante en la **historia de las civilizaciones**
 - **conservante de la carne y pescado**
 - **legionarios romanos → parte de su salario en sal**
 - **elevados impuestos sobre la sal**
 - » uno de los desencadenantes de la Revolución francesa



sal marina

- **consumo mundial: 150 millones T/año**
 - **materia prima para obtener**
 - » Na(s), Cl₂(g), H₂(g), HCl y NaOH
 - **consumido como sal:**
 - » **suero fisiológico, conservante, ...**

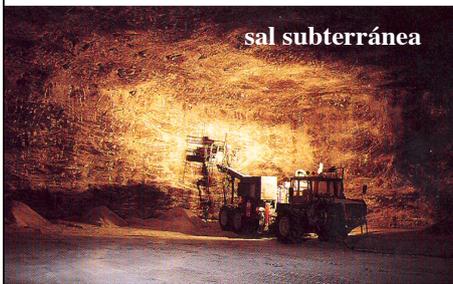
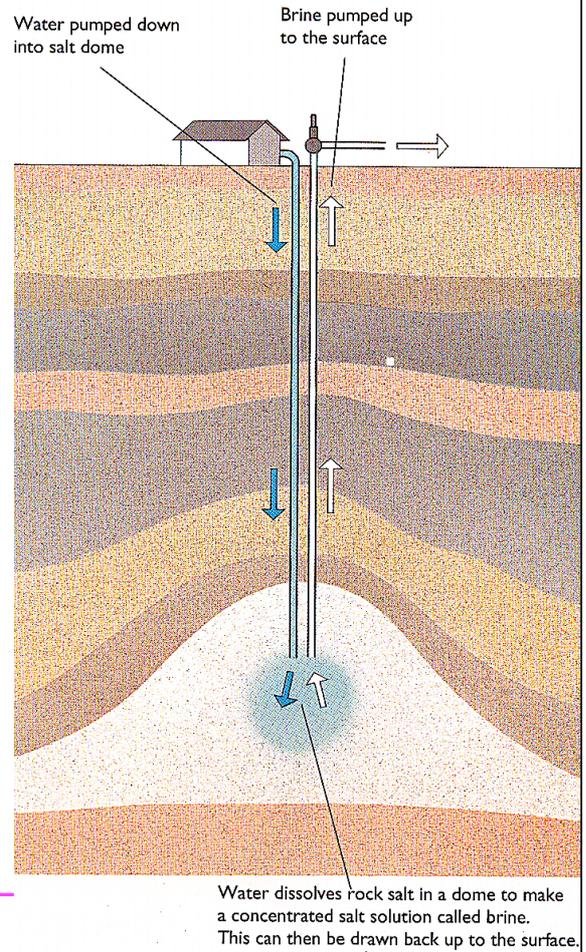
(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

28

Cloruro de Sodio

2.- Obtención Industrial: Extracción

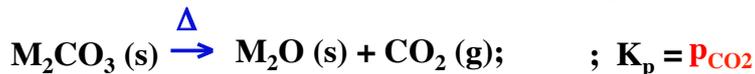
- a) ¿dónde se encuentra NaCl?
 - depósitos sólidos subterráneos
 - disuelto en el agua del mar
- b) Extracción
 - evaporación de agua de mar: salinas
 - » poco rentable
 - extracción de depósitos subterráneos
 - » 40% → extracción directa de la mina subterránea (excavación de galerías)
 - » extracción por disolución → bombear agua y extraer salmuera



1. Carbonatos

1.- Características generales de los carbonatos

- únicos carbonatos solubles → alcalinos (y amonio)
 - excepto Li_2CO_3
- estabilidad térmica M_2CO_3 ,
 - compuestos estables termodinámicamente
 - funden sin descomponerse
- si se someten a tratamiento térmico vigoroso
 - se descomponen → óxido metálico y CO_2



- estabilidad → disminuye al aumentar el poder polarizante del catión
 - alcalinotérreos MCO_3 → se descomponen antes de fundir ($\uparrow \text{CO}_2$)
 - carbonatos de metales en $\text{EO} > 2$ → no son estables

8. Carbonato e Hidrogenocarbonato de Sodio

	Solubilidad	
	g/100 mL	p.f. (°C)
Li_2CO_3	1,3	732
Na_2CO_3	30,7	856
K_2CO_3	111,0	899
Rb_2CO_3	223,0	837
Cs_2CO_3	261,0	
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	100,0	

temperatura necesaria para que la presión de CO_2 sea de 1 atmósfera (*)

	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
temperatura (°C)	230	817	1258	1297

(*) mismo grado de descomposición

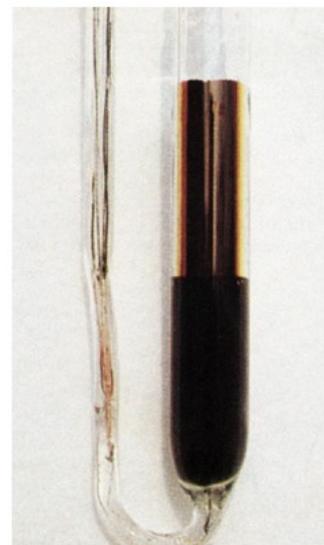
- 2.- Carbonato de sodio
 - el más importante de los carbonatos alcalinos
 - Na_2CO_3 existe en diferentes formas
 - Na_2CO_3 (anhidro, cenizas de sosa)
 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monohidrato)
 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (decahidrato; el más habitual)

– Ver apuntes “Compuestos del Carbono” (Q. Inorg._I)

NH_3 (l) buen disolvente polar

9. Metales alcalinos y NH_3 (l)

- metales alcalinos reaccionan con NH_3 (l)
 - se disuelven rápidamente en amoníaco líquido
 - disoluciones de color azul profundo
 - » parte inferior del tubo
 - color azul: electrones solvatados $e^-(\text{NH}_3)$
 - » disoluciones conductoras de la electricidad
 - » ¿portadores de carga? → electrones solvatados
 - cuando se concentran por evaporación
 - procesos no están totalmente claros (dimerización,
 - adquieren color bronce (parte superior del tubo)
 - se comportan como un metal líquido
 - estas disoluciones se descomponen lentamente → amiduro e H_2

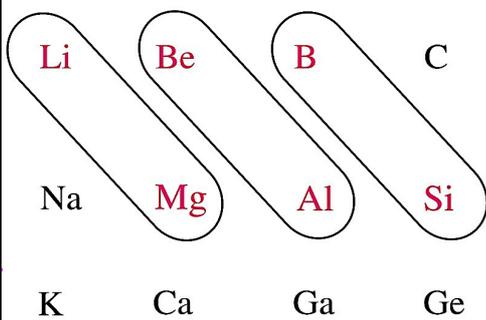


(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 3rd ed, W. H. Freeman and Co, 1997)

1. Singularidad del cabeza de grupo

10. Singularidad del Li

- **elemento cabeza de grupo** → propiedades físicas y químicas singulares
 - **1er elemento grupo** → más pequeño y algo más electronegativo
 - **consecuencia** → forma compuestos con enlace más covalente
 - reglas de Fajans
 - **similitudes del elemento cabeza de grupo se establecen diagonalmente:**
 - **relación diagonal**
 - **Li se parece químicamente al Mg** → ¿por qué?
 - ¿densidad de carga (carga/tamaño)? → semejante
 - ¿electronegatividad? → parecida
- **el Be²⁺ se parecerá químicamente ¿a qué catión Mⁿ⁺?**



Densidad de carga Mⁿ⁺

Li	Be	B	C
98	1108	1163	6265
Na	Mg	Al	Si
24	120	770	970

Electronegatividad

Li	Be	B	C
1,0	1,5	2,0	2,5
Na	Mg	Al	Si
0,9	1,2	1,5	1,8

(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

33

2. Analogías Li y Mg

10. Singularidad del Li

Litio y Magnesio

- Son relativamente inertes.
Li manejado en el aire no pierde su brillo
- Con O₂ forman óxidos (Li₂O/MgO)
- Con N₂ forman nitruros Li₃N y Mg₃N₂ que se hidrolizan dando amoníaco
- hidroxidos y peróxidos se descomponen por calentamiento suave

$$\text{Li}_2\text{O}_2 \xrightarrow{190^\circ\text{C}} \text{Li}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$$
- Nitritos y nitratos se descomponen para dar los óxidos metálicos y NO_x
- MF, MOH, M₂CO₃, M₂C₂O₄ y M₃PO₄ poco solubles en agua
- Compuestos organometálicos: bajo p. f., solubles en disolventes orgánicos; enlace covalente con estructuras poliméricas

Na, K, Rb, Cs

- Muy reactivos / Rb y Cs son pirofóricos
- Na: peróxido; K, Rb y Cs: superóxido
- No reaccionan con dinitrógeno
- Descomposiciones similares sólo ocurren a temperaturas más elevadas

$$\text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$$
- Nitratos se descomponen a nitritos ~500°C. Sólo a ~800°C los nitritos forman los óxidos
- Las correspondientes sales solubles en agua
- Compuestos organometálicos: altos p. f., insolubles en disolventes orgánicos habituales; frecuentemente de carácter esencialmente iónico

34

2. Diferencias Li resto alcalinos

10. Singularidad del Li

- Química del Li → diferente resto elementos grupo-1
 - se parece más a la química de los alcalinotérreos (G-2).
- Diferencias Li - resto de alcalinos:
 - a) punto de fusión y ebullición del Li
 - mayor que resto de alcalinos
 - b) Li^+ → ácido más duro que resto del Grupo (HSAB)
 - c) con O_2 , como los del G-2, forma óxido Li_2O (a diferencia resto de alcalinos)
 - y no peróxido o superóxido
 - d) LiOH menos básico que resto de hidróxidos alcalinos (menor carácter metálico Li)
 - e) muchas sales de Li → más inestables
 - f) Li único alcalino que reacciona con N_2
 - formando un nitruro, Li_3N
 - también lo forman los del G-2 (Mg_3N_2)

35

2. Diferencias Li resto alcalinos

10. Singularidad del Li

- Diferencias del Li con resto de alcalinos:
 - g) sales Li_2CO_3 , LiF y Li_3PO_4 → muy poco solubles.
 - sales de los restantes alcalinos → solubles
 - las equivalentes del G-2 → todas insolubles.
 - h) muchos compuestos de Li muestran alto grado de covalencia
 - al igual que los de Mg
 - i) Li forma compuestos organometálicos similares a los de Mg
 - de naturaleza polímera, con enlaces esencialmente covalentes

36

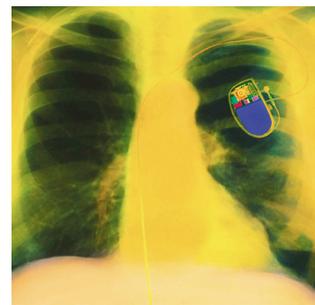
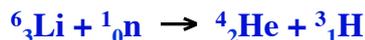
11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

1. Litio y sus compuestos

(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

• 1.- Aplicaciones Tecnológicas

- a) aleaciones resistentes y de baja densidad
 - **industria aeroespacial:**
 - » aleación LA-141 (Mg: 85%; Li: 14%; Al: 1%)
 - » densidad = 1,35 g·cm⁻³ (la mitad que el Al)
- b) uso industrial más relevante (60%): grasas de Li
 - **grasas para automóviles** → estearato de litio (C₁₇H₃₅COOLi)
 - » no se endurece con la baja temperatura
 - » estable a alta temperatura
- c) fabricación de baterías → por su ligereza y potencial redox,
 - se consigue elevada densidad de energía
 - » pilas y baterías recargables de Li, marcapasos cardíacos
- d) creciente interés para la industria nuclear:
 - **bombardeando Li con neutrones se obtiene tritio**



marcapasos cardíaco
Imagen de RX

37

11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

1. Litio y sus compuestos

• 2.- Los fármacos de Litio

- Na⁺ y K⁺ → funciones fisiológicas bien conocidas:
 - portadores de carga en las células
 - regulación de la frecuencia cardíaca
- Li⁺ no presenta este tipo de funciones fisiológicas
- tras su descubrimiento a las sales de Li se le atribuyeron poderes de curación casi mágicos
 - **1927 C. L. Grigg comercializaba una bebida que contenía sales de Li**
 - » Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Sosa
 - » (después Seven-up®)
 - **litio se eliminó en los 50's**



◀ **Figura 7.24** La bebida refrescante Seven-Up originalmente contenía citrato de litio, la sal de litio del ácido cítrico. Se aseguraba que el litio confería a la bebida propiedades saludables, incluida "¡una abundancia de energía, entusiasmo, un cutis limpio, cabello lustrado y ojos brillantes!". El litio se eliminó de la bebida a principios de la década de 1950, más o menos al mismo tiempo que se descubrió la acción antipsicótica del Li⁺.

38

11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

1. Litio y sus compuestos

• 2.- Los fármacos de Litio: Uso como antidepresivo

- años 50's se descubrió, accidentalmente, que las sales de Li tienen efecto terapéutico sobre
 - la enfermedad mental desorden afectivo bipolar (*depresión*)
 - » demostrado que el Li^+ tiene efecto terapéutico en pacientes con depresión
- actualmente ciertas sales de Li → medicamento más seguro contra la depresión:
 - se administra como Li_2CO_3
 - hay que administrar dosis muy precisas
 - » dosis diarias de 1-2 g mantienen nivel de $[\text{Li}^+] \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 - » exceso puede causar paro cardíaco
 - este tratamiento influye en el equilibrio de membrana entre los iones $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ y $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$

39

11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

2. Sodio y sus compuestos

• 1.- Aplicaciones

- metal alcalino con mayor demanda industrial.
 - se obtiene en grandes cantidades → sólo en USA 200.000 T/año
- Na potente reductor
 - 20 % → obtener metales como Ti, Zr, Th, ...
 - » reducción de los tetracloruros
 - » $\text{TiCl}_4(l) + 4 \text{Na}(s) \rightarrow \text{Ti}(s) + 4 \text{NaCl}(s)$
 - reductor en síntesis orgánica
- intercambiador de calor en reactores nucleares:
 - Na se utiliza como material de transferencia de calor en ciertos reactores nucleares

40

11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

2. Sodio y sus compuestos

• 1.- Aplicaciones

- intercambiador de calor en reactores nucleares:
 - *conveniente debido a,*
 - » punto de fusión bajo, p. e. alto
 - » baja presión de vapor
 - » conductividad térmica y calor específico mayores que otros metales líquidos.
 - » baja densidad y viscosidad facilitan su bombeo.
- 60% de la producción *se dedicaba* (aleado con Pb) a la obtención del tetraetilplomo (Et)₄Pb.
 - **aditivo de las gasolinas para aumentar el octanaje.**
 - **prohibido su uso en USA y Europa debido a la toxicidad del Pb**
 - » $4 \text{ Na/Pb (s)} + 4 \text{ C}_2\text{H}_5\text{Cl (g)} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb (l)} + 3 \text{ Pb (s)} + 4 \text{ NaCl (s)}$

41

11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

2. Sodio y sus compuestos

• 1.- Aplicaciones

- fabricación de lámparas de vapor de sodio:
 - **lámparas de luz amarilla (alumbrado público)**
 - **pueden ser de alta o baja presión de Na.**
 - *baja presión:*
 - » funcionan produciendo descargas eléctricas dentro de una atmósfera de Na(g) a baja presión.
 - » potencia desde 35 hasta 180W;
 - » las ampollas de vidrio tipo borax
 - » producen una luz amarillenta que altera el cromatismo de todos los objetos que son iluminados
 - » presentan el mayor rendimiento y larga vida útil
 - *alta presión:*
 - » las ampollas se fabrican en material cerámico resistente a 2000°C
 - » potencias desde 250 w a 1000w.



42

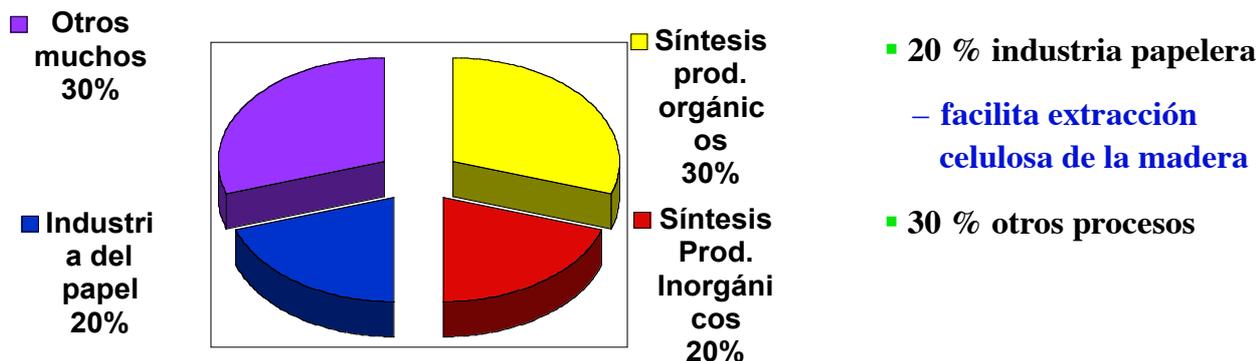
11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

2. Sodio y sus compuestos

• 2.- Aplicaciones del hidróxido de sodio, NaOH

- agente *básico* más usado en la industria química
 - implicado en la mayor parte de los procesos industriales
- 30 % síntesis industrial productos orgánicos
- 20 % síntesis industrial productos inorgánicos

Usos del NaOH



43

11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

2. Sodio y sus compuestos

• 2.- Aplicaciones del hidróxido de sodio, NaOH

- usos muy variados en laboratorio químico
 - análisis químico → como agente de disgregación
- fabricación de jabones y detergentes
- industria alimentaria (desnaturalizador de proteínas)
 - patatas tratadas con NaOH → eliminar la piel antes de procesarlas
 - aceitunas → se reblandecen suficientemente para poder ser digeridas
- eliminar obstrucción cañería → sustancias sólidas a base de,
 - NaOH (s) + Al (s) (DRANO®) → acción combinada
 - » NaOH(s) desnaturaliza las grasas
 - » medio fuertemente básico Al → H₂(g) ayuda a remover obstrucción
 - $2 \text{ Al(s)} + 2 \text{ NaOH(ac)} + 6 \text{ H}_2\text{O (l)} \rightarrow 2 \text{ NaAl(OH)}_4\text{(ac)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)}$

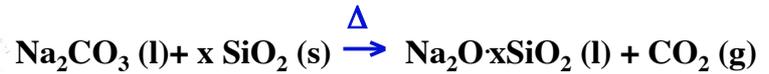
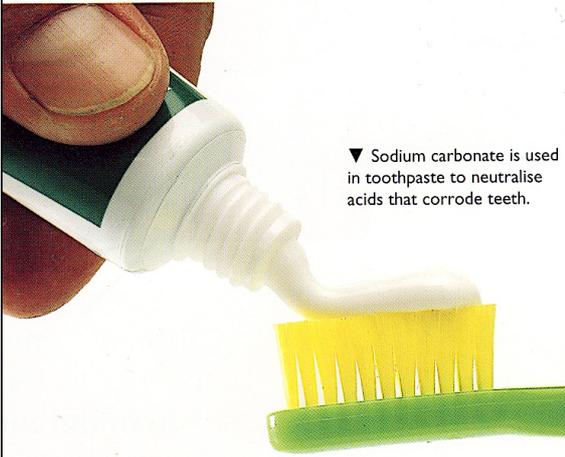


44

2. Sodio y sus compuestos

• 3.- Aplicaciones del Na₂CO₃

- compuesto muy utilizado en la industria química
 - carácter básico, solubilidad y bajo coste
- a) (50%) Industria de fabricación del vidrio → fundente
 - se hace reaccionar con arena y otros componentes a 1500°C
 - reacción clave → formación silicato de sodio y CO₂



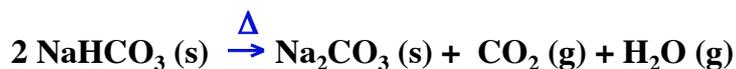
- b) fuente de carbonatos para eliminar iones alcalinotérreos del agua
 - especialmente Ca²⁺, como CaCO₃ ↓↓
 - » ablandamiento de aguas
- c) otros usos
 - industria del papel y detergentes

45

2. Sodio y sus compuestos

• 4.- Aplicaciones del NaHCO₃

- a) disolución reguladora de pH:
 - reacciona con ácidos y con bases
 - uso en piscinas para regular pH
 - » se modifica fuertemente por adición de productos bactericidas
- b) extintor de incendios
 - principal componente extintor de incendios basado en polvo seco
 - NaHCO₃ en polvo ahoga las llamas
 - a 150°C se descompone generando el carbonato y ...



- » se originan dos gases que extinguen el fuego:
- » CO₂ y vapor de H₂O

46

11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

2. Sodio y sus compuestos

• 4.- Aplicaciones del NaHCO₃

▪ c) industria alimentaria

– en combinación con el Ca(H₂PO₄)₂ (*levadura artificial*)



– liberación de CO₂ → responsable de que *suba la masa*

11. Aplicaciones de los alcalinos y sus compuestos

3. Potasio y sus compuestos

• 1.- aplicaciones

▪ elemento esencial para la vida.

▪ K metálico tiene pocos usos.

– mayoritariamente se destina a obtener KO₂

• 2.- compuestos de potasio

▪ 95% de los compuestos de K se utilizan como fertilizantes:

– 90% como KCl; 9% K₂SO₄ y 1% KNO₃ (mayor costo)

▪ compuestos más relevantes

– fosfato potásico se utiliza en la fabricación de detergentes

» se ha reducido su uso porque potencia la *eutrofización*

– carbonato potásico se utiliza en la industria del vidrio

– KNO₃ se utiliza como fertilizante y en la fabricación de pólvora negra:

» 75% KNO₃; 15% C y 10% azufre.

3. Potasio y sus compuestos

- 2.- compuestos de potasio
 - KClO_3 se utiliza en cerillas y explosivos
- 3.- Cloruro de Potasio
 - compuesto químico importante en la industria
 - producción mundial 45 millones T/año
 - constituye la *fuentes principal de K de los fertilizantes*
 - plantas como las patatas o tabaco no toleran altas concentraciones de Cl^-
 - » se fertilizan con KNO_3
 - ingentes depósitos de KCl en Canadá
 - contaminados con otros productos
 - » lo que exige su separación mediante diferentes métodos
 - producto de partida para la obtención de compuestos importantes
 - » KOH , KNO_3