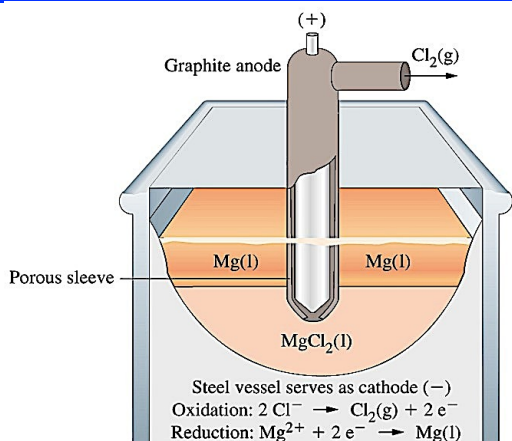




Facultat
de Química

Tema 3. Grupo 2: Metales Alcalinotérreos



Be
Mg
Ca
Sr
Ba
Ra

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

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



Facultat
de Química

Tema 3. Metales Alcalinotérreos

Índice

- 1.- Descubrimiento de los elementos
- 2.- Tendencias grupales
- 3.- Estado Natural
- 4.- Los Elementos: Obtención y Aplicaciones
 - Berilio: singularidades y relación con el Aluminio
 - Mg, Ca, Sr y Ba
- 5.- Características comunes de sus compuestos
- 6.- Óxidos e Hidróxidos de los metales alcalinotérreos
- 7.- Carbonato de calcio
- 8.- Cemento (ver Anexo)
- 9.- Sulfatos de Mg y Ca
- 10.- Acetiluro de calcio
- 11.- Aplicaciones de los alcalinotérreos y sus compuestos
- 12.- Aspectos biológicos

1. Descubrimiento de los Elementos

Grupo 2

- Ra → elemento radioactivo
- a) 1808, H. Davy aisló → Mg, Ca, Sr y Ba
 - método electrolítico
- b) 1828, se aisló el Berilio
 - trabajo independiente:
 - F. Wöhler / A.-B. Bussy
 - mismo procedimiento → reducción de BeCl_2 con K(s)
- c) Radio
 - 1898, Pierre Curie y Marie Curie
 - aislan trazas del cloruro de radio
 - 1910, Marie Curie y André Debierne
 - obtención electrolítica del Ra



Humphry Davy
1778-1829

3

Grupo 2

- Z = par → isótopos naturales ¿pocos/varios ?
- aspecto
 - todos son metales plateados
- muy reactivos
 - más reactivos que un metal típico
 - pero ... *menos* que los alcalinos
- ¿cómo se encuentran en la Naturaleza?
 - no existen libres en la Naturaleza
 - formando compuestos
 - los más abundantes → Ca (5º), Mg (6º)
- se estudia la serie Mg, Ca, Sr, Ba, conjuntamente
 - Berilio se estudia aparte por sus *singularidades*
 - ciertas propiedades son propias de *semimetal*

isótopos naturales

		A_r
Be	1	9,01
Mg	3	24,3
Ca	5	40,1
Sr	4	87,6
Ba	7	137,3

TABLE 22.3 Group 2 Elements: Abundances

	ppm*	Rank
Be	2	51
Mg	27,640	6
Ca	46,600	5
Sr	384	15
Ba	390	14
Ra	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)

4

$$r(\text{Li}) = 152 \text{ pm}$$

$$r(\text{Li}^+) = 59 \text{ pm}$$

2. Tendencias grupales

TABLE 22.4 Some Properties of the Group 2 (Alkaline Earth) Metals

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Atomic number	4	12	20	38	56
Atomic (metallic) radius, pm	111	160	197	215	222
Ionic (M^{2+}) radius, pm	27	72	100	113	136
Electronegativity	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
First ionization energy, kJ mol^{-1}	899.4	737.7	589.7	549.5	502.8
Electrode potential E° , V ^a	-1.85	-2.356	-2.84	-2.89	-2.92
Melting point, °C	1278	648.8	839	769	729
Boiling point, °C	2970 ^b	1090	1483.6	1383.9	1637
Density, g/cm^3 at 20 °C	1.85	1.74	1.55	2.54	3.60
Hardness ^c	~ 5	2.0	1.5	1.8	~ 2
Electrical conductivity ^c	39.7	35.6	40.6	6.90	3.20
Flame color	None	None	Orange-red	Scarlet	Green

^aFor the reduction $\text{M}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{M}(\text{s})$.

^bBoiling point at 5 mmHg pressure.

^cSee footnotes of Table 22.2.

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

- tendencias con irregularidades, particularmente en fase condensada
 - (diferentes estructuras y diferentes agregados en fase fundida)

¿carácter metálico? → aumenta al descender en el grupo (disminuye I_1 y χ)

5

1.- Configuración electrónica, E.O., radio iónico

2. Tendencias grupales

- ¿configuración capa valencia?
- ¿cómo varía el radio iones M^{2+} ?
- ¿radios iónicos M^{2+} vs. iones alcalinos?
 - consecuencias vs. alcalinos
 - ¿por qué tienen mayor tendencia a formar sales hidratadas?
 - mayores $\Delta H_{\text{hidratación}}$
 - menor solubilidad de las sales con aniones di- o trinegativos
 - carbonatos, sulfatos y fosfatos → mayor U_0
 - menor estabilidad térmica de las sales con aniones poliatómicos
 - mayor poder polarizante de los iones M^{2+}

densidad de carga
 $\text{M}^{n+} (\text{C} \cdot \text{mm}^{-3})$

Li Be
98 1108

Na Mg
24 120

K Ca
11 52

Rb Sr // Ba
8 33 23

2.- Conductividad, densidad

- excelentes conductores de la electricidad
- más densos que los alcalinos (*) pero menos que un metal típico (excepto Ba)

(*) mayor A_r y n° átomos celda y menor radio atómico

6

• 3.- Fuerza del enlace metálico

- mayor dureza y p.f.'s más altos que los alcalinos
 - mayores entalpías de atomización
 - » enlace metálico más fuerte que en alcalinos
- tendencia en $\Delta H_{\text{atomización}}$ → irregular
 - cristalizan en estructuras diferentes

	densidad (g·cm ⁻³)	p. f. (°C)	ΔH_{atom} (kJ·mol ⁻¹)
Berilio	1,85	1278	322
Magnesio	1,74	649	149
Calcio	1,55	839	177
Estroncio	2,63	768	164
Bario	3,62	727	175

– Be y Mg → hexagonal compacta

– Ca y Sr → cúbica compacta

– o cúbica centrada en las caras

– Ba → cúbica centrada en el cuerpo

• 4.- Reactividad

- metales muy reactivos
 - menos reactivos que los metales alcalinos
 - pero más reactivos que un metal típico
 - reactividad aumenta al descender en el grupo
- metales fuertemente reductores
 - $E^{\circ}(\text{M}^{2+}/\text{M})$: Ca, Sr y Ba → -2,8/-2,9 V
 - $E^{\circ}(\text{M}^{2+}/\text{M})$: Be = -1,85V; Mg = -2,36 V,
- a) reacción con el agua
 - todos reaccionan excepto Be

$E^{\circ}[\text{M}^{2+}/\text{M}](\text{V})$
Be -1,85
Mg -2,36
Ca -2,84
Sr -2,89
Ba -2,92



» Be y Mg se pasivan con una capa de óxido insoluble

• 4.- Reactividad

■ a) reacción con el agua

– i) con agua fría → Ca, Sr, Ba

» Bario reacción más vigorosa



– ii) Magnesio reacciona lentamente con agua caliente

Table 19.7 Chemical properties of the Group 2 metals

Reactant	Reaction with Group 2 metal (M)
hydrogen	$\text{M(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{MH}_2\text{(s)}$, not Be or Mg
oxygen	$2 \text{M(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{MO(s)}$
nitrogen	$3 \text{M(s)} + \text{N}_2\text{(g)} \rightarrow \text{M}_3\text{N}_2\text{(s)}$
halogen (X ₂)	$\text{M(s)} + \text{X}_2\text{(g, l, s)} \rightarrow \text{MX}_2\text{(s)}$
water	$\text{M(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{M(OH)}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$, not Be

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

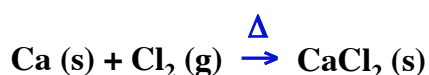
(*) Be reacciona con O₂ y con N₂ a alta temperatura (t > 600 °C)

9

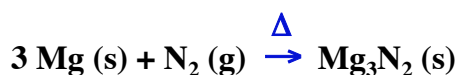
• 4.- Reactividad

■ b) reaccionan con muchos no metales

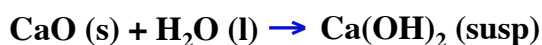
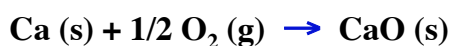
– i) halógenos



– ii) todos reaccionan con N₂ → nitruros iónicos



■ c) Reactividad del Calcio con agua y oxígeno



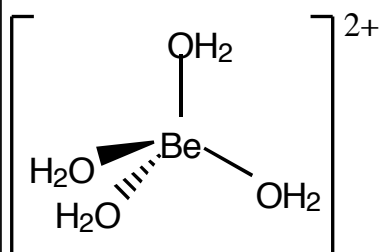
• 5.- Carácter metálico

- **aumenta al descender en el grupo**
 - Berilio es el menos metálico (mayor χ)
- **¿tendencia a formar enlaces covalentes?**
 - mayor en berilio (*)
 - mayor densidad de carga (pequeño tamaño ión M^{2+}) y mayor χ
- **compuestos de berilio**
 - mayoría con enlaces covalentes polarizados
 - y algunos de Mg
- **compuestos de Be diferentes del resto de grupo**

2. Tendencias grupales

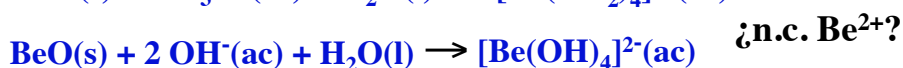
Valores de χ de los elementos alcalinotérreos y densidad de carga de sus iones.

Ión	Densidad de carga ($C \cdot mm^{-3}$)	χ
Be^{2+}	1100	1,5
Mg^{2+}	120	1,2
Ca^{2+}	52	1,0
Sr^{2+}	33	1,0
Ba^{2+}	23	0,9



■ p. ej: los óxidos alcalinotérreos MO son *básicos*

» ¿y BeO? → óxido ... *anfótero*



(*) p. ej. $BeCl_2$, $\Delta\chi \sim 1,5$

11

3. Estado Natural

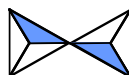
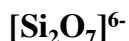
Grupo 2

- **a) no existen libres en la Naturaleza**
 - se encuentran formando compuestos
 - los más abundantes → Ca (5°), Mg (6°)

• b) fuentes naturales

■ i) Berilio

■ *bertrandita* → $Be_4Si_2O_7(OH)_2$



■ *berilo* → $Be_3Al_2Si_6O_{18}$

– anillos de 6 tetraedros que comparten 2 vértices (unidades individuales $[Si_6O_{18}]^{12-}$)

– *pedra semipreciosa*

– diversos colores debido a *impurezas*

» azul verdoso → aguamarina

» verde oscuro → esmeralda 2% [Cr(III)]

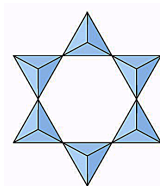


TABLE 22.3 Group 2 Elements: Abundances

	ppm *	Rank
Be	2	51
Mg	27,640	6
Ca	46,600	5
Sr	384	15
Ba	390	14
Ra	Trace	—

* Grams per 1000 kg of solid crust.

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



Esmeralda: $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ [impureza = Cr(III)]

12

■ ii) Magnesio

- carnalita → $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- magnesita → MgCO_3
- espinela → MgAl_2O_4
- olivino → Mg_2SiO_4
- disuelto en el agua del mar

■ iii) Calcio

- dolomita → carbonato mixto $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
- calcita → CaCO_3
- yeso → $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- fluorita → CaF_2

■ iv) Estroncio → SrSO_4 (celestita), SrCO_3 (estroncianita)

■ v) Bario → BaSO_4 (barita)

■ vi) Radio → cantidades inapreciables

- producto desintegración del Uranio

TABLE 22.3 Group 2 Elements: Abundances

	ppm*	Rank
Be	2	51
Mg	27,640	6
Ca	46,600	5
Sr	384	15
Ba	390	14
Ra	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)

• 1.- elemento cabeza de grupo: *elemento singular*

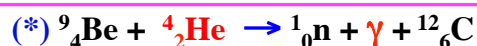
- ¿por qué el enlace en sus compuestos es esencialmente covalente?
 - elevada densidad de carga de Be^{2+} ($1108 \text{ C} \cdot \text{mm}^{-3}$)

• 2.- características:

- color gris acerado y duro (dureza ~5)
- baja densidad (1,85) y alto p.f. (1278°C),
- resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica, comportamiento no magnético
- Be tiene propiedad poco usual → *no absorbe neutrones*
 - 1932, James Chadwick descubrió los neutrones bombardeando Be con radiación alfa (*)
- producción mundial → ~500 T/año. (producción Mg ~ $400 \cdot 10^3$ T/año)

• 3.- ¿cómo se obtiene?

- por *electrolisis de BeCl_2* fundido (p. f. = 415°C , p. e. = 482°C), ($\Delta\chi_{\text{BeCl}_2} \sim 1,5$)
- BeCl_2 (l) ¿enlace? carácter covalente → ¿conductor? NO ¿electrolito?
 - añadir NaCl como electrolito



- 4.- Toxicidad del Berilio

- compuestos de Be tienen sabor dulce → extremadamente venenosos
- la inhalación de polvo de compuestos de berilio
 - causan enfermedad pulmonar crónica → *berilosis*

- 5.- Singularidad del Berilio (resumen)

- debido a su alta densidad de carga
 - y también mayor χ ($\chi = 1,5$)
- consecuencia:
 - tendencia a la covalencia en sus compuestos
 - comportamiento menos metálico que resto grupo
- razonablemente estable (menos reactivo)
 - el metal no reacciona con agua ni con aire(*)
- BeO es un óxido anfotero:
 - no reacciona con agua a pH=7
 - resto de MO forman hidróxidos

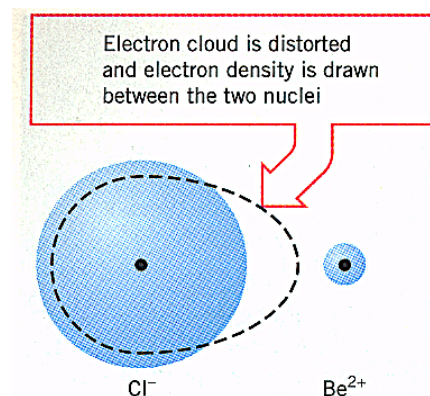


FIGURE 3.13

A small Be²⁺ ion would have such a high concentration of positive charge that it would distort the electron cloud of an anion such as Cl⁻. The electron density drawn between the nuclei gives a great deal of covalent character to the bond.

(*) protegido por capa de óxido; pero a $t^a > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Be reacciona con O_2 y con N_2 → BeO y Be_3N_2

15

- 5.- Singularidad del Berilio

- Haluros

- BeCl₂ y BeF₂ fundidos son malos conductores de la electricidad

- » comparar: p.f.'s (°C): MgF₂ = 1263°, MgCl₂ = 714°

- » haluros de Be tienen bajos p.f.'s

- » BeF₂, BeCl₂ → ¿enlace? fuerte carácter covalente

- » fluoruros/cloruros resto del grupo:

- » p.f.'s ~ 800-1400 °C

- haluros de Be solubles en disolventes orgánicos

- » excepto BeF₂ (enlace menos covalente)

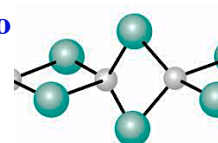
- haluros de Be estructura en cadenas → enlace covalente polarizado

- » pero también se conocen los dímeros en fase gas (como en AlCl₃)

- » [el BeF₂ (enlace intermedio) estructura tipo cuarzo]

- BeO: es refractario, estructura wurtzita (n. c. = 4) ¿enlace y tipo de compuesto?

p. f. y p. e. (°C)		
	p. f.	p. e.
BeO	2578	----
BeF ₂	552	1283
BeCl ₂	415	482
MgF ₂	1263	2227
MgCl ₂	714	1412



44 Beryllium chloride

(*) BeO, $\Delta\chi \sim 2$; BeF₂, $\Delta\chi \sim 2,5$; BeCl₂, $\Delta\chi \sim 1,5$

16

- 6.- Relación diagonal entre Be y Al

- principales propiedades que ponen de manifiesto la relación diagonal:

- $E^{\circ}(M^{n+}/M)$: Be (-1,85V) → semejante a Al (-1,67V)
 - » pero muy diferente al resto elementos grupo 2
 - Be y Al se recubren por capa de óxido superficial BeO y Al₂O₃
 - » que los protege de oxidación atmosférica → *pasivado*
 - Be y Al no reaccionan con agua
 - » pero son atacados por ácidos y álcalis (generan hidrógeno)
 - Be y Al son pasivados por el HNO₃
 - Be y Al forman óxidos e hidróxidos [Be(OH)₂ y Al(OH)₃] de naturaleza anfótera
 - » se disuelven en bases → dando *berilatos* y *aluminatos*
 - Be y Al forman carburos → Be₂C, Al₄C₃, no iónicos (*) *pero ...*
 - » cuya **hidrólisis** da lugar a metano (formalmente con aniones C⁴⁻)

(*) *red covalente polarizada*

17

- 1.- Reactividad

- Mg termodinámicamente muy reactivo ($E^{\circ} = -2,36$ V)
 - en estado masivo poco reactivo
 - se *pasiva* → **formación capa fina MgO (*)**
 - a) reacción con O₂
 - se *oxida* lentamente al aire a t^a ambiente
 - **vigorosamente si se calienta**
 - » al arder despiden intensa luz blanca (*)
 - **combustión de Mg pulverizado utilizado como fuente de iluminación**
 - » combinado con agentes oxidantes como KClO₄ → utilizado en los *albores* de la fotografía: *flash*
 - 2 Mg (s) + O₂ (g) → 2 MgO (s) ; ΔH = - 1204 kJ
 - **reacción muy vigorosa** → **no se puede extinguir con extintor convencional**

(*) *recordar cinta de Mg del lab que hay que limpiar para que arda; y que arde con gran luminosidad*

18

2. Magnesio

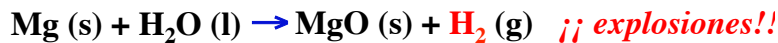
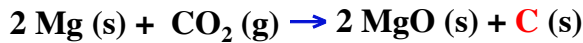
4. Los Elementos

• 1.- Reactividad

– reacción muy vigorosa → no se puede extinguir con extintor convencional (de H₂O o CO₂)

» Mg ardiendo reacciona con CO₂ o H₂O

» (gran poder reductor del Mg)



» observar que se generan combustibles (C o H₂)

■ b) extinción de incendios de metales reactivos como Mg

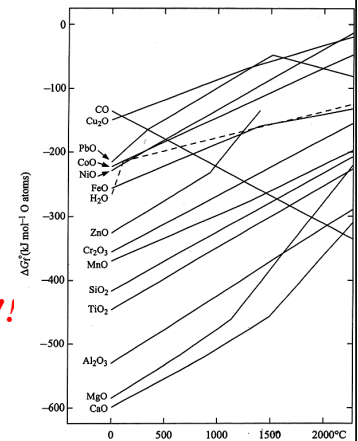
– usar extintores de tipo D:

» contienen grafito o NaCl

» grafito produce un recubrimiento sólido de acetiluro metálico MgC₂ sobre la superficie en combustión que sofoca la reacción

» NaCl funde a la t^a del Mg ardiendo y forma una capa líquida inerte sobre la superficie metálica → impide que el O₂ llegue al metal

– un medio eficaz es recubrirlo con arena



(ref: T. W. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, 1997)

19

2. Magnesio

4. Los Elementos

• 2.- Aplicaciones del Mg (ver aptdo 11)

■ a) Mg: baja densidad → fabricación de aleaciones Al/Mg y aceros ligeros

■ b) en forma pulverulenta:

– fuegos artificiales y dispositivos incendiarios

» II Guerra Mundial → fabricación de bombas incendiarias

■ c) protección del Fe con Mg: ánodo de sacrificio

• 3.- Obtención del Magnesio

■ Mg → se producen ~ 4 · 10⁵ T/año

■ necesidad de obtención de Mg para la fabricación de bombas (II Guerra Mundial)

– activó desarrollo de métodos industriales

■ primer lingote de Mg lo obtuvo

– Dow Chemical Company (Texas, 1941)

■ Dow Chemical Company → extracción ión Mg²⁺ del agua del mar

– ¿fundamento? → mayor insolubilidad del Mg(OH)₂ frente al Ca(OH)₂

Solubilidad g/1000 g H₂O

Mg(OH)₂ 0,0069 (1,18 · 10⁻⁴ moles)

Ca(OH)₂ 1,60 (2,16 · 10⁻² moles)

20

2. Magnesio

4. Los Elementos

• 3.- Obtención del Magnesio

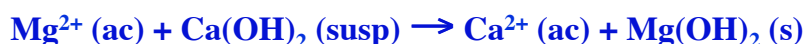
■ a) materia prima

- agua del mar → principal fuente industrial de Mg
- tercer ión más común en el agua del mar (1º Na⁺, 2º Cl⁻)
- 1 km³ de agua de mar contiene ~10⁶ T de ión magnesio
- agua marina del planeta ~10⁸ km³
 - » suficiente Mg para cubrir necesidades futuras

■ b) extracción del agua del mar

- añadir suspensión de Ca(OH)₂ al agua marina

» origina precipitación del Mg(OH)₂



- Mg(OH)₂ se filtra y se neutraliza con HCl

» disolución se evapora a sequedad(*) obteniendo el MgCl₂

- MgCl₂ obtenido se electroliza en celda similar a la Downs

(*) MgCl₂ es muy soluble en agua: 56 g/100gH₂O ~ 5,9 M

21

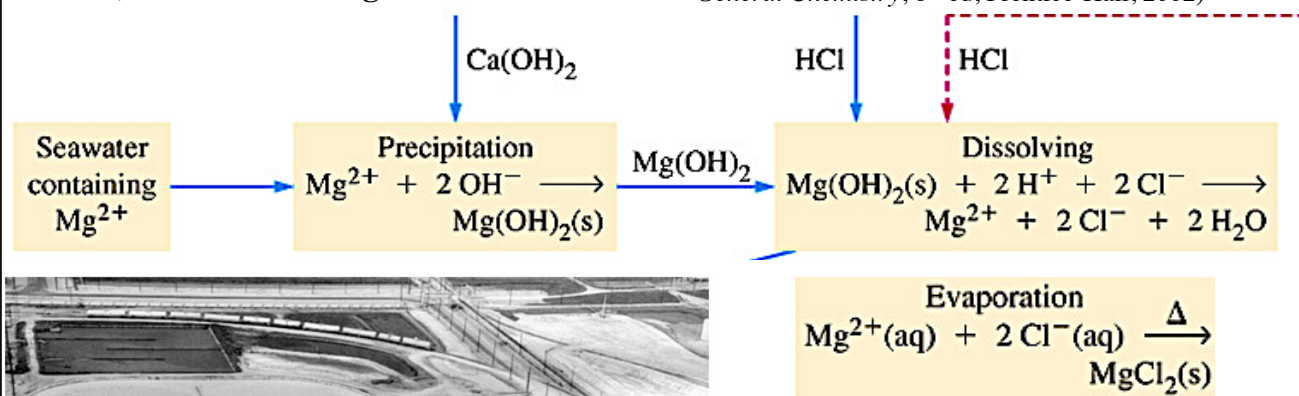
2. Magnesio

4. Los Elementos

• 3.- Obtención del Magnesio

■ b) extracción del agua del mar

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



Solubilidad g/1000 g H₂O

Mg(OH) ₂	0,0069	(1,18 · 10 ⁻⁴ moles)
Ca(OH) ₂	1,60	(2,16 · 10 ⁻² moles)
MgCl ₂	560	(5,88 moles)

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

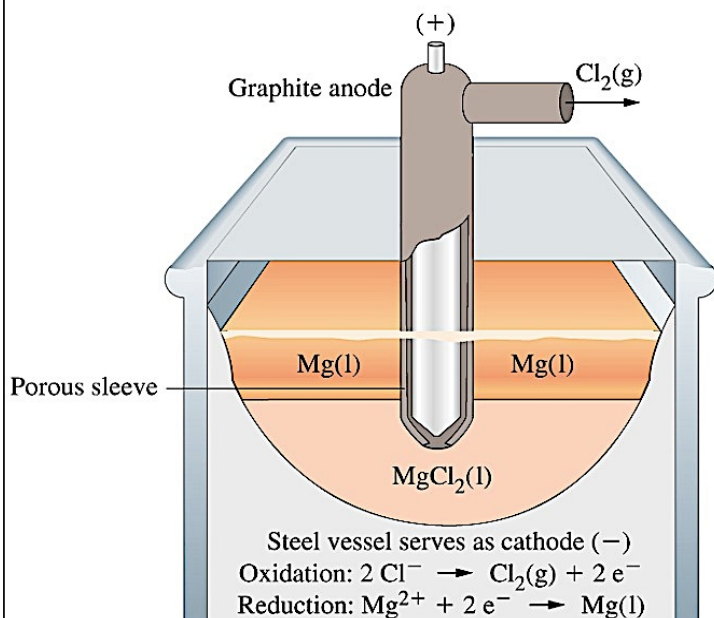
22

• 3.- Obtención del Magnesio

- c) electrolisis a 750°C de MgCl_2 (l) (conductor)

– i) Mg (l) flota en superficie compartimento catódico

» se extrae por succión



semirreacciones:

cátodo: $\text{Mg}^{2+} (\text{MgCl}_2) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg} (\text{l})$

ánodo: $2 \text{Cl}^- (\text{MgCl}_2) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$

- ii) Cl_2 (g) producido en ánodo

» se reduce a HCl

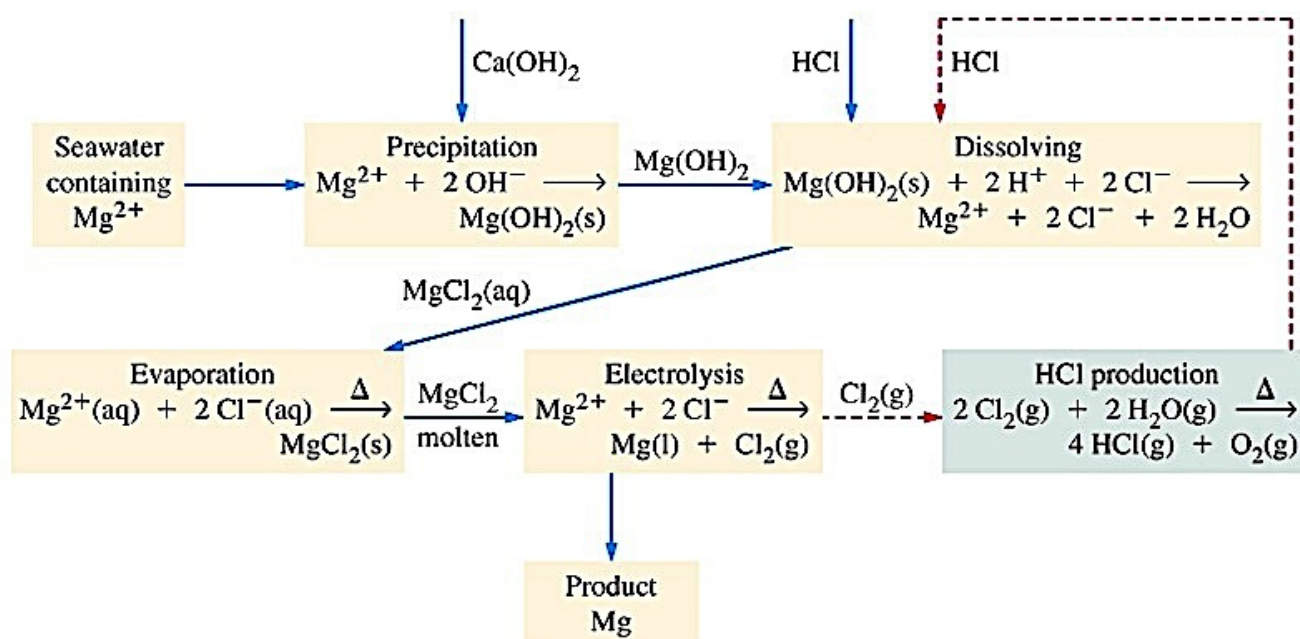
» para neutralización de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

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

23

• 3.- Obtención del Magnesio

- Esquema Proceso Dow Chemical Company



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

24

3. Calcio, Estroncio y Bario

- metales grisáceos y lustrosos
- producidos a escala mucho menor que Mg
- 1.- Obtención y aplicaciones
 - a) Calcio
 - por electrolisis de CaCl_2 fundido $\rightarrow \text{Ca}(l)$ y $\text{Cl}_2(g)$
 - » CaCl_2 resultante del proceso Solvay
 - » o tratando CaCO_3 con HCl
 - se usa como agente de aleación para reforzar los cojinetes de Al
 - como reductor para obtener metales
 - » Cr, Zr, Th y U
 - para eliminar N_2 del Ar (p. ej. Ar utilizado en 2ª etapa proceso Kroll)
 - » p. e. ($^{\circ}\text{C}$): Ar = -186, N_2 = -196

25

3. Calcio, Estroncio y Bario

- b) Sr y Ba
 - usos limitados como metales
 - se obtienen en baja cantidad
 - » i) electrolisis a pequeña escala de los cloruros fundidos
 - » ii) reducción de los óxidos con Al a alta temperatura
- 2.- reacción con O_2 del aire
 - a temperatura ambiente $\rightarrow$ reacción lenta
 - arden vigorosamente si se calientan
 - Ca y Sr $\rightarrow$ sólo forman el óxido MO
 - Bario $\rightarrow$ óxido MO y algo de peróxido MO_2
 - » ión Ba^{2+} $\rightarrow$ menor densidad de carga
 - » capaz de estabilizar anión polarizable O_2^{2-}

26

5. Características comunes de sus compuestos

- se excluyen los compuestos de Berilio → esencialmente enlace covalente
- **Compuestos grupo 2**
 - mayoritariamente sólidos iónicos estables
 - algunos compuestos de Mg^{2+} → enlace cierto carácter covalente
 - suelen ser incoloros/blancos
 - salvo que el anión sea coloreado
 - compuestos Grupo 2 → pds diferentes a análogos Grupo 1
 - debido a mayor densidad de carga iones M^{2+}
 - 1.- solubilidad en agua:
 - mayoría de las sales grupo 1 → solubles en agua
 - mayoría de las sales grupo 2 → insolubles en agua
 - » con aniones uninegativos (cloruros, nitratos, ...) → suelen ser solubles
 - » con aniones de mayor carga (carbonatos, fosfatos, ...) → suelen ser insolubles(*)

(*) ¿por qué? → mayor U_0

27

5. Características comunes de sus compuestos

- 1.- solubilidad en agua:
 - mayoría de las sales del grupo 2 → insolubles en agua
 - debido a mayor energía reticular
 - solubilidad depende del balance energía reticular/entalpía de hidratación
 - $Mg(OH)_2$: $U_0 = -2000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ || $NaOH$: $U_0 = -900 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - » $Mg(OH)_2$ es insoluble
 - » $NaOH$ es muy soluble
- 2.- Formación de hidratos
 - sales de M^{2+} suelen estar hidratadas (*)
 - nº de hidratación disminuye de Mg → Ba ¿por qué?
 - disminuye densidad de carga (**)
 - paradoja de los hidróxidos $M(OH)_2$:
 - Sr y Ba → octahidratos
 - Mg y Ca → anhidros

nº de hidratación máximo de sales comunes

	MCl_2	$M(NO_3)_2$	MSO_4
Mg	6	6	7
Ca	6	4	2
Sr	6	4	0
Ba	2	0	0

(*) en los alcalinos es menos frecuente (**) energía de la interacción depende de ρ_+ y del μ del agua 28

3. Propiedades comunes de los compuestos

Table 19.8 Properties of Group 2 compounds

Compound	Formula*	Comment
oxides	MO	formed by decomposition of carbonates; strong bases (BeO is amphoteric), react with water to <u>from</u> hydroxides; withstand high temperatures
hydroxides	M(OH) ₂	formed by action of water on oxides or by precipitation from salt solutions; sparingly soluble in water (except Ba); strong bases (Be is amphoteric)
carbonates	MCO ₃	very slightly soluble in water; most decompose into oxides when heated
hydrogen carbonates	M(HCO ₃) ₂	unstable as solids; more soluble than carbonates
nitrates	M(NO ₃) ₂	decompose when heated; soluble in water

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

solubilidad hidróxidos

M(OH)₂

Mg insoluble

Ca poco soluble

Sr soluble

Ba soluble

■ ¿regla de solubilidad lab?

– i) anión poco voluminoso → solubilidad aumenta al descender

– ii) anión voluminoso → solubilidad disminuye al descender

29

1. Óxidos alcalinotérreos

6. Óxidos e Hidróxidos

- 1.- Iones M²⁺ polarizantes → inestabilizan al O₂²⁻ y O₂⁻
 - reaccionan con dióxigeno para dar óxidos MO
 - excepto el menos polarizante Ba que forma BaO y BaO₂ (minoritario)
- 2.- Obtención
 - descomposición térmica de carbonatos, nitratos, o hidróxidos
- 3.- Características de los óxidos:
 - todos son de carácter básico → (pero ... BeO anfótero; mayor ρ_+ , mayor χ)
 - reaccionan con agua → formando hidróxido M(OH)₂ (*)
 - MgO → insoluble en agua/soluble en caliente
 - todos tienen puntos de fusión elevados
 - elevada energía reticular
 - a) MgO (p.f. = 2825°C) (refractario)
 - buen conductor del calor pero mal conductor eléctrico
 - » recubrimiento de las resistencias eléctricas de estufas

(*) BeO no reacciona con H₂O a pH = 7

• 3.- Características de los óxidos:

- b) CaO (cal viva, pf = 2613 °C)

- sustancia cáustica
- reacciona con agua y el producto resultante es poco soluble

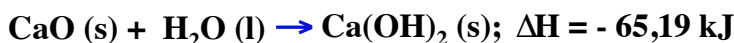
- c) SrO (pf = 1635°C) y BaO (pf = 1475°C)

- reaccionan con agua y el producto resultante, $[M(OH)_2]$, es soluble en agua

• 4.- Óxido de Calcio, CaO (el más interesante)

- reacciona con agua

- reacción exotérmica vigorosa → cal apagada



- CaO → sustancia *termoluminiscente*

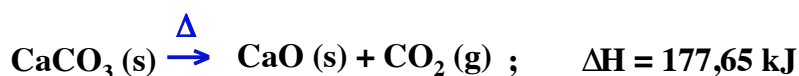
- emite luz blanca brillante cuando se le calienta

» antigua aplicación para iluminar teatros (antes de luz eléctrica)

• 4.- Óxido de Calcio, CaO (cal viva)

- producido en grandes cantidades en la industria

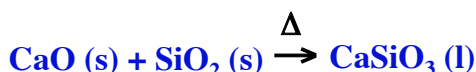
- por descomposición térmica del CaCO_3 ($t^a > 700 \text{ °C}$)



- Aplicaciones

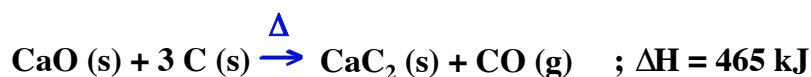
- 40% → en la metalurgia del hierro

» para eliminar fosfatos y silicatos formando escoria líquida

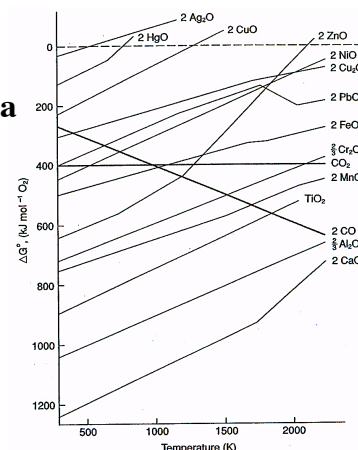


- se utiliza en la industria del vidrio

- obtención de CaC_2 (en horno eléctrico a $\sim 2000^\circ\text{C}$)



(adaptada de: G. Wulfsberg,
Inorganic Chemistry,
University Science Books,
2000)



2. Hidróxidos alcalinotérreos

6. Óxidos e Hidróxidos

• 1.- Propiedades de los hidróxidos

- hidróxidos $M(OH)_2 \rightarrow$ básicos
 - excepto $Be(OH)_2$ anfótero
- solubilidad aumenta al descender en el grupo
- se descomponen térmicamente



- temperatura de descomposición aumenta al descender en el grupo (*)
- se pueden obtener por reacción de $MO (s)$ con agua

• 2.- $Mg(OH)_2$

- *leche de magnesia*
- prácticamente insoluble en agua
 - antiácido estomacal y a la vez de efecto laxante
 - baja concentración ión hidróxido libre en la suspensión

Hidróxido	solubilidad (g·L ⁻¹)
Magnesio	0,0001
Calcio	1,2
Estroncio	10
Bario	47

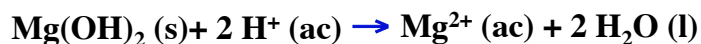
(*) la estabilidad térmica aumenta al disminuir el poder polarizante del catión (como en CO_3^{2-} o SO_4^{2-}) 33

2. Hidróxidos alcalinotérreos

6. Óxidos e Hidróxidos

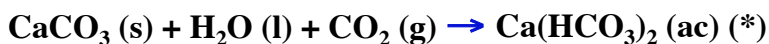
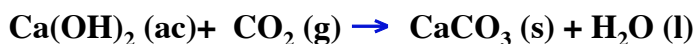
• 2.- $Mg(OH)_2$

- sólido puro finamente molido mezclarlo con agua
 - suspensión (*leche de magnesia*)
 - en el estómago neutraliza el exceso de ácido



• 3.- $Ca(OH)_2$

- ligeramente soluble en agua
- base de bajo costo $\rightarrow$ con múltiples aplicaciones
- reacciona con $CO_2 \rightarrow$ precipitado blanco; si se pasa más $CO_2 \rightarrow$ el pp se redisuelve
 - útil para reconocer si un gas desprendido es CO_2



(*) reacción responsable del deterioro de las estatuas de mármol;
deterioro acelerado por la lluvia ácida

2. Hidróxidos alcalinotérreos

• 4.- Ba(OH)₂

■ conservación de los frescos murales

- frescos murales agrietados → rociar con disolución Ba(NO₃)₂(ac)
- una vez que el nitrato de bario ha tenido tiempo para rellenar las grietas
 - » aplicar una disolución acuosa de NH₃
- al aumentar el pH → forma Ba(OH)₂
 - » (mucho más soluble que los de Ca o Sr)
- según se evapore el agua → Ba(OH)₂ reacciona con el CO₂
 - » formando carbonato de bario que cementa
 - » fortalece el fresco agrietado sin dañar los colores

35

1. Carbonatos

- carbonatos grupo-2 → insolubles
- se descomponen térmicamente

$$\text{MCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{MO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
- estabilidad aumenta Be → Ba
 - BeCO₃ inestable → sólo se puede precipitar en atmósfera saturada de CO₂
- descomposición térmica de carbonatos, sulfatos, nitratos, ... puede ser registrada mediante *análisis termogravimétrico*

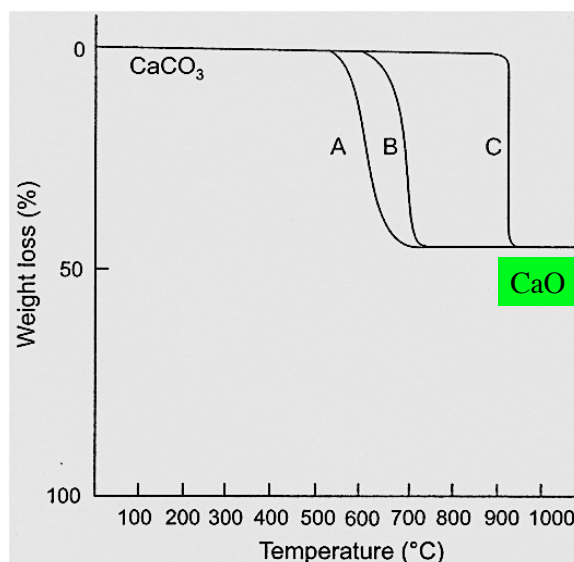
• Termograma

- registra pérdida de peso de la muestra al aumentar la temperatura
- pérdida de peso brusca → descomposición muestra

• Nota: Curvas A, B y C → corresponden a diferentes condiciones exptales

- curva A ~ vacío; curva B → en flujo aire seco; curva C → en atmósfera CO₂

7. Carbonato de Calcio

(*) en atmósfera de CO₂ (producto) se dificulta la descomposición del CaCO₃

36

2. Carbonato de Calcio

7. Carbonato de Calcio

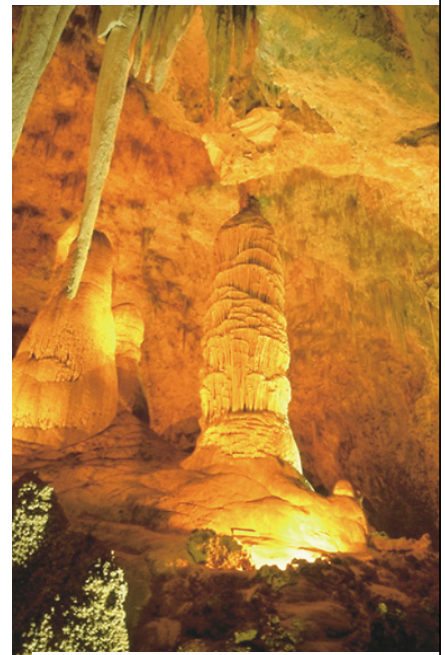
- compuesto más abundante de Ca.
- principal constituyente de las rocas calizas
- 1.- ¿Cómo se encuentra en la Naturaleza?
 - grandes depósitos de creta, piedra caliza y mármol
 - cristaliza en dos formas polimórficas
 - *calcita y aragonito*
 - dolomita es un carbonato mixto $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$
 - mármol es una forma densa del CaCO_3
 - a menudo coloreado
 - » por inclusiones de cationes metálicos
- 2.- Formación de estalactitas y estalagmitas
 - Cavernas de Carlsbad, Cueva Mamut (USA), Cacahuamilpa (México)
 - lechos de piedra caliza (terrenos kársticos)
 - agua de lluvia (contiene CO_2 atmosférico) se filtra por las grietas

37

2. Carbonato de Calcio

7. Carbonato de Calcio

- 2.- Formación de estalactitas y estalagmitas
 - lechos de piedra caliza + agua de lluvia (contiene CO_2)
 - *óxido ácido* reacciona con CaCO_3
$$\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{ac}) \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 (\text{ac})$$
 - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ más soluble que CaCO_3
 - la disolución se va *escurriendo*
 - se origina un hueco en la roca
 - con el tiempo una caverna
 - cuando agua de disolución $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 (\text{ac})$ evapora
 - hidrogenocarbonato se descompone → carbonato
 - » [sólo los $\text{M}^+\text{HCO}_3 (\text{s})$ son estables]
$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 (\text{ac}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{g})$$
 - CaCO_3 depositado → *estalagmita* (crece en el piso de la caverna)
 - » *estalactita* → desciende del techo de la caverna



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

38

- **Estabilidad y solubilidad de los sulfatos**

- sales bastantes estables → estabilidad aumenta de Be a Ba
- temperaturas de descomposición:
 - BeSO_4 580°C; MgSO_4 895°C; CaSO_4 1149°C (*); SrSO_4 1373°C
- solubilidad disminuye → $\text{Be} > \text{Mg} \gg \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$
 - CaSO_4 $K_{ps} = 2,4 \cdot 10^{-5}$; BaSO_4 $K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-10}$

2. Sulfato de Magnesio

- se encuentra como heptahidrato, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ → sal de Epsom
 - localidad inglesa donde se descubrió
- como todas las sales de magnesio → efecto laxante
 - principal uso hace tiempo
 - siglo XIX un hospital británico utilizaba para sus pacientes 2,5 T/año
 - agua con alto contenido en ión magnesio → consumo debe ser moderado

(*) $\text{CaSO}_4(\text{s}) \xrightarrow{\sim 1100^\circ\text{C}} \text{CaO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$; el SO_3 no estable a esta t° : $\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$

39

2. Sulfato de Magnesio, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- facilita el teñido de las pieles
- fertilizante (aporte de Mg)

3. Sulfato de Bario

- opacidad a los RX
 - se usa para obtener imágenes de RX del tracto digestivo
 - a pesar de la alta toxicidad del Ba
 - su escasa solubilidad permite que se pueda administrar a humanos
- por su blancura
 - se utiliza para blanquear los papeles fotográficos

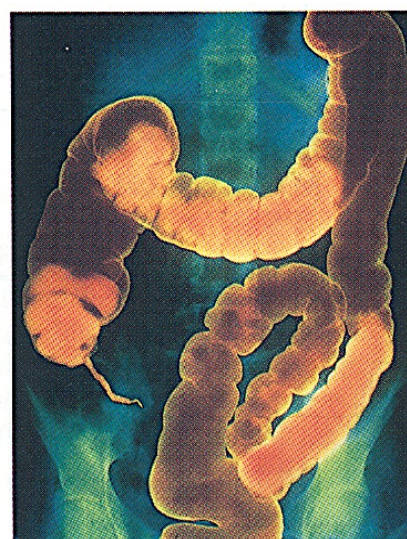
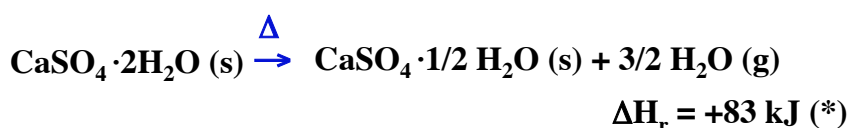


FIGURE 3.14

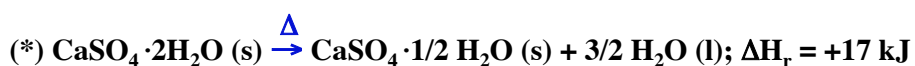
Barium sulfate, which is opaque to X rays, defines the path of the large intestine in a patient who has been given a “barium enema.”

4. Sulfato de Calcio

- **sustancia blanda abundante en la litosfera**
 - anhidro (**anhidrita**): CaSO_4
 - dihidratado (**yesso**): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - **alabastro**:
 - » forma de yeso puro de alta densidad y traslúcido
 - » ideal para esculturas
 - si se calienta el yeso a $\sim 100^\circ\text{C}$ forma el **hemihidrato**
 - **yesso mate o escayola**



- $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} (\text{s})$ se utiliza en la construcción
 - **sólido blanco pulverulento**
 - **escayola** $\rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (*inmovilizar extremidades*)
- **reacción lenta con agua (fragua); endurece rápidamente**



alabastro natural



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

4. Sulfato de Calcio

- **reacciona lentamente con el agua (fragua) y endurece rápidamente**
 - formando largas agujas entrelazadas de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - **desprendimiento de calor.**
- **permite obtener superficies con un buen acabado (*enlucido* de paredes)**
- **objetos de yeso vaciado deben su resistencia al entramado de fuertes cristales de yeso**
- **Uno de los principales usos del yeso**
 - **elaboración de mamparas resistentes al fuego (*pladur*)**
 - **tabiques interiores en casas y oficinas**
 - **ventajas $\rightarrow$ no inflamable y bajo costo**
 - **en caso de incendio $\rightarrow$ absorbe energía del fuego**
 - **formación hemihidrato $\rightarrow$ reacción endotérmica**
 - **cada mol de agua (l) producida absorbe**
 - » **entalpía de vaporización = 44 kJ/mol**
 - **vapor de agua actúa como gas inerte $\rightarrow$ interfiere suministro O_2 al fuego**



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

9. Sulfatos

1. Características generales

- Calcio forma con carbono $\rightarrow \text{CaC}_2$
 - aunque denominado *carburo de calcio*
 - no contiene el anión C^{4-}
 - contiene el anión acetiluro C_2^{2-} ($\text{C}\equiv\text{C}^-$)
 - nombre adecuado $\rightarrow$ *acetiluro de calcio*
- los alcalinotérreos $\rightarrow$ acetiluros MC_2
 - excepto el pequeño Be $\rightarrow$ carburo Be_2C
- $\text{MC}_2 \rightarrow$ estructuras iónicas (tipo NaCl)
- CaC_2 es de importancia industrial

2. Acetiluro de Calcio, CaC_2

- 1.- Estructura
 - tipo cloruro de sodio (*)
 - catión $\text{Ca}^{2+} \rightarrow$ vértices y centro caras (posiciones del ión Na^+)
 - anión $\text{C}_2^{2-} \rightarrow$ centro del cubo y de aristas (posiciones del Cl^-)

(*) n° de iones en celda unidad, ¿ Ca^{2+} ? ¿ C_2^{2-} ? 4 y 4

10. Acetiluro de Calcio

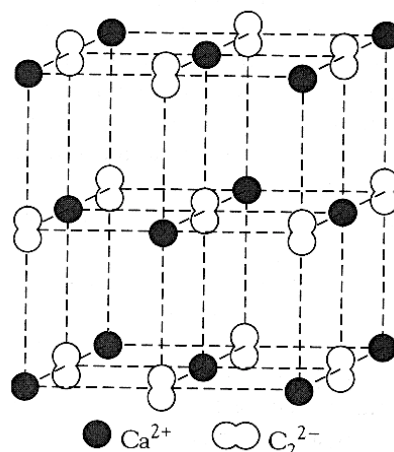
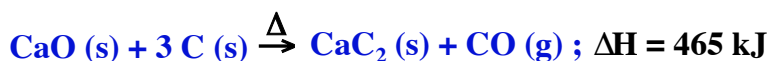


Figura 11.3 Estructura cristalina del dicarburo(2-) de calcio, muy parecida a la estructura cristalina del cloruro de sodio. (adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

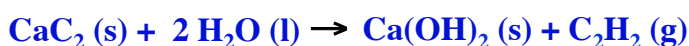
43

2. Acetiluro de Calcio, CaC_2

- 2.- Obtención industrial de CaC_2
 - producción mundial ha descendido de 10 a ~ 5 M T/año
 - menor uso como materia prima síntesis compuestos orgánicos
 - obtención: calentar carbono (coque) y CaO en horno eléctrico a ~ 2000°C



- 3.- Aplicaciones de CaC_2
 - a) principal uso $\rightarrow$ obtención de acetileno (para soldadura oxiacetilénica)



- antiguamente $\rightarrow$ combustión de etino utilizada para generar luz
 - » lámparas de minero y faros primeros automóviles



- algunos espeleólogos aún utilizan lámpara de “carburo”
 - » emiten luz muy intensa y son fiables

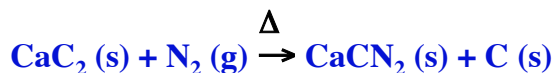
44

2. Acetiluro de Calcio, CaC_2

• 3.- Aplicaciones de CaC_2

■ b) obtención de cianamida cálcica CaCN_2

– calentar N_2 y CaC_2 en horno eléctrico a $\sim 1100^\circ\text{C}$



– ión cianamida, $\text{CN}_2^{2-} \rightarrow$ isoelectrónico con CO_2

» ¿estructura de Lewis CN_2^{2-} ? ¿geometría?

» lineal, $[\text{N}=\text{C}=\text{N}]^{2-}$

– CaCN_2 producto de partida para manufactura de compuestos orgánicos

» como los plásticos de melamina

– CaCN_2 fertilizante nitrogenado de liberación lenta



11. Aplicaciones de los alcalinotérreos y sus compuestos

1. Berilio

• 1.- Aplicaciones del berilio

■ se utiliza para la fabricación de ventanas de los tubos Rayos X

– la absorción de R.X. aumenta con Z^2

– de los metales estables al aire $\text{Be} \rightarrow$ menor Z

– de los más transparentes a RX

■ aleaciones de berilio se utilizan en,

– fabricación de instrumentos de precisión como giroscopios

» debido a resistencia a la corrosión, baja densidad, alta resistencia mecánica y comportamiento no magnético

■ Aleaciones Ni/Be

– tienen una elasticidad especial: fabricación de muelles para relojes, ...

1. Berilio

- Aleaciones Cu/Be
 - no producen chispas cuando se golpean
 - » propiedad útil para la fabricación de misiles, satélites y herramientas para trabajar en ambientes muy reactivos
 - » o para industrias donde se almacenen gases muy inflamables: refinerías de petróleo, ...

2. Magnesio

- a) Mg: baja densidad → mayoritariamente se destina a fabricación de aleaciones Al/Mg y aceros ligeros
 - aleaciones ligeras útiles en aplicaciones que permiten ahorro de energía
 - » aeronaves, trenes, carrocerías de camiones, ...
 - escaleras de Al domésticas suelen ser de esta aleación

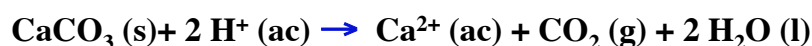
2. Magnesio

- años 70's → para fabricar buques de guerra
 - » menor masa de la nave → mayor velocidad
 - » guerra de las Malvinas
 - » *inconveniente* → elevada inflamabilidad ante ataque con misiles
 - » consecuencia de la elevada reactividad de los alcalinotérreos
- b) en forma pulverulenta:
 - fuegos artificiales y dispositivos incendiarios
 - » II Guerra Mundial → fabricación de bombas incendiarias
- c) protección del Fe con Mg: *ánodo de sacrificio*
 - grandes estructuras de acero o hierro se protegen contra la corrosión
 - » añadiéndoles bloques de Mg
 - » al oxidarse más fácilmente protegen al Fe

3. Calcio

• 1.- Carbonato de Calcio

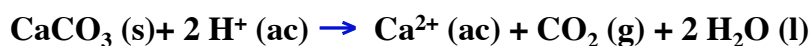
- a) CaCO_3 muy utilizado por la industria
 - obtención de CaO(s) y $\text{CO}_2 \text{ (g)}$
- b) complemento alimentario común
 - se receta para ayudar a mantener la densidad ósea
- c) antiácido popular en USA
 - ventaja → aporta un elemento indispensable Ca
 - inconveniente → con el ácido estomacal produce $\text{CO}_2 \text{ (g)}$
- d) neutralización de suelos ácidos → piedra caliza pulverizada
 - llamada *cal agrícola*



3. Calcio

• 1.- Carbonato de Calcio

- d) neutralización de suelos ácidos → piedra caliza pulverizada
 - llamada *cal agrícola*



- la cal apagada Ca(OH)_2 se ha utilizado a veces en jardinería

» puede hacer demasiado básico el suelo

- más sensato usar CaCO_3

- e) para la fabricación de papel

- para darle opacidad, suavidad y capacidad de absorción de la tinta
- especialmente indicado para obtener papel no ácido que pueda resistir el paso del tiempo

3. Calcio

- 2.- El problema de las *incrustaciones* de CaCO_3
 - aguas blandas:
 - con escasa concentración de iones precipitables
 - aguas blandas facilitan la formación de espuma al utilizar jabón
 - aguas duras
 - con elevada concentración de iones precipitables
 - » cationes Ca(II) , Mg(II)
 - » aniones como SO_4^{2-} , HCO_3^-
 - aguas duras producen la precipitación de los aniones de ácidos grasos como sales cálcicas
 - » en forma de solución opaca (*scum*, **suciedad**)
 - » se dificulta la formación de espumas
 - CaCO_3 se disuelve fácilmente en aguas que contengan CO_2 por la formación del hidrogenocarbonato (más soluble)

3. Calcio

- 2.- El problema de las *incrustaciones* de CaCO_3
 - CaCO_3 se disuelve fácilmente en aguas que contengan CO_2
 - formación de hidrogenocarbonato (más soluble)
- $$\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 (\text{ac})$$
- si la disolución se calienta o se evapora,
 - el equilibrio se desplaza a la izquierda
 - » debido a que se desprende el gas $\text{CO}_2(\text{g})$,
 - precipitando el CaCO_3

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 (\text{ac}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{g})$$
- problema en calderas y conducciones de agua a temperatura elevada
 - precipitación de CaCO_3 sobre las resistencias de las calderas
 - » CaCO_3 (aislante térmico)
 - » aumento considerable de consumo energético

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



12. Aspectos biológicos

1. Magnesio

- **Relevancia biológica del Magnesio**

- **cuerpo humano adulto → 25 g de Mg**

- **2° catión más importante tras el K⁺**

- **cuatro funciones biológicas**

- **cofactor de más de 100 enzimas**

- » **algunas relacionadas con transferencia de fosfato mediante ATP**

- **implicado en la síntesis de proteínas**

- » **primordial en el desarrollo del feto**

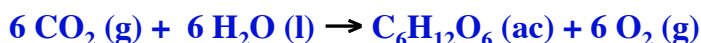
- **regula movimiento a través de las membranas celulares**

- **implicado en la replicación del ADN**

- **Clorofila: fotosíntesis**

- **aspecto más importante de la bioquímica del Mg**

- **clorofila utiliza energía solar para convertir CO₂ → O₂ y azúcares**



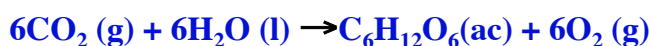
(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 3rd ed, W. H. Freeman and Co, 1997)

53

12. Aspectos biológicos

1. Magnesio

- **Clorofila: fotosíntesis**



- **sin O₂ de fotosíntesis → planeta cubierto de una densa capa de CO₂**

- **sin azúcares habría sido difícil que la vida evolucionara**

- **anillo tetrapirrólico:**

- » **ligando macrocíclico**

- » **contiene Mg²⁺ en el centro**

- » **función estructural**

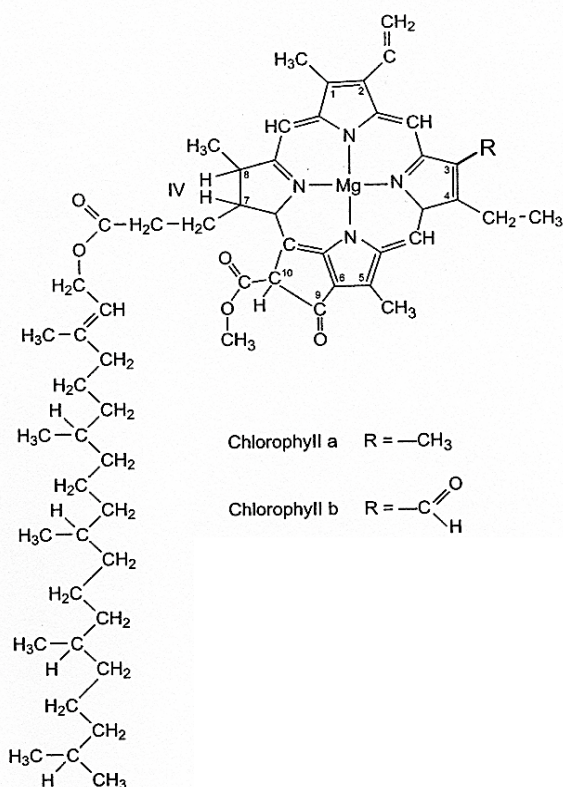


Figure 5.4 The structure of a chlorophyll molecule. Chlorophyll a and chlorophyll b are the two most common types found in land plants. Both contain a magnesium cation located about 0.4 Å above the center of a puckered macrocyclic ring and linked to four pyrrole-like nitrogen atoms; *in vivo* other ligands complete the coordination sphere about magnesium because a square planar array is energetically unfavorable.

54

2. Calcio

12. Aspectos biológicos

• Relevancia biológica del Calcio

- esencial para prácticamente todos los seres vivos
- ión metálico más abundante en el cuerpo humano
- 99% del calcio en el cuerpo humano se localiza en los huesos y dientes
 - como hidroxiapatito cálcico $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxifosfato de calcio)
- huesos → reserva de Ca para otras funciones biológicas relevantes:
 - regula la actividad de las membranas
 - función neuromuscular
 - » contracción de músculos y transmisión de impulsos nerviosos
 - mantiene pH de la sangre estable
 - » y contribuye a la regulación de la coagulación sanguínea
 - controla la división celular
 - transmisión interneuronal, ...

55

2. Calcio

12. Aspectos biológicos

• Relevancia biológica del Calcio

- se recomienda mayor ingesta de Ca en la dieta de embarazadas y niños
 - para utilizar el Ca hace falta la vitamina D
 - esmalte dental → formado por hidroxiapatito cálcico
 - acción bacterias en la boca → ácidos que disuelven esmalte (*caries*)
- $$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH (s)} + 4 \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) \rightarrow 5 \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 3 \text{HPO}_4^{2-}(\text{ac}) + 5 \text{H}_2\text{O(l)}$$
- fluoroapatito cálcico
 - un F^- reemplaza al OH^- → más resistente a este tipo de ataque
 - para prevenir la caries dental se flورا agua potable



56



Facultat
de Química

13. Anexos

Cemento Portland

8. CEMENTO

- 1.- Cemento: generalidades
 - una de las industrias químicas modernas de mayor tamaño
 - producción cemento → actividad química industrial más importante
 - se producen $700 \cdot 10^6$ T/año
 - producto de mayor consumo en el mundo (si se exceptúa el agua)
 - es el **aglomerante hidráulico** más importante
 - su tecnología se desarrolló durante 2ª mitad siglo XIX
 - caracterizado por su elevada resistencia mecánica
 - debe su nombre a su color gris verdoso
 - parecido al color de las rocas de los acantilados de Portland (UK)
- 2.- Los precursores del cemento:
 - compuestos de calcio como materiales estructurales
 - principal aplicación de la caliza (CaCO_3) y derivados (CaO)
 - » como materiales de construcción
 - mortero → mezcla de CaO , arena (SiO_2) y agua

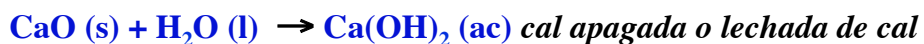
2. Carbonato de Calcio

• 2.- Los precursores del cemento:

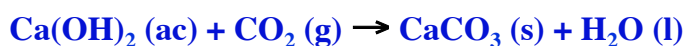
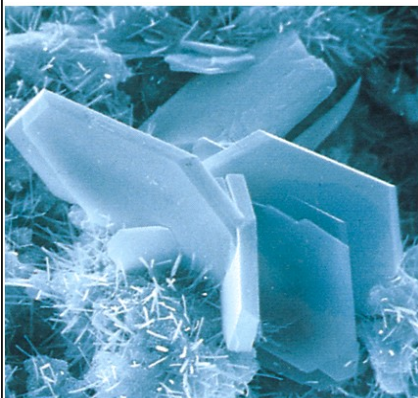
- mortero utilizado 1500 aC → forma más simple de cemento

– mortero → mezcla de CaO, arena (SiO₂) y agua

» cuando CaO reacciona con el H₂O → Ca(OH)₂ (muy exotérmica)



» al evaporarse agua y reaccionar con CO₂ atmosférico → CaCO₃



» sin arena → masa adquiere consistencia/cierta dureza → **insuficiente**

» adicionar arena → adquiere resistencia mecánica

» pega tabiques o piedras en la construcción de edificios
al endurecerse el mortero van creciendo pequeños cristales de CaCO₃ aglomerando las partículas de SiO₂

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

59

Cemento Portland

- entre 100 aC y 400 dC los romanos

– perfeccionaron uso mortero de cal → edificios/acueductos todavía en pie

- romanos también descubrieron otro producto aún mejor

– mezclar mortero con ceniza volcánica

– precursor de los modernos cementos

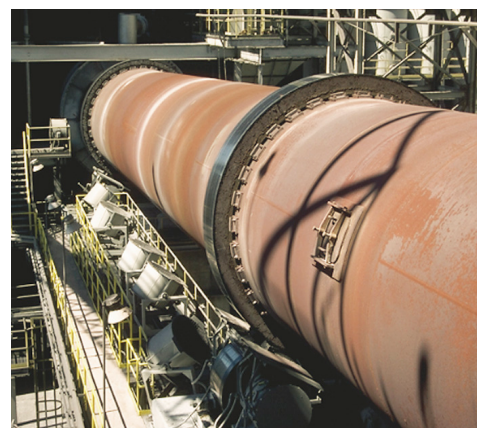
• 3.- ¿Cómo se obtiene el cemento?

- calcinación de una mezcla de caliza y arcilla pulverizadas

– carbonatos, silicatos y aluminatos de calcio en proporción adecuada

- calcinación se realiza en hornos rotatorios alargados (135 metros)

– temperatura ~ 1500 °C



horno rotatorio

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

desecación	calefacción	calcinación	reacciones entre los óxidos
30 m	50 m	30 m	25 m

60

- 3.- ¿Cómo se obtiene el cemento Portland?
 - la reacción química libera CO_2 y funden parcialmente los componentes
 - se forman terrones sólidos
 - *clinker* o escorias de cemento
 - este material se pulveriza
 - se añade al clinker una pequeña cantidad de CaSO_4 (<4%)
 - se moltura finamente → **Cemento Portland**
- 4.- ¿Qué composición química tiene el cemento Portland?
 - componentes principales
 - 26% silicato dicálcico, Ca_2SiO_4 (S2C)
 - 51% silicato tricálcico, Ca_3SiO_5 (S3C)
 - 11% aluminato tricálcico, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (A3C)
- 5.- ¿Qué reacciones ocurren cuando se añade agua al cemento?
 - reacciones complejas de hidratación

- 5.- ¿Qué reacciones ocurren cuando se añade agua al cemento?
 - reacción representativa de hidratación idealizada:
$$2 \text{Ca}_2\text{SiO}_4 (\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s})$$
 - si añadimos arena o grava (hormigón) se obtiene una masa plástica
 - que se hace rígida en unas horas
 - proceso denominado *fraguado*
 - el silicato hidratado (*gel de tobermorita*) forma resistentes cristales
 - que se adhieren por medio de fuertes enlaces silicio-oxígeno a la arena y al conglomerado (grava)
 - el otro producto de la reacción es $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - la mezcla → tratarla como material corrosivo durante el proceso de endurecimiento

• **6.- ¿Qué reacciones ocurren durante la calcinación en horno rotatorio?**

- a 900°C → se descomponen la caliza y la arcilla en los óxidos correspondientes: CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SiO₂
- t^a > 900°C → se producen combinaciones entre los óxidos originando:
 - la sílice se combina con el exceso de CaO originando
 - » silicato dicálcico (S2C): SiO₂·2CaO
 - » y silicato tricálcico (S3C): SiO₂·3CaO
 - además se forma aluminato tricálcico (A3C): Al₂O₃·3CaO
 - aluminoferritotetracálcico (AF4C): Al₂O₃·Fe₂O₃·4CaO (*)
 - si existe exceso de Fe₂O₃ se forma ferrito dicálcico (F2C): Fe₂O₃·2CaO (*)
- todas estas son reacciones ácido-base en estado sólido entre los óxidos (Lux-Flood)

(*) AF4C y F2C son minoritarios

63

6.- ¿Qué reacciones ocurren durante la calcinación en horno rotatorio?

componentes
mayoritarios

componentes
minoritarios

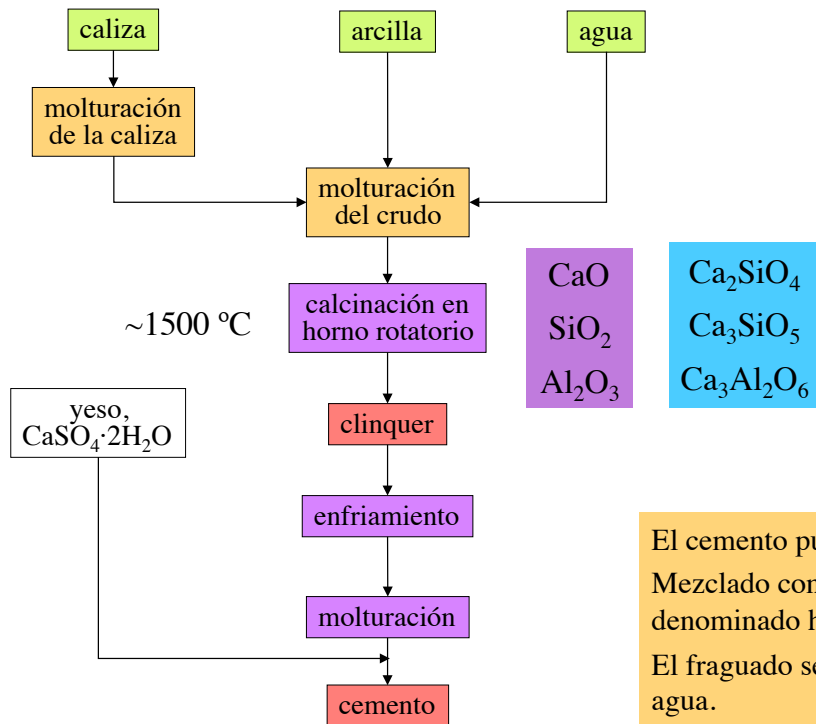
Composición	Denominación
SiO ₂ ·2CaO	silicato dicálcico (S2C): Ca ₂ SiO ₄
SiO ₂ ·3CaO	silicato tricálcico (S3C): Ca ₃ SiO ₅
Al ₂ O ₃ ·3CaO	aluminato tricálcico (A3C): Ca ₃ Al ₂ O ₆
Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ ·4CaO	aluminoferrito tetracálcico (AF4C)
Fe ₂ O ₃ ·2CaO	ferrito dicálcico (F2C)

• **6.- Propiedades del cemento:**

- composición del *clinker* → determina propiedades del cemento
 - resistencia mecánica → S2C y S3C
 - resistencia química → S2C, AF4C y F2C
 - » alto contenido en S2C, AF4C y/o F2C → buena resistencia química
 - velocidad de hidratación: S3C y F2C
 - » alto contenido S3C → favorece un rápido fraguado
 - » supercementos (53%) frente a los cementos normales (42%)
 - calor desprendido en la hidratación → S3C y A3C

64

• Esquema de obtención



El cemento puro no tiene gran resistencia.
Mezclado con agua arena y grava fragua en el denominado hormigón.
El fraguado se puede realizar incluso debajo del agua.