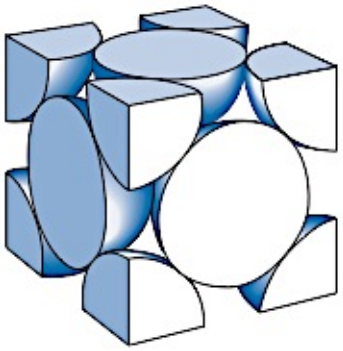
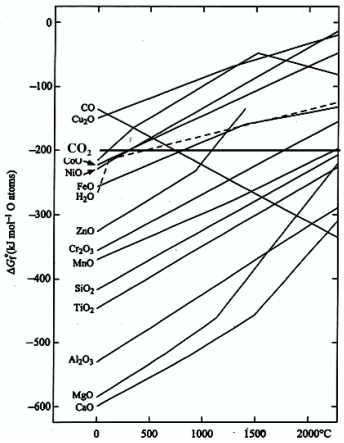
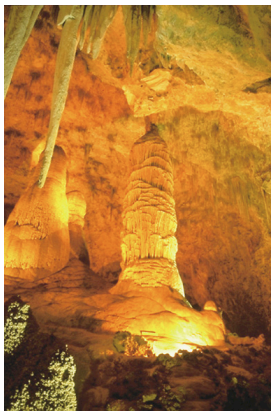
Ejercicios Tema 3: Metales Alcalinotérreos



(adaptada de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)



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



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

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

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

1.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

a) calentar calcio con dioxígeno

$$Ca(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CaO(s)$$

b) adición de estroncio al agua

$$Sr(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Sr(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

c) pasar dióxido de azufre sobre óxido de bario

$$BaO(s) + SO_2(g) \rightarrow BaSO_3(s)$$

d) calentar óxido de calcio con carbón a ~2000 ºC

$$CaO(s) + 3\ C(s) \xrightarrow{\sim 2000\ ^oC} CaC_2(s) + CO(g)$$

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

1.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

e) evaporación de una disolución acuosa de hidrogenocarbonato de calcio

$$Ca(HCO_3)_2(ac) \xrightarrow{\Delta} CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

f) calentar carbonato de calcio

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

g) calentar sulfato de calcio dihidratado

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O(s) + 3/2\ H_2O(g)$$

h) añadir agua al acetiluro de calcio

$$CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(susp) + C_2H_2(g)$$

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

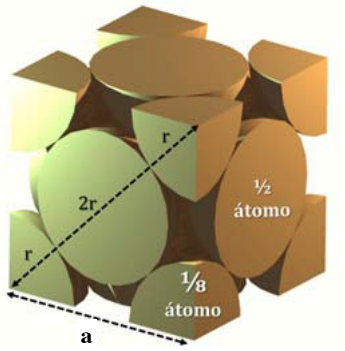
2.- El calcio cristaliza en una estructura cúbica compacta (o cúbica centrada en las caras).

a) Describe la estructura cúbica compacta, explica cuántos átomos de calcio hay en la celda unidad y determina el factor de ocupación de la celda unidad.

b) Calcula la longitud de la arista de la celda unidad y el radio metálico del calcio en pm.

Datos.- densidad del Ca = 1,55 g/cm^3 ; A_r(Ca) = 40,1 ; $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1} ; 1 pm = 10^{-12} m.

- *Solución:*
  - **a1)** *descripción de la celda*
    - **1 átomo en cada vértice y centro de caras del cubo**
      - » **(n. c. = 12)**
    - **n^o átomos celda = 8·(1/8) + 6(1/2) = 4**
  - **a2)** *factor de ocupación (%)*
    - **f = [4·(4/3)πr^3/a^3] ·100**
    - **4·r = diagonal cara cubo ; (4r)^2 = 2a^2**
    - **4·r = a·(2)$^{1/2}$**
    - **f = (2)$^{1/2}$(π/6)·100 = 74 ; f = 74%**



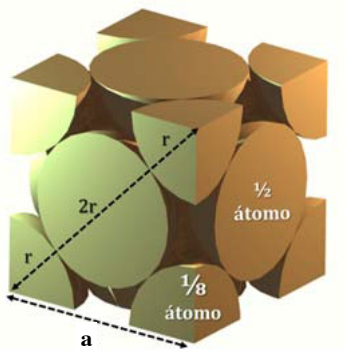
Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

2.- El calcio cristaliza en una estructura cúbica compacta (o cúbica centrada en las caras).

b) Calcula la longitud de la arista de la celda unidad y el radio metálico del calcio en pm.

Datos.- densidad del Ca = 1,55 g/cm^3 ; A_r(Ca) = 40,1 ; N_A = 6,022·10^{23} mol^{-1} ; 1 pm = 10^{-12} m.

- *Solución:*
  - **b1)** ***longitud de la arista de la celda***
    - **volumen celda = masa celda/densidad;**
    - **n^o átomos celda = 4**
    - **masa celda = 4(40,1) g·mol^{-1}/6,022·10^{23} mol^{-1} ;**
    - **masa celda = 26,63567·10^{-23} g**
    - **volumen celda = 26,636·10^{-23} g / 1,55 g·cm^{-3} = 17,1843·10^{-23} cm^3**
    - **V = a^3 ; arista celda = 5,5596·10^{-8} cm = 555,96 pm**
  - **b2)** ***radio del átomo de calcio***
    - **d = diagonal cara = 4r ; d^2 = 2 a^2**
    - **(4r)^2 = 2 a^2; r = (a/4) √2 ; r = (555,96/4) √2 = 196,56 pm**
    - **r(Ca) = 196,56 pm**



Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

3.- Del análisis comparado de los puntos de fusión de los compuestos de berilio, magnesio y calcio que se indican en la tabla, explica razonadamente el tipo de enlace en dichos compuestos.

p. f. (ºC) de compuestos de berilio, magnesio y calcio

	MO	*MF_2*	*MCl_2*
M = Be	*2578*	*552*	*415*
M = Mg	*2825*	*1263*	*714*
M = Ca	*2613*	*1418*	*775*

densidad de carga de los iones alcalinotérreos

Ión	Densidad de carga (C·mm^{-3})
Be^{2+}	1100
Mg^{2+}	120
Ca^{2+}	52
Sr^{2+}	33
Ba^{2+}	23

- *Solución:*
  - **El poder polarizante de los iones M^{2+} disminuye al aumentar el radio iónico:**
    - **mientras que el Ca^{2+} sería poco polarizante, el Be^{2+} será muy polarizante, y el Mg^{2+} moderadamente polarizante**
  - **por lo tanto, los haluros y el óxido de calcio se pueden considerar como iónicos**
  - **en el caso del magnesio, algo más polarizante, aún se pueden considerar esencialmente iónicos aunque en el cloruro el enlace tendría algo de componente covalente.**

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

3.- Del análisis comparado de los puntos de fusión de los compuestos de berilio, magnesio y calcio que se indican en la tabla, explica razonadamente el tipo de enlace en dichos compuestos.

p. f. (ºC) de compuestos de berilio, magnesio y calcio

	MO	MF_2	MCl_2
M = Be	*2578*	*552*	*415*
M = Mg	*2825*	*1263*	*714*
M = Ca	*2613*	*1418*	*775*

- *Solución:*
  - **En el caso del berilio, observamos que los p. f. de ambos haluros son menores que los de magnesio y además son bajos para ser compuestos iónicos**
    - **por lo tanto, en el Be^{2+} mucho más polarizante debido a su pequeño radio iónico, tanto en el cloruro como en el fluoruro el enlace es intermedio, [iónico con fuerte componente covalente (de acuerdo con sus menores p. f.'s)].**
  - **como el anión óxido es más polarizable que el fluoruro, el enlace en BeO será más covalente (menos iónico) que en el fluoruro, es decir BeO es un compuesto de red covalente con enlace *covalente-polarizado***

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

4.- Calcula ΔG^o para la formación de escayola a partir del yeso. Determina a partir de qué temperatura la reacción será espontánea.

Datos.- ΔH_f^o(kJ·mol^{-1}): $H_2O(l) = -286$; $H_2O(g) = -242$; $CaSO_4{\cdot}2H_2O(s) = -2023$, $CaSO_4{\cdot}1/2H_2O(s) = -1577$;

S^o(J·mol^{-1}·K^{-1}): $CaSO_4{\cdot}2H_2O(s) = 194$; $CaSO_4{\cdot}1/2H_2O(s) = 131$; $H_2O(l) = 70$; $H_2O(g) = 189$.

- *Solución:*

$$CaSO_4{\cdot}2H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} CaSO_4{\cdot}1/2\ H_2O(s) + 3/2\ H_2O(l)$$

$\Delta H^o_r = -1577 + (3/2)(-286) - (-2023) = +17$ kJ

$\Delta S^o_r = 131 + 3/2(70) - 194 = 42$ J·K^{-1}

$\Delta G^o_r = 17 - 298(42 \cdot 10^{-3}) = +4{,}484$ kJ *no espontánea*

$T > \Delta H / \Delta S = 17 / 0{,}042 = 404{,}76$ K $=$ 131,76 ºC

como T > 100 ºC, reescribimos la reacción ya que el agua se encontrará como $H_2O(g)$

4.- Calcula ΔG^o para la formación de escayola a partir del yeso. Determina a partir de qué temperatura la reacción será espontánea.

Datos.- ΔH_f^o(kJ·mol^{-1}): $H_2O(l) = -286$; $H_2O(g) = -242$; $CaSO_4{\cdot}2H_2O(s) = -2023$, $CaSO_4{\cdot}1/2H_2O(s) = -1577$;

S^o(J·mol^{-1}·K^{-1}): $CaSO_4{\cdot}2H_2O(s) = 194$; $CaSO_4{\cdot}1/2H_2O(s) = 131$; $H_2O(l) = 70$; $H_2O(g) = 189$.

- *Solución:*

$$CaSO_4{\cdot}2H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} CaSO_4{\cdot}1/2\ H_2O(s) + 3/2\ H_2O(g)$$

$\Delta H^o_r = -1577 + (3/2)(-242) - (-2023) = +83$ kJ

$\Delta S^o_r = 131 + 3/2(189) - (194) = 220{,}5$ J·K^{-1}

$\Delta G^o_r = 83 - 298(220{,}5 \cdot 10^{-3}) = +17{,}291$ kJ

$T > \Delta H / \Delta S = 83 / 0{,}2205 = 376{,}4$ K ; *$T > 103{,}4$ºC*

reacción espontánea para $T > 103{,}4$ ºC

5.- De las siguientes especies gaseosas, BeH, BeH^+ y BeH^-, explica cuál será la más estable y si alguna de ellas no debería existir.

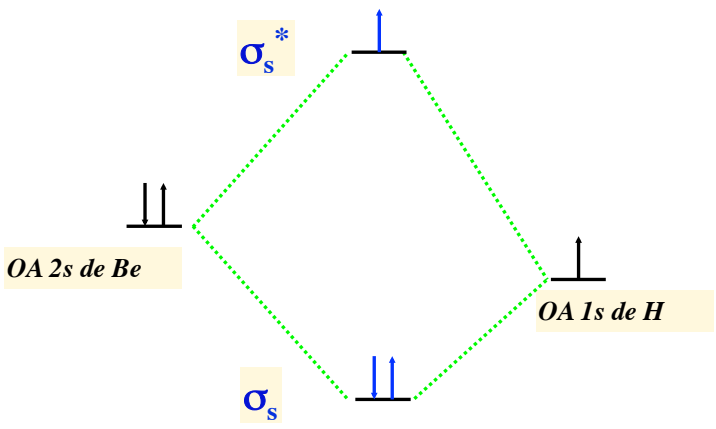


diagrama OM's de BeH

- *Solución:*
  - **BeH** **OE = 0,5**
  - **BeH^+** **OE = 1**
  - **BeH^-** **OE = 0**
  - ***a)* más estable BeH^+**
    - **OE = 1**
  - **b) no debe exitir BeH^-**
    - **OE = 0**

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

6.- Explica por qué en disolución acuosa el ión magnesio se representa por $Mg(H_2O)_6^{2+}$ mientras que el ión berilio se representa como $Be(H_2O)_4^{2+}$

- *Solución:*
  - **Aunque los números de hidratación de los iones metálicos suelen ser 6, el ión Be^{2+} es demasiado pequeño para acomodar 6 moléculas de H_2O en su entorno inmediato**

7.- Una forma de paliar el efecto de la lluvia ácida sobre los lagos es mediante la adición de caliza. Sin embargo, tal adición puede reducir la disponibilidad del ión fosfato, un nutriente importante; escribe la correspondiente reacción ajustada y calcula ΔG^o.

Datos.- ΔH_f^o(kJ·mol^{-1}): $CaCO_3(s) = -1207$; $Ca_3(PO_4)_2(s) = -4121$; $PO_4^{3-}(ac) = -1277$; $CO_3^{2-}(ac) = -675$.

S^o(J·mol^{-1}·K^{-1}): $CaCO_3(s) = +93$; $Ca_3(PO_4)_2(s) = +236$; $PO_4^{3-}(ac) = -220$; $CO_3^{2-}(ac) = -50$.

- *Solución:*

$3\ CaCO_3(s) + 2\ PO_4^{3-}(ac) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 3\ CO_3^{2-}(ac)$

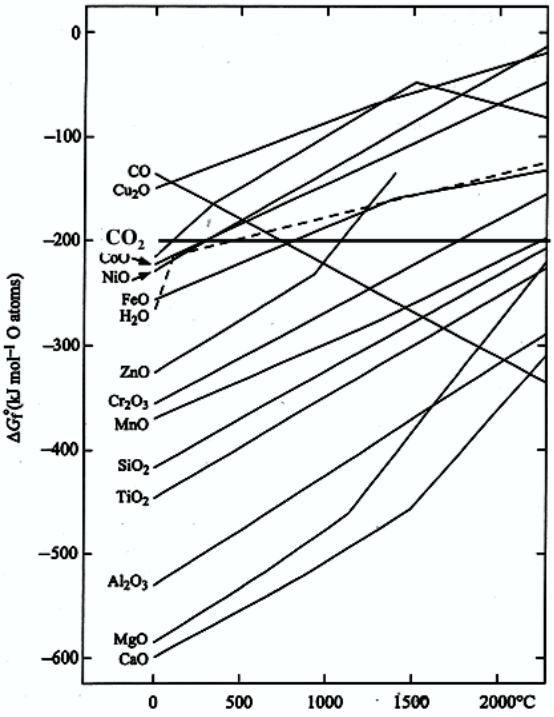
$\Delta H^o_r = -4121 + 3(-675) - [3(-1207) + 2(-1277)] = 29$ kJ

$\Delta S^o_r = 236 + 3(-50) - [3(93) + 2(-220)] = 247$ J·K^{-1}

$\Delta G^o_r = 29 - 298(247 \cdot 10^{-3}) = -44{,}61$ kJ *espontánea*

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

8.- En la extinción de un incendio en el que está ardiendo magnesio ¿podrías utlizar los medios convencionales (H_2O o CO_2) para extinguir dicho incendio? Utiliza el diagrama de Ellingham para apoyar tus argumentos y escribe las reacciones ajustadas correspondientes.



- *Solución:*
  - **Según el diagrama de Ellingham el MgO es más estable que H_2O y que CO_2. Por lo tanto el Mg reducirá tanto al H_2O como al CO_2:**
    - **$Mg(s) + H_2O(l) \rightarrow MgO(s) + H_2(g)$**
    - **$2\ Mg(s) + CO_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ MgO(s) + C(s)$**
  - **En ambos casos se genera además un combustible (que avivará el fuego) pero ....**
    - ***particularmente peligroso* si se utiliza agua ya que se producirán explosiones debido a que se genera $H_2(g)$**

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

Facultat
de Química

Ejercicios adicionales

9.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

a) $BeO(s) + NaOH(ac) + H_2O(l) \rightarrow$

$$BeO(s) + 2\ NaOH(ac) + H_2O(l) \rightarrow [Be(OH)_4]^{2-}(ac) + 2\ Na^+(ac)$$

b) superóxido de bario (s) con agua (l)

$$Ba(O_2)_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Ba(OH)_2(ac) + H_2O_2(ac) + O_2(g)$$

c) calentar magnesio (s) con dinitrógeno (g)

$$6\ Mg(s) + 2\ N_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ Mg_3N_2(s)$$

d) $Ba(s) + H_2O(l) \rightarrow$

$$Ba(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Ba(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

e) $CaH_2(s) + H_2O(l) \rightarrow$

$$CaH_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(susp) + 2\ H_2(g)$$

9.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

f) $Mg^{2+}(ac) + Ca(OH)_2(susp) \rightarrow$

$$Mg^{2+}(ac) + Ca(OH)_2(susp) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(ac)$$

g) $Mg(s) + CO_2(g) \xrightarrow{\Delta}$

$$2\ Mg(s) + CO_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ MgO(s) + C(s)$$

h) calentar a alta temperatura óxido de bario con aluminio

$$3\ BaO(s) + 2\ Al(s) \xrightarrow{\Delta} 3\ Ba(s) + Al_2O_3(s)$$

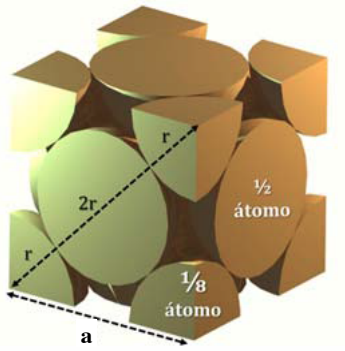
i) se calienta acetiluro de calcio con nitrógeno en un horno eléctrico a 1100ºC

$$CaC_2(s) + N_2(g) \xrightarrow{1100\ ^oC} CaCN_2(s) + C(s)$$

10.- El estroncio cristaliza en una estructura cúbica compacta (o cúbica centrada en las caras). Determina la densidad del estroncio, en g/cm³.

Datos.- masa atómica relativa del estroncio, $A_r = 87{,}62$; radio atómico del estroncio = 215 pm; 1 pm = 10^{-12} m; $N_A = 6{,}022\cdot10^{23}\ mol^{-1}$.

- *Solución:*
  - **densidad =** ***masa celda/volumen celda;***
    - *nº átomos celda* **= 8·(1/8) + 6(1/2) = 4**
  - **masa celda =** $4(A_r)$ **g· mol^{-1}/6,022·10^{23} mol^{-1}**
    - **masa celda = 4(87,62) /6,022·10^{23} =** $58{,}1999\cdot10^{-23}$ **g**
  - **d = diagonal cara = 4r;** $(4r)^2 = 2a^2$ **;** $a = 4r/\sqrt{2}$ **;**
  - a **= (4·215)/√2 = 608,11 pm = 6,0811 ·10^{-8} cm**
    - **volumen celda =** $a^3 = 22{,}488\cdot10^{-23}\ cm^3$
  - **d = m / V =** $58{,}2\cdot10^{-23}$ **g /**$22{,}488\cdot10^{-23}$ **cm^3 = 2,588 g·cm^{-3}**



Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

11.- a) Explica por qué las sales sólidas de magnesio suelen tener alto grado de hidratación. b) El hidrato común del sulfato de magnesio es el heptahidrato, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, sal de Epsom, ¿cuántas moléculas de agua están probablemente asociadas al catión en su estructura cristalina?

- *Solución:*
  - **a) sales de los iones alcalinotérreos M^{2+} suelen estar hidratadas**
    - **cuanto mayor es la densidad de carga del catión mayor es el nº de moléculas de H_2O polares atraídas; el Mg^{2+} es el más polarizante del grupo 2 (con excepción del berilio)**
    - **de hecho el nº de hidratación disminuye de Mg^{2+} → Ba^{2+} (al disminuir la densidad de carga)**
  - **b) los números de hidratación de los iones metálicos suelen ser 6 (excepto para iones muy pequeños como Be^{2+} que es 4)**

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

12.- a) Explica por qué de los compuestos de los elementos alcalinotérreos son los de berilio los que presentan enlace con mayor carácter covalente, b) ¿por qué el berilio no reacciona con el agua?

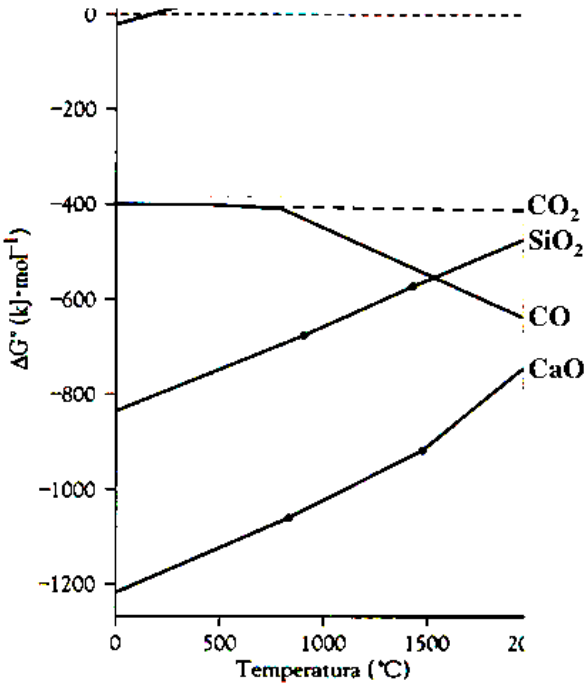
- *Solución:*
  - **a) ¿tendencia a formar enlaces covalentes?**
    - **mayor en berilio**
      - » **elevada densidad de carga de Be^{2+} (y mayor χ)**
  - **b) tanto el Be como Mg se pasivan con una capa de óxido insoluble**
    - **no obstante el Mg reacciona, aunque lentamente, con el agua en caliente**

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

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

13.- Utilizando el diagrama de Ellingham que se adjunta (abcisa en grados centígrados) responde razonadamente: ¿por qué la línea ΔG^o–T del óxido de calcio presenta un cambio de pendiente a ~850ºC y otro cambio aún más acentuado a ~1500 ºC?



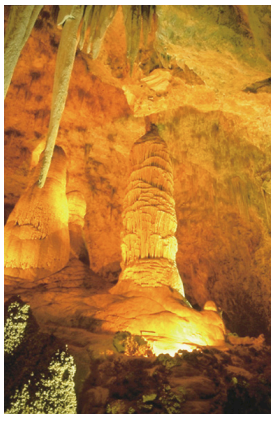
(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

- ***Solución:***
  - **2 Ca(*s*) + O_2(*g*) → 2 CaO(*s*)**
  - **$\Delta S_r^o < 0$ (negativa),**
    - **por lo tanto la pendiente de la representación ΔG^o–T será positiva, ya que la pendiente es $-\Delta S_r^o$**
      - » **$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - \Delta S_r^o\, T = \Delta H_r^o + (-\Delta S_r^o)\, T$**
  - **si a ~850ºC la pendiente aumenta (ligeramente) será porque la ΔS_r^o se ha hecho más negativa, lo cual implica que ha aumentado la entropía de los reactivos, es decir el Ca(*s*) se ha fundido → Ca(*l*)**
  - **por el mismo razonamiento, el aumento más pronunciado de la pendiente a ~1500 ºC corresponde al cambio de fase Ca(*l*) → Ca(*g*)**

Ejercicios Tema 3. Metales Alcalinotérreos

14.- Explica esquemáticamente como se forman las cavernas en los suelos kársticos (calizos)

- ***Solución:***
  - **Formación de cavernas en los suelos *kársticos* (calizos)**
    - **– lechos de piedra caliza + agua de lluvia (contiene CO_2)**
    - **– *óxido ácido* reacciona con $CaCO_3$**
      - » **$CaCO_3$(s) + H_2O(l) + CO_2(ac) → $Ca(HCO_3)_2$(ac)**
    - **– $Ca(HCO_3)_2$ más soluble que $CaCO_3$**
    - **– la disolución se va *escurriendo***
      - » **se origina un hueco en la roca**
      - » **con el tiempo una caverna**



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