

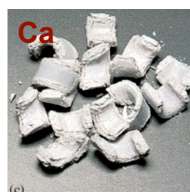
## Tema 10: Metales alcalino-térreos

## Esquema del tema

- Descubrimiento, estado natural y propiedades generales de los elementos del grupo
- Estudio de los elementos
  - Berilio: singularidad del Be
  - Magnesio
  - Calcio y Bario
- Estudio de los compuestos
  - Características generales
  - Óxidos
  - Hidróxidos
  - Sales terciarias
    - Carbonatos:  $\text{CaCO}_3$ 
      - ✓ Materiales estructurales: cemento Portland
    - Sulfatos: yeso
  - Carburos:  $\text{CaC}_2$
  - Antiácidos
  - Compuestos organometálicos

## Descubrimiento

- En 1808 H. Davy aisló del Mg al Ba
- Be fue descubierto en 1828
- Ra fue aislado por Marie y Pierre Curie en 1898



## Estado natural

- Son casi tan reactivos como los alcalinos y por tanto sólo existen en la naturaleza combinados con otros elementos
- Ca y Mg son los más abundantes:
  - Be:
    - Berilo  $\Rightarrow \text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ;  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
    - Esmeraldas y aguamarinas
  - Mg: disuelto en el agua del mar
    - Carnalita  $\Rightarrow \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
    - Magnesita  $\Rightarrow \text{MgCO}_3$
    - Espinela  $\Rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_3$
    - Olivino  $\Rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4$
  - Ca: muy extendido en la litosfera
    - Dolomita  $\Rightarrow$  carbonato mixto  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
    - Calcita  $\Rightarrow \text{CaCO}_3$
    - Yeso  $\Rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
    - Fluorita  $\Rightarrow \text{CaF}_2$
  - Ba: sorprendentemente abundante para un elemento metálico. Es más abundante que el C, S o Zn
  - Sr:  $\text{SrSO}_4$  y  $\text{SrCO}_3$
  - Ra: cantidades inapreciables. Es el producto de la 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.

## Propiedades físicas

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, $\text{kJ mol}^{-1}$  | 899.4             | 737.7  | 589.7      | 549.5   | 502.8 |
| Electrode potential $E^\circ$ , V <sup>a</sup> | -1.85             | -2.356 | -2.84      | -2.89   | -2.92 |
| Melting point, °C                              | 1278              | 648.8  | 839        | 769     | 729   |
| Boiling point, °C                              | 2970 <sup>b</sup> | 1090   | 1483.6     | 1383.9  | 1637  |
| Density, $\text{g/cm}^3$ at 20 °C              | 1.85              | 1.74   | 1.55       | 2.54    | 3.60  |
| Hardness <sup>c</sup>                          | ~5                | 2.0    | 1.5        | 1.8     | ~2    |
| Electrical conductivity <sup>c</sup>           | 39.7              | 35.6   | 40.6       | 6.90    | 3.20  |
| Flame color                                    | None              | None   | Orange-red | Scarlet | Green |

<sup>a</sup>For the reduction  $M^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow M(\text{s})$ .

<sup>b</sup>Boiling point at 5 mmHg pressure.

<sup>c</sup>See footnotes of Table 22.2.

## Propiedades físicas

- Todos los elementos son metálicos. El Ra es radioactivo
- Densidades bajas (más densos que los alcalinos ya que tienen un radio atómico menor)
  - Mayor dureza y puntos de fusión más altos que los alcalinos. Relacionado con las entalpías de atomización.
    - La evolución de la entalpía de atomización es un tanto irregular. El motivo es que los elementos cristalizan en estructuras diferentes:
      - Be y Mg: estructura hexagonal compacta
      - Ca y Sr: cúbica centrada en las caras
      - Ba: cúbica centrada en el cuerpo
- La ionización de los dos electrones  $ns^2$  es relativamente fácil. Siempre presentan un e.o. +2 en los compuestos

| Element | Density ( $\text{gcm}^{-3}$ ) | Melting point (°C) | $\Delta H_{\text{atom}}$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) |
|---------|-------------------------------|--------------------|--|
| Mg      | 1.74                          | 649                | 149  |
| Ca      | 1.55                          | 839                | 177  |
| Sr      | 2.63                          | 768                | 164  |
| Ba      | 3.62                          | 727                | 175  |

## Propiedades químicas

- Los cationes divalentes del grupo 2 son más pequeños que sus vecinos alcalinos debido a que el aumento de la carga nuclear efectiva hace que los electrones estén más fuertemente atraídos por el núcleo
- Consecuencias:
  - Mayor posibilidad de formar sales hidratadas
  - Las sales que forman tienen unas mayores energías reticulares dificultando su solubilidad especialmente en el caso de los carbonatos, sulfatos y fosfatos.
  - Las sales son relativamente inestables térmicamente especialmente las formadas por aniones poliatómicos (carbonatos, sulfatos y nitratos)

## Propiedades químicas

- Son fuertemente reductores (aunque menos que alcalinos)
- Menos reactivos que los alcalinos pero más que la mayoría de los metales. La reactividad aumenta conforme bajamos en el grupo (= que alcalinos)
  - Todos ellos, excepto el Be, reaccionan con el agua:
 
$$M(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow M(\text{OH})_2(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$$
    - Ba: no reacciona con agua fría, lo hace lentamente con caliente. Una vez iniciada, la reacción es vigorosa
    - Mg, Ca, Sr reaccionan con agua fría
    - Be y Mg se pasivan debido a la formación del óxido del metal; el Be reacciona un poco más activamente.
  - Reaccionan con muchos no metales:
    - Halógenos:  $\text{Ca}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2(\text{s})$  reacción en caliente
    - $\text{N}_2$ : reaccionan en caliente:  $3 \text{Mg}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s})$

## Propiedades químicas

- La mayor parte de los compuestos de AT son sólidos iónicos e incoloros
  - Sin embargo, la mayoría de los compuestos de Be y algunos de Mg son covalentes (debido a su elevada densidad de carga).
- Las sales de cationes  $M^{2+}$  suelen estar hidratadas.
  - A medida que disminuye la densidad de carga del metal disminuye también el número de hidratación
- Muchas de los compuestos de AT son insolubles en agua.
  - La solubilidad depende del balance entre la energía reticular y la energía de hidratación

**Table 19.7** Chemical properties of the Group 2 metals

| Reactant          | Reaction with Group 2 metal (M)                              |
|-------------------|--|
| hydrogen          | $M(s) + H_2(g) \rightarrow MH_2(s)$ , not Be or Mg           |
| oxygen            | $2 M(s) + O_2(g) \rightarrow 2 MO(s)$                        |
| nitrogen          | $3 M(s) + N_2(g) \rightarrow M_3N_2(s)$                      |
| halogen ( $X_2$ ) | $M(s) + X_2(g, l, s) \rightarrow MX_2(s)$                    |
| water             | $M(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow M(OH)_2(aq) + H_2(g)$ , not Be |

## Estudio de los elementos

## Berilio

Esmeralda:  $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$   
(dopado con Cr(III))



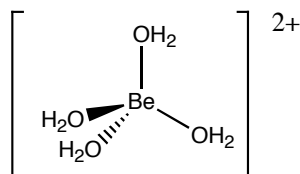
- Elemento cabeza de grupo: elemento singular
  - Forma compuestos fundamentalmente covalentes debido a la elevada densidad de carga de  $Be^{+2}$  ( $1108 \text{ C} \cdot \text{mm}^{-3}$ )
- Características físicas: Resistente a la corrosión, baja densidad, alta resistencia y comportamiento no magnético
  - Se utiliza para la fabricación de instrumentos de precisión: giroscopios
- Se obtiene por **electrolisis del  $BeCl_2$**  fundido. Debido a su naturaleza covalente, fundido no es conductor. Se debe añadir NaCl como electrolito.
- Menas de Be: berilo  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ . Piedra semipreciosa que presenta diversos colores en función del tipo de impurezas que presenta
  - Esmeralda: 2% de Cr(III)

## Berilio. Usos principales

- La producción mundial es de unas 500 tn/año
- El Be tiene una propiedad muy poco usual: **no absorbe neutrones**.
  - En 1932 James Chadwick descubrió los neutrones bombardeando Be con radiación alfa.
- Se utiliza para la fabricación de ventanas de Rayos X.
  - Es el metal con Z menor estable en aire
  - La absorción de R.X. aumenta con Z
- Aleaciones Ni/Be** tienen una elasticidad especial: fabricación de muelles para relojes, etc.
- 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 y otras.

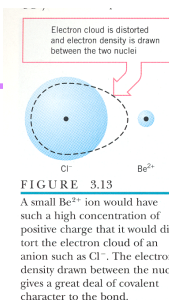
## Berilio

- Tanto el elemento como los compuestos (de sabor dulce) son extremadamente venenosos. Causan una enfermedad denominada berilosis (enfermedad crónica de los pulmones)
- El BeO es un óxido anfótero: reacciona tanto con ácidos como con bases
  - $\text{H}_2\text{O (l)} + \text{BeO(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (ac)} \rightarrow [\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+} \text{ (ac)}$  tetraacuoberilio
  - $\text{H}_2\text{O (l)} + \text{BeO(s)} + 2\text{OH}^- \text{ (ac)} \rightarrow [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} \text{ (ac)}$  tetrahidroxoberilato
  - Esta característica la presentan otros pocos metales como Al y Zn.



## Singularidad de berilio

- El origen de la singularidad del Be radica en su pequeño tamaño y su alta densidad de carga
- Tiene como consecuencia que en sus compuestos muestre gran tendencia a la covalencia (Reglas de Fajans) y que tenga un carácter menos metálico que el resto del grupo
- Razonablemente estable: el metal no reacciona con el agua ni con el aire
- El BeO es un óxido anfótero:
  - no reacciona con el agua a pH=7; el resto de los MO forman hidróxidos
- Haluros
  - BeCl<sub>2</sub> y BeF<sub>2</sub> fundidos son malos conductores de la electricidad
    - Son sólidos con un fuerte carácter covalente
    - Los haluros de Be tienen puntos de fusión más bajos (BeF<sub>2</sub>: 800°C) que los haluros del resto del grupo (~1300°C)
  - Los haluros de Be son solubles en disolventes orgánicos y se hidrolizan en agua como lo hacen los haluros de aluminio
  - Los haluros de Be se presenta en estructura en cadenas pero también se conocen los dímeros como ocurre en el AlCl<sub>3</sub>



## Relación diagonal entre el Be y el Al

- Las principales características que ponen de manifiesto esta relación diagonal son:
  - El potencial de reducción Be(-1,85V) es semejante al Al(-1,85V) pero muy diferente al resto de los elementos del grupo 2
  - Ambos metales son solubles en álcalis, generando hidrógeno
  - Ambos forman hidróxidos de naturaleza anfótera Be(OH)<sub>2</sub> y Al(OH)<sub>3</sub> que se disuelven en bases para dar berilatos y aluminatos
  - Ambos metales se pasivan cuando reaccionan con el HNO<sub>3</sub>
  - Los haluros de Be y Al pueden actuar como catalizadores de Friedel Crafts
  - Ambos forman carburos de estequiometría cuya hidrólisis de estos carburos da lugar a metano: Be<sub>2</sub>C (con aniones C<sup>4-</sup>)
  - Ambos metales forman una capa de óxido denso superficial BeO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que los protege de la oxidación atmosférica
  - Las disoluciones acuosas de muchas de sus sales experimentan sucesivas reacciones de hidrólisis

|             |          |             |              |              |              |              |          |
|-------------|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|
| 1           |          |             |              |              |              |              | 18       |
| H<br>-72.8  |          |             |              |              |              |              | He<br>-- |
| Li<br>-59.6 | Be<br>-- | B<br>-26.7  | C<br>-153.9  | N<br>-7      | O<br>-141.0  | F<br>-328.0  | Ne<br>-- |
| Na<br>-52.9 | Mg<br>-- | Al<br>-42.5 | Si<br>-133.6 | P<br>-72     | S<br>-200.4  | Cl<br>-349.0 | Ar<br>-- |
| K<br>-48.4  | Ca<br>-- | Ga<br>-28.9 | Ge<br>-119.0 | As<br>-78    | Se<br>-195.0 | Br<br>-324.6 | Kr<br>-- |
| Rb<br>-46.9 | Sr<br>-- | In<br>-28.9 | Sn<br>-107.3 | Sb<br>-103.2 | Te<br>-190.2 | I<br>-295.2  | Xe<br>-- |
| Cs<br>-45.5 | Ba<br>-- | Tl<br>-19.2 | Pb<br>-35.1  | Bi<br>-91.2  | Po<br>-186   | At<br>-270   | Rn<br>-- |



## Magnesio

- Es el tercer ión más común en el agua del mar (tras Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>).
- El Mg es termodinámicamente muy reactivo (E°=-2.27V).
  - En estado masivo es poco reactivo. Se pasiva por formación del MgO
- El Mg<sup>2+</sup> está presente en las moléculas de clorofila
- Usos:
  - Su ligereza hace que la mayor parte del Mg se destine a la fabricación de aleaciones de Al/Mg y aceros ligeros:
    - las escaleras de Al domésticas suelen ser de esta aleación
    - se utilizaron para fabricar barcos de guerra (Guerra de las Malvinas)
      - inconveniente: alta inflamabilidad cuando se atacan con misiles consecuencia de la elevada reactividad de los alcalino-térreos
  - Se han llegado a fabricar bicicletas de Mg
  - En forma pulverulenta:
    - Fuegos artificiales y dispositivos incendiarios (se utilizó durante la II Guerra Mundial en la fabricación de bombas incendiarias)

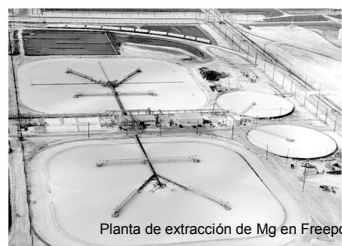
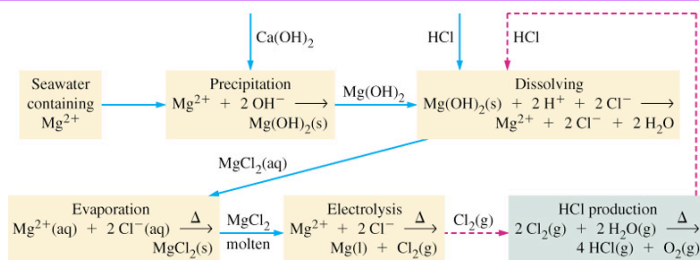


## Magnesio. Obtención

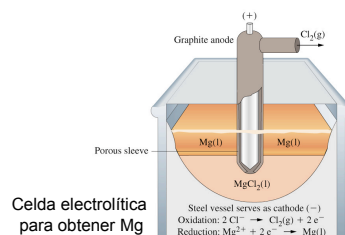
- La necesidad de obtención de Mg para la fabricación de bombas activó el desarrollo de métodos industriales. El primer lingote de Mg lo obtuvo la Dow Chemical Company (Texas, 1941)
- Se obtiene por electrolisis de MgCl<sub>2</sub> fundido a 700-800°C.
- El agua de mar contiene una gran cantidad de Mg. Cuando una suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub> se añade a agua de mar, se logra la precipitación del Mg(OH)<sub>2</sub>. El éxito del método se basa en la **mayor insolubilidad del Mg(OH)<sub>2</sub>** frente al Ca(OH)<sub>2</sub>.
  - En realidad se utiliza dolomita como fuente de hidróxido de Ca y Mg. Por descomposición térmica de los carbonatos se obtienen los óxidos:
 
$$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} \cdot \text{MgO} + 2 \text{CO}_2(\text{g})$$
  - cuya hidrólisis origina los hidróxidos requeridos
 
$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$$

$$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$$
- La precipitación del Mg(OH)<sub>2</sub> se realiza en unas enormes cubas
- El Mg(OH)<sub>2</sub> se disuelve con HCl. La disolución se concentra por evaporación precipitando el MgCl<sub>2</sub> que se electroliza en unas celdas semejante a las Downs.

## Magnesio. Obtención proceso Dow Chemical



Planta de extracción de Mg en Freeport, Texas



Celda electrolítica para obtener Mg

## Fuegos metálicos

- El Mg en estado masivo es difícil que arda
- Finamente dividido reacciona con el O<sub>2</sub> (necesita de una llama que active la reacción):
  - $2 \text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{MgO}(\text{s}) \quad \Delta H = -602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 
    - emite una intensa luz blanca (combiando con agentes oxidantes como el KClO<sub>4</sub> fue utilizado en los alcores de la fotografía: **flash**)
- La reacción de combustión es tan vigorosa que no se puede apagar con métodos convencionales (H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>).
  - $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + 1/2 \text{H}_2$
  - $2 \text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{MgO} + \text{C}$
  - Extintores de tipo D: con grafito o NaCl
    - El grafito produce un recubrimiento del carburo metálico MgC<sub>2</sub> que sofoca la reacción
    - El NaCl funde y forma una capa líquida inerte que cubre al metal
- Un medio eficaz es recubrirlo con arena



FIGURE 3.10 Metallic magnesium burns in air. The reaction produces a large amount of heat and light. The product of the reaction, magnesium oxide, can be seen dangling from the burning magnesium ribbon.

## Reacción del Mg con el O<sub>2</sub>

CHEMICAL BEHAVIOR  
OF MAIN-GROUP ELEMENTS

*Reaction of  
Magnesium and  
Oxygen*

**WARNING: DANGEROUS!**  
DO NOT PERFORM THIS EXPERIMENT.

## Reacción del Mg con el CO<sub>2</sub>

- $2 \text{Mg(s)} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{MgO(s)} + \text{C(s)}$ 
  - Reacción que demuestra el alto poder reductor del Mg ya que es capaz de reducir al CO<sub>2</sub> a C
  - También produce una llama muy intensa

CHEMICAL BEHAVIOR  
OF MAIN-GROUP ELEMENTS

*Reaction of  
Magnesium and  
Carbon Dioxide*

**WARNING: DANGEROUS!**  
DO NOT PERFORM THIS EXPERIMENT.

## Reacción del Mg con el CO<sub>2</sub>

<http://www.ilpi.com/genchem/demo/co2mg/index.html>

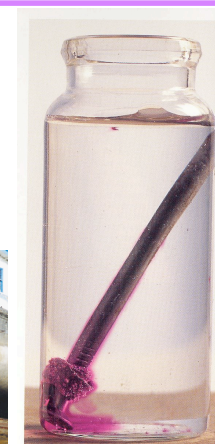


©2001 by ILPI  
www.ilpi.com



## Protección del Fe con Mg

- **Electrodo de sacrificio.**  
Estructuras grandes de acero o hierro se protegen contra la corrosión añadiéndoles bloques de Mg que lo protegen al oxidarse más rápidamente.



Also...

You may be familiar with the protective role of tin as a plating over steel. Here the tin is used as a kind of paint. However, if the tin-plating becomes scratched, you will find the iron corrodes rapidly. This is one reason tin-plating is used less today than in the past.

▼ The reactivity of magnesium relative to iron is demonstrated here. The liquids in both bottles contain an indicator that turns purple when a reaction takes place. The left-hand bottle contains an iron nail with magnesium wrapped around it and the right-hand bottle contains a similar iron nail with tin wrapped around it.

In the left-hand bottle a reaction takes place at the magnesium strip, causing the formation of magnesium hydroxide, an alkaline substance that makes the indicator turn purple. The iron nail is not corroded because magnesium is more reactive than iron. By contrast, in the right-hand bottle the tin has not reacted and the iron nail has corroded (rusted). This is because iron is more reactive than tin.



## Calcio y Bario

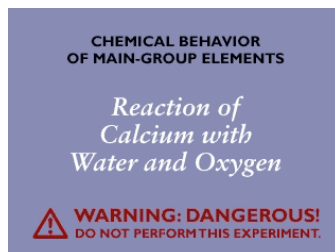
- Ambos metales son de color grisáceo.
- Se obtienen por métodos reductivos. En pocas cantidades
  - $\text{CaCl}_2(\text{l}) \xrightarrow{\text{electrolisis}} \text{Ca}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
  - $3\text{BaO}(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Ba}(\text{s})$
- Reactividad con el agua:



- Ba: no reacciona con agua fría, lo hace lentamente con caliente
- Ca reacciona con agua fría
- Reaccionan con el  $\text{O}_2$ : suavemente a temperatura ambiente; fuertemente a temp. mayores.
  - $2\text{Ca}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CaO}(\text{s})$
  - $2\text{Ba}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{BaO}(\text{s})$
  - $\text{Ba}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{BaO}_2(\text{g})$
- No tienen demasiado usos como metales



El Ca reacciona suavemente con el agua

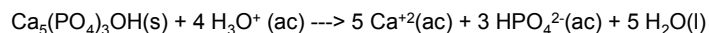


## Relevancia biológica del Ca

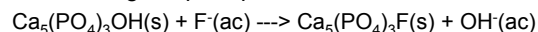
- Esencial para prácticamente todos los seres vivos
- Es el metal mas abundante en el cuerpo humano
- 99% del calcio en el cuerpo humano se localiza en los huesos y dientes en forma de hidroxapatito calcico  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ .
- Los huesos actúan como reserva de Ca para otras funciones biológicas relevantes:
  - regula la actividad de las membranas
  - función neuromuscular (contracción de músculos y transmisión de impulsos nerviosos)
  - mantiene el pH de la sangre estable y contribuye a la regulación de la coagulación sanguínea
  - controla la división celular
  - transmisión interneuronal, etc.
- Se recomienda una ingesta elevada de Ca en la dieta de mujeres embarazadas y niños. Para utilizar el Ca hace falta la vitamina D

## Ca y el esmalte dental

- El esmalte dental está formado por hidroxapatito cálcico
- La acción de las bacterias en la boca produce ácidos capaces de disolver el esmalte:



- El fluoroapatito cálcico, en el que un fluoruro reemplaza al OH, es más resistente a este tipo de ataques y es por lo que se utiliza la fluoración de las aguas para prevenir las caries dentales:



## Relevancia biológica del Mg

- El cuerpo humano adulto contiene 25 g de Mg
  - se almacena en el esqueleto
  - cuatro funciones biológicas ( $2^\circ$  catión más importante tras el  $\text{K}^+$ )
    - regula el movimiento a través de las membranas celulares
    - es el cofactor de mas de 100 enzimas. Algunas de ellas relacionadas con la transferencia de fosfato mediante el ATP
    - implicado en la síntesis de proteínas: primordial en el desarrollo del feto
    - implicado en la replicación del ADN
- Clorofila: fotosíntesis
  - anillo tetrapirrólico: ligando macrocíclico que contiene a un  $\text{Mg}^{+2}$  en el centro
  - la clorofila es verde porque el  $\text{Mg}(\text{II})$  absorbe el rojo y el azul (pero no el verde)

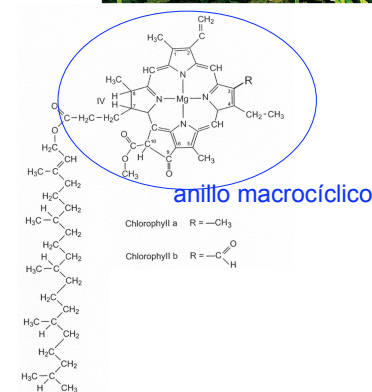


Figure 5.4 The structure of a chlorophyll molecule. Chlorophyll a and chlorophyll b are the two most common types found in land plants. Both contain a magnesium cation located about 0.4 Å above the center of a puckered macrocyclic ring and linked to four pyrrole-like nitrogen atoms; *in vivo* other ligands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

## Tendencias en el carácter metálico

- Es una constante en la TP que conforme se baja en un grupo aumenta el carácter metálico. Aunque de modo suave, esta tendencia se evidencia en este grupo.
- Be es mucho menos metálico que el Mg y éste un poco menos metálico que el resto de los elementos.
  - Covalencia de los compuestos que forman: importante en el Be y algo menos en el Mg
  - Reactividad de los metales y sus óxidos:
    - Be y BeO son anfóteros y reaccionan con bases fuertes, comportándose con un cierto carácter ácido:
      - ✓  $\text{Be(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$
      - ✓  $\text{BeO(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{ac})$

## Estudio de los compuestos

- Los compuestos de los elementos del Grupo 2 tienen propiedades diferentes a los compuestos análogos del Grupo 1
- En ocasiones esta diferencia se atribuye a la mayor densidad de carga de los AT
  - En general son sales más insolubles. Se atribuye a una mayor energía reticular
    - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :  $U_o = -2000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  |  $\text{NaOH}$ :  $U_o = -900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
    - $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es insoluble | el  $\text{NaOH}$  es muy soluble
  - La solubilidad depende del balance entre la energía de red del sólido y la entalpía de hidratación.
  - Tienden a formar hidratos:  $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Los compuestos de Be son muy diferentes a los que forman los otros elementos del grupo

## Reacciones comunes a los elementos

- Los metales AT son fácilmente oxidables
- Reactividad con el agua
  - Be y Mg forman una película de óxido insoluble que los protege del ataque del agua.
    - Si se utiliza agua caliente si que se produce la reacción con el Mg
  - Ca, Sr, ... forman óxidos que si que son solubles y permiten que el ataque continúe formándose el hidróxido e  $\text{H}_2$
- Como los alcalinos se combinan directamente con la mayor parte de los metales
  - Excepto el Be, todos reaccionan con el  $\text{N}_2$  para formar nitruros iónicos

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 form hydroxides; withstand high temperatures            |
| hydroxides          | M(OH) <sub>2</sub>                | 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 <sub>3</sub>                  | very slightly soluble in water; most decompose into oxides when heated   |
| hydrogen carbonates | M(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | unstable as solids; more soluble than carbonates   |
| nitrates            | M(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | decompose when heated; soluble in water  |

\*M stands for a Group 1 metal.

## Reacciones comunes a los elementos

| Reacción   | Be  | Mg   | Ca, Sr, Ba                                  |
|--|---|--|---|
| <b>Reacciones del elemento</b>   |   |  |   |
| Metal en el aire   | estable   | estable  | se oxidan                                   |
| Sales solubles en agua   | Haluros, nitrato y sulfato; oxalatos  | haluros (menos fluoruro), nitrato, sulfato, cromato, bromato, yodato       | haluros (menos fluoruro), nitrato y clorato |
| Metal + NaOH   | disuelve con formación de $\text{H}_2$ : $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$  | no reacciona   | no reacciona                                |
| <b>Reacciones de las sales con diversos reactivos en disolución acuosa</b> |   |  |   |
| Amoníaco   | precipitado blanco de $\text{Be}(\text{OH})_2$ , insoluble en exceso de reactivo  | precipitación parcial del $\text{Mg}(\text{OH})_2$                         | los hidróxidos son solubles. No precipitan  |
| NaOH   | precipitado blanco de $\text{Be}(\text{OH})_2$ , soluble en exceso de reactivo por formación del berilato $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ | precipitación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ insoluble en exceso de reactivo | No precipitan                               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$  | no precipita los sulfatos   | no precipitan  | precipitan los sulfatos de color blanco     |



## Óxidos

- Los metales divalentes son suficientemente polarizantes para inestabilizar el peróxido y al superóxido de modo que normalmente se produce la formación del monóxido.
  - Todos los AT se combinan con el dióxígeno para dar óxidos metálicos normales con la excepción del Ba que puede formar el peróxido BaO<sub>2</sub>
- Se obtienen por descomposición térmica de carbonatos, nitratos, o hidróxidos. (Se pueden obtener también por reacción directa)
- Características de los óxidos:** Con excepción de BeO todos son de carácter básico. Todos tienen puntos de fusión elevados, reflejo de la elevada energía reticular
  - MgO:** (PF=2825°C)
    - Óxido insoluble en agua: MgCO<sub>3</sub> → MgO + CO<sub>2</sub>
    - Refractario. Recubrimiento de hornos industriales (sinterizado).
    - Buen conductor del calor pero mal conductor eléctrico. Recubrimiento de las resistencias eléctricas de estufas.
  - CaO (cal viva, PF=1728°C):**
    - Sustancia caustica. Medianamente soluble en agua. Se utilizaba en los cementerios para acelerar la descomposición de los cuerpos.
  - SrO (PF=1635°C) y BaO (PF=1475°C)**
    - Son muy solubles en agua.

## CaO

- Medianamente soluble en agua con la que reacciona exotérmicamente para formar el Ca(OH)<sub>2</sub> (**cal apagada**).
  - CaO(s) + H<sub>2</sub>O (l) → Ca(OH)<sub>2</sub> ΔH=-65,19 kJ·mol<sup>-1</sup>
  - El CaO (cal viva) es una sustancia termoluminiscente: emite luz blanca brillante cuando se le calienta. Semejante al ThO<sub>2</sub> que se utiliza en las camisas de lámparas de acampada
- Se produce en grandes cantidades en la industria por descomposición térmica del CaCO<sub>3</sub> (T entre 1000°C y 1200°C). A temp ambiente el proceso que tiene lugar es el inverso:
  - CaCO<sub>3</sub> → alta T → CaO(s) + CO<sub>2</sub>(g) ΔH=177,65 kJ·mol<sup>-1</sup>
- Usos principales:
  - El 40% se utiliza en la metalurgia del hierro para eliminar el fosfatos y silicatos formando escoria líquida
    - CaO(s) + SiO<sub>2</sub> → CaSiO<sub>3</sub>(l)
  - Mezclado con SiO<sub>2</sub> y arcilla es el principal constituyente del cemento
  - Se utiliza en la industria del vidrio
  - Reactivo intermedio en el proceso Solvay, industria cloro-álcali
  - Tratamiento de aguas: para obtener aguas más blandas
  - Para obtener CaC<sub>2</sub> CaO + 3C → CaC<sub>2</sub> + CO ΔH=465 kJ·mol<sup>-1</sup> (1862, F. Wöhler)
  - Para reducir la acidez de suelos de campos o jardines, etc....

## Hidróxidos

- Generalidades:
  - El Be forma un hidróxido anfótero: Be(OH)<sub>2</sub>. El resto de los AT forma **hidróxidos de carácter básico**
  - La solubilidad aumenta conforme bajamos en el grupo
  - Se descomponen térmicamente:
    - M(OH)<sub>2</sub> → MO(s) + H<sub>2</sub>O(g)
    - La temperatura de descomposición aumenta conforme bajamos en el grupo.
  - La mayoría se pueden obtener añadiendo agua a los monóxidos.
- Mg(OH)<sub>2</sub>** (lechada de magnesio)
  - Es prácticamente insoluble. Se utiliza como antiácido estomacal y a la vez de efecto laxante
- Ca(OH)<sub>2</sub>**
  - Es ligeramente soluble. Es una base muy barata y tiene múltiples aplicaciones.
  - Reacciona con el CO<sub>2</sub> para formar el carbonato. Si la concentración de CO<sub>2</sub> es elevada el carbonato se redisuelve para formar el hidrogenocarbonato:
    - Ca(OH)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>(g) → CaCO<sub>3</sub>(s) + H<sub>2</sub>O(l)
      - Reacción responsable de las formaciones calcáreas de las cuevas
      - Es una reacción común para todos los hidróxidos del grupo
    - CaCO<sub>3</sub>(s) + H<sub>2</sub>O(l) + CO<sub>2</sub>(g) → Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ac)
      - reacción responsable del deterioro de las construcciones de piedra caliza

| Hidróxido | S (g·L <sup>-1</sup> ) |
|-----------|------------------------|
| Mg        | 0,0001                 |
| Ca        | 1,2                    |
| Sr        | 10                     |
| Ba        | 47                     |

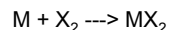
## Ba(OH)<sub>2</sub> y la conservación de frescos murales

- Los frescos murales resquebrajados se rocían con una disolución acuosa de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- Una vez que el nitrato de bario ha tenido tiempo para rellenar las grietas se aplica una disolución acuosa de NH<sub>3</sub>
- Al aumentar el pH se forma Ba(OH)<sub>2</sub> (mucho más soluble que los de Ca o Sr)
- Conforme se evapora el agua, el Ba(OH)<sub>2</sub> reacciona con el CO<sub>2</sub> formándose el carbonato de bario que cementa y fortalece el fresco resquebrajado sin dañar los colores



## Haluros

- Los metales del grupo 2 reaccionan directamente con los halógenos para formar dihaluros.

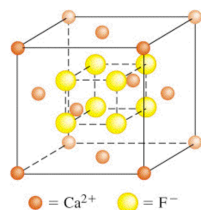


- Los haluros de Be. **Sustancias covalentes:**

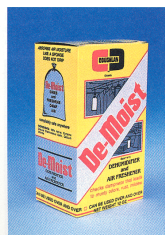
- sustancias poliméricas, enlazadas covalentemente
- no conducen la electricidad en estado fundido
- subliman fácilmente cuando se les calienta
- excepto el  $\text{BeF}_2$ , los haluros de Be son solubles en disolventes orgánicos

- Haluros de Mg, Ca, Sr y Ba. **Sustancias iónicas**

- los fluoruros son ligeramente solubles en agua. Presentan la estructura de la fluorita  $\text{CaF}_2$
- los restantes haluros son muy solubles en agua.
  - el  $\text{CaCl}_2$  anhidro se utiliza como un desecante poderoso en los laboratorios ... y también en los armarios como deshumidificador ...
  - el  $\text{MgCl}_2$  se utiliza para obtener Mg(m) o para proteger a la madera del fuego



(b) Unit cell of  $\text{CaF}_2$ , the fluorite structure

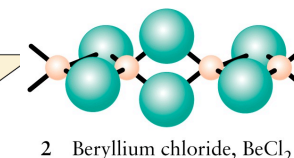
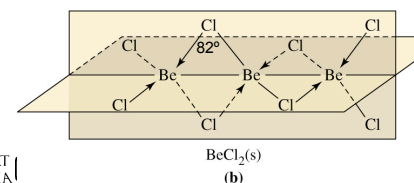
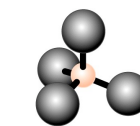
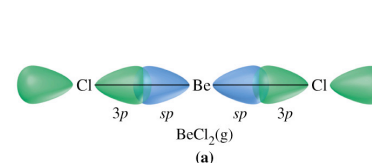


Calcium chloride has a strong affinity for water and readily absorbs moisture from the air. Products such as this, available in hardware stores, make use of this property to lower the humidity in damp basements or closets.

## $\text{BeCl}_2$

- El Be forma compuestos fundamentalmente covalentes debido a la elevada densidad de carga de  $\text{Be}^{+2}$  ( $1108 \text{ C} \cdot \text{mm}^{-3}$ )

- $\text{BeCl}_2$  y  $\text{BeF}_2$  fundidos son malos conductores eléctricos
- Estructura del  $\text{BeCl}_2$ : en estado sólido forma un polímero en cadenas de unidades  $\text{BeCl}_4$  tetraédricas unidas por puentes cloruro (b). En estado gaseoso es una mezcla entre unidades dimeras y monómeras.



## $\text{CaCl}_2$

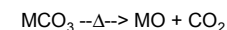
- Sólido blanco delicuescente (absorbe humedad). Se obtiene en grandes cantidades como subproducto en la síntesis Solvay.

- Relativamente pocos usos

- En forma anhidra es un agente desecante (sustancia higroscópica).
  - Se forma el hexahidrato  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
  - Entalpía de solvatación es  $-83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Se utiliza para calentar pequeños volúmenes de líquido
- Útil para fundir hielo. Sustituye al NaCl para impedir la formación de hielo en las carreteras
  - Exotermicidad de la reacción libera calor que funde el hielo
  - Una mezcla al 30% de  $\text{CaCl}_2$  consigue rebajar el punto de fusión del hielo hasta  $-55^\circ\text{C}$  (el NaCl hasta  $-18^\circ\text{C}$ )
  - El ión calcio plantea menos problemas medioambientales que el sodio.

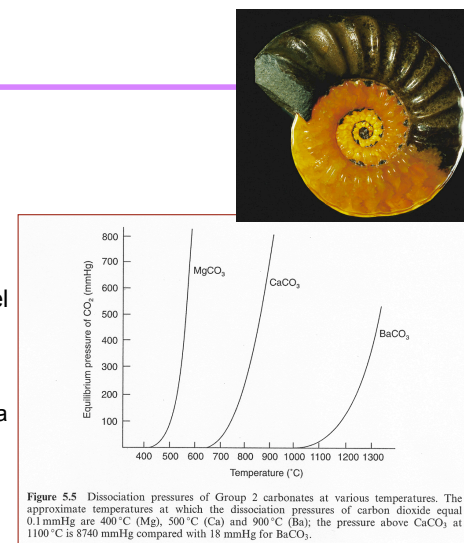
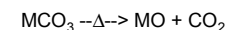
## Carbonatos

- Los carbonatos del G-2 son insolubles
- Se descomponen térmicamente.



- Aumentan su estabilidad del Be al Ba

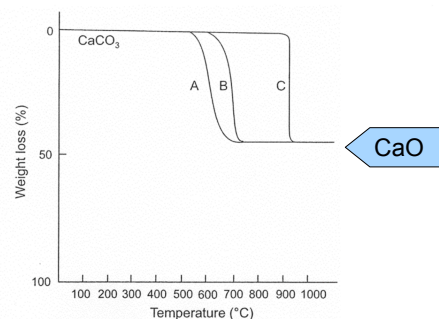
- El  $\text{BeCO}_3$  es tan inestable que sólo se puede precipitar en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ .
- Curvas de disociación de los diferentes carbonatos



Inorganic Chemistry, Masey

## Termogravimetría

- La descomposición térmica de carbonatos, sulfatos, nitratos, etc. puede ser monitorizada utilizando el **análisis termogravimétrico**
- Se muestra la pérdida de peso de la muestra conforme se aumenta la temperatura. Los saltos bruscos corresponden a la descomposición de la muestra

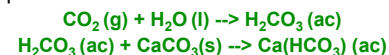


**Figure 5.6** Thermal decomposition of  $\text{CaCO}_3$  under different conditions. The thermal decomposition of hydrates, peroxides, carbonates, sulfates, etc. can be monitored *thermogravimetrically* by continuously observing the weight of a pure specimen held on a sensitive balance, the sample pan of which is placed inside a furnace. The temperature is programmed to increase linearly and electronic components convert mass changes directly into percentage weight losses to be displayed on a chart by a pen recorder; only a few milligrams of sample are required. This illustration shows the effect of changing the composition of the atmosphere above three heated samples of calcium carbonate:

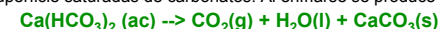
sample A vacuum conditions ( $10^{-4}$  mmHg)  
 sample B dry air at 760 mmHg; flow rate  $5 \text{ L h}^{-1}$   
 sample C dry carbon dioxide at 760 mmHg; flow rate  $5 \text{ L h}^{-1}$ .

## $\text{CaCO}_3$

- Compuesto más abundante de Ca. Cristaliza en dos formas polimórficas: calcita o aragonito. La dolomita es un carbonato mixto ( $\text{Ca, MgCO}_3$ )
- Es el principal constituyente de las rocas calizas. El mármol es una forma densa del  $\text{CaCO}_3$  (a menudo coloreado por inclusiones de cationes metálicos)
- Se descompone a CaO por calentamiento ( $T \sim 800^\circ\text{C}$ )
- No se **disuelve en agua** pero sí si está **acidificada**. En un ambiente rico en  $\text{CO}_2$ , se forma el ácido carbónico que si que es capaz de provocar la **disolución del carbonato**:

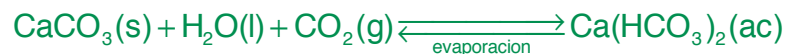


- Este proceso es el responsable de la formación de cuevas en terrenos kársticos (calizos). **El bicarbonato es más soluble**
- Este proceso se incrementa en ambientes contaminados con otros óxidos ácidos ( $\text{NO}_x$ ). Por eso se incrementa la destrucción de edificios y de estatuas
- Precipitación del carbonato**
  - Depósitos enormes de calcita generados por aguas termales que emergen a la superficie saturadas de carbonatos. Al enfriarse se produce la ppón:



Mammoth Hot Springs (Wyoming, USA)

## Equilibrio $\text{CaCO}_3$ $\text{CaHCO}_3$



- El  $\text{CaCO}_3$  se disuelve fácilmente en aguas que contengan ácido carbónico por la formación del bicarbonato (más soluble)
- Si la disolución se lleva a ebullición o se evapora, el equilibrio se desplaza a la izquierda debido a la formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$ , precipitando el  $\text{CaCO}_3$ .
- Problema en calderas y conducciones de agua a temperatura elevada. La precipitación de  $\text{CaCO}_3$  (aislante térmico) sobre las resistencias de las calderas trae consigo un aumento considerable de energía



## Carbonatos y aguas duras

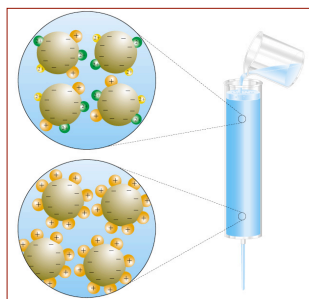


- Las aguas se clasifican en:
  - duras**: aguas con una elevada concentración de iones lo que puede provocar cantidades importantes de precipitado.
    - elevada concentración de cationes como  $\text{Ca}(\text{II})$  y  $\text{Mg}(\text{II})$  y de aniones como  $[\text{SO}_4]^{2-}$  o  $[\text{HCO}_3]^-$
  - blandas**: una escasa concentración de iones precipitables
  - Las aguas blandas facilitan la formación de espuma cuando utilizamos jabón; las duras producen la precipitación de los ácidos grasos como sales cálcicas en forma una solución opaca (*scum*, *suciedad*). Se dificulta la formación de espumas.
- Dureza temporal**: debido a una elevada concentración de bicarbonatos
- Dureza permanente**: debida a una elevada concentración de otros aniones como sulfatos
- Si se hierven aguas duras se produce la precipitación del  $\text{Ca}(\text{II})$  y  $\text{Mg}(\text{II})$  en forma de carbonatos (incrustaciones en las tuberías, etc.). Esto elimina la dureza temporal del agua (debida al  $\text{CaHCO}_3$ ) pero no la dureza permanente

## Ablandamiento de aguas

Industrialmente la dureza del agua por diversos procedimientos:

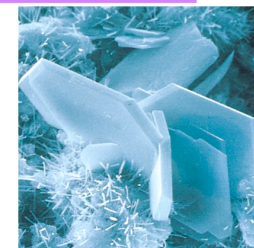
- precipitación con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :
  - $\text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$
- intercambio iónico:
  - se intercambian iones no deseados ( $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ ) por otros menos molestos como el  $\text{Na}^+$
  - resinas de intercambio o zeolitas**
  - Estos dispositivos se pueden **regenerar** con disoluciones concentradas de  $\text{NaCl}$
  - Inconveniente:** esta agua no es conveniente para su consumo por gente con una dieta baja en  $\text{Na}$ .



## Compuestos de Ca como materiales estructurales

- La principal aplicación de la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y sus derivados ( $\text{CaO}$ ) es como material de construcción.
- La forma más simple de cemento era ya utilizada en 1500 a.C.: mezcla de  $\text{CaO}$ , arena ( $\text{SiO}_2$ ) y agua
  - Cuando el  $\text{CaO}$  reacciona exotérmicamente con el  $\text{H}_2\text{O}$  produce  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (cal apagada o lechada de cal). Conforme el agua se evapora y entra en contacto con el  $\text{CO}_2$  atmosférico evoluciona formando  $\text{CaCO}_3$ :
 
$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$$

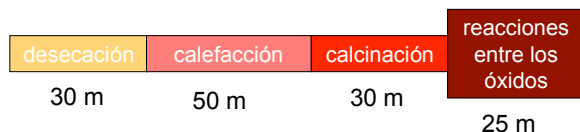
$$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
  - La masa adquiere consistencia y cierta dureza; **insuficiente**. La adición de la arena hace que, al producirse el proceso, se pegan las partículas de arena adquiriendo el conjunto una notable resistencia mecánica



pequeños cristales de  $\text{CaCO}_3$  crecen conforme el mortero endurece aglomerando las partículas de  $\text{SiO}_2$

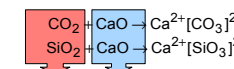
## Cemento Portland

- Es el **aglomerante hidráulico** mas importante (se conoce desde hace poco mas de 100 años) caracterizado por su elevada resistencia mecánica
- Se producen  $700 \cdot 10^6$  Tn/año (1.5 tn/persona): producto de mayor consumo en el mundo (si se exceptúa el agua)
- Debe su nombre a su color gris verdoso parecido al color de las rocas del acantilado de la localidad inglesa de Portland
- Se obtiene por calcinación de una mezcla de caliza y arcilla pulverizadas (silicatos y aluminatos de calcio) en proporción adecuada.
  - El resultado de la cocción tiene el aspecto de escoria y se le denomina **clinker** (cenizas, desechos)
  - La calcinación se hace en unos hornos rotatorios alargados (135 metros) a temperaturas alrededor de  $1500^\circ\text{C}$ .



horno rotatorio

## Cemento Portland. Reacciones



- Durante la calcinación tienen lugar una serie de reacciones químicas:
  - A  $900^\circ\text{C}$  se descompone la caliza y la arcilla en los óxidos correspondientes:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$
  - Por encima de  $900^\circ\text{C}$  se producen ciertas combinaciones entre los óxidos originando:
    - Aluminoferritotetracálcico (**AF4C**):  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$
    - Si existe exceso de alúmina se forma además aluminato tricálcico (**A3C**):  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$
    - Si existe exceso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se forma ferrito dicálcico (**F2C**):  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$
    - La sílice se combina con el exceso de  $\text{CaO}$  originando silicato dicálcico (**S2C**) y silicato tricálcico (**S3C**):  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$
- Todas estas son reacciones ácido-base en estado sólido entre los óxidos (Lux-Flood)

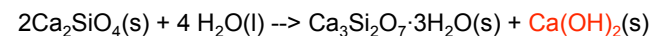
|                          | Composición   | Denominación   |
|--------------------------|---|--|
| componentes mayoritarios | $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$                                      | silicato dicálcico (S2C): $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$            |
|                          | $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$                                      | silicato tricálcico (S3C): $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$           |
|                          | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$                             | aluminato tricálcico (A3C): $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ |
|                          | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ | aluminoferrito tetracálcico (AF4C)                             |
|                          | $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$                             | ferrito dicálcico (F2C)  |

## Cemento Portland. Propiedades

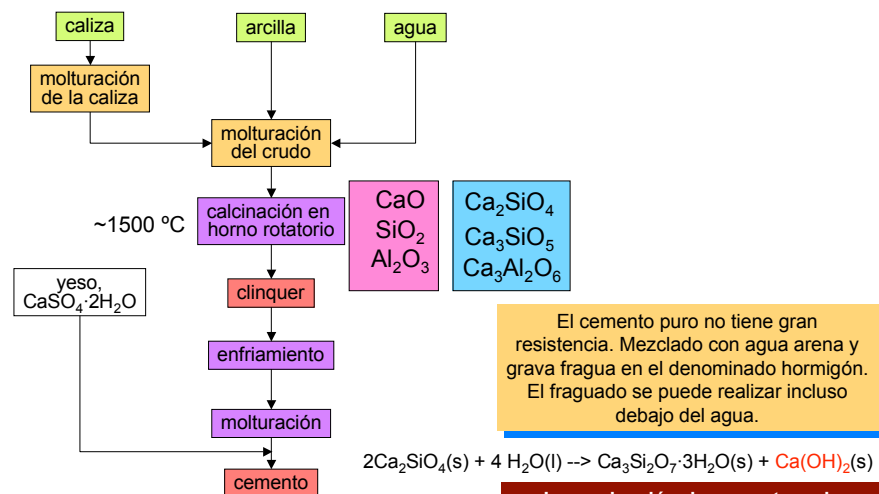
- La proporción entre los constituyentes del clínquer determina las propiedades del cemento:
  - Resistencia mecánica: S2C y S3C
  - Resistencia química: S2C, AF4C y F2C
    - un alto contenido en S2C, AF4C y/o F2C dan al cemento una buena resistencia química
  - Velocidad de hidratación: S3C y F2C
    - un alto contenido en S3C favorece un rápido fraguado: Supercementos (53%) frente a los cementos normales (42%)
  - Calor desprendido en la hidratación: S3C y A3C
- Dado que la resistencia mecánica es un factor decisivo en la calidad de un cemento podríamos fabricarlo sólo a partir de arena ( $\text{SiO}_2$ ) y caliza ( $\text{CaCO}_3$ )
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se necesitan al menos como fundentes

## Cemento Portland

- Al clínquer frío se le añade yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , <4%) y se moltura finamente para obtener el cemento Portland
- Cuando se añade agua al cemento tiene lugar una compleja reacción de hidratación.
  - Si añadimos arena (mortero) o piedras (hormigón) se obtiene una masa plástica, que deja de serlo con el tiempo, y se hace rígida en 3 o 4 horas
  - A este proceso se la denomina **fraguado**:



## Cemento Portland



**La producción de cemento es la actividad química industrial más importante. 700 millones de tn/año.**

## Obtención del $\text{CaCO}_3$ puro para otros usos

- Obtención del  $\text{CaCO}_3$  puro a partir de la caliza:
  1. descomposición de la caliza
 
$$\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
  2. apagado: reacción del CaO con el agua
 
$$\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$$
  3. carbonatación de la disolución del hidróxido
 
$$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$$
- Fabricación de papel:
  - para darle opacidad, suavidad y capacidad de absorción de la tinta
  - especialmente indicado para obtener papeles no ácidos que puedan resistir mucho tiempo
- Otros usos: antiácido, suplemento de dieta para prevenir la osteoporosis, etc.



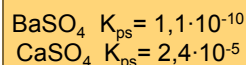
## Sulfatos

- Generalidades:
  - Los sulfatos son sales razonablemente **estables**. Las temperaturas de descomposición son:
    - BeSO<sub>4</sub>: 580°C; MgSO<sub>4</sub>: 895°C; CaSO<sub>4</sub>: 1149°C; SrSO<sub>4</sub>: 1373°C
  - Solubilidades**: Be > Mg >> Ca > Sr > Ba
- MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O** (sal de Epsom, localidad inglesa donde se descubrió)
  - Facilita el teñido de las pieles
  - Fertilizante (aporte de Mg)
  - Como todas las sales de Mg tiene un efecto laxante.
    - Las aguas de Vichy tienen un alto contenido en Mg<sup>+2</sup>
- BaSO<sub>4</sub>** (muy poco soluble).
  - La opacidad a los RX permite su uso 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 los humanos
  - Su blancura hace que se utilice 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."

### Solubilidades



## Sulfato cálcico. Yeso

La caliza y el marmol se degradan a yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), mucho más soluble, debido a la lluvia ácida:  
 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

- El sulfato de calcio es una sustancia blanda abundante en la litosfera:
  - Anhidro (**anhidrita**): CaSO<sub>4</sub>
  - Dihidratado (**yeso**): CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. El alabastro es una forma de yeso de alta densidad y traslúcido (material ideal para esculturas)
- El sulfato de calcio se utiliza en la construcción en su forma hemihidratada (**escayola**): CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O.
  - Amasado con agua fragua y endurece rápidamente (formándose el dihidrato) con desprendimiento de calor. Permite obtener superficies con un buen acabado.
  - Se obtiene calentando el dihidrato a 110 ≤ T ≤ 120°C
    - CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O → CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O + 3/2H<sub>2</sub>O ΔH = 17 kJ·mol<sup>-1</sup>
    - Temperaturas más elevadas llevan a la forma anhidra.



## Carburos. CaC<sub>2</sub>

- Generalidades:
  - Be<sub>2</sub>C: esta fase sólo la forma el pequeño Be
  - Todos los AT forman las fases MC<sub>2</sub>.
    - Estructuras iónicas con presencia del anion dicarburo(-2) C<sub>2</sub><sup>2-</sup>**
    - Las condiciones de obtención son variables
- El **carburo de calcio** es de importancia industrial
  - Estructura de NaCl: Ca<sup>+2</sup> y C<sub>2</sub><sup>2-</sup> (dicarburo)
  - Se forma por reacción entre el C y el CaO a altas temperaturas:
    - CaO (s) + 3 C (s) → CaC<sub>2</sub> (s) + CO (g)
  - Principal uso es la obtención de etino (acetileno)
    - CaC<sub>2</sub> (s) + 2 H<sub>2</sub>O (l) → Ca(OH)<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (g)
    - Antiguamente el etino así obtenido era utilizado para generar luz en las lámparas de minero
      - 2 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (g) + 5 O<sub>2</sub> (g) → 4 CO<sub>2</sub> (g) + 2 H<sub>2</sub>O (g)
    - La reacción con N<sub>2</sub> (calentamiento en horno eléctrico con N<sub>2</sub> (gaseoso) produce cianamida cálcica:
      - CaC<sub>2</sub> (s) + N<sub>2</sub> (g) → Ca(CN)<sub>2</sub> (s) + C (s)
      - Ca(CN)<sub>2</sub> es el producto de partida para la obtención de los plásticos tipo melamina. Se utiliza también como fertilizante nitrogenado de liberación lenta
        - Ca(CN)<sub>2</sub> (s) + 3 H<sub>2</sub>O (l) → CaCO<sub>3</sub> (s) + 2 NH<sub>3</sub> (ac)

### Carburo de calcio

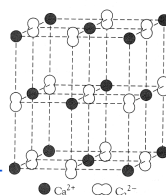
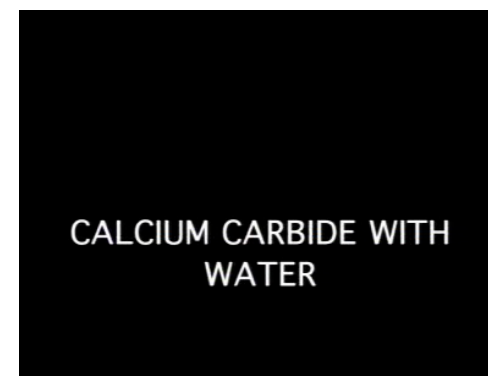
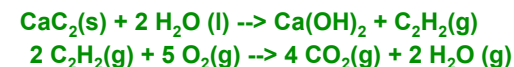


Figura 11.3 Estructura cristalina del dicarburo(-2) de calcio, muy parecida a la estructura cristalina del cloruro de sodio.

## CaC<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O





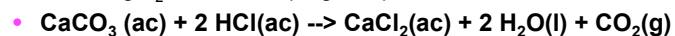
## Antiácidos

- En el estómago se produce HCl para digerir los alimentos. La sensación de acidez que se produce después de una mala digestión se puede combatir con antiácidos:



- El  $\text{Mg(OH)}_2$  es muy insoluble; suspensión denominada leche de magnesio

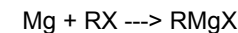
- El  $\text{MgCl}_2$  actúa como purgante por su efecto laxante



- El inconveniente de utilizar el  $\text{CaCO}_3$  es la generación de gases en el estómago:  $\text{CO}_2(\text{g})$

## Compuestos organometálicos

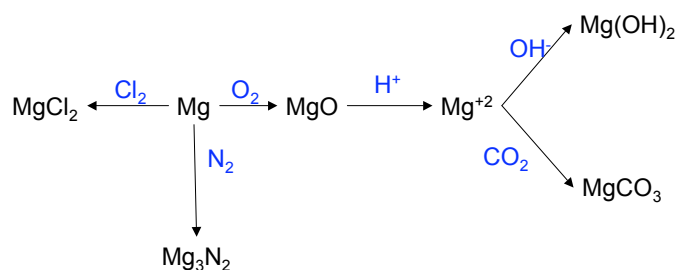
- Los más importantes son los **reactivos de Grignard**
- Obtención: reacción de los haluros de alquilo o arilo con el Mg en disolvente orgánico (THF) bajo atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ )



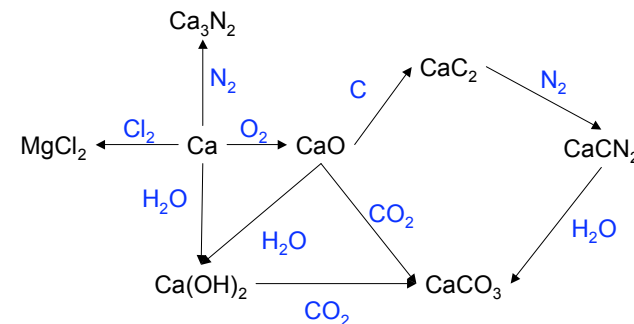
- Aplicaciones:

- síntesis orgánica
- síntesis de compuestos organometálicos: con enlace M-C

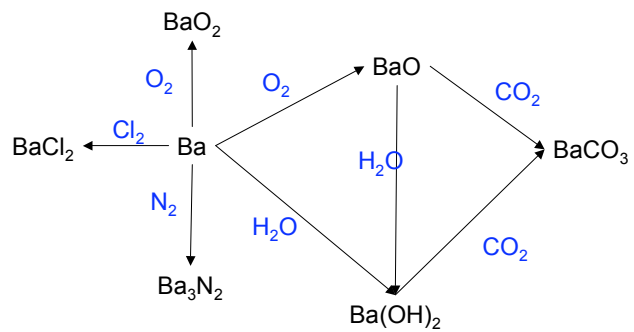
## Algunas reacciones vinculadas del Mg



## Algunas reacciones vinculadas del Ca



## Algunas reacciones vinculadas del Ba



- Relación diagonal del Be y el Al
- Tratamientos industriales para ablandar el agua
- Papel del Mg(II) en la fotosíntesis
- Técnica de la termogravimetría
- Obtención industrial de los cementos