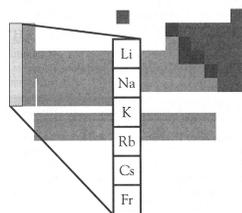


copyright: Rick Kline
<http://fritropmaster.com/wordpress/207/>
 "Perhaps one of you gentlemen would mind telling me just what it is outside the window that you find so attractive...?"

Tema 9: Metales alcalinos



En este tema nos ocuparemos de un grupo de metales de propiedades poco corrientes para ser metales. Los metales alcalinos tienen una muy baja densidad y son extraordinariamente reactivos
 El Fr es un elemento radioactivo



Li



Na



Potasio



Rb y Cs (se deben almacenar en contenedores sellados)

Esquema del tema

- Propiedades generales del grupo
- Los elementos
 - Obtención y usos de los metales
 - Reactividad de los metales
 - Reactividad frente al aire
 - Reactividad frente al agua
 - Metales alcalinos y NH_3
 - Características y usos principales de los metales
- Compuestos principales
 - Óxidos e hidróxidos
 - NaOH:
 - ✓ Industrial cloro-alcali: diferentes métodos de obtención
 - ✓ Detergentes
 - Haluros
 - Sales terciarias
 - carbonatos, bicarbonatos. Método Solvay
 - y sulfatos
- Singularidad del Li. Relación diagonal con el Mg

Abundancia y estado natural de los elementos

- Siempre aparecen en la naturaleza en forma combinada
 - en depósitos de sal
 - sales disueltas en el mar
- Compuestos más importantes
 - NaCl (*sal común*)
 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*sal de Glauber*)
 - Na_2CO_3 (*sosa Solvay*)
 - K_2CO_3 (*potasa*)
 - NaNO_3 (*nitrato de Chile*)
 - Na_2AlF_6 (*criolita*)
- El Fr es un elemento radioactivo de vida media 21 minutos

TABLE 22.1 Group 1 Elements: Abundances

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

* Grams per 1000 kg of solid crust.



Obtención de los elementos

- Los metales son demasiado reactivos para ser encontrados libres en la naturaleza. Se aislaron tardíamente debido a las dificultades siguientes:
 - Sus compuestos son muy estables por lo que la obtención por descomposición térmica no es posible
 - Los metales son muy reductores por lo que no pueden obtenerse por reducción de los óxidos
 - La electrolisis de disoluciones acuosas no es posible porque los metales obtenidos reaccionan vigorosamente con el agua
- Deben ser obtenidos por **electrolisis de sales fundidas** (haluros). Se suele añadir otras sales para disminuir el punto de fusión
- El aislamiento o identificación de los elementos es relativamente reciente:
 - Sodio y potasio se obtuvieron por electrólisis (1807)
 - Li se descubrió en 1817
 - Cs (1860) y Rb (1861) se identificaron a partir de los espectros de emisión
 - Franco (radioactivo) (1939) a partir del decaimiento del Ac radioactivo

Propiedades generales del grupo

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

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

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

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

^cOn a scale relative to silver as 100.

Propiedades generales

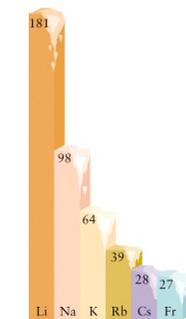
- Todos ellos son **metales**: excelentes conductores de la electricidad y el calor
 - Na se utiliza como material de transferencia de calor en ciertos tipos de reactores nucleares
- Son metales **blandos**
 - Li se deja cortar con un cuchillo y el K se puede aplastar como la mantequilla
- Son los metales más **reactivos** cuando están puros
 - Son fuertemente reductores
- Estructura electrónica **ns¹**. Los cationes alcalinos están presentes en una amplia variedad de compuestos químicos muy relevantes (entre los más sintetizados).
- Los cationes (con la excepción de Li⁺) tienen **bajas densidades de carga**
 - Esto permite explicar la buena solubilidad de las sales y la habilidad para estabilizar aniones que no pueden formar sales con otras especies catiónicas



Propiedades generales

- Puntos de fusión muy bajos: disminuyen al descender en el grupo (Cs se funde en la mano)
- La blandura y los bajos puntos de fusión se correlacionan directamente con fuerzas de cohesión pequeñas o lo que es lo mismo entalpías de atomización bajas
 - ~400–600 kJ·mol⁻¹ para un metal típico
- Li, Na y K tienen densidades inferiores a las del agua (poco frecuente en los metales)
 - El Li sería ideal para construir buques que no se hundieran....
 - El problema es que serían muy blandos y que su elevada reactividad con el agua los destruiría al instante.

Elemento	Densidad (g·cm ⁻³)	Punto de fusión (°C)	ΔH(atomización) (kJ·mol ⁻¹)
Li	0,53	180	162
Na	0,97	98	108
K	0,86	64	90
Rb	1,53	39	82
Cs	1,87	29	78

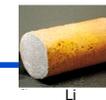


Puntos de fusión (°C)

Propiedades generales

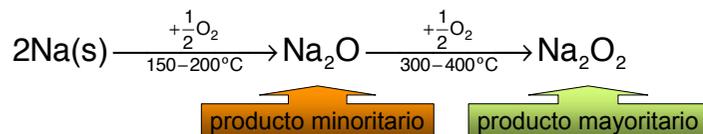
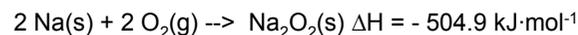
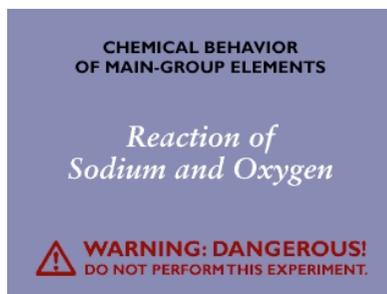
- Al tener su EI tan baja los metales alcalinos se encuentran normalmente como especies monocatiónicas M^+ formando normalmente **compuestos iónicos**
- Son elementos con un **marcado carácter reductor**
 - Se utiliza Na fundido para producir Zr y Ti de sus cloruros:
 - $TiCl_4(g) + 4 Na(l) \rightarrow 4 NaCl(s) + Ti(s)$ (Método van Arkel-de Boer)
 - Reaccionan con el agua reduciendo el H_2O a H_2 :
 - $2 Na(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow 2 NaOH + H_2(g)$
 - Liberan sus electrones de valencia cuando se disuelven en amoníaco
- Reaccionan con la mayor parte de los no metales**
 - Todos los alcalinos en estado fundido arden en $Cl_2(g)$ formando el cloruro del metal
 - Sólo el Li lo hace con el N_2 :
 - $6 Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2 Li_3N(s)$
 - Reaccionan con el O_2 dando diversos productos

Reactividad frente al aire



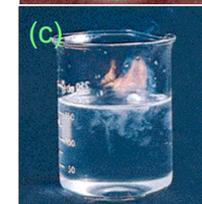
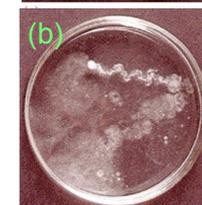
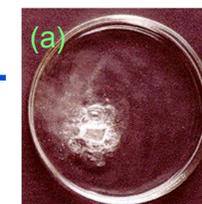
- En cuanto entran en contacto con el aire se oxidan rápidamente perdiendo la lustrosa superficie metálica
- Pueden formar los óxidos (M_2O), peróxidos (M_2O_2) o superóxidos (MO_2)
 - Conforme aumenta la masa atómica, aumenta la tendencia a formar los superóxidos
 - El Li se oxida a Li_2O que a su vez reacciona con el CO_2 para dar el carbonato de litio (amarillo)
 - $Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2 Li_2O(s)$
 - $Li_2O(s) + CO_2(g) \rightarrow Li_2CO_3(s)$
 - El Na forma mayoritariamente el peróxido
 - $2 Na(s) + 2 O_2(g) \rightarrow Na_2O_2(s)$
 - K, Rb y Cs forman los superóxidos MO_2

Reacción del Na con O_2



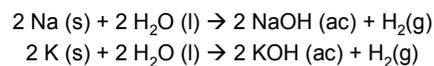
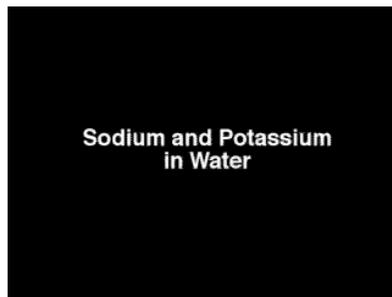
Reactividad frente al agua

- Los metales alcalinos reaccionan incluso frente a ácidos de Brönsted débiles como el agua o el etanol.
 - H_2O : Reacción fuertemente exotérmica. La virulencia de la reacción aumenta conforme descendemos en el grupo:
 - $2M(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2MOH(ac) + H_2(g)$
 - reacción más rápida conforme bajamos en el grupo.
 - el Li(a) reacciona suavemente (a)
 - el Na(b) reacciona vigorosamente (b)
 - el K(c) reacciona liberando tanto calor que se inicia la combustión del H_2 (c). Explosiva
 - Pero también lo hacen **con otros ácidos de Brönsted**. La velocidad de reacción depende de la acidez del medio
 - $2Na(s) + 2EtOH(l) \rightarrow 2NaOEt + H_2(g)$
 - $2Na(s) + 2NH_3(l) \rightarrow 2NaNH_2 + H_2(g)$: **R. Lenta**

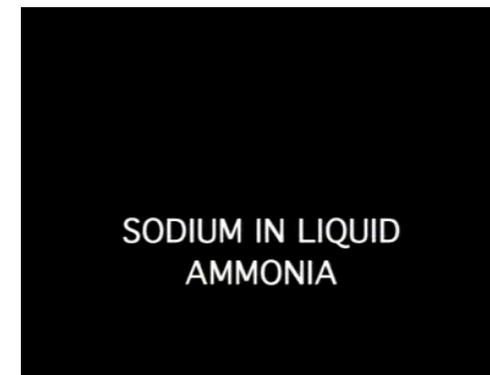


Reactividad de Li y K frente al agua

- El Na reacciona con el agua más rápidamente que K:



Disolución de Na en NH₃(líquido)



Metales alcalinos y NH₃(líquido)

- El NH₃ es un buen disolvente polar
- Los metales alcalinos reaccionan, lentamente, con amoníaco líquido
- Se disuelven rápidamente en amoníaco para formar disoluciones de color azul profundo (parte inferior de tubo).
 - Color azul: electrones solvatados e⁻(NH₃)
 - Estas disoluciones son conductoras de la electricidad. Los portadores de la carga son los **electrones solvatados**
- $\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{NH}_3) + \text{e}^-(\text{NH}_3)$
- Reacción rápida
- Cuando se concentran por evaporación adquieren un color bronce y se comportan como un metal líquido (parte superior del tubo)



Los elementos. Características y usos principales

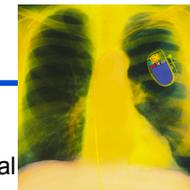
- Litio
- Sodio
- Potasio

Litio

- Es el elemento químico sólido más ligero (de menor densidad)
- Como todos los elementos cabeza de grupo presenta ciertas propiedades singulares que lo diferencian del resto del grupo
 - Como los demás alcalinos, reacciona con el dióxigeno del aire formando el Li_2O
 - A diferencia de los demás alcalinos reacciona con el dinitrógeno para formar nitruros:
 - $6 \text{Li(s)} + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Li}_3\text{N(s)}$
 - El pequeño tamaño del Li^+ hace que la $U_0(\text{Li}_3\text{N})$ sea lo suficientemente alta para hacer que la reacción sea espontánea
 - El nitruro formado reacciona rápidamente si se le enfrenta con el agua:
 $\text{Li}_3\text{N(s)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{LiOH} + \text{NH}_3(\text{s})$
- **El litio es el más reductor de los metales alcalinos**
 - $\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li(s)}$ $E^\circ = -3.05 \text{ V}$
 - El Li fundido es la sustancia **más corrosiva** que se conoce. Si se funde un poco de Li en un recipiente de vidrio, es capaz de reaccionar con el SiO_2 formando un agujero en el matraz.
 - Sin embargo, no es el más reactivo por ejemplo con el agua. Debido a causas de índole cinética

Litio. Usos tecnológicos

- Agente de aleación para producir **aleaciones resistentes y de baja densidad**; industria aeroespacial
 - Aleación LA-141 (Mg: 85%; Li: 14%; Al: 1%) tiene una densidad de $1,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (la mitad que el Al)
- El uso industrial más relevante (60%): **fabricación de grasas de Li**
 - estearato de litio ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOLi}$):
 - no se endurece con las bajas temperaturas
 - estable a altas temperaturas
- Creciente interés para la industria nuclear: bombardeando Li con neutrones se obtiene **tritio**
- Debido a su ligereza y a su elevado potencial redox, se utiliza en la **fabricación de baterías**: se consigue una elevada densidad de energía
 - Pilas y baterías recargables de Li; marcapasos cardíacos



marcapasos cardíaco
Imagen de RX

Los fármacos de Li

- Na^+ y K^+ tienen funciones fisiológicas bien conocidas:
 - portadores de carga en las células
 - regulación de la frecuencia cardíaca
- Li^+ no presenta este tipo de funciones fisiológicas
- Tras su descubrimiento (1817) a las sales de Li se le atribuyeron poderes de curación casi mágicos
 - 1927 C.L. Grigg comercializaba una bebida que contenía sales de Li: Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Sosa (después Seven-up®)
 - Se eliminó en los 50



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

Litio. Uso como antidepresivo

- En los 50 se descubrió, accidentalmente, que las sales de Li tienen un efecto terapéutico sobre la enfermedad mental: **desorden afectivo bipolar** (depresión)
 - Está demostrado que el Li^+ tiene un efecto terapéutico en los pacientes con depresión.
- En la actualidad ciertas sales de Li constituyen el medicamento más seguro contra la depresión:
 - Se administra como Li_2CO_3
 - Hay que administrar dosis muy precisas. Dosis diarias de 1-2 g mantienen un nivel de $[\text{Li}^+]$ de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 - Este tratamiento influye en el equilibrio de membrana entre los iones $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ y $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$.

Sodio. Obtención

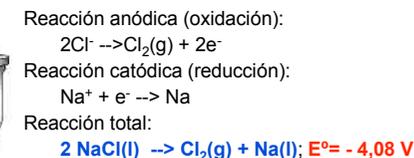
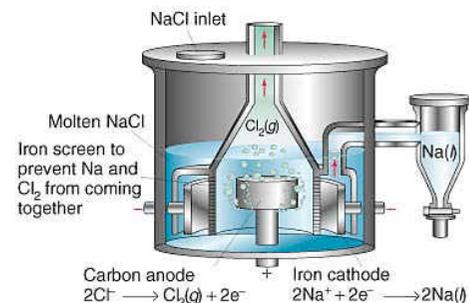
mezcla eutéctica es una mezcla de varios componentes que tiene un punto de fusión inferior al de cualquiera de los componentes



- Es el metal alcalino con mayor demanda industrial
- Obtención: electrólisis en las celdas de Downs
 - Reacciones en la celda:
 - Reacción anódica (oxidación): $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
 - Reacción catódica (reducción): $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$
 - Reacción total: $2\text{Na}^+(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na}(\text{l}); E^\circ = -4,08\text{ V}$
 - Electrólisis de una mezcla fundida de (60%) CaCl_2 / (40%) NaCl
 - La utilización de esta **mezcla eutéctica** tiene varias ventajas:
 - consigue bajar la temperatura de trabajo haciendo el proceso viable comercialmente, PF(m. eutéctica)=580°C; PF(CaCl_2) 772°C), PF (NaCl): 803°C)
 - la temperatura más baja disminuye la presión de vapor del sodio; importante puesto que el vapor de sodio es **pirofórico**
 - a la temperatura de trabajo, el Na no se disuelve en la mezcla eutéctica. Si lo hiciera cortocircuitaría los electrodos paralizando el proceso
 - Se debe impedir que el Na entre en contacto con el Cl_2 (con el que reacciona inmediatamente formando NaCl) y con el O_2 ya que se oxidaría inmediatamente a la temperatura de trabajo.

Sodio. Célula Downs

- Las células de Downs operan a 25–40 kA y potenciales de 7–8 V
- ¿Cómo resuelve la célula Downs el problema de la reacción entre el Cl_2 y el Na?



<http://voltaicpower.com/Electrowinning/Sodium.htm>

Sodio. Usos principales

- Es el metal alcalino con mayor demanda industrial. Se obtiene en grandes cantidades. Solo en USA 200.000 tn/año
- El Na es un potente reductor
 - El 20 % se utiliza para obtener metales como Th, Zr, Ta y Ti reduciéndolos de los tetracloruros: método van Arkel-de Boer
 - $\text{TiCl}_4(\text{l}) + \text{Na}(\text{s}) \rightarrow \text{Ti}(\text{s}) + 4\text{NaCl}(\text{s})$
 - Reductor en síntesis orgánica
- El 60% de la producción **se dedicaba** (aleación con Pb) a la obtención del tetraetilplomo (Et_4Pb). Aditivo de las gasolinas para aumentar el octanaje.
 - Prohibido su uso en USA y Europa debido a la polución por Pb (altamente tóxico)
 - $4\text{Na/Pb}(\text{s}) + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}(\text{l}) + 3\text{Pb}(\text{s}) + 4\text{NaCl}(\text{s})$
- Otros usos:
 - intercambiador de calor en reactores nucleares: conveniente debido a que tiene un **punto de fusión bajo, un punto de ebullición alto y una presión de vapor baja**. Su conductividad térmica y su calor específico son mayores que otros metales líquidos. Su baja densidad y viscosidad facilitan su bombeo.
 - fabricación de lámparas de vapor de sodio: alumbrado público

Lámparas de sodio

- Son las típicas lámparas de luz amarilla que vemos en el alumbrado público
- Pueden ser de alta o baja presión de Na.
- Baja presión:
 - Funcionan produciendo descargas eléctricas dentro de una atmósfera de $\text{Na}(\text{g})$ a baja presión. Las ampollas son de vidrio tipo borax
 - Potencias desde 35 hasta 180W. Para arrancar necesitan 400 V. Producen una luz amarillenta que altera el cromatismo de todos los objetos que son iluminados
 - Presentan el mayor rendimiento (174 lm/w) y una larga vida útil
- Alta presión
 - Las ampollas se fabrican en material cerámico resistente a 2000°C
 - Potencias desde 250 w a 1000w. Para arrancar necesitan entre 3 y 4 kV. Tiempo de arranque en torno a 4 minutos.



Potasio

- Los principales minerales que lo contienen son la silvita (KCl) y la carnalita (KCl·MgCl₂·6H₂O)
- Obtención: por reducción con Na del KCl fundido a 850°C
 - Na(l) + KCl(l) <=>> K(g) + NaCl(l)
 - la evaporación del K(g) tira de equilibrio hacia la derecha
- Elemento esencial para la vida. El 95% de los compuestos de K se utilizan como fertilizantes:
 - KCl 90%, K₂SO₄: 9% y KNO₃: 1%
- El K metálico no tiene demasiados usos. Mayoritariamente se destina a obtener KO₂
- Reactividad general:
 - Reacciona fácilmente con los halógenos para formar haluros
 - Reacciona fácilmente con el oxígeno para formar el óxido y el peróxido
- Compuestos mas relevantes
 - El **fosfato potásico** se utilizaba en la fabricación de detergentes. Se ha eliminado porque potencia la eutrofización
 - El **carbonato potásico** se utiliza en la industrial del vidrio
 - El **KNO₃** se utiliza en la fabricación de la pólvora negra: 75% KNO₃; 15% C y 10% azufre. Su descomposición genera dióxido



silvita

Compuestos más relevantes

Tipos de compuestos

Compuesto	Formula	Características
Óxidos	M ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> Se obtienen industrialmente por descomposición de los carbonatos. Marcado carácter básico. Reaccionan con agua para formar hidróxidos.
Hidruros	MH	<ul style="list-style-type: none"> Hidruros de tipo iónico. Reacción directa
Haluros	MX	<ul style="list-style-type: none"> Todos los alcalinos forman haluros
Hidróxidos	MOH	<ul style="list-style-type: none"> Se forman por reacción del agua con el metal o el óxido. Son las bases más fuertes en medio acuoso.
Carbonatos	M ₂ CO ₃	<ul style="list-style-type: none"> Solubles en agua. La mayoría se descomponen en óxidos cuando se calientan Carácter básico
Hydrogenocarbonatos	MHCO ₃	<ul style="list-style-type: none"> Bases débiles en disolución acuosa
Nitratos	MNO ₃	<ul style="list-style-type: none"> Se descomponen a nitritos con producción de O₂ cuando se calientan

Características comunes a los compuestos

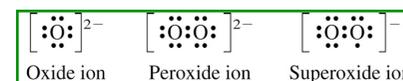
- Carácter iónico
 - la mayor parte de los compuestos son sólidos iónicos estables
 - el metal tiene un e.o.=+1
 - son compuestos blancos a menos que el anión aporte el color (K₂CrO₄ (amarillo) K₂MnO₄ (violeta))
 - Excepción: las sales de Litio tienen un marcado carácter covalente debido a la relativamente elevada densidad de carga del Li⁺
 - El Li tiene una extensa química organometálica (enlaces covalentes)
 - El LiCl es soluble en disolventes de baja polaridad como la acetona.
- Estabilizan aniones grandes con baja carga (HSAB)
 - la densidad de carga de los cationes alcalinos es relativamente baja (si exceptuamos al Li⁺), por eso,
 - los iones Na⁺ al Cs⁺ son los únicos cationes que forman hidrogenocarbonatos sólidos
- Solubilidad
 - Casi todos los compuestos de metales alcalinos son solubles en agua, aunque en grado diferente
 - S(LiCl)=14 mol·L⁻¹
 - S(Li₂CO₃)=0,18 mol·L⁻¹

Compuestos principales

- Óxidos e hidróxidos
- Haluros
- Sales terciarias: carbonatos, sulfatos y nitratos

Óxidos de los metales alcalinos

- Todos los metales alcalinos reaccionan con el O_2 dando diferentes tipos de óxidos:
 - Litio es el único que forma un **óxido** simple (O^{2-}):
 - $4 Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2 Li_2O$
 - El sodio suele formar el **peróxido** (O_2^{2-})
 - $2 Na(s) + O_2(g) \rightarrow 2 Na_2O_2$
 - K, Rb y Cs suelen formar el **superóxido** (O_2^-)
 - $K(s) + O_2(g) \rightarrow KO_2$



Óxidos de los metales alcalinos

- Los peróxidos son razonablemente estables.
 - el Na_2O_2 se utiliza como agente blanqueador y agente oxidante fuerte
 - los M_2O_2 (M=Li y K) se utilizan en dispositivos de emergencia en submarinos y naves espaciales porque reaccionan con el dióxido de carbono para producir oxígeno:
 - $2M_2O_2(s) + 2CO_2(g) \rightarrow 2M_2CO_3(s) + O_2(g)$ (M=Li, Na)
 - El KO_2 (s) también se utiliza para tal fin:
 - ✓ $4 KO_2(l) + 2 CO_2(g) \rightarrow 2 K_2CO_3(s) + 3 O_2(g)$
- Todos los óxidos reaccionan vigorosamente con el H_2O formando disoluciones básicas dando lugar a diferentes productos:
 - $Li_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2 LiOH(ac)$
 - $Na_2O_2(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow 2 NaOH(ac) + H_2O_2(ac)$
 - $2 KO_2(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow 2 KOH(ac) + H_2O_2(ac) + O_2(g)$

Hidróxidos de los metales alcalinos

- Los hidróxidos son **bases fuertes**.
- Son **delicuescentes** (excepto el LiOH): absorben la humedad ambiente hasta que se disuelven
- Se **carbonatan** fácilmente (absorben CO_2)
 - Precaución con las disoluciones de NaOH estandarizadas.
- Todos ellos son peligrosos en contacto con la piel. **CAUSTICOS**.
- Constituyen la fuente más habitual de OH^- :
 - bajo coste económico
 - alta solubilidad

Elemento	Solubilidad (g/100 cc H_2O)
Li	13
Na	108,3
K	112,8
Rb	197,6
Cs	385,6

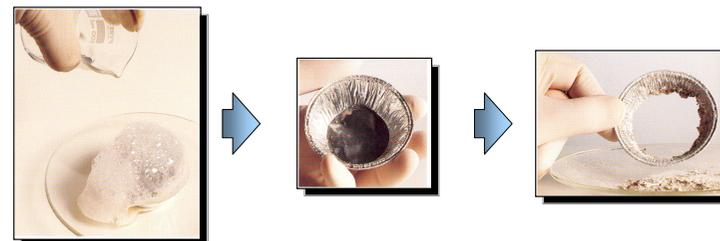
Hidróxido de Li

- En los viajes espaciales o en los submarinos hace falta eliminar el CO_2 producido por la respiración
- Uno de los sistemas utilizados para tal fin es el LiOH :
 - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{LiOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - Se prefiere el LiOH a los hidróxidos de los demás alcalinos por su ligereza, factor relevante en los cohetes espaciales
- Otra reacción utilizada para la captación del CO_2 es la ya citada:
 - $\text{K}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{K}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$



Hidróxido sódico

- Sólido incoloro, fuertemente corrosivo e higroscópico.
- Se disuelve fácilmente en agua. Reacción muy exotérmica
- Reacciona con muchos metales: disuelve el Al
 - no es recomendable limpiar recipientes de Al con sustancias básicas
 - $2 \text{Al}(\text{s}) + 2 \text{NaOH}(\text{ac}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{ac}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$



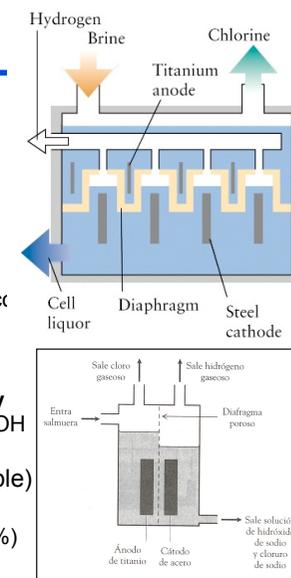
Hidróxido sódico. Obtención

- El NaOH es el 6º compuesto inorgánico más sintetizado
- Se obtiene por **electrolisis de salmuera** (disolución concentrada de NaCl). Industria cloro-alcali
 - Celda de diafragma
 - Celda de membrana
 - Celda de cátodo de mercurio
- Reacción neta:

$$2 \text{NaCl}(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaOH}(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$
- Coste eléctrico ingente (30.000 A, 150.000 A y 400.000 A, respectivamente), comparable con la cantidad de electricidad necesaria para obtener Al a partir de la bauxita, Al_2O_3

Método de diafragma

- Celda electrolítica:
 - Reacción anódica (oxidación):
 - $2 \text{Cl}(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
 - Reacción catódica (reducción):
 - $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$
- Elemento esencial: **diafragma separador del ánodo y cátodo**.
 - Previene que el OH^- (cátodo) entre en contacto con el Cl_2 (ánodo)
 - Hecho de Teflón® (antiguamente de asbestos: silicato bidimensional)
 - El diafragma **permite el paso de los iones Na^+ y Cl^-** . De la célula se extrae una disolución con NaOH (11%) y NaCl (16%)
- Por evaporación, precipita el NaCl (menos soluble) quedando un hidróxido impurificado
 - Prod. final: disolución de NaOH (50%) + NaCl (1%)
 - aceptable para la mayor parte de los usos industriales



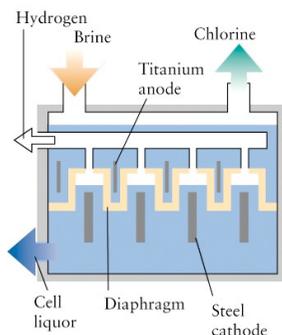
Método de membrana

- Proceso membrana. Única diferencia con el método diafragma es la naturaleza del separador:

- Polímero microporoso **permeable sólo a los cationes**: Na^+
- Los Cl^- no entran en el compartimento catódico
- Ventaja**: el producto final no se contamina con NaCl .

- Desventajas:

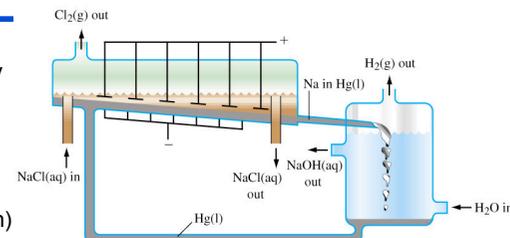
- alto coste membrana
- fácil inactivación por la precipitación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que puede bloquear los poros (el Ca^{+2} está presente en la salmuera como impurezas)



Método de amalgama

- Electrolisis de una dis. pura y saturada de NaCl
- Utiliza mercurio líquido como cátodo
- Celda electrolítica:

- Reacción anódica (oxidación)
 - $2 \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
- Reacción catódica (reducción): el Na^+ se reduce a Na que se amalgama con el Hg
 - $\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{Hg})$
 - El cátodo de Hg líquido impide la formación del H_2 gaseoso (elimina el problema del sobrepotencial)



- El $\text{Na}(\text{Hg})$ se hace reaccionar posteriormente con agua para producir NaOH de elevada pureza y concentración 50%. El NaOH se concentra. Se libera hidrógeno, separándose el Hg que se reutiliza

- $2 \text{Na}(\text{Hg}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Hg}(\text{l})$

- Problema fundamental: **impacto medioambiental del Hg**

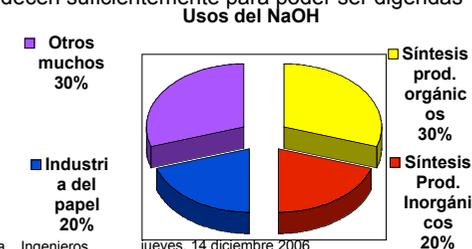


Resumen métodos de obtención

Proceso	Ventajas	Desventajas
Método diafragma	<ul style="list-style-type: none"> Utiliza salmueras poco puras Proceso muy eficiente, relativo bajo consumo eléctrico 	<ul style="list-style-type: none"> Obtiene NaOH diluido (11%), contaminado con cloruros El Cl_2 se obtiene contaminado con oxígeno Problema con los asbestos
Método membrana	<ul style="list-style-type: none"> Productos no contaminados Relativo bajo consumo eléctrico No hay problemas con el mercurio 	<ul style="list-style-type: none"> Máxima concentración: NaOH al 35% El Cl_2 se obtiene contaminado con oxígeno Requiere las salmueras muy puras Alto coste y poca vida media de las membranas
Método amalgama	<ul style="list-style-type: none"> Produce NaOH de la máxima concentración (50%) Produce Cl_2 gaseoso puro 	<ul style="list-style-type: none"> Consumo eléctrico más elevado Requiere salmueras más puras que el proceso diafragma Problemas inherentes al uso del mercurio

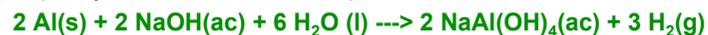
NaOH . Usos principales

- Es el agente basicante más utilizado en la industria química; implicado en la mayor parte de los procesos industriales
- Usos muy variados en el laboratorio químico.
 - En análisis químicos se utiliza como agente de disgregación
- Industria del papel: facilita la extracción de la celulosa de la madera
- Fabricación de jabones y detergentes
- Industria alimentaria (desnaturalizador de proteínas)
 - Patatas tratadas con NaOH para eliminar la piel antes de procesarlas
 - Aceitunas. Se reblandecen suficientemente para poder ser digeridas



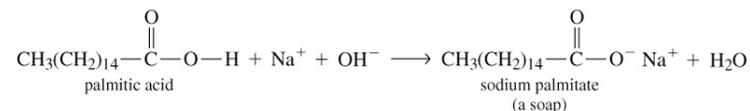
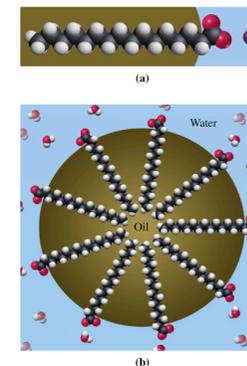
NaOH en la limpieza de cañerías y hornos

- Para eliminar atascos en las cañerías se utilizan sustancias sólidas a base de NaOH (s) + Al (s) (DRANO®)
- Acción combinada
 - El NaOH(s) desnaturaliza las grasas
 - El Al reacciona en medio fuertemente básico formando H₂(g) que ayuda a remover el atasco:



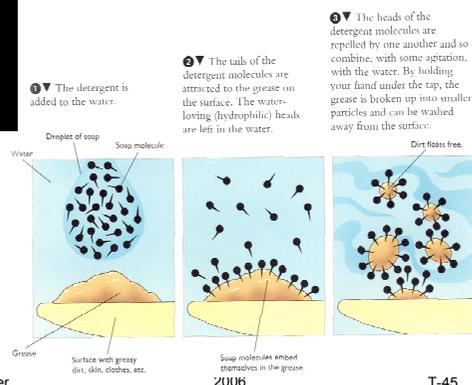
Detergentes y jabones

- Un detergente es un agente de limpieza utilizado principalmente por su capacidad para emulsionar (solubilizándolas) grasas
- Un jabón es un tipo específico de detergente constituido por una sal de un hidróxido metálico y un ácido graso.
 - Ejemplo: jabón de palmitato sódico (hexadecanoato sódico) o estearato sódico (octadecanoato sódico)
 - Jabones caseros



¿Cómo trabaja un jabón? Moléculas surfactantes

Surfactant Molecules



Haluros

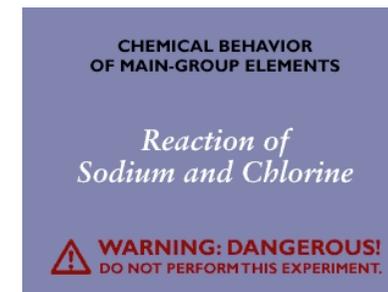
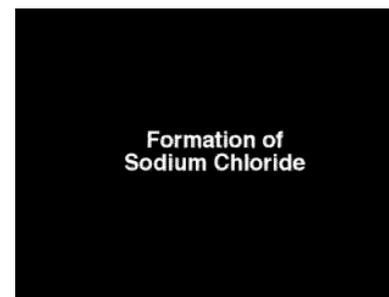
- Todos los alcalinos reaccionan vigorosamente con los halógenos produciendo haluros iónicos.
- Los más importantes son el **NaCl** y **KCl** cuyas propiedades principales veremos a continuación

NaCl

- NaCl ha jugado un papel importante en la **historia de las civilizaciones**
 - Conservante de la carne y pescado
 - Los legionarios romanos recibían parte de su salario en sal
 - Los elevados impuestos sobre la sal fueron uno de los desencadenantes de la Revolución francesa
- Es el compuesto más relevante del Na. Consumo mundial: 150 millones de tn/año
 - Compuesto de partida para obtener: Na(m), Cl₂(g), HCl y NaOH
 - Consumido como sal: Sueros fisiológicos, conservante, etc.



NaCl. Obtención en el laboratorio



Obtención industrial. Extracción de NaCl

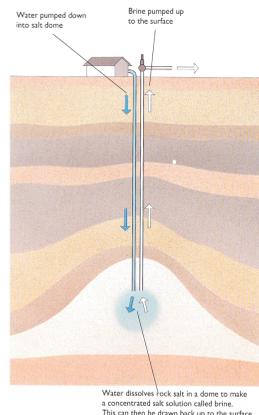
- El NaCl se encuentra formando depósitos sólidos subterráneos o disuelto en el agua del mar
 - Extracción por métodos mineros:
 - recuperación por disolución con agua caliente
 - extracción directa de las minas subterráneas
 - Evaporación de agua de mar: salinas. Es poco rentable



pilas de mar salina



extracción subterránea



NaCl en los organismos vivos

- Sal en la sangre
 - La sangre es, básicamente, una disolución salina encargada de controlar la forma en la que el agua es absorbida y eliminada de los órganos
 - Cuando se produce una fuerte deshidratación o una pérdida grande de sangre la primera medida a adoptar es un aporte de sal: suero fisiológico
 - La transferencia de fluidos y nutrientes en los seres vivos se realiza gracias al proceso de la ósmosis
- Sustitutos de la sal
 - Necesidades humanas 3g/día. Dieta occidental 9–10 g/día
 - Exceso de Na se elimina gracias a la acción de los riñones. Un mal funcionamiento de estos provoca problemas de tensión arterial. **Atención a los descalcificadores.**
 - Sustitutos contienen cantidades variables de KCl

KCl

- KCl: Es otro compuesto químico importante en la industria
 - Prod. mundial 45 millones tn/año
- Constituye la **fuerza principal de K de los fertilizantes**.
 - plantas como las patatas y el tabaco no toleran altas concentraciones de Cl⁻ y por eso se fertilizan con KNO₃
- Ingentes depósitos de KCl en Canadá.
 - Contaminados con otros productos lo que exige su separación mediante diferentes métodos
- Es el producto de partida para la obtención otros compuestos importantes como: KOH, KNO₃
 - El KNO₃ libera dióxido cuando se calienta. Es uno de los compuestos utilizados para ayudar a encender a la cerillas
 - $2 \text{KNO}_3 \rightarrow 2 \text{KNO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

Carbonatos y bicarbonatos

- Carbonatos:
 - Con la excepción del Li₂CO₃, los carbonatos de los alcalinos son **sustancias muy solubles**
 - Son compuestos **estables** termodinámicamente
 - Sin embargo si se les somete a un tratamiento térmico vigoroso se descomponen dando el monóxido del metal y CO₂:



- Li₂CO₃ se utiliza en el tratamiento de psicosis depresivas
- Bicarbonatos:
 - No se conoce el LiHCO₃.
 - Los demás se descomponen al calentar:



Na₂CO₃

mineral trona
(Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O)

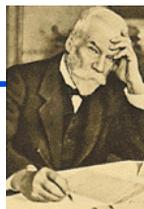
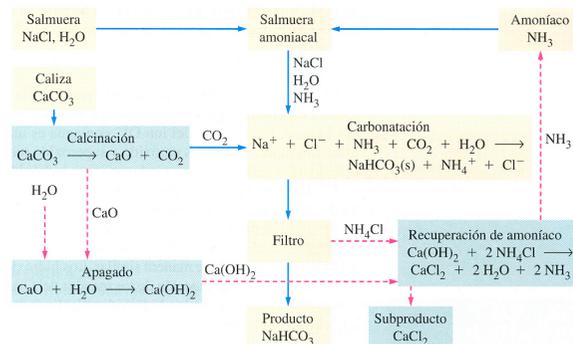


- Los metales alcalinos (junto con el NH₄⁺) forman los únicos carbonatos solubles conocidos
- El Na₂CO₃ puede existir en diferentes fases:
 - Na₂CO₃ (anhidro, no se puede formar a partir de disoluciones)
 - Na₂CO₃·H₂O (monohidrato)
 - Na₂CO₃·10H₂O (decahidrato; el más habitual. Solvay)
- El Na₂CO₃ es el 9º compuesto inorgánico más sintetizado industria
- Métodos de obtención:
 - En USA se prefiere extraerlo de los depósitos naturales (mineral trona: Na₂CO₃·NaHCO₃·nH₂O). La última planta de síntesis en USA se cerró en 1986 por un doble motivo
 - la normativa medioambiental que prohíbe verter CaCl₂ producido y sin demanda comercial importante
 - es más barato obtenerlo a partir de la trona en un horno rotatorio
 - $2 [\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})] \xrightarrow{\Delta} 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 - El 70 % del Na₂CO₃ mundial se sigue obteniendo por el **método Solvay** (introducido en el año 1863). Sin embargo, ya no se construyen nuevas plantas

Método Solvay

- Ecuación global:
 - $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{NaCl}(\text{ac}) \lll \text{NH}_3(\text{aq}) \text{---} \text{CaCl}_2(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$
 - Este equilibrio está desplazado a la izquierda.
- Para forzar la conversión se utiliza un procedimiento en diversas etapas:
 - (1) El CO₂ se fuerza a través de una disolución saturada de NaCl y NH₃ (salmuera amoniacal): el enfriamiento permite cristalizar el bicarbonato que se separa por filtración (carbonatación):
 - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{ac})$
 - (2) Calcinación del bicarbonato (150°C)
 - $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$
 - (3) Recuperación del amoníaco (etapa económicamente clave)
 - $2 \text{NH}_4\text{Cl}(\text{ac}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{CaCl}_2(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - El Ca(OH)₂ y el CO₂ utilizados en el proceso se obtienen a partir del CaCO₃:
 - $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 - $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$

Método Solvay



Ernest Solvay (1838-1922)

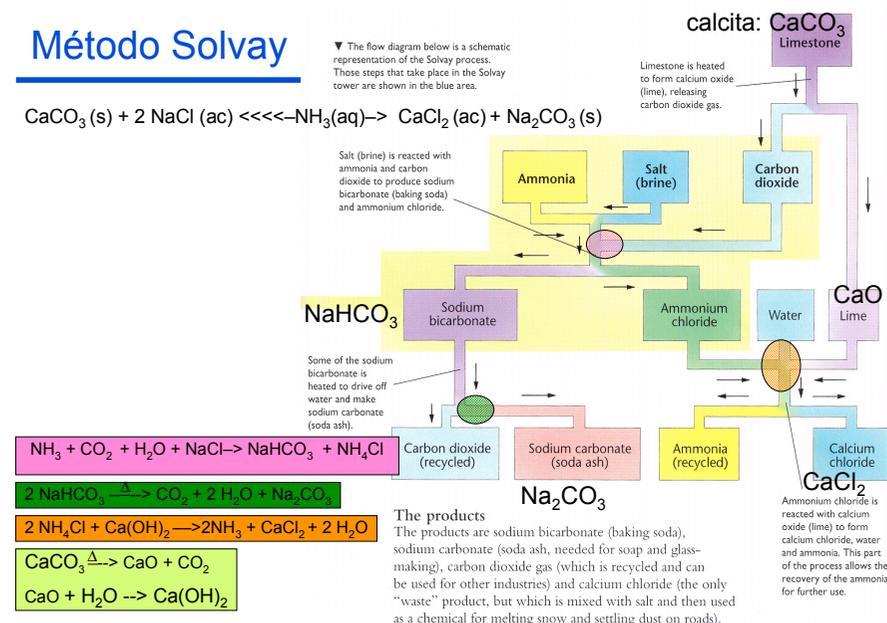
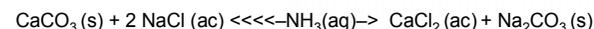
▲ FIGURA 22.4 Proceso Solvay para la obtención de NaHCO₃. La secuencia de la reacción principal se señala por medio de flechas continuas y las reacciones de reciclado por medio de flechas discontinuas.

El proceso Solvay utiliza eficientemente las materias primas involucradas en el proceso mediante el reciclado

Reactivos consumidos: NaCl y CaCO₃

Productos obtenidos: CaCl₂ (demanda muy baja) + Na₂CO₃ (s)

Método Solvay



Usos del Na₂CO₃

- Su carácter básico, su solubilidad y su bajo coste hacen de él un compuesto muy utilizado en la industria química
- Industria de fabricación del vidrio (50%) como fundente:
 - $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- Fuente de carbonatos para eliminar iones alcalino-térreos del agua, especialmente el Ca, como CaCO₃ (muy insolubles) (**ablandado de aguas**):
 - $\text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$
- Otros usos: industria del papel y de los detergentes



NaHCO₃

- Hidrogenocarbonato sódico
- Más insoluble que el Na₂CO₃
- Obtención:
 - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHCO}_3(\text{s})$
- Se descompone por calentamiento suave:
 - $\text{NaHCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - Esta reacción endotérmica justifica su uso en extintores: acción del polvo y del dióxido de carbono y del agua generados en su descomposición
- Industria alimentaria:
 - En combinación con el dihidrogenofosfato cálcico (**levadura artificial**)

$$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CaHPO}_4$$
 - El responsable de que suba la masa es la liberación del CO₂. También actúa como levadura artificial cuando se le añade un ácido:

$$\text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}^+(\text{ac}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 - El medio ácido se suministra de formas variadas según la receta: ácido láctico (leche), cítrico (limón), etc.
- Disolución reguladora del pH: por su facilidad para reaccionar con ácidos y con bases. Uso en las piscinas para regular el pH que se modifica fuertemente por la adición de productos bactericidas.
- Aditivo efervescente en analgésicos como la aspirina: ayuda a neutralizar la excesiva acidez del estómago



Sulfatos. Na₂SO₄

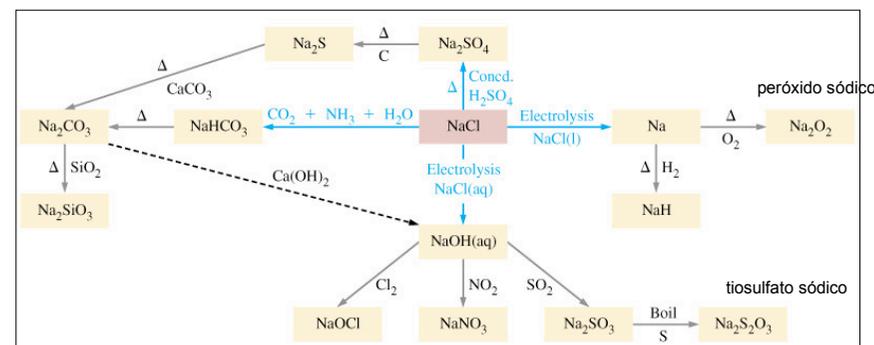
- El único relevante es el sulfato sódico
- Se obtiene en parte de fuentes naturales y en parte por el proceso descubierto por Glauber en 1625

$$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac, c}) + \text{NaCl}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{NaHSO}_4(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$$

$$\text{NaHSO}_4(\text{s}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$$
- Destino mayoritario: industria del papel. **Proceso Kraft**
 - La lignina se elimina de la madera mediante una disolución alcalina de Na₂S que se produce por reducción del Na₂SO₄ con C:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{S}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g})$$
 Se requieren unos 50 kg de Na₂S por tonelada de papel

Compuestos de sodio



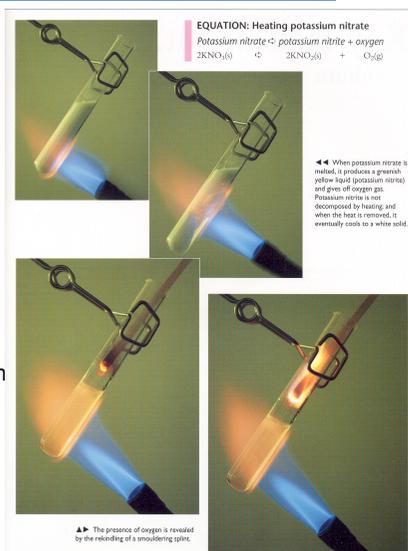
- La conversión del Na₂CO₃ en NaOH (línea de puntos) ya no tiene importancia comercial

Nitratos y nitritos

- Generalidades nitratos:
 - Nitratos de Li y Na son delicuescentes
 - Todos los MNO₃ se descomponen térmicamente:
 - para formar el nitrito:

$$2\text{MNO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{MNO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$$
 - el LiNO₃ se descompone a Li₂O
- KNO₃
 - Las sales potásicas son relativamente estables
 - El KNO₃ se descompone si se le calienta bastante por encima de su punto de fusión. La descomposición genera dióxígeno

$$2\text{KNO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{KNO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$$
- NaNO₂ se utiliza como conservante en los embutidos



Solubilidad de las sales de Na y K

- Las sales de Na y K son habituales en los laboratorios como fuente de aniones ya que casi todas son solubles en agua
- Sin embargo tienen diferentes grados de solubilidad
- En general:
 - las sales sódicas de ácidos fuertes (nitratos, percloratos o cloruros) son más solubles que las potásicas
 - las sales potásicas de ácidos débiles (acetatos, citratos, etc.) son más solubles que las sódicas

TABLE 3.2 Solubilities of Some Sodium and Potassium Salts*

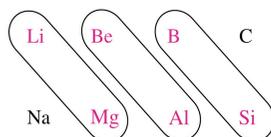
Sodium Salt	Solubility (mol/100 g H ₂ O)	Potassium Salt	Solubility (mol/100 g H ₂ O)
<i>Strong Acids</i>			
Hydrochloric (HCl)	NaCl 0.61	KCl	0.46
Perchloric (HClO ₄)	NaClO ₄ 1.49	KClO ₄	0.01
Nitric (HNO ₃)	NaNO ₃ 0.86	KNO ₃	0.12
<i>Weak Acids</i>			
Acetic (HC ₂ H ₃ O ₂)	NaC ₂ H ₃ O ₂ 1.45	KC ₂ H ₃ O ₂	2.58
Tartaric (H ₂ C ₄ H ₄ O ₆)	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ 0.035	K ₂ C ₄ H ₄ O ₆	0.64
Citric (H ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0.25	K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.56

* Compared at the same temperature.

Singularidad del elemento cabecera de grupo

- Los elementos cabeza de grupo tienen propiedades físicas y químicas singulares:
 - El primer elemento del grupo es más pequeño y más electronegativo consecuentemente forma compuestos con mayor carácter covalente (Reglas de Fajans)
 - El primer elemento del grupo solo puede formar un máximo de cuatro enlaces covalentes (1 orbital s y 3 p)
- Las similitudes del elemento cabecera de grupo se establecen diagonalmente: **Relación diagonal**.

- El Li se parece químicamente al Mg. Razones:
 - semejante tamaño y carga: densidad de carga
 - semejante electronegatividad



Densidad de carga M^{n+}			
Li	Be	B	C
98	1108	1163	6265
Na	Mg	Al	Si
24	120	770	970

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

Semejanzas Li y Mg. Relación diagonal

Li y Mg	Na, K, Rb y Cs
Son relativamente inertes. El Li puede ser manejado en el aire sin perder su brillo	Muy reactivos- Rb y Cs son pirofóricos
Son metales relativamente duros	Son metales blandos
Forman M_2O cuando reacc. con O_2	Forman el peróxido (Na) o superóxido (K, Rb y Cs)
No forman superóxidos en condiciones normales	El Na forma el peróxido Na_2O_2 . Se conocen los superóxidos para los cuatro elementos (MO_2)
Atacan al N_2 para formar nitruros Li_3N y Mg_3N_2 que se hidrolizan dando amoníaco	No reaccionan con el dinitrógeno
Los hidrogenocarbonatos no se pueden aislar, sólo se detectan en disolución	Se conocen los hidrogenocarbonatos sólidos para los cuatro elementos
Carbonatos, hidroxidos y peróxidos se descomponen bajo calentamiento suave	Descomposiciones similares sólo ocurren a temperaturas más elevadas
Nitritos y nitratos se descomponen para dar los monóxidos	Nitratos se descomponen a nitritos $\sim 500^\circ C$. Sólo a $\sim 800^\circ C$ los nitritos forman los óxidos
MF, MOH, M_2CO_3 , $M_2C_2O_4$ y M_3PO_4 son ligeramente solubles en agua	Las correspondientes sales son solubles en agua
Compuestos organometálicos se caracterizan: bajos puntos de fusión solubles en disolventes orgánicos covalentes con estructuras frecuentemente poliméricas	Los compuestos organometálicos: altos puntos de fusión insolubles en disolvente orgánicos habituales de carácter fundamentalmente iónico

Final del tema