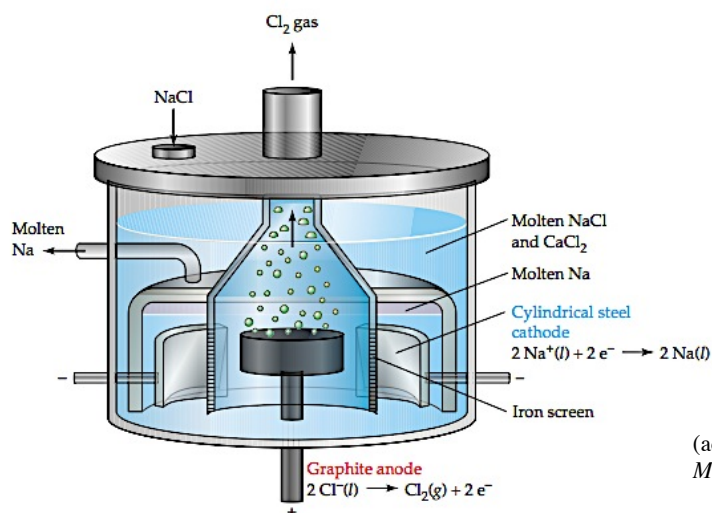




Ejercicios Tema 2: Metales Alcalinos



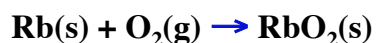
(adaptada de: J. McMurry, R. C. Fay, *Chemistry: Matter and Measurement*, 4th ed, Pearson, 2004)

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

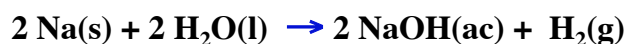
Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

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

a) rubidio metálico con dióxígeno



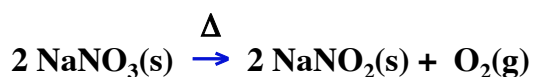
b) sodio metálico con agua



c) hidróxido de potasio sólido con dióxido de carbono



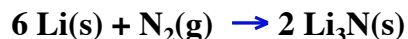
d) calentar nitrato de sodio sólido



Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

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

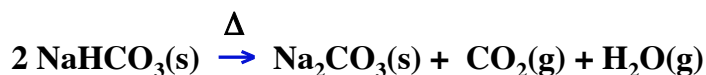
e) litio metálico con dinitrógeno



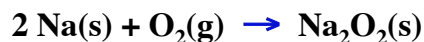
f) superóxido de cesio sólido con agua



g) calentar hidrogenocarbonato de sodio



h) sodio metálico con dióxígeno



3

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

2.- El sodio cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo y su densidad es $0,971 \text{ g/cm}^3$.
Determina la longitud de la arista de la celda unidad y el radio metálico del sodio en pm.

Datos.- masa atómica relativa del sodio, $A_r = 23$; $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

● **Solución:**

■ a) longitud de la arista celda unidad

– volumen celda = masa celda/densidad

– n° átomos celda = $8 \cdot (1/8) + 1 = 2$

» masa celda = $2(23) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; masa celda = $7,639 \cdot 10^{-23} \text{ g}$

– volumen celda = $7,639 \cdot 10^{-23} \text{ g} / 0,971 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 7,8668 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

– volumen celda = a^3 ;

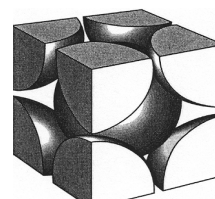
– arista celda = $4,2848 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \equiv 428,5 \text{ pm}$

■ b) radio del átomo de sodio

– D = diagonal cubo = $4r$; d = diagonal cara; $d^2 = 2 a^2$

– $D^2 = a^2 + d^2$; $(4r)^2 = 3 a^2$; $r = a(1/4) \sqrt{3}$; $r = (428,5/4) \sqrt{3} = 185,5 \text{ pm}$

– **$r(\text{Na}) = 185,5 \text{ pm}$**



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

4

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

3.- El metal alcalino con mayor demanda industrial es el sodio, que se obtiene por electrolisis de NaCl(l) en una celda Downs. Explica razonadamente la obtención electroquímica del sodio atendiendo a los siguientes aspectos:

- ¿por qué no puede obtenerse sodio mediante electrolisis de NaCl en disolución acuosa?
- ¿por qué se añade cloruro de calcio al NaCl(l) ? ¿el Ca^{2+} no interfiere en la electrolisis?
- escribe las semirreacciones que ocurren en el cátodo y ánodo de la celda y la reacción global ajustada y explica si los productos formados pueden reaccionar entre sí y en caso afirmativo como se evita.

Datos.- puntos de fusión ($^{\circ}\text{C}$): $\text{Na} = 98$; $\text{NaCl} = 801$; $\text{CaCl}_2 = 772^{\circ}$.

punto de ebullición $\text{Na} = 890^{\circ}\text{C}$; potenciales redox $E^{\circ}(\text{V})$: $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca} = -2,9$; $\text{Na}^{+}/\text{Na} = -2,71$.

• **Solución:**

- a) se reduciría el H_2O desprendiéndose H_2 (H_2O más fácil de reducir)
- b) se añade CaCl_2 como fundente, para disminuir el p. f. del electrolito
 - electrolito CaCl_2 (67%), NaCl (33%) p. f. = 580°C
 - t^{a} más baja $\rightarrow$ ahorro económico, y menor presión de vapor del sodio ¡importante!
vapor de sodio $\rightarrow$ pirofórico (Na : p. e. = 890°C)
 - el Ca^{2+} no interfiere en la electrolisis ya que según los potenciales redox es más difícil de reducir que el Na^{+} .

5

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

3.- El metal alcalino con mayor demanda industrial es el sodio, que se obtiene por electrolisis de NaCl(l) en una celda Downs. Explica razonadamente la obtención electroquímica del sodio atendiendo a los siguientes aspectos:

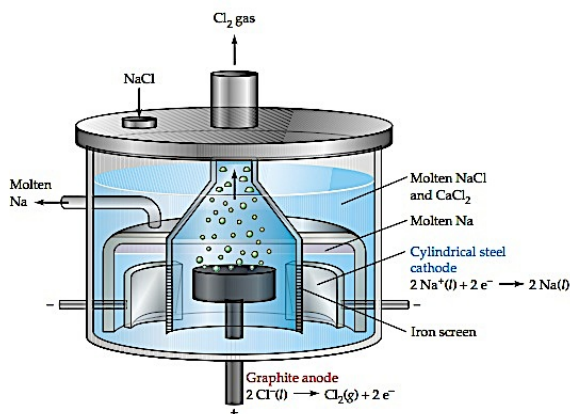
- escribe las semirreacciones que ocurren en el cátodo y ánodo de la celda y la reacción global ajustada y explica si los productos formados pueden reaccionar entre sí y en caso afirmativo como se evita.

Datos.- puntos de fusión ($^{\circ}\text{C}$): $\text{Na} = 98$; $\text{NaCl} = 801$; $\text{CaCl}_2 = 772^{\circ}$.

punto de ebullición $\text{Na} = 890^{\circ}\text{C}$; potenciales redox $E^{\circ}(\text{V})$: $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca} = -2,9$; $\text{Na}^{+}/\text{Na} = -2,71$.

• **Solución: c)**

- semirreac. anódica: $2 \text{Cl}^{-} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-}$
- semirreac. catódica: $2 \cdot [\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na(l)}]$
- global: $2 \text{Na}^{+}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{Na(l)}$
- diafragma cilíndrico de malla de acero
separa ambos electrodos para evitar la
reacción entre Na(l) y $\text{Cl}_2(\text{g})$



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

6

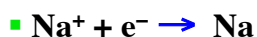
Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

4.- En un celda Downs se desea producir 1 T de sodio metálico por día. Se supone que la celda opera con una eficiencia del 100%, ¿cuál sería la intensidad de corriente mínima necesaria?

Datos.- Carga elemental: $1,602 \times 10^{-19}$ C; $F = 96485$ C·mol⁻¹, $A_r(\text{Na}) = 23$

• **Solución:**

■ $I = Q / t$; $t = 24 \cdot 3600 = 86400$ s



■ moles de Na a obtener = $10^6 / 23 = 4,3478 \cdot 10^4$

■ moles de e^- necesarios = moles de Na ; $Q = n \cdot F$

■ $Q = (\text{moles de } e^-) \cdot 96485 \text{ C/mol de } e^- = 4,3478 \cdot 10^4 \cdot 96485 \text{ C}$

■ $I = Q / t = (4,3478 \cdot 10^4 \cdot 96485 \text{ C}) / (86400 \text{ s}) = 48553,2 \text{ Amperios}$

— **R: 48.553,2 A**

7

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

5.- Los metales alcalinos reaccionan directamente con el oxígeno del aire originando diferentes compuestos binarios. Mientras que K, Rb y Cs reaccionan con el oxígeno a temperatura ambiente, en el caso del Litio es necesario calentar por encima de los 200°C. De hecho, a 250°C, la reacción del litio con oxígeno ocurre con incandescencia.

a) Determina cuál es la temperatura mínima a la que el peróxido de litio debería descomponerse en óxido de litio y oxígeno. Escribe la correspondiente reacción ajustada.

b) Indicando el estado físico de reactivos y productos, escribe la reacción ajustada que tiene lugar cuando el litio reacciona con el oxígeno a 250 °C, y calcula el correspondiente valor de ΔG_r^0 a la citada temperatura.

Datos.- Litio: p. f. = 180,5 °C; p. e. = 1347 °C

	Li(s)	Li(l)	Li(g)	Li ₂ O(s)	Li ₂ O ₂ (s)	O ₂ (g)
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	0	2,38	159,3	- 597,9	- 634,3	0
S^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	29,1	33,94	138,8	37,6	56,5	205,2

• **Solución:**



— $\Delta H_r^0 = - 597,9 - (- 634,3) = + 36,4 \text{ kJ}$

— $\Delta S_r^0 = 37,6 + 1/2 (205,2) - 56,5 = + 83,7 \text{ J·K}^{-1}$

» (factor entrópico favorece la descomposición)

8

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

5.- Los metales alcalinos reaccionan directamente con el oxígeno del aire originando diferentes compuestos binarios. Mientras que K, Rb y Cs reaccionan con el oxígeno a temperatura ambiente, en el caso del Litio es necesario calentar por encima de los 200°C. De hecho, a 250°C, la reacción del litio con oxígeno ocurre con incandescencia.

a) Determina cuál es la temperatura mínima a la que el peróxido de litio debería descomponerse en óxido de litio y oxígeno. Escribe la correspondiente reacción ajustada.

b) Indicando el estado físico de reactivos y productos, escribe la reacción ajustada que tiene lugar cuando el litio reacciona con el oxígeno a 250 °C, y calcula el correspondiente valor de ΔG_r° a la citada temperatura.

Datos.- Litio: p. f. = 180,5 °C; p. e. = 1347 °C

	Li(s)	Li(l)	Li(g)	Li ₂ O(s)	Li ₂ O ₂ (s)	O ₂ (g)
ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	0	2,38	159,3	- 597,9	- 634,3	0
S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	29,1	33,94	138,8	37,6	56,5	205,2

• Solución:



– $T > \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = 36,4 / 0,0837 = 434,89 \text{ K} \equiv 161,9^\circ\text{C}$,

– para $T > 161,9^\circ\text{C}$ la descomposición será espontánea

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

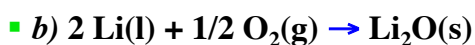
5.- Los metales alcalinos reaccionan directamente con el oxígeno del aire originando diferentes compuestos binarios. Mientras que K, Rb y Cs reaccionan con el oxígeno a temperatura ambiente, en el caso del Litio es necesario calentar por encima de los 200°C. De hecho, a 250°C, la reacción del litio con oxígeno ocurre con incandescencia.

b) Indicando el estado físico de reactivos y productos, escribe la reacción ajustada que tiene lugar cuando el litio reacciona con el oxígeno a 250 °C, y calcula el correspondiente valor de ΔG_r° a la citada temperatura.

Datos.- Litio: p. f. = 180,5 °C; p. e. = 1347 °C

	Li(s)	Li(l)	Li(g)	Li ₂ O(s)	Li ₂ O ₂ (s)	O ₂ (g)
ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	0	2,38	159,3	- 597,9	- 634,3	0
S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	29,1	33,94	138,8	37,6	56,5	205,2

• Solución:



– $\Delta H_r^\circ = - 597,9 - (2 \cdot 2,38) = - 602,66 \text{ kJ}$,

– $\Delta S_r^\circ = 37,6 - [2 \cdot 33,94 + 1/2 (205,2)] = - 132,88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

– $\Delta G_r^\circ = - 602,66 - 523 \cdot (- 0,13288) = - 533,164 \text{ kJ}$

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

6.- El potasio metálico se obtiene industrialmente por reducción de KCl con Na a unos 850°C. Explica este proceso y por qué se realiza a unos 850°C.

Datos.- puntos de fusión (°C): Na = 98°; K = 64°; NaCl = 801°; KCl = 776°.

puntos de ebullición (°C): Na = 890°; K = 766°; NaCl = 1465°; KCl = 1497°.

$E^\circ(V)$: $K^+/K = -2,92$; $Na^+/Na = -2,71$.

• **Solución:**

- de los datos de p. f's y p. e.'s sabemos el estado físico de los reactivos y productos a 850°C.
- $KCl(l) + Na(l) \rightleftharpoons K(g) + NaCl(l)$
- el equilibrio está desplazado hacia los reactivos ya que el K es más reductor que el Na ($\Delta E = -2,92 + 2,71 = -0,21$ V)
- la temperatura es importante ya que a ~ 850°C la única especie gaseosa es el K(g) por lo que al bombearlo fuera del reactor el equilibrio se irá desplazando hacia los productos, es decir, hacia la formación de potasio (g) que se irá extrayendo.

11

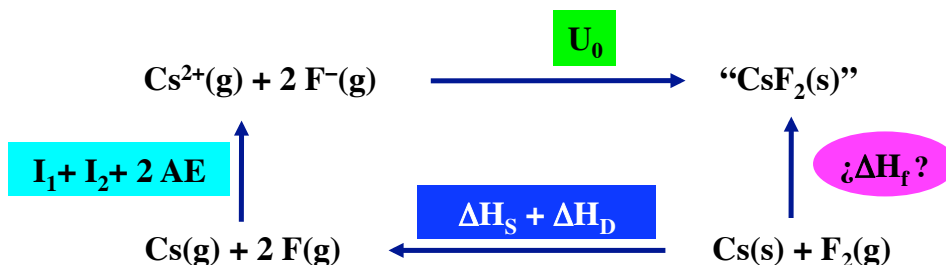
Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

7.- La entalpía de formación del CsF (s) es $-554 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcula la ΔH_f° del hipotético compuesto fluoruro de cesio (II) y razona si será estable frente a su descomposición a fluoruro de cesio:



Datos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\Delta H_s [Cs(s)] = +76$; $\Delta H_D (F_2) = +155$; $I_1 [Cs(g)] = +382$; $I_2 [Cs(g)] = +2430$; $AE_1(F) = -328$; U_0 estimada del “ CsF_2 ”(s) = -2250 .

• **Solución:**



a) $\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_D + I_1 + I_2 + 2 AE_1 + U_0$; $\Delta H_f^\circ = +137 \text{ kJ/mol}$

b) descomposición de CsF_2 : $\Delta H_{desc}^\circ = -554 - 137 = -691 \text{ kJ}$

como $\Delta S_{desc}^\circ > 0$,

descomposición de CsF_2 será muy espontánea: $\Delta G_{desc}^\circ < -691 \text{ kJ}$

12



*Facultat
de Química*

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

Ejercicios adicionales

<https://www.uv.es/moratal/>

13

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

8.- Explica el significado de: a) *higroscópico*, b) *delicuescente*, c) *eflorescencia*.

• **Solución:**

■ **a) higroscópico:**

- toma humedad del ambiente

■ **b) delicuescente:**

- absorbe humedad del ambiente disolviéndose en el agua que absorbe

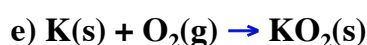
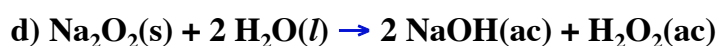
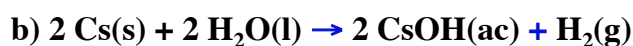
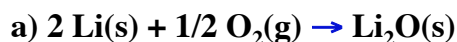
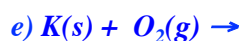
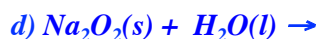
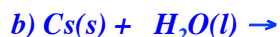
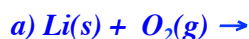
■ **c) eflorescencia:**

- pérdida de agua de una sal hidratada en un ambiente de baja humedad

14

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

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



15

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

10.- El litio cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo; radio metálico del litio 152 pm. Determina la densidad del litio en g/cm³.

Datos.- masa atómica relativa del litio, $A_r = 6,941$; $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

• Solución:

■ densidad = masa celda/volumen celda;

■ $n^\circ \text{ átomos celda} = 8 \cdot (1/8) + 1 = 2$; masa celda = $2(A_r) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

■ masa celda = $2(6,941) / 6,022 \cdot 10^{23} = 2,3052 \cdot 10^{-23} \text{ g}$

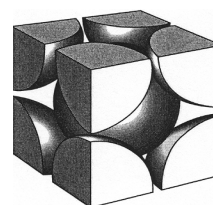
■ $D = \text{diagonal cubo} = 4 \cdot r$; $d = \text{diagonal cara}$; $d^2 = 2 a^2$;

■ $D^2 = d^2 + a^2 = 3 \cdot a^2$; $a = 4r/\sqrt{3}$;

■ $a = 351,03 \text{ pm} \equiv 3,5103 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

■ Volumen celda = $a^3 = 4,32546 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

■ $d = m / V = 2,3052 \cdot 10^{-23} \text{ g} / 4,32546 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = 0,533 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$



16

Ejercicios Tema 2. Metales Alcalinos

11.- El sulfato de cierto ión alcalino M^+ cristaliza como decahidrato, $M_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Razona si es más probable que el sulfato sea el de potasio o el de sodio.

densidad de carga M^+ ($C \cdot mm^{-3}$)	
Na ⁺	K ⁺
24	11

● **Solución:**

- Es más probable que sea un sulfato de sodio,
- ya que la energía de la interacción $M^+ \cdots H_2O$ depende de la densidad de carga del catión (ρ_+) y del momento dipolar (μ) del H_2O .
- el catión **Na⁺** tiene mayor densidad de carga que el **K⁺**
- de hecho la *sal de Glauber* es $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$