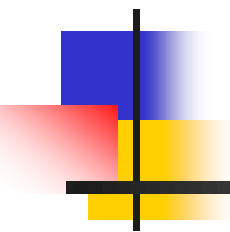


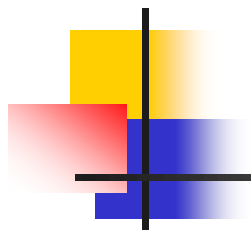
UnB/IQ

Curso de graduação



Química Inorgânica Básica

Professores: José A. Dias e Sílvia C. L. Dias



Metais Alcalinos Terrosos

- 1. Aspectos gerais e principais fontes
- 2. Métodos de obtenção
- 3. Propriedades químicas

Metais Alcalinos Terrosos

1. Aspectos gerais e principais fontes

- Configuração eletrônica: ns^2
- Muito reativos, bivalentes, formam compostos iônicos.
- Íons 2^+ dos lantanídeos se parecem com Sr, Ba e Ra (semelhança entre cargas e raios). **Ex.** Eu^{2+}
- Be tem propriedades mais covalentes.

O COMPORTAMENTO ANÔMALO DO BERÍLIO

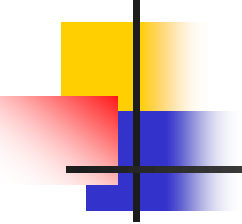
O **berílio** difere dos demais elementos do grupo por três motivos:

- ✓ o **berílio** é **muito pequeno**, e as **regras de Fajans** estabelecem que **íons pequenos de carga elevada** tendem a formar compostos covalentes;
- ✓ **berílio** possui uma **eletronegatividade relativamente elevada** → quando reage com outros átomos, a diferença de eletronegatividade é diminuída → **favorece a formação de complexos covalentes**;
- ✓ os orbitais disponíveis para ligação são 2s e 2p → o **Berílio forma no máximo quatro ligações** → número de coordenação máximo = 4; moléculas lineares só existem na fase gasosa;

Principais fontes

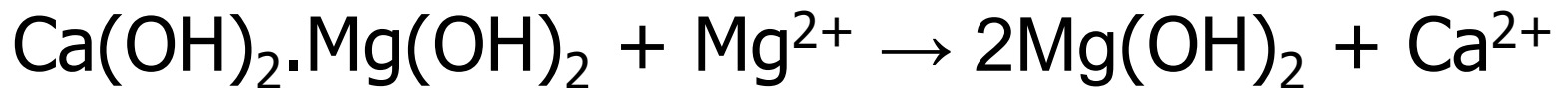
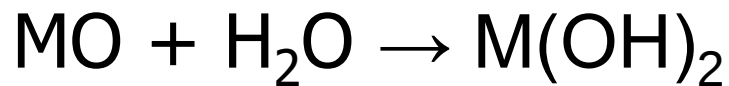
- **Be** (6 ppm); minerais: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (berilo), Be_2SiO_4 (fenacita).
- **Mg** (~ 2 ppm); minerais: MgCO_3 (magnesita), $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita), $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kieserita), $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (carnalita).
- **Ca** ($\sim 3,6$ ppm); minerais: CaCO_3 (calcáreo), $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (dolomita).
- **Sr** (300 ppm); mineral: SrSO_4 (estroncianita).
- **Ba** (250 ppm); mineral: BaSO_4 (barita).
- **Ra** (10^{-6} ppm); radioativo, meia-vida ~ 1600 anos, $^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\text{Ra} + \alpha (^4_2\text{He}^{2+})$

2. Métodos de Obtenção

- 
- **Be:** redução do BeCl_2 por Ca ou Mg
($\text{BeCl}_2 + \text{Ca} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Be}$)
 - Utilizado como “janelas” em equipamentos de raios X.
 - Inalação de Be e seus compostos causa problemas respiratórios.

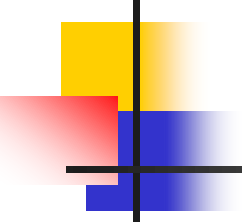
- Mg: branco acinzentado com camada de óxido, solúvel em ácidos minerais diluídos.

- 1) $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MgO} \Rightarrow$ troca iônica onde o eluente é água do mar:



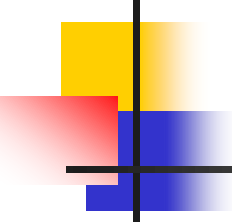
- 2) eletrólise de mistura de halogenetos



- 
-
- 3) redução do MgO ou da dolomita calcinada

$\text{CaO.MgO} + \text{FeSi} \rightarrow \text{Mg} + \text{silicatos de Ca e Fe} \Rightarrow \text{Mg é destilado}$

- 4) Aquecimento de MgO com coque
- $\text{MgO} + \text{C} \rightarrow \text{Mg} + \text{CO} \text{ (2000 } ^\circ\text{C)}$

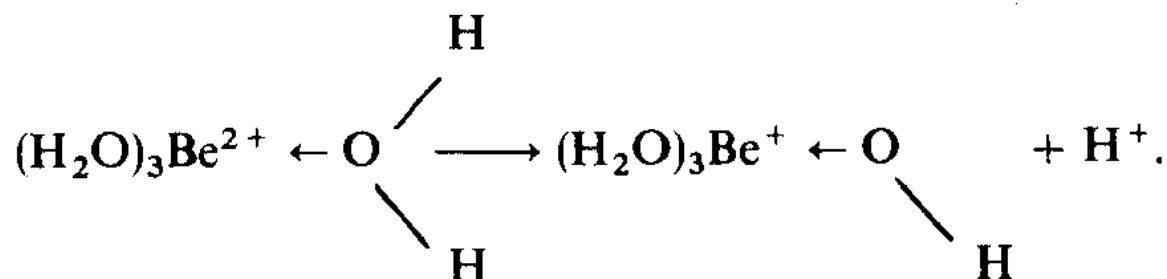
- 
- Ca, Sr e Ba: redução de halogenetos com Na:
-

- $MCl_2 + 2 Na \rightarrow 2NaCl + M$
- Moles e prateados.
- Ca é utilizado na redução dos halogenetos dos lantanídeos e actinídeos:
- $LaCl_3 + Ca \rightarrow CaCl_2 + La$
- $Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$ (forte redutor)

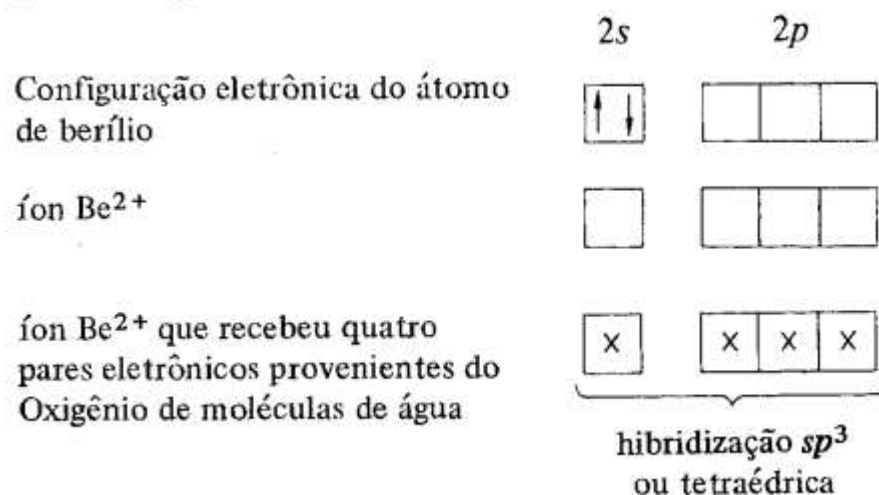
3. Propriedades Químicas

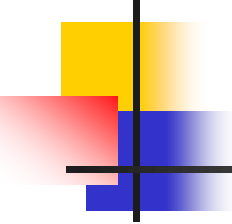
- Be devido ao seu tamanho e alta eletronegatividade forma ligações predominantemente covalentes.
- Be forma sais hidratados
- Íon $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (tetraédrico)
- Ex. $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$; $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$;
 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$.

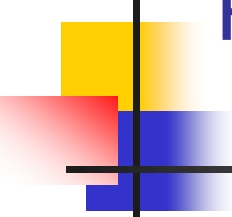
- Ligação Be-O forte $\Rightarrow$ ligação O-H fica enfraquecida.



- Logo, sais de Be são ácidos.



- 
-
- Outros sais do grupo **2** não hidrolisam apreciavelmente.
 - Os metais do grupo **2** são menos eletropositivos que os do grupo **1**, mas reagem com água:
 - $M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2\uparrow$ (exceto Be)



Raios iônicos e entalpia de hidratação

	Raio iônico (Å)	$\Delta H_{\text{hidratação}}$ (kJ mol ⁻¹)
Be ²⁺	0,31	— 2 494
Mg ²⁺	0,65	— 1 921
Ca ²⁺	0,99	— 1 577
Sr ²⁺	1,13	— 1 443
Ba ²⁺	1,35	— 1 305

- Reagem com O_2 formando óxidos MO



- Os óxidos podem ser preparados por decomposição térmica (MCO_3 ; $M(OH)_2$; $M(NO_3)_2$; MSO_4).
- Ex. $MCO_3 \rightarrow MO + CO_2$
- BeO é covalente (estrutura wurtzita ZnS)
- Outros óxidos são iônicos (estrutura tipo NaCl): MgO, CaO, SrO, BaO.



Os óxidos reagem com água formando hidróxidos: $MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2$

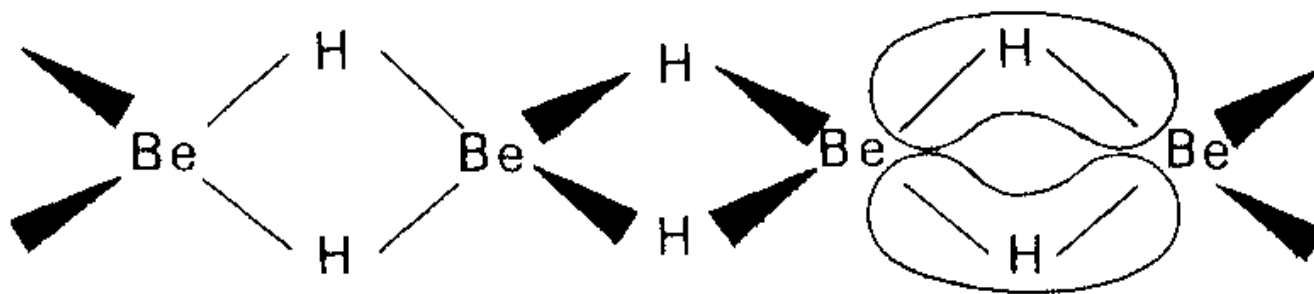
BeO é anfótero:

- $BeO + H_2O \rightarrow Be(OH)_2$
- $Be(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$
- Força das bases: $Be < Mg < Ca < Sr < Ba$
- Podem formar peróxidos:
- $BaO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow BaO_2$ (500 °C)
- Sr forma SrO_2 à temperaturas elevadas.

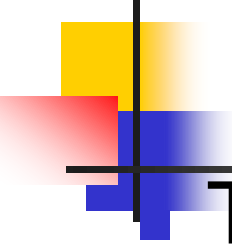
Compostos hidrogenados (hidretos)

- Todos os metais do grupo **2** formam hidretos MH_2
- $M + H_2 \rightarrow MH_2$ (exceto Be, Mg)
- $[(CH_3)_3C]_2Be \rightarrow BeH_2 + (CH_3)_2C=CH_2$
- $M = Ca, Sr \text{ e } Ba$: iônicos
- Be e Mg: covalentes polimerizados (moléculas deficientes de elétrons , **ligações 3c-2é**)

Molécula deficiente de elétrons



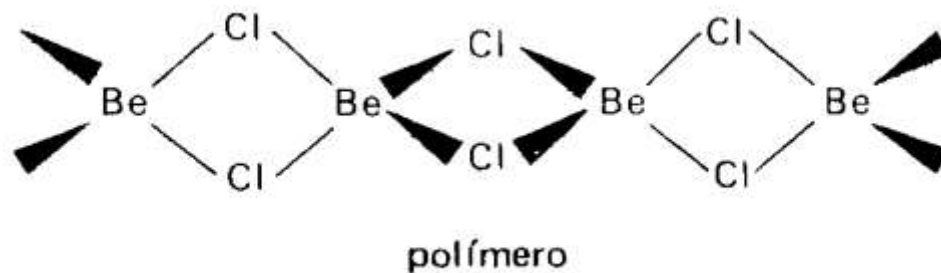
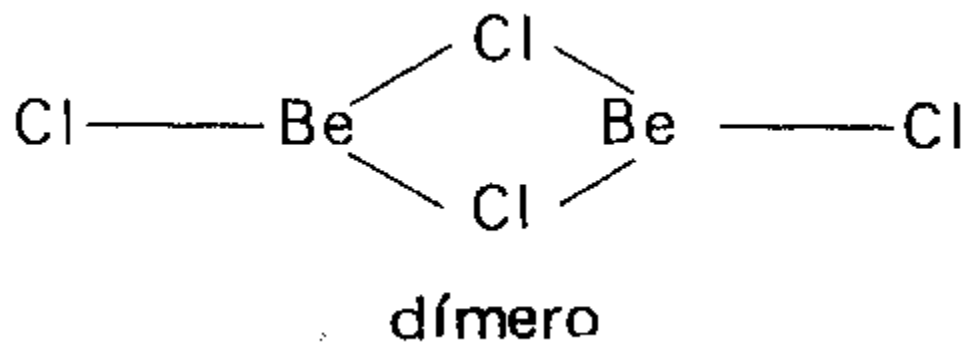
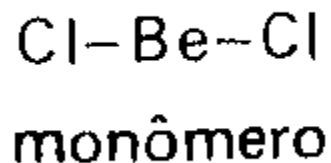
Ligação (3c-2é)



Compostos Halogenados (Haletos)

- Todos os metais reagem com halogêneos formando MX_2 :
 - $\text{M} + \text{X}_2 \rightarrow \text{MX}_2$
 - $\text{M} + 2\text{HX} \rightarrow \text{MX}_2 + \text{H}_2$
- Os flouretos (MF_2) tem baixa solubilidade em H_2O ($\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$). Os demais haletos são iônicos e solúveis em H_2O .
- Be forma polímeros.

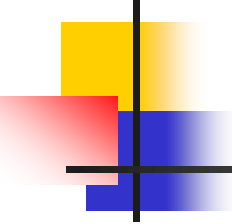
Estruturas dos Haletos de Berílio





Compostos Nitrogenados

- Reagem com nitrogênio:
- $3M + N_2 \rightarrow M_3N_2$
- Sofrem hidrólise em água:
- $Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$
- Podem ser obtidos carbetos iônicos:
- $M + 2C \rightarrow MC_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)
- $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$

- 
- Comportamento na chama:
 - $\text{Mg} \rightarrow$ emite no UV (violeta-azul claro)
 - $\text{Ca} \rightarrow$ vermelho fraco
 - $\text{Sr} \rightarrow$ vermelho-laranja forte
 - $\text{Ba} \rightarrow$ verde pálido
-
- Mg forma o reagente de Grignard:
 - $\text{Mg} + \text{RX} \rightarrow \text{RMgX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

SOLUBILIDADE E ENERGIA RETICULAR

✓ as energias reticulares são muito maiores que as dos correspondentes do grupo 1, por causa do efeito da carga:

$$U \propto z^+z^-/r_0$$

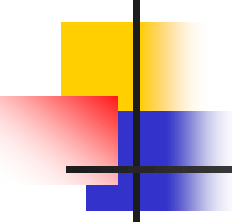
✓ a solubilidade depende da energia reticular do sólido e da energia de hidratação dos íons;

✓ descendo pelo grupo → os raios aumentam → energias de hidratação e reticular diminuem;

✓ energia reticular baixa favorece a solubilização, porém, energia de hidratação baixa não favorece a dissolução → os fatores variam em sentidos opostos;

✓ na maioria dos casos, a energia de hidratação decresce mais rápido que a energia reticular → compostos pouco solúveis a medida que o raio aumenta.

Exemplo: Solubilidade de sulfatos e hidróxidos

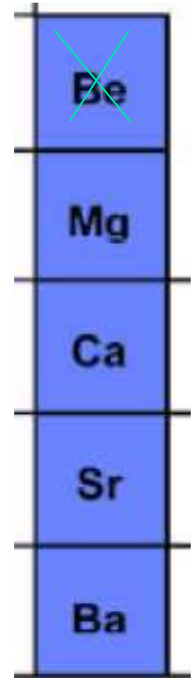


M^{2+}	K_{ps} Sulfato	K_{ps} hidróxido
Mg	solúvel	$8,9 \times 10^{-12}$
Ca	$2,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-6}$
Sr	$7,6 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-4}$
Ba	$1,5 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-3}$

Solubilidade de sais dos metais alcalinos terrosos

■ São insolúveis:

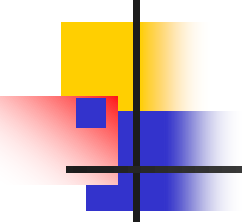
- Fosfatos
- Sulfatos
- Carbonatos
- Oxalatos
- Cromatos



Be
Mg
Ca
Sr
Ba

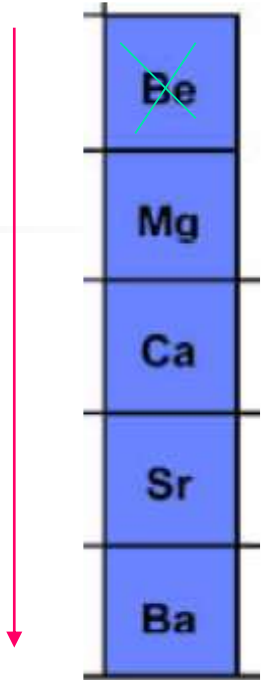
→ Solubilidade aumenta de baixo para cima no grupo

→ $\Delta H_{\text{hid}} < U$ (valor em módulo da energia)



São solúveis:

- Fluoretos
- Hidróxidos

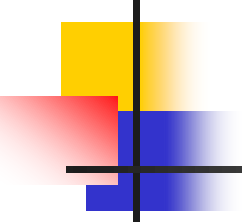


Be
Mg
Ca
Sr
Ba

→ Solubilidade aumenta de cima para baixo no grupo

→ $\Delta H_{\text{hid}} > U$ (valor em módulo da energia)

Explicação:

- 
- Solubilidade desses sais iônicos depende da interação cátion-ânion
 - Interação cátion grande-ânion pequeno (ou vice versa) $\Rightarrow$ menor energia reticular (U) $\Rightarrow$ maior solubilidade
 - Cátion grande interage melhor com ânion grande $\Rightarrow$ maior $U \Rightarrow$ menor solubilidade
 - Cátion pequeno interage melhor com ânion pequeno $\Rightarrow$ maior $U \Rightarrow$ menor solubilidade