

I) Generalidades

Los elementos del grupo IIA se asemejan a los metales alcalinos en cuanto a la invariabilidad de sus estados de oxidación y la naturaleza iónica de sus compuestos. También, al igual que los metales del grupo IA, los metales alcalino-térreos son muy reductores, por lo cual nunca se encuentran en estado elemental en la Naturaleza. Las diferencias observadas entre ambos grupos provienen de los menores valores de radio atómico y radio iónico y de la mayor carga de los iones del grupo IIA. El elemento berilio difiere de los otros miembros del grupo en un grado mucho mayor que el litio de sus congéneres, presentando similitudes con el aluminio (relaciones diagonales) y, en algunos aspectos, con el cinc. Debido a su pequeño tamaño y altos valores de entalpías de ionización, muestra mayor tendencia a la covalencia, incluso en compuestos tales como BeF₂, BeCl₂ y BeO. Por otra parte, los elementos calcio, estroncio y bario son los más similares entre sí en cuanto a propiedades químicas. En este aspecto son también similares a los metales alcalinos (grupo IA), aunque exhibiendo una reactividad algo menor. Los elementos del grupo IIA forman un número mucho mayor de sales hidratadas que los del grupo IA.

Tabla 1: Abundancia y Estado Natural

Elemento	% en la Litósfera	Estado Natural (algunos minerales)
Be	2x10 ⁻⁴	berilo: Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈ (esmeralda); crisoberilo: Be ₂ AlO ₄ fenacita: Be ₂ SiO ₄
Mg	2,08	dolomita: CaMg(CO ₃) ₂ ; magnesita: MgCO ₃ ; diópsido: MgCaSi ₂ O ₆ talco: Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ; Mg ²⁺ (ac) en agua de mar (0,127%).
Ca	3,63	calcita: CaCO ₃ ; anhidrita: CaSO ₄ ; lautarita: Ca(IO ₃) ₂ ; fluorita: CaF ₂ ; Ca ²⁺ (ac) en agua de mar (0,04%)
Sr	4,5x10 ⁻²	estroncianita: SrCO ₃ ; celestita: SrSO ₄
Ba	4,0x10 ⁻²	witherita: BaCO ₃ ; barita: BaSO ₄ ; nitrobarita: Ba(NO ₃) ₂
Ra	-	trazas en minerales de uranio (se forma en la serie del ²³⁸ U)

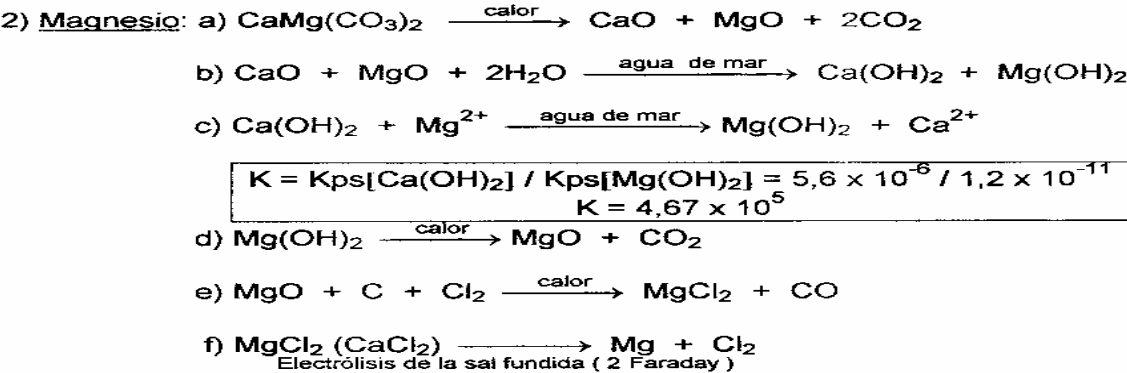
Los compuestos de berilio son muy tóxicos, principalmente por inhalación. Los elementos más abundantes del grupo IIA, magnesio y calcio, son esenciales para los sistemas biológicos (macrominerales). Así, el magnesio(II) juega, entre otros, un rol importante en la síntesis de ATP y en todos los procesos que involucran transporte, transferencia y utilización de iones fosfato. Además, participa en la estructura de la clorofila. El calcio(II) participa en la constitución de tejidos duros (huesos, caparazones, etc.) y también en los procesos de contracción muscular, secreción glandular, regulación de enzimas digestivas y coagulación de la sangre. Todos los isótopos del radio son radiactivos. El de mayor vida media es ²²⁶Ra (t_{1/2} = 1600 años).

Tabla 2: Parámetros Atómicos (Se incluye cinc para efectos de comparación)

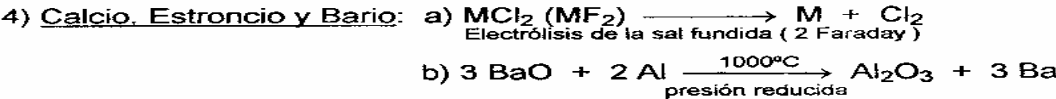
Elemento	Número Atómico	Configuración Electrónica	Potenciales de ionización (eV)			Electronegatividad de Pauling
			1º	2º	3º	
Be	4	(He)2s ²	9,32	18,21	153,9	1,5
Mg	12	(Ne)3s ²	7,65	15,03	80,14	1,2
Ca	20	(Ar)4s ²	6,11	11,87	50,91	1,0
Sr	38	(Kr)5s ²	5,69	11,04	43,60	1,0
Ba	56	(Xe)6s ²	5,21	10,00	-	0,9
Ra	88	(Rn)7s ²	5,28	10,15	-	0,9
Zn	30	(Ar)3d ¹⁰ 4s ²	9,39	17,96	39,72	1,6

Las configuraciones electrónicas dan cuenta de la existencia de los estados de oxidación 0 y 2+. En cambio, los valores de potenciales de ionización sugieren que la formación de compuestos con el elemento en estado de oxidación 1+ estaría más favorecida, porque el segundo potencial de ionización es considerablemente mayor que el primero. Sin embargo, tanto en la formación de cristales iónicos como en la formación de iones hidratados la enegía liberada (energía reticular y de hidratación, respectivamente) es mucho mayor para el estado de oxidación 2+ que para el estado 1+, por lo cual la energía necesaria para alcanzar el estado 2+ (ΔH_{subl} + ΔH_{1º ion} + ΔH_{2º ion}) resulta ampliamente compensada (Tabla 5). En consecuencia, los iones M⁺(ac) o los compuestos MX(s) experimentan desproporciónación: 2 M⁺(ac) → M²⁺(ac) + M(s), o bien, 2 MX(s) → MX₂(s) + M(s). Por otra parte, puede observarse que la electronegatividad y los potenciales de ionización 1º y 2º del berilio son similares a los del cinc.

II) Obtenciones de los metales del grupo IIA



	MgO(s)	C(s)	Mg(g)	CO(g)
ΔH _f ^o (kcal / mol)	-143,8	0	35,9	-26,4
S ^o (u.e.)	6,4	1,36	35,5	47,3
ΔH _f ^o = 153,3 kcal ; ΔS _r ^o = 0,075 kcal / K ; ΔG _r ^o = 130,95 kcal ∴ K(25°C) = 9,2 x 10 ⁻⁹⁷				
ΔG _r (2000°C) ~ -17,2 kcal ∴ K(2000°C) ~ 45				



	BaO(s)	Al(g)	Al ₂ O ₃ (s)	Ba(g)
ΔH _f ^o (kcal / mol)	-133,4	75,0	-399,1	42,0
S ^o (u.e.)	16,8	39,3	12,2	40,7
ΔH _f ^o = -22,9 kcal ; ΔS _r ^o = 0,0053 kcal/K; ΔG _r ^o = -24,48 kcal; K(25°C) = 9x10 ¹⁷ ; K(1000°C) ~ 1,2x10 ⁵				

Problema

1) Calcular cuántos gramos de calcio se obtienen en la electrólisis del cloruro de calcio fundido al hacer circular una corriente de 20 V y 80 A durante 12 horas. Se supone un rendimiento de corriente del 100%. Datos: Masa molar del calcio = 40,1 g ; 1 A = 1 C/s ; 1 F = 96487 C = 1 mol de e⁻
R: 80 C/s x 12 h x 3600 s/h = 3,456 x 10⁶ C ; 3,456 x 10⁶ C / (96487 C/F) = 35,818 F
(Cátodo: Ca²⁺ + 2e⁻ → Ca): 40,1 g / 2 F = X / 35,818 F ∴ X = 718,2 g de calcio.
2) Calcular el volumen de cloro obtenido (en condiciones normales).
R: (Ánodo: 2 Cl⁻ → Cl₂ + 2e⁻): 22,4 L / 2 F = X / 35,818 F ∴ X = 401,2 L
3) Calcular la cantidad de energía consumida en el proceso.
R: W_e = - n U F = - 35,818 mol x (-20 V) x (23,06 kcal / V·mol) = 16519 kcal

III) Propiedades de los metales del grupo IIA

Tabla 3: Propiedades físicas de los metales (Se incluye cinc para efectos de comparación)

	⁴ Be	¹² Mg	²⁰ Ca	³⁸ Sr	⁵⁶ Ba	³⁰ Zn
Densidad (g/cc)	1,86	1,75	1,55	2,60	3,56	7,14
Radio metálico (Å)	1,12	1,60	1,97	2,15	2,22	1,37
Conductividad (0°C) x 10 ⁻⁴ (ohm cm) ⁻¹	18,0	25,0	23,5	3,3	1,7	18,1
Punto de Fusión (°C)	1283	656	850	770	710	419,5
Punto de Ebullición (°C)	ca 1500	1100	ca 1300	ca 1300	ca 1500	2325

1) En comparación con los metales alcalinos, los metales del grupo IIA son más duros, poseen mayores densidades y mayores puntos de fusión, lo cual indica que presentan enlaces metálicos más fuertes. Este hecho puede atribuirse a que poseen un mayor número de electrones de valencia.
2) En los metales del grupo IIA se completa la banda de conductividad s. Por lo tanto, estos elementos deberían presentar bajos valores de conductividad. Sin embargo, sus conductividades son similares a las de los elementos del grupo IA. Este hecho se ha considerado como una evidencia de que en los metales del grupo IIA las bandas s y p se superponen generando niveles híbridos parcialmente llenos, los cuales permiten la conductividad.
3) A diferencia de los metales alcalinos, que poseen todos la misma estructura cristalina (cúbica de cuerpo centrado), los metales del grupo IIA presentan una mayor variedad: Be, Mg y β-Ca = hexagonal compacta; α-Ca y Sr = cúbica compacta (caras centradas); Ba = cúbica de cuerpo centrado. Berilio y magnesio tienden a cubrirse con una delgada capa de óxido, por lo cual conservan su aspecto metálico. Los restantes metales se empañan en contacto con el aire y, al igual que los metales alcalinos, exhiben brillo metálico sólo cuando están recién cortados. El berilio, al igual que el aluminio, no reacciona con ácido nítrico concentrado (se "pasiva"), pero reacciona con ácido clorhídrico o con ácido sulfúrico liberando hidrógeno (analogía diagonal).

Tabla 4: Propiedades de los iones y potenciales de electrodo

	⁴ Be ²⁺	¹² Mg ²⁺	²⁰ Ca ²⁺	³⁸ Sr ²⁺	⁵⁶ Ba ²⁺	³⁰ Zn ²⁺
Radio iónico (Å)	n = 4 0,41	0,71	-	-	-	0,74
	n = 6 0,59	0,86	1,14	1,32	1,49	0,88
M ²⁺ (ac): log K _h	-6,5	-12,0	-12,5	-13,2	-13,4	-10,0
Potenciales de electrodo (E° / volt)						
pH 0: M ²⁺ + 2e ⁻ → M(s)	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-0,763
pH 14: M(OH) ₂ (s) + 2e ⁻ → M(s) + 2OH ⁻	(-1,79)	-2,69	-3,03	-2,99	-2,97	-1,245
M ₂ O ₃ ²⁻ + 3H ₂ O + 4e ⁻ → 2M(s) + 6OH ⁻	-2,62	-	-	-	-	-

4

Por ser más pequeños y de mayor carga que los del grupo IA (mayor valor para la razón carga/radio), los iones de los metales del grupo IIA presentan mayores valores de constantes de hidrólisis (Tabla 4): M²⁺(ac) + H₂O == MOH⁺(ac) + H⁺(ac)

Sin embargo, exceptuando Be²⁺(ac), el grado de hidrólisis de estos cationes es también muy bajo.

La constante de hidrólisis de Be²⁺(ac) resulta ser más parecida a la de Al³⁺(ac) (K_h = 1,1 x 10⁻⁵).

Dado que, a diferencia de los elementos del grupo IA, los hidróxidos de los metales del grupo IIA son poco solubles, los valores de potenciales de electrodo de estos elementos son dependientes del pH.

Así, en la Tabla 4 figuran valores de E° a pH 0 y a pH 14. Además, puede notarse que para el berilio aparecen dos valores de E° a pH 14. El valor en paréntesis se calculó a partir de propiedades termodinámicas, porque el hidróxido de berilio es anfótero y se disuelve a pH 14 formando berilato: Be₂O₃²⁻·3H₂O o [Be(OH)₃]₂²⁻. Para el aluminio también se tienen dos semi-reacciones a pH 14, porque su hidróxido también es anfótero (analogía diagonal).

Al(OH)₃(s) + 3e⁻ → Al(s) + 3OH⁻, E° = -2,30 V y Al(OH)₄⁻ + 3e⁻ → Al(s) + 4OH⁻, E° = -2,33 V

Tabla 5: Propiedades Termodinámicas y Potenciales de Electrodo a pH 0

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn
ΔH _{subl} (kcal/mol)	76,6	35,9	46,0	39,0	42,0	31,2
Σ(ΔH _{ion}) (kcal/mol)	635	523	415	386	351	631
ΔH _{hidr} (kcal/mol)	-591,7	-456,6	-378,0	-342,7	-308,3	-485,6
S° M(s) (u.e.)	2,3	7,8	10,0	13,0	16,0	9,95
S° M ²⁺ (ac) (u.e.)	-55,0	-28,2	-13,2	-9,4	3,0	-25,45
E° M ²⁺ (ac) / M(s) (volt)	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-0,763

ΔH_{subl} = ΔH de sublimación: M(s) → M(g); ΔH_{hidr} = ΔH de hidratación: M²⁺(g) → M²⁺(ac) ;

Σ(ΔH_{ion}) = ΔH_{ion}(1ª) + ΔH_{ion}(2ª): M(g) → M²⁺(g) + 2e⁻(g); constante de escala = 2C = 2(-106,5 kcal)

En este caso, el análisis termodinámico de los valores de entalpía de formación de los iones M²⁺(ac) permite formular el ciclo: ΔH_f [M²⁺(ac)] = ΔH_{subl} + ΔH_{ion}(1ª) + ΔH_{ion}(2ª) + ΔH_{hidr} + 2C

IV) Propiedades químicas y formación de compuestos

1) Reacción con agua

M(s) + 2H₂O → M(OH)₂(s) + H₂(g) ;
Tendencia termodinámica (a pH 7):
ΔE (V) 2,07 2,06 2,04 1,54 1,02

Reactividad observada: Be no reacciona (analogía diagonal con el aluminio); Mg reacciona con agua a ebullición; Ca, Sr y Ba reaccionan rápidamente con agua fría, aunque con menos vigor que los metales del grupo IA). Sin embargo, el berilio reacciona en medio fuertemente básico (NaOH o KOH) según la ecuación: 2Be(s) + 2OH⁻(ac) + H₂O → Be₂O₃²⁻(ac) + 2H₂(g) ; (analogía diagonal con Al). Los restantes metales del grupo IIA no dan una reacción similar.

2) Hidruros

a) Obtenciones: M + H₂ → MH₂

Be no reacciona; Mg reacciona en presencia de catalizadores, a 500°C y 200 atmósferas; en cambio Ca, Sr y Ba requieren sólo condiciones moderadas de temperatura. El hidruro de berilio se obtiene por pirólisis del terbutilberilio: Be[C(CH₃)₃]₂ $\xrightarrow{\text{calor}}$ 2 H₂C=C(CH₃)₂ + BeH₂

b) Algunas propiedades

BeH₂: Es de carácter covalente: $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Be} \quad \text{Be} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} \right]_n$; la estructura de AlH₃ es similar (compuestos deficientes en electrones)

MgH₂: Es similar al hidruro de berilio. CaH₂, SrH₂ y BaH₂ : Son de carácter iónico (hidruros salinos); contienen iones M²⁺ y H⁻ (son similares a los hidruros del grupo IA).

Todos los hidruros son fuertemente reductores: MH₂ + 2H₂O → M(OH)₂ + H₂

V) Compuestos poco solubles

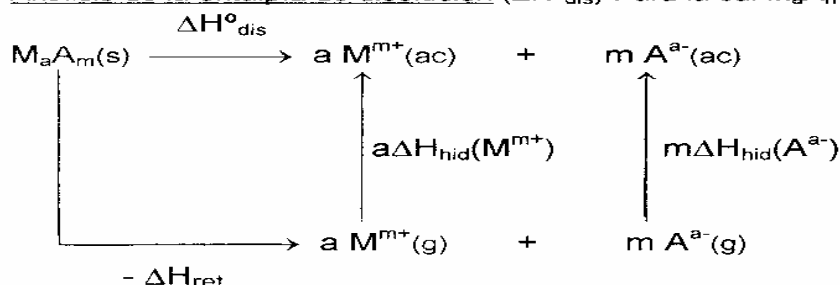
Tabla 7: Solubilidades de algunos compuestos (Kps)

	Hidróxidos	Fluoruros	Oxalatos	Carbonatos	Sulfatos	Cromatos
Be	$7,0 \times 10^{-22}$	-	-	-	-	-
Mg	$1,2 \times 10^{-11}$	$6,5 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-5}$	-	-
Ca	$5,6 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-11}$	$2,6 \times 10^{-9}$	$8,7 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$
Sr	$3,2 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-5}$
Ba	$(5,0 \times 10^{-3})$	$1,7 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-8}$	$8,1 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$2,4 \times 10^{-10}$

Factores que afectan la solubilidad de sales e hidróxidos:

$K_{ps} = e^{-\Delta G^{\circ}_{dis}/RT}$, donde ΔG°_{dis} = Energía libre de disolución. Además: $\Delta G^{\circ}_{dis} = \Delta H^{\circ}_{dis} - \Delta S^{\circ}_{dis}$

Análisis de la entalpía de disolución (ΔH°_{dis}) Para la sal M_aA_m del catión M^{m+} y el anión A^{a-} :



Designando $\Delta H_{hid} = a\Delta H_{hid}(M^{m+}) + m\Delta H_{hid}(A^{a-})$: $\Delta H^{\circ}_{dis} = -\Delta H_{ret} + \Delta H_{hid}$

a) Para compuestos iónicos de aniones pequeños o provenientes de ácidos débiles $|\Delta H_{ret}|$ disminuye más rápidamente que $|\Delta H_{hid}|$ al descender en el grupo; luego la solubilidad aumenta al descender en el grupo. Ejemplos: Los hidróxidos del grupo IIA y los fluoruros del grupo IA.

b) Para compuestos iónicos de aniones grandes provenientes de ácidos fuertes $|\Delta H_{ret}|$ disminuye más lentamente que $|\Delta H_{hid}|$ al descender en el grupo; luego la solubilidad disminuye al descender en el grupo. Ejemplos: Los cromatos y sulfatos del grupo IIA y los cloruros, bromuros y yoduros del grupo IA.

c) Para compuestos iónicos de aniones grandes provenientes de ácidos débiles se observa un comportamiento mixto, es decir se observa un mínimo de solubilidad para algunos de los cationes de tamaño intermedio del grupo. Ejemplos: Los fluoruros y oxalatos del grupo IIA presentan un mínimo de solubilidad en el calcio; en cambio en los carbonatos del grupo IIA el mínimo de solubilidad se observa en el estroncio.

VI) Compuestos de coordinación

1) Constantes de formación de complejos 1:1 ($\log \beta_1$) a 25°C.

Ligando		Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
NO ₃ ⁻	H ₂ O	-	0,28	0,82	0,92
SO ₄ ²⁻	H ₂ O	2,23	2,31	2,55	2,70
CH ₃ COO ⁻	H ₂ O	0,82	0,77	0,44	0,41
P ₂ O ₇ ⁴⁻	H ₂ O	7,2	6,8	5,4	-
Glicinato	H ₂ O	3,40	1,39	0,91	0,77
Dibenzoilmetano	H ₂ O/dioxano (75%)	8,54	7,17	6,40	6,10
EDTA	H ₂ O	9,12	11,0	8,80	7,78
Diciclohexil-[18]-corona-6	H ₂ O	-	-	3,24	3,57
Criptando 2.2.2	H ₂ O	2,0	4,4	8,0	9,5
Valinomicina	CH ₃ OH	1,20	2,95	2,65	3,34

2) Complejos de berilio(II)

a) Acuocomplejos:

$[Be(H_2O)_4]^{2+}$, tetraédrico (a bajos valores de pH)

$[Be_3(OH)_3(H_2O)_6]^{3+}$, tetraedros BeO_4 (a pH 5,5) $\longrightarrow$

b) Complejos con halogenuros

i) $[BeF_n(H_2O)_{4-n}]^{2-n}$; n = 1 a 4; tetraédricos.

ii) $[BeCl_2(Et_2O)_2]$; Et₂O = éteres; tetraédrico

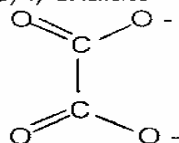
c) β-dicetonatos: R'COCH₂COR''; tetraédricos

R' = R'' = CH₃, acetilacetonato

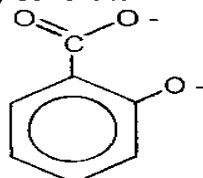
R' = CH₃, R'' = C₆H₅, benzoilacetonato

R' = C₆H₅, R'' = COOH, benzoilpiruvato

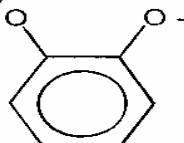
d) i) oxalato



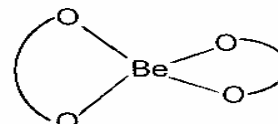
ii) salicilato



iii) catecolato



Complejos
diquelados



(esfera de coordinación tetraédrica)

