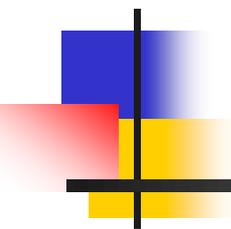


# UnB/IQ

## Curso de graduação



Química Inorgânica Básica

---

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

# Química dos Metais Alcalinos



---

## Metais Alcalinos

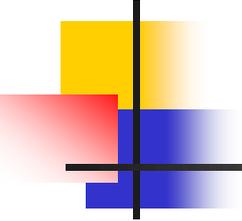
- 1. Aspectos gerais
- 2. Preparação e propriedades
- 3. Comportamento dos metais em  $\text{NH}_3$  líquida
- 4. Alguns compostos: hidróxidos, sais iônicos, oxo-sais

# Metais Alcalinos

## 1. Aspectos gerais

Configuração eletrônica:  $ns^1$ .

- Moles, muito reativos, univalentes, formam compostos iônicos brancos.
- Principais fontes:
  - Na: sal de rocha NaCl ~ 2,7% abundância.
  - K: carnalita  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ~ 2,5% abundância
  - Li, Rb e Cs: 85 ppm, 280 ppm e 3,2 ppm; ocorrem em silicatos. Li: lepidolita  $Li_2(F, OH)_2Al_2(SiO_3)_3$  e espodumeno  $LiAl(SiO_3)_2$ .

- 
- Fr:  $7 \times 10^{-19}$  ppm (traços): isótopos de curta meia-vida
- 

- Baixa 1ª E.I.  $\Rightarrow$  química  $M^+$

■ Elemento	Li	Na	K	Rb	Cs
■ E.I. (kJ/mol)	520	496	418	403	376

- $Li^+$  forma compostos mais covalentes (maior polarizabilidade).

## 2. Preparação e propriedades dos elementos

- **Li e Na:** Eletrólise de sais fundidos ou de eutéticos
- Ex.  $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$  (abaixa o P.F.)
- $803\text{ }^\circ\text{C}$  (NaCl)  $\rightarrow$   $505\text{ }^\circ\text{C}$  (eutético)
- $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{Na} + \text{Cl}_2$
- **M = K, Rb e Cs:** temperatura de eletrólise é muito alta e possuem baixo ponto de vaporização.



- Redução de carbonatos com carvão:

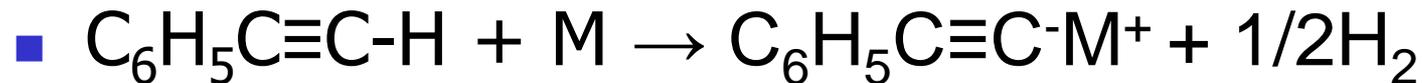


- Reatividade aumenta do Li para o Cs:

- Reagem com doadores de prótons (ex.  $\text{H}_2\text{O}$ , álcoois,  $\text{NH}_3$ , alcinos)

## Reações com água:

- $\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$  (lento)  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$
- $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$  (vigoroso)  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$
- $\text{K} \Rightarrow$  inflamável
- $\text{Rb}$  e  $\text{Cs} \Rightarrow$  explosivos

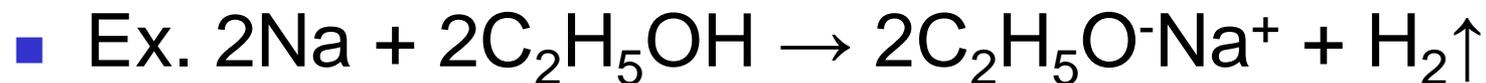


- Li não reage



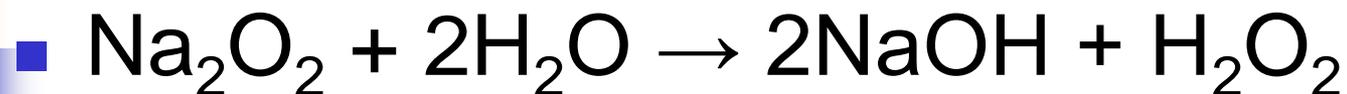
“outros metais não reagem”

- **M + álcoois → alcóxidos**



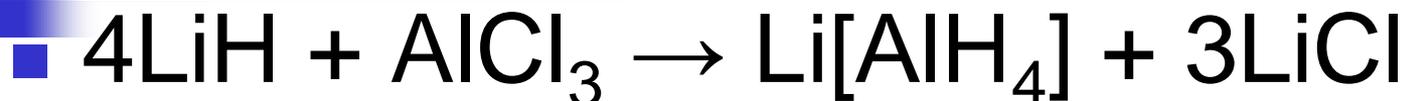
## Reações com oxigênio:





- Estabilização crescente dos peróxidos e superóxidos ilustra o efeito de aumento da energia reticular devido a estabilização de cátions grandes por ânions grandes.

## Reações com hidrogênio:



- $Li[AlH_4]$  → muito reativo com água; forte agente redutor, configuração tetraédrica.



$Na[BH_4]$  → forte redutor, pode ser usado em meio aquoso

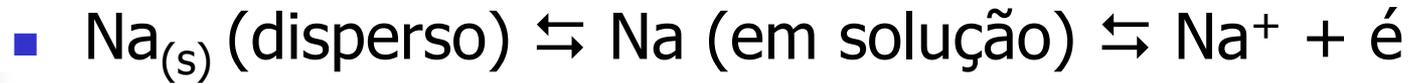
# 3. Comportamento dos Metais em NH<sub>3</sub>

## líquida

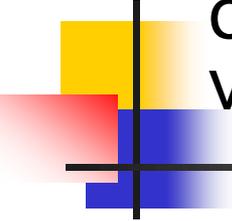
- Os metais do grupo IA e Ca, Sr, Ba, Eu e Yb são solúveis, dando soluções diluídas azuis, condutoras de eletricidade.
- Soluções estáveis  $\Rightarrow$  decomposição lenta:  $M + NH_3 \rightarrow MNH_2 + H_2\uparrow$
- Portador de carga: elétron solvatado (verificado por medidas de EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica)
- Principais espécies:  $M^+$  e elétrons solvatados.



- Equilíbrio (exemplo):



- O elétron encontra-se numa “cavidade” dentro do solvente, devido ao seu espalhamento num grande volume o que provoca repulsão com os elétrons do solvente (em  $\text{NH}_3 \sim 3,0 \text{ a } 3,4 \text{ \AA}$ ).

- 
- Justificativa experimental: menor densidade da solução do que do solvente puro  $\Rightarrow$  soluções ocupam volume muito maior do que a soma dos volumes metal + solvente.
- 

- **Comportamento na chama:**
- Soluções de sais dos metais quando aquecidas mostram cores de chamas características (transições eletrônicas  $E = h\nu$ ):
- Li  $\rightarrow$  vermelho carmim
- Na  $\rightarrow$  amarelo
- K  $\rightarrow$  violeta
- Rb e Cs  $\rightarrow$  violeta azulado
- Quando irradiados com luz, os metais do grupo 1 (IA) emitem elétrons (efeito fotoelétrico)  $\Rightarrow$   
K e Cs são mais usados em células fotoelétricas

## 4. Alguns compostos

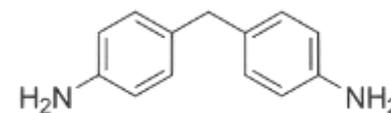
### Hidróxidos

---

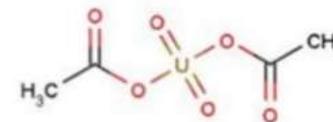
- NaOH PF = 318 °C
- KOH PF = 360 °C
- Sólidos deliquescentes (absorvem H<sub>2</sub>O do ambiente)
- Solúveis em H<sub>2</sub>O
- Bases fortes
- Absorvem CO<sub>2</sub> (MOH + CO<sub>2</sub> → MHCO<sub>3</sub>)
- Utilizados na indústria de sabões

# Sais Iônicos

- Sais de quase todos os metais são conhecidos (Ex. NaCl, KCl, NaF, etc.)
- São muito solúveis em água
- Exceções:
  - 4,4 diaminodifenilmetano (L) em metanol  $\Rightarrow \text{NaL}_3\text{Cl}$



- Acetatos de uranila  $\Rightarrow (\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



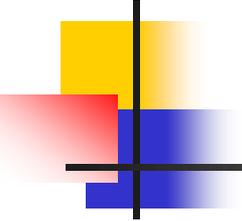
- $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  com  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , etc.



## Oxo-sais: carbonatos e bicarbonatos

---

- $M_2CO_3$  (exceto o de Li que é instável)
- $MHCO_3$
- $Na_2CO_3$  é usado em detergentes
- Preparação:  $2NaOH + H_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$
- $Na_2CO_3 \xrightarrow{H_2O} 2Na^+ + CO_3^{2-}$
- $CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$  (emulsificador de gordura)



---

- **NaHCO<sub>3</sub> é utilizado na panificação**

