

ΑΣΚΗΣΗ 3: ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΓΑΙΕΣ ΚΑΙ ΑΛΟΓΟΝΑ

ΘΕΩΡΙΑ

Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων (ΠΠΣ).

Όπως γνωρίζουμε, τα χημικά στοιχεία έχουν συμπεριφορά ανάλογη με τα ηλεκτρόνια σθένους αυτών (αυτά της εξωτερικής στοιβάδας). Π.χ. αυτά που έχουν ένα ή δύο ηλεκτρόνια σθένους, τείνουν να τα αποβάλλουν και να σχηματίζουν θετικά ιόντα, ενώ αυτά που έχουν έξη ή επτά, τείνουν να προσλάβουν δύο ή ένα ηλεκτρόνια, για να συμπληρώσουν οκτάδα και να σχηματίσουν αρνητικά ιόντα. Όμως, η συμπλήρωση των στοιβάδων έχει άμεση σχέση με το ατομικό βάρος και ακόμη πιο στενή και ακριβή σχέση με τον ατομικό αριθμό (=αριθμός πρωτονίων, αλλά και ηλεκτρονίων για εξισορρόπηση φορτίου). Επομένως, καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός και σχηματίζονται νέες ηλεκτρονιακές στοιβάδες, ο ίδιος αριθμός ηλεκτρονίων σθένους, επανεμφανίζεται σε όλο και μεγαλύτερους ατομικούς αριθμούς, προσδίδοντας παρόμοιες ιδιότητες σε άτομα που έχουν διάφορα ατομικά βάρη.

Αυτό είναι το θεμελιώδες γεγονός που μας επιτρέπει την κατάταξη των στοιχείων στη διάταξη που είναι γνωστή ως Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων, με το ατομικό βάρος και αριθμό να αυξάνονται κατά μήκος κάθε οριζόντιας γραμμής ή **περιόδου** και τις ιδιότητες να παραμένουν βασικά ίδιες για τα άτομα κάθε κατακόρυφης στήλης ή **ομάδας**. Ο αύξων αριθμός του στοιχείου ταυτίζεται με τον ατομικό αριθμό του. Οι ομάδες συνήθως παριστάνονται με λατινικούς αριθμούς, I, II, III κλπ. Σήμερα, κάθε ομάδα υποδιαιρείται σε δύο **υποομάδες** που παριστάνονται με τα γράμματα Α και Β. Οι ομάδες και υποομάδες έχουν χαρακτηριστικά ονόματα: ΙΑ = αλκάλια (K, Na), ΙΙΑ = αλκαλικές γαίες (Mg, Ca, Ba), VIIΑ = αλογόνα (F, Cl, Br, I) κλπ. Με βάση τις νεώτερες συστάσεις της IUPAC (1989), όλες οι στήλες (υποομάδες) χαρακτηρίζονται απλώς από έναν αύξοντα αριθμό, 1, 2, 3, ... Έτσι, οι αλκαλικές γαίες αποτελούν την ομάδα 2 και τα αλογόνα την ομάδα 17.

Καθώς μετακινούμαστε κατά μήκος μιας περιόδου, από ομάδα σε ομάδα, από αριστερά προς τα δεξιά, μεταβαίνουμε από τα μέταλλα (ηλεκτρικά αγωγά, στερεά, ελατά, όλκιμα) στα μεταλλοειδή (ημιαγωγοί) και αμέταλλα (κακοί αγωγοί, υγρά και αέρια). Αντίθετα, προχωρώντας προς τα κάτω σε μια ομάδα, η συμπεριφορά των στοιχείων παραμένει σε μεγάλο βαθμό ίδια.

Όμως, αν και οι ιδιότητες των στοιχείων κάθε ομάδας είναι *ποιοτικά* ίδιες, παρατηρούμε ότι είναι *ποσοτικά* διαφορετικές. Έτσι, για παράδειγμα, από τα αλογόνα, το φθόριο που έχει πολύ μικρό ατομικό βάρος είναι πιο δραστικό από το ογκώδες ιώδιο κι αυτό γιατί το τελευταίο έχει πολλά ηλεκτρόνια και όταν προσλαμβάνει ένα ακόμη για να σχηματίσει ιόν, αυτό απωθείται από τα υπόλοιπα, πράγμα που δε συμβαίνει τόσο έντονα στο φθόριο. Παρόμοια μεταβολή ιδιοτήτων παρατηρούμε και σε πολλές άλλες ιδιότητες και αυτός είναι και ο σκοπός της άσκησης.

Οξείδωση, Αναγωγή, Οξειδωτική Βαθμίδα.

Θα μελετήσουμε τη διαλυτότητα αλογονούχων αλάτων αλκαλικών γαιών και την οξειδωτική τους βαθμίδα, ως συνάρτηση της θέσης των στοιχείων αυτών στην ομάδα όπου ανήκουν. Η οξειδωτική βαθμίδα ή αριθμός οξείδωσης είναι ένα μέτρο της οξειδωτικής / αναγωγικής δράσης των στοιχείων. Παλιά, ως οξείδωση εννοούσαμε την ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο και το σχηματισμό οξειδίου, ενώ ως αναγωγή εννοούσαμε την ένωση με υδρογόνο και το σχηματισμό υδριδίου. Σήμερα, οι έννοιες αυτές έχουν γενικευθεί. Έτσι, **οξείδωση** είναι μια αντίδραση όπου ένα άτομο ή ομάδα ατόμων αποβάλλει ηλεκτρόνια και **αναγωγή** έχουμε όταν το άτομο ή ομάδα προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Οι αντιδράσεις αυτές συμβαίνουν πάντα μαζί, οπότε έχουμε την **οξειδαναγωγή**. Όταν το ένα σώμα οξειδώνεται το άλλο ανάγεται. Αυτό που ανάγεται λέγεται **οξειδωτικό** διότι οξειδώνει το άλλο και αυτό που οξειδώνεται λέγεται **αναγωγικό** διότι θεωρούμε ότι ανάγει το άλλο.

Ο **βαθμός οξείδωσης**, **οξειδωτική βαθμίδα** ή **αριθμός οξείδωσης** είναι ένα αυθαίρετο

ηλεκτρικό φορτίο που αποδίδουμε σε κάθε άτομο βάσει κάποιων κανόνων, για να περιγράψουμε τη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά την οξειδαναγωγή. Συνηθίζεται να τον παριστάνουμε με λατινικούς αριθμούς. Έτσι,

- ένα ελεύθερο, μη ενωμένο στοιχείο έχει ο.β. = 0
- το υδρογόνο έχει ο.β. = +I εκτός από τα μεταλλικά υδρίδια όπου έχει -I
- το οξυγόνο έχει -II εκτός από τα υπεροξείδια όπου έχει -I και τις ενώσεις με φθόριο όπου έχει ο.β. > 0
- το αλγεβρικό άθροισμα των ο.β. μιας ομάδας ατόμων ισούται με το συνολικό φορτίο της και προφανώς για τις ουδέτερες ενώσεις, ισούται με μηδέν.
- Οι ο.β. πολλών στοιχείων πάνε με το “σθένος” τους, δηλαδή τα αλκάλια έχουν +I, οι αλκαλικές γαίες +II και τα αλογόνα -I. Αλλά ενώ το φθόριο έχει πάντα -I, τα άλλα αλογόνα μπορεί να έχουν θετική ο.β. ανάλογα με το αν ενώνονται με φθόριο, οξυγόνο ή πιο δραστικό αλογόνο, δηλαδή με μικρότερο ατομικό αριθμό.

Προσοχή! Υπάρχουν στοιχεία που έχουν διαφορετικές βαθμίδες οξείδωσης ανάλογα με τις ενώσεις όπου συμμετέχουν. Υπάρχουν ακόμη και περιπτώσεις όπου το ίδιο άτομο στο ίδιο μόριο έχει δύο διαφορετικές ο.β. ανάλογα με τη ρίζα στην οποία βρίσκεται.

Τέλος, γενικεύοντας τους ορισμούς που δώσαμε αρχικά:

- οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός σώματος, δηλαδή Μεταβολή Αριθμού Οξείδωσης (Προϊόν – Αντιδρόν) > 0
- αναγωγή είναι η ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ενός σώματος, δηλαδή Μ.Α.Ο. < 0.

ΠΕΙΡΑΜΑ

Διαλυτότητα αλάτων αλκαλικών γαιών

Προετοιμάζουμε 16 καθαρούς δοκιμαστικούς σωλήνες ομαδοποιημένους σε τετράδες, βλ. Πίνακα 1. Πρώτα προσθέτουμε νιτρικά άλατα 0.1M διαφορετικών ιόντων σε κάθε τετράδα (στήλες του πίνακα) και μετά προσθέτουμε διαφορετικά αντιδραστήρια σε κάθε σωλήνα κάθε τετράδας (σειρές του πίνακα). Αναδεύουμε με γυάλινη ράβδο που καθαρίζεται με απεσταγμένο νερό πριν τη βάλουμε στον επόμενο σωλήνα διαφορετικά αλλοιώνουμε το περιεχόμενό του !

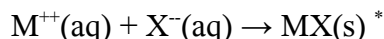
Προστιθέμενα Αντιδραστήρια	Νιτρικά Άλατα Αλκαλικών Γαιών, $X(NO_3)_2$, $X=Mg, Ca, Ba, Sr$			
	Mg^{++}	Ca^{++}	Ba^{++}	Sr^{++}
H_2SO_4				
Na_2CO_3				
$(NH_4)_2C_2O_4$				
$K_2Cr_2O_7/CH_3COOH$				

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 Παρατηρούμενα ιζήματα αλάτων αλκαλικών γαιών

Στον πίνακα συμπληρώνουμε

- αν σχηματίζεται ίζημα
- ποσότητα και
- χρώμα αυτού

Το ίζημα που πιθανά θα προκύψει προέρχεται από την αντίδραση



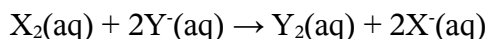
Ποια είναι η σχέση της ποσότητας ιζήματος με τη διαλυτότητα του αντίστοιχου άλατος MX, που προέκυψε από την αντίδραση; Προφανώς, όσο περισσότερο ίζημα πάρομε τόσο πιο δυσδιάλυτο το άλας. Σκοπός μας είναι να δούμε αν η διαλυτότητα των αλάτων συμβαδίζει με τη σειρά εμφάνισης των αντίστοιχων αλκαλικών γαιών στην υποομάδα ΙΑ (ή ομάδα 2).

Σχετική οξειδωτική ισχύς των αλογόνων

Σχηματίζουμε μείγματα ίσων ποσοτήτων αλογονούχου νερού και οργανικού διαλύτη (χλωροφορμίου ή τετραχλωράνθρακα). Αναδεύουμε κλείνοντας με φελλό κάθε δοκιμαστικό σωλήνα. Στην οργανική φάση μεταφέρεται το αλογόνο και καταγράφουμε το χρώμα της το οποίο είναι χαρακτηριστικό για το κάθε αλογόνο. Στη συνέχεια, σε κάθε σωλήνα προσθέτουμε 0.1M διάλυμα αλογονούχου νατρίου, όπου το αλογόνο X πρέπει να είναι διαφορετικό από αυτό του σωλήνα (γιατί προφανώς δεν έχει νόημα να προσθέσουμε το ίδιο αλογόνο – βλ. Πίνακα 2).

Παρατηρούμε αν επέρχεται αλλαγή στο χρώμα της στοιβάδας.

Αυτό που μπορεί να συμβεί είναι οξειδαναγωγική αντίδραση διπλής αντικατάστασης



όπου X και Y τα αλογόνα.

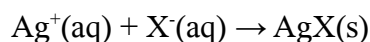
Ποια είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης των X και Y; Απάντηση: $MAO(X) = -1 - 0 = -1$, $MAO(Y) = 0 - (-1) = +1$, δηλαδή το X ανήχθη (οξειδωτικό) και το Y οξειδώθηκε (αναγωγικό). Άρα, όταν αλλάζει το χρώμα της οργανικής στιβάδας πάει να πει ότι σχηματίστηκε το άλλο αλογόνο, το Y, δηλαδή η αντίδραση έγινε. Άρα, το X είναι πιο ισχυρό οξειδωτικό από το Y.

	A' δυάδα	B' δυάδα	Γ' δυάδα
Αλογόνο + νερό	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Άλας που προστίθεται	NaBr	NaCl	NaCl
Παρατήρηση (χρώμα πριν και μετά)			
Αλογόνο + νερό	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Άλας που προστίθεται	NaI	NaI	NaBr
Παρατήρηση (χρώμα πριν και μετά)			

ΠΙΝΑΚΑΣ 2 Παρατηρούμενη οξειδωτική δράση αλογονούχων αλάτων του νατρίου

Διαλυτότητα αλογονούχων αλάτων Ag

Σε καθαρούς σωλήνες εισάγουμε λίγες σταγόνες από διάλυμα νιτρικού αργύρου 0.1M και σε κάθε σωλήνα προσθέτουμε ανάλογη ποσότητα NaCl, NaBr, NaI 0.1M. Τότε συμβαίνει η αντίδραση

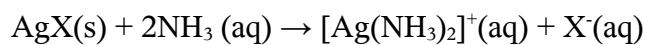


δηλαδή έχουμε καταβύθιση ιζήματος αλογονούχου άλατος.

Στη συνέχεια πάμε να το διαλύσουμε. Τα άλατα αυτά δε διαλύονται στο νερό (γι' αυτό και δίνουν ίζημα), αλλά αν προσθέσουμε αμμωνία, το ιόν αργύρου επιδιαλυτώνεται και σχηματίζει ιόν με δύο

* (aq) = υδατικό διάλυμα, (s) = στερεό, (l) = υγρό, (g) = αέριο

μόρια αμμωνίας, οπότε επέρχεται *ηλεκτρολυτική διάσπαση* (δηλαδή ο ιονικός δεσμός διασπάται και τα ιόντα κινούνται ελεύθερα στο διάλυμα).



Τα τρία άλατα όμως δεν είναι εξίσου διαλυτά.

- Δοκιμάζουμε πρώτα με NH_3 6M σε όλους τους σωλήνες. Αναδεύουμε και παρατηρούμε αν πάρουμε ίζημα.
- Όπου σχηματίστηκε ίζημα, αποχύνουμε το υπερκείμενο υγρό και προσθέτουμε πυκνότερο διάλυμα NH_3 12M. Αναδεύουμε και παρατηρούμε αν έχουμε ίζημα.

Ως τελικό σκοπό μας, θέλουμε να δούμε αν η διαλυτότητα των αλάτων έχει κάποια σχέση με τη σειρά όπου εμφανίζονται τα αλογόνα στην υποομάδα VII_A (ή ομάδα 17)