

## Физико-химические свойства металлов и их соединений.

### Общие свойства металлов.

Все простые вещества можно разделить на металлы и неметаллы из-за существенного различия их свойств. Металлы – это химические элементы, образующие в свободном состоянии простые вещества с металлической связью.

#### Некоторые характерные свойства металлов и неметаллов

| Характерные свойства                                                                                                 |                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| металлов                                                                                                             | неметаллов                                                                                                                  |
| Металлическая связь в кристаллах                                                                                     | Ковалентная связь в большинстве простых веществ                                                                             |
| Металлический блеск                                                                                                  | Различается окраска                                                                                                         |
| Хорошие теплопроводность и электрическая проводимость                                                                | Плохие теплопроводность и электрическая проводимость                                                                        |
| Ковкость и пластичность                                                                                              | Хрупкость твердых тел (как правило)                                                                                         |
| Восстановители                                                                                                       | Многие из них окислители                                                                                                    |
| Большинство оксидов – ионные соединения, имеют основной характер и при растворении в воде образуют основные растворы | Большинство оксидов – ковалентные соединения, имеют кислотный характер и при растворении в воде образуют кислотные растворы |

Большинство элементов являются металлами. К ним относятся все s - элементы, кроме водорода и гелия, все d- и f-элементы и часть p- элементов (Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po). Металлическими свойствами обладают и многочисленные сплавы указанных элементов. Если условно провести границу от  ${}^5\text{В}$  к  ${}^{85}\text{At}$ , то всё, что находится слева от этой линии – металлы, а справа – неметаллы (p-элементы).

Граница между металлами и неметаллами размыта, между ними находятся полуметаллы (B, Si, Ge, As, Sb, Te, At). Полуметаллы обладают свойствами как металлов, так и неметаллов. Например, серый мышьяк имеет металлический блеск и электрическую проводимость, но хрупок, а желтый мышьяк имеет чисто неметаллические свойства.

#### Металлы в природе. Способы получения металлов

Вследствие высокой активности большинство металлов находится в природе в виде соединений. Лишь немногие встречаются в самородном состоянии: Au, Ag, Pt, Hg, Cu, (в песчаных россыпях, в жильных образованиях горных пород и т.д.). Основная масса металлов в природе образует соединения с различными окислителями. По этому принципу руды классифицируются следующим образом:

1. Оксидные руды: гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , боксит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ , касситерит  $\text{SnO}_2$ , молибденит  $\text{MoS}_2$
2. Сульфидные руды: галенит  $\text{PbS}$ , пирит  $\text{FeS}_2$ , пиролюзит  $\text{MnO}_2$
3. Галоидные руды: KCl – сильвин, NaCl · KCl – сильвинит
4. Карбонатные руды:  $\text{CaCO}_3$  – кальцит (мел, мрамор, известняк),  $\text{SrCO}_3$  – стронцианит,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  – доломит

5. Сульфатные и фосфатные руды:  $\text{BaSO}_4$  – барит,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – гипс,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – фосфит
6. Силикатные и алюмосиликатные руды:  $\text{ZrSiO}_4$  – циркон,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  – полевошпат.

Некоторые металлы не образуют рудных залежей. Их принято называть рассеянными – Ga, In, Tl и др.

Основные способы промышленного получения металлов из природного сырья:

1. Механический способ – Au, Ag, Pt, Hg, Cu
2. Пирометаллургия – восстановление при высокой температуре
  - карботермия – восстановителем может быть углерод или CO
$$\text{SnO}_2 + \text{C} = \text{Sn} + \text{CO}_2,$$
$$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} = 4\text{Cu} + \text{CO}_2,$$
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$$
  - металлотермия (получают тугоплавкие металлы) – восстановителем может быть Mg, Ca, Na и др.
$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$$
  - восстановление водородом
$$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O},$$
$$2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 4\text{H}_2 = 2\text{Re} + \text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$
  - обжиг
$$2\text{PbS} + 3\text{O}_2 = 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2;$$
$$\text{PbO} + \text{CO} = \text{Pb} + \text{CO}_2$$
3. Электрометаллургия – восстановление из расплавов (электролиз).  
Получают наиболее активные металлы K, Na и др.
4. Гидрометаллургия – восстановление из раствора (электролиз растворов).  
Получают малоактивные металлы – цветные, благородные, редкие.  
Медь из раствора может быть выделена восстановлением более активным металлом.

### Физические свойства металлов

*Металлы – простые вещества, обладающие рядом ценных для человека специфических свойств (так называемых металлических свойств).*

Для металлов в конденсированном состоянии характерна кристаллическая решётка с металлической связью. Для описания металлической связи часто используют модель «свободного электрона». Согласно этой модели, в узлах кристаллической решётки металла находятся положительные ионы металла, «погружённые» в электронный газ из нелокализованных валентных электронов атомов, участвующих в образовании кристалла. Устойчивость кристалла обеспечивается силами притяжения между положительными ионами и электронным газом. Именно металлической связью объясняются физические свойства металлов.

Для всех металлов (кроме ртути) характерно твердое агрегатное состояние. Твердость их различна и обуславливается прочностью пространственной кристаллической решетки. Наиболее твердые – простые вещества d-элементов VI группы, наименее твердые – простые вещества щелочных металлов. Твердость металлов определяет возможность использования их в качестве конструкционных и инструментальных материалов.

Для металлических тел с гладкой поверхностью характерен металлический блеск – результат отражения световых лучей. Металлический блеск обусловлен отражением световых лучей от электронного газа, который несколько выходит за границу положительно заряженных ионов. Интенсивность блеска зависит от доли поглощаемого веществом света; чем меньше света поглощает металл, тем ярче его блеск. Серебро и палладий, отличающиеся наиболее интенсивным блеском, используют для изготовления зеркал. В мелкодисперсном состоянии многие металлы (железо, платина и др.) теряют блеск, приобретают черную или серую окраску.

Наличие электронов, которые могут свободно перемещаться по объему кристалла, обеспечивает высокую электрическую проводимость и теплопроводность. Лучшими проводниками электричества являются серебро, медь, золото и алюминий, худшими – свинец и ртуть. Металлы обладают высокой теплопроводностью. Наибольшая теплопроводность – у металлов с наилучшей электрической проводимостью.

Ионы металлов в кристалле могут скользить относительно друг друга. Этим объясняется ковкость (способность к расплющиванию – можно ковать листы) и пластичность (способность вытягиваться в проволоку и ленту). Наиболее пластичны золото, серебро и медь; из 1 г золота удастся получить проволоку длиной в 3 км, изготовить «золотую фольгу» толщиной 0,0001 мм.

В технике металлы подразделяют на чёрные, цветные, редкоземельные и драгоценные. К *чёрным* относят железо и его сплавы, к драгоценным – золото, серебро, платину и иридий, к редкоземельным – скандий, иттрий, рений, осмий, лантаноиды совместно с лантаном. Остальные металлы, включая магний, алюминий, медь и их сплавы, относят к цветным. Кроме того, различают металлы щелочные (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций) и щелочно-земельные (кальций, стронций, барий, радий).

В промышленности металлы подразделяют на *лёгкие* ( $\rho < 5 \text{ г/см}^3$ ) и *тяжёлые* ( $\rho > 5 \text{ г/см}^3$ ). Осмий – самый тяжёлый металл ( $\rho = 22,5 \text{ г/см}^3$ ). По температуре плавления различают легкоплавкие ( $< 1000^\circ\text{C}$ ) и тугоплавкие ( $> 1500^\circ\text{C}$ ); самые тугоплавкий металл – вольфрам ( $t_{\text{пл}}=3400^\circ\text{C}$ ).

### **Химические свойства металлов**

**Общие представления о химической устойчивости металлов.** Металлы и их сплавы – важнейшие конструкционные материалы. Чтобы иметь представление о химической устойчивости этих материалов, необходимо знать свойства металлов, их поведение в различных средах. Химические свойства металлов объясняются следующими особенностями.

*Все металлы – восстановители*, что обусловлено строением их атомов. Внешние электроны в атомах металлов находятся на значительном удалении от ядра и связаны с ним сравнительно слабо – атомы металлов характеризуются низкими энергиями ионизации и близким к нулю или отрицательным сродством к электрону. Именно поэтому металлы легко отдают валентные электроны, выступая в качестве восстановителей и превращаясь в положительные ионы и, как правило, не способны присоединять электроны – проявлять окислительные свойства.

Все металлы по восстановительным свойствам разделены на три группы:

- 1) активные металлы (в «Ряду напряжений» находятся от Li до Al включительно);
- 2) металлы средней активности (в ряду напряжений находятся от Al до H<sub>2</sub>);
- 3) малоактивные металлы (в ряду напряжений стоят после водорода).

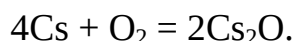
Многие металлы вступают в реакцию с типичными неметаллами – галогенами, кислородом, серой. При этом образуются соответственно хлориды, оксиды, сульфиды и другие бинарные соединения:

с азотом некоторые металлы образуют нитриды, реакция практически всегда протекает при нагревании;

с серой металлы образуют сульфиды – соли сероводородной кислоты;

с водородом самые активные металлы образуют ионные гидриды (бинарные соединения, в которых водород имеет степень окисления -1);

с кислородом большинство металлов образует оксиды – амфотерные и основные. Основным продуктом горения натрия - пероксид ; а калий и цезий горят с образованием надпероксидов .

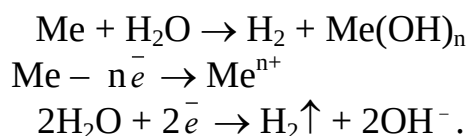


Все металлы окисляются **фтором** и могут окисляться **хлором**.

Большинство металлов (кроме платины и золота) могут окисляться **бромом** и **кислородом** в кислой среде. В нейтральной среде кислород не может окислять золото, платиновые металлы, ртуть, серебро. Ионы водорода в кислой среде могут окислять многие металлы, кроме платиновых, ртути, золота, серебра, меди, рения, сурьмы и висмута. Реальная возможность окисления того или иного металла определяется не только термодинамикой, но и кинетикой процесса. Взаимодействие многих металлов с окислителями тормозится пассивными пленками на поверхности металлов.

**Взаимодействие металлов с водой.** *Окислителем в этом случае является катион водорода* (ион гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), присутствующий в результате равновесной реакции  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ .

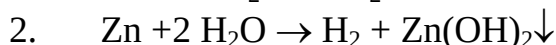
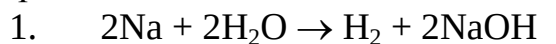
Схема ОВР:



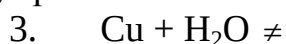
Для того чтобы выяснить, какие металлы окисляются катионами водорода, концентрация которых обусловлена диссоциацией молекул воды, необходимо определить окислительно-восстановительный потенциал водородного электрода в воде. При 25 °С и pH=7  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41\text{В}$ ,  $E = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = -0,41 - \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ . ЭДС реакции будет положительна ( $E > 0$ ), если  $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < -0,41\text{ В}$ . Значит, все металлы, имеющие стандартный электродный потенциал меньший, чем  $-0,41\text{ В}$  (в «Ряду напряжений» стоят до кадмия включительно), могут окисляться катионами водорода, т.е. восстанавливать водород из воды.

Чтобы процесс мог протекать до конца, необходимо, чтобы образующиеся гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_n$  были растворимы в воде. В противном случае, вследствие образования малорастворимых оснований, покрывающих металл, реакция практически прекращается.

Примеры:



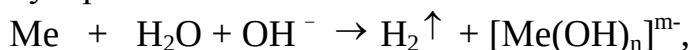
Процесс термодинамически возможен, т.к.  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В} < -0,41\text{ В}$ , но из-за образования малорастворимого  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , предохраняющего цинк от воздействия воды, практически не идёт.



Процесс термодинамически невозможен, т.к.  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В} > -0,41\text{В}$ .

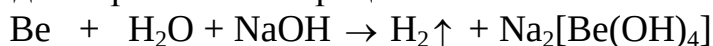
Приведённые выше расчёты указывают лишь на возможность осуществления процесса, а не на обязательное его протекание. В действительности существуют ограничения, которые препятствуют реализации такой возможности, а иногда полностью её исключают. Например, пассивацию поверхности металла малорастворимым соединением, в частности основанием, мы уже рассмотрели. На возможность реального осуществления реакции влияет реальное состояние поверхности (наличие оксидных плёнок). Так, в соответствии с электродными потенциалами металлы Be, Mg, Al, Ti и др. должны взаимодействовать с водой (восстанавливать катионы водорода из воды). Однако оксидные поверхностные слои, не растворимые в воде, исключают возможность такого взаимодействия. Нерастворимость  $\text{TiO}_2$  ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей обуславливает высокую химическую пассивность титана.

**Взаимодействие металлов с растворами щелочей.** Только амфотерные металлы Be, Al, Zn, Pb, Sn могут взаимодействовать с растворами щелочей по ионно-молекулярной схеме:



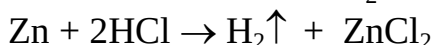
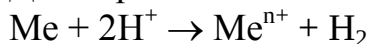
где n, m – координационное число иона металла и заряд комплексного иона, соответственно.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие бериллия с раствором гидроксида натрия. Схема процесса:



**Взаимодействие металлов с растворами кислот.** Минеральные кислоты  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб.}}$ , и др., за исключением  $\text{HNO}_3$  любой концентрации и  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ , являются окислителями металлов за счёт катионов водорода.

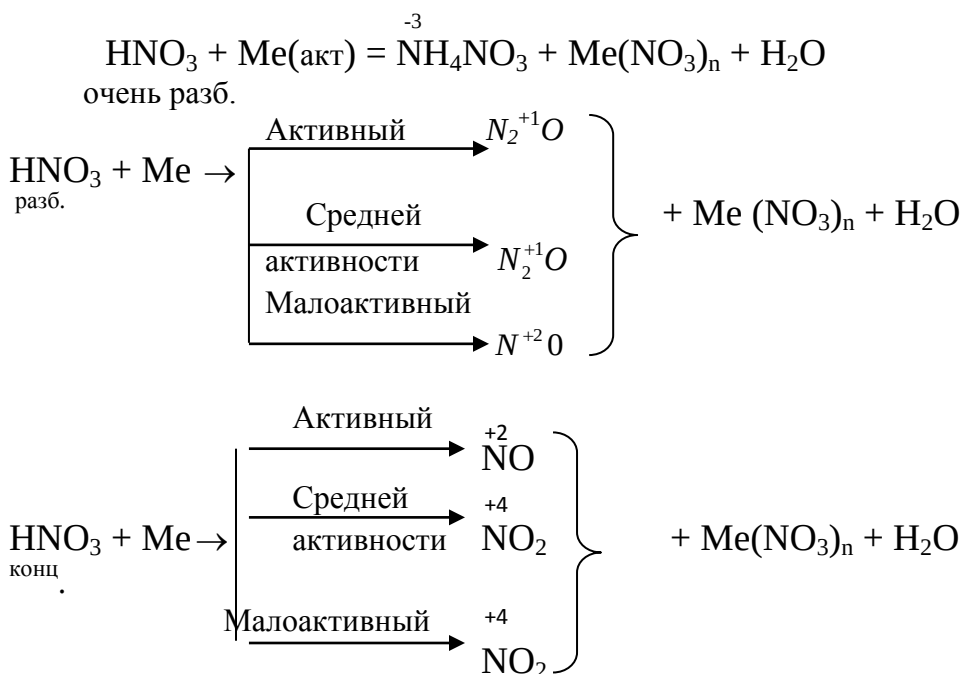
Для перечисленных кислот взаимодействие с металлами идёт по схеме:



**Особенности взаимодействия металлов с растворами азотной кислоты.** В азотной кислоте сильным окислителем является нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$ , поэтому при её взаимодействии с металлами водород  $\text{H}_2$  не выделяется, а протекает восстановление  $\text{NO}_3^-$ . Каким будет продукт восстановления - зависит от концентрации кислоты и активности металла.

Чем активнее металл и чем меньше концентрация кислоты, тем в большей степени восстанавливается азот (+5) (понижается его степень окисления). Азотная кислота как сильный окислитель окисляет металлы до высоких степеней окисления, взаимодействует со всеми металлами, стоящими в «Ряду напряжений», по серебро включительно.

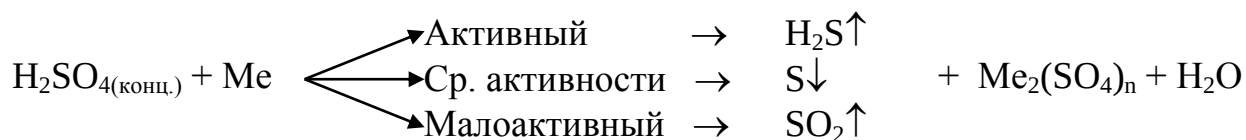
В зависимости от концентрации кислоты и активности металла получают следующие продукты:



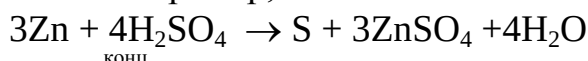
Примеры:

1.  $\text{Ba} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$   
очень разб.
2.  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$   
разб.

**Особенности взаимодействия металлов с концентрированной серной кислотой.** Концентрированная серная кислота реагирует со всеми металлами, кроме Ag, Au, Pt. В концентрированной серной кислоте более сильным окислителем, чем катионы водорода, являются сульфат-ионы  $SO_4^{2-}$ , поэтому при её взаимодействии с металлами  $H_2$  не выделяется, а идёт восстановление серы  $S^{+6}$  в анионе  $SO_4^{2-}$ , при этом продукт восстановления зависит от активности металла:

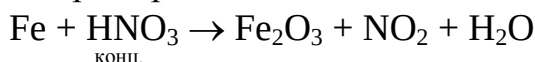


Например,

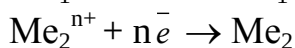
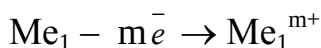
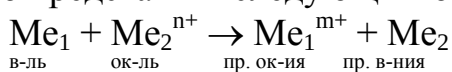


Примечание: в концентрированных растворах  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  такие металлы как Fe, Al, Cr пассивируются образующимися оксидами.

Например,



**Восстановительные свойства металлов по отношению к катионам металлов.** В общем ионно-молекулярном виде такой тип взаимодействия можно представить следующим образом:



$$E^0 = \varphi_{Me_2^{n+}/Me_2}^0 - \varphi_{Me_1^{m+}/Me_1}^0$$

Это означает, что более активный металл (с меньшим электродным потенциалом,  $Me_1$ ) вытесняет менее активный металл (с большим электродным потенциалом,  $Me_2$ ) из раствора его соли.

