

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Положение металлов в периодической системе.

Деление элементов на металлы и неметаллы достаточно условно. Неметаллы располагаются в правом верхнем углу периодической системы в главных подгруппах. Из 107 элементов - 85 металлы. К металлам относят:

1. все s-элементы главных подгрупп, исключая водород и гелий
2. все d- и f-элементы (т.е. элементы побочных подгрупп)
3. p-элементы 3A группы, за исключением бора.
4. некоторые элементы 4A и 5A групп с большим порядковым номером (олово, свинец, сурьма и висмут).

Физические свойства металлов.

Отличия между металлами и неметаллами.

1. Все металлы, исключая ртуть, имеют твердое агрегатное состояние, тогда как неметаллы существуют как в твердом, так и в газообразном или жидком состоянии. Металлы имеют характерные физические свойства - хорошую электро- и теплопроводность, металлический блеск, ковкость. Некоторые металлы имеют магнитные свойства.

2. Атомы металлов на внешнем уровне имеют небольшое число электронов и слабее их удерживают, чем неметаллы. Нейтральные атомы металлов легко отдают электроны, превращаясь в катионы. Отрицательно заряженных ионов металлы не образуют. Неметаллы способны как присоединять, так и отдавать электроны.

3. Металлы в нейтральном состоянии проявляют только восстановительные свойства, тогда как неметаллы в нейтральном состоянии проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства в зависимости от партнера по реакции.

4. Неметаллы более склонны к образованию ковалентных связей. Металлы в нейтральном состоянии связаны металлической связью, а в соединениях они образуют ионные или полярные ковалентные связи.

5. Для металлов характерна непрозрачность, поскольку подвижные электроны металла гасят световое излучение, превращая световую энергию в тепловую. В определенных условиях падающий на металл луч может выбивать электроны (фотоэффект)

6. Большинство металлов одинаково отражают свет всех длин волн и имеют серебристый цвет. Только медь и золото поглощают соответственно зеленый и голубой свет, поэтому медь окрашена в красный цвет, а золото в желтый. Неметаллы чаще окрашены в различные цвета, поскольку они способны избирательно поглощать световое излучение различной длины.

7. Металлы имеют хорошую тепло- и электропроводность, что объясняется наличием в металле свободных электронов. Наилучшим проводником является серебро и медь, наихудшим - ртуть. Неметаллы плохо проводят тепло и электричества, некоторые из них полупроводники.

8. Металлы имеют хорошую механическую деформируемость - пластичность, в основе которой лежит способность слоев металла смещаться относительно друг друга без разрушения, так как электронный

газ перемещается вслед за ионами металлов. Смещение ионов в кристаллах неметаллов ведет к разрушению, так как при этом могут сближаться одноименно заряженные ионы, что вызывает отталкивание.

9. Плотность металлов колеблется в широких пределах. Металлы с плотностью менее 5 г/см^3 называются легкими, а выше этой цифры - тяжелыми. Так, литий имеет плотность 0,53, алюминий - 2,7, свинец - 11,3, золото - 19,3, осмий - $22,6 \text{ г/см}^3$. Простые вещества неметаллов, как правило, имеют небольшую плотность.

10. Различают легкоплавкие металлы; ртуть ($-38,9^\circ\text{C}$), цезий (29°C) и тугоплавкие: железо (1539°C), хром (1903°C), вольфрам (3390°C). Неметаллы, как правило, плавятся при низких температурах.

11. В зависимости от магнитных свойств, различают диамагнитные металлы (выталкиваются магнитным полем - Cu, Au, Zn, Hg и др.), парамагнитные металлы, (втягиваются магнитным полем - Sc, Ti, V, Cr, Mn, W, Pt и др.), ферромагнитные металлы (после пребывания в магнитном поле способны намагничиваться Fe, Co, Ni).

Особенности свойств переходных металлов (d- и f-элементов)

1. Заполнение электронных оболочек переходных металлов имеет особенности: - последний уровень остается неизменным и имеет конфигурацию s^2 , а новые электроны поступают на предшествующие d- или f- подуровни. У некоторых элементов (Cr, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag и др.) последний s-подуровень содержит не 2 электрона, а только один (проскок электрона).

2. Переходные элементы проявляют переменную степень окисления. В образовании связей участвуют не только электроны последнего уровня, но и предшествующих d- и f-подуровней. Максимальная степень окисления соответствует номеру группы. Лишь у элементов 8B подгруппы - железа, кобальта, никеля она меньше номера группы.

3. Медь, серебро, золото единственные из элементов, проявляющие степень окисления больше номера группы (Cu^{+2} , Au^{+3}).

4. Переходные элементы в низких степенях окисления образуют соединения с ионным типом связей, их оксиды и гидроксиды имеют основной характер. В высоких степенях окисления (+5, +6, +7) они образуют соединения с преимущественно ковалентными связями. Оксиды и гидроксиды с высокими степенями окисления металла имеют кислотный характер.

5. Переходные элементы склонны к комплексообразованию как с нейтральными молекулами - $\text{Ni}(\text{CO})_4$, так и ионами - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$. Они охотно образуют соединения включения, когда небольшие молекулы неметаллов (H_2 , N_2 , C) проникают в междуузлия кристаллической решетки.

Внутреннее строение металлов

В узлах кристаллической решетки расположены положительно заряженные ионы, а между ними перемещаются свободные электроны - электронный газ. Переходя от одного положительно заряженного иона к другому, электроны осуществляют связь между всеми ионами, превращая кристалл в единое целое. В кристаллической решетке каждый ион чаще

окружен 8-12 другими ионами. Основные типы кристаллических решеток у металлов: объемноцентрированная, гранецентрированная, гексагональная.

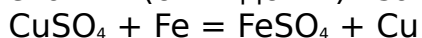
Химические свойства металлов

Атомы металлов имеют сравнительно большие размеры и слабо связанные с ядром внешние электроны. Поэтому металлы характеризуются низкой энергией ионизации и легко отдают электроны. Характерным химическим свойством металлов в нейтральном состоянии является восстановительная активность. В то же время ионы металлов могут присоединять электроны и проявляют окислительные свойства. По восстановительной способности металлы располагаются в ряд напряжений Бекетова, который в настоящее время известен как ряд стандартных электродных потенциалов.

Li, Cs, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb | H₂ | Sb, Bi, Cu, Ag, Hg, Os, Au

1. Чем левее в электрохимическом ряду находится металл, тем больше его восстановительные свойства, тем легче он окисляется. Чем правее находится металл, тем меньше его восстановительные свойства, тем труднее он окисляется.

2. Активные металлы вытесняют менее активные из водных растворов или расплавов их солей. В случае водных растворов надо принимать во внимание, что активные металлы (от Li до Zn) взаимодействуют с водой.



3. Все металлы с отрицательным значением электродного потенциала окисляются ионами водорода, образуясь в результате диссоциации кислот-неокислителей (HCl, H₂SO₄_{разб.}, H₂S, H₂SO₃, H₃PO₄, HCOOH, CH₃COOH) и вытесняют водород из этих кислот. Некоторые металлы пассивируются кислотами из-за образования на их поверхности прочных пленок оксидов или солей. Так, Pb пассивируется разбавленной серной кислотой.

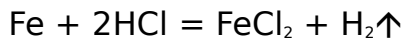


4. Наиболее активные металлы (Li, Cs, Rb, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn) на холоду или при нагревании окисляются ионами водорода, которые появляются в результате диссоциации воды (H₂O ⇌ H⁺ + OH⁻). Они разлагают воду с выделением водорода.

t⁰



5. Металлы, которые стоят между цинком и водородом (Cr, Fe, Ni, Sn, Pb) окисляются только кислотами, но не водой (в воде не хватает ионов водорода).

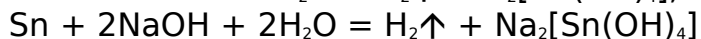
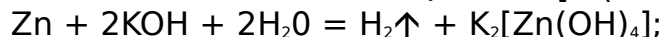
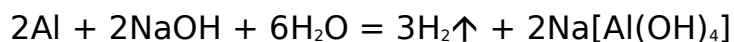


6. Металлы, стоящие в электрохимическом ряду после водорода (Sb, Bi, Cu, Ag, Hg, Os, Au) ни водой, ни кислотами-неокислителями не окисляются.

7. Большинство металлов окисляются кислотами-окислителями (HNO₃, HClO H₂SO₄_{конц.}), исключая Au, Pt и металлы, которые пассивируются этими кислотами. Так, холодная H₂SO₄_{конц.} пассивирует железо и алюминий, а HNO₃_{конц.} - железо, алюминий, хром.



8. Амфотерные металлы - окисляются также щелочами.



9. Другие свойства металлов

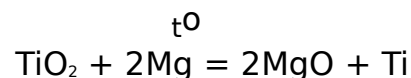
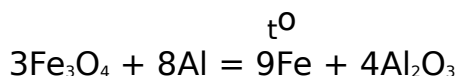
а) Почти все металлы (кроме золота и платиновых металлов) образуют оксиды, а наиболее активные - не только оксиды, но и пероксиды.

б) Активные металлы образуют ионные или ковалентные гидриды (типа NaN , Al_2H_6), менее активные - соединения включения (твердые растворы)

в) Все металлы образуют соединения с фтором, хлором.

г) Почти все металлы, кроме золота и платиновых металлов, образуют соединения с серой (сульфиды), фосфором (фосфиды), углеродом (карбиды), кремнием (силициды). Щелочные и щелочно-земельные металлы образуют соединения с азотом (нитриды).

д) Активные металлы вытесняют менее активные металлы из оксидов.

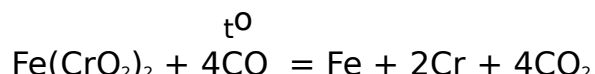
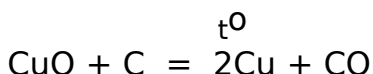
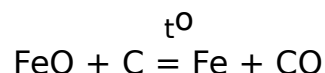
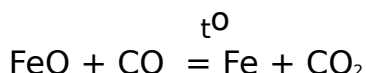
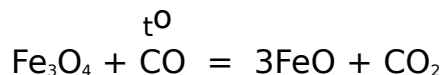
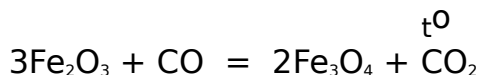


Получение металлов

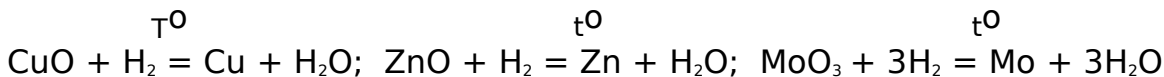
В самородном виде встречаются лишь немногие металлы (золото, серебро, платина, ртуть, олово). Большинство металлов находятся в виде минералов (руд), из которых эти металлы необходимо извлечь. Руды с малым содержанием металлов, как правило, предварительно обогащают.

А) Пирометаллургия. В её основе лежит восстановление металлов из руд при высоких температурах (pyros - огонь) с помощью восстановителей.

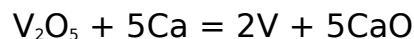
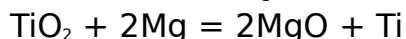
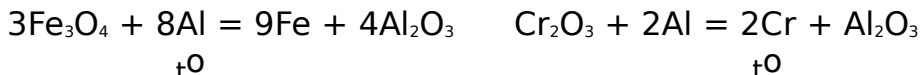
1. Восстановлением углем (коксом) или монооксидом углерода. Применяют для получения чугуна и железа, хрома, цинка, меди и других металлов.



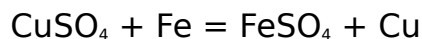
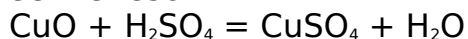
2. Восстановление водородом. Прямое получение стали из обогащенной железной руды, получение дорогих металлов из их оксидов.



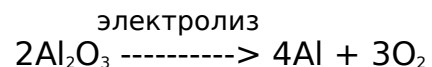
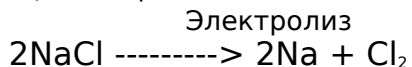
3. Восстановление с помощью алюминия (алюмотермия) и других активных металлов.



Б) Гидрометаллургия. Базируется на переводе нерастворимых руд металлов в растворимые соединения. Так, нерастворимый оксид меди обрабатывают серной кислотой, а из сульфата меди получают чистую медь, вытесняя ее железом.



В) Электрометаллургия. Это получение металлов с помощью электролиза. Так получают алюминий, щелочные и щелочноземельные металлы, очищают металлы от примесей.



Сплавы

Сплавы - это гомогенные (однородные) смеси расплавленных металлов или продуктов их затвердения. Известно более 800 сплавов. Различают: черные сплавы (чугун, стали), цветные сплавы (бронза, латунь), легкие сплавы (дюралюминий, магналий), благородные сплавы (сплавы золота и т.д.)

К собственно сплавам относят твердые растворы и интерметаллические соединения, хотя имеется несколько вариантов взаимодействия металлов друг с другом.

1. Твердые растворы. Такие сплавы образуются из металлов имеющих близкие по размерам радиусы атомов (серебро-золото, платина-золото, медь-никель). Эти металлы смешиваются в любом соотношении в расплавленном состоянии и в любых соотношениях кристаллизуются. В твердых растворах атомы обоих металлов имеют общую кристаллическую решетку.

2. Интерметаллические соединения. Расплавленные металлы взаимодействуют между собой химически и имеют постоянный состав. Например, сплавы CuZn, Ca_3Sb_2 , Na_2Pb , NaHg.

3. Металлы смешиваются между собой только в жидком состоянии, а при охлаждении однородного твердого раствора не получается. Твердая масса состоит из мелких кристаллов исходных компонентов. Так, кристаллизуется расплавленная смесь олова и свинца, серебра и свинца.

4. Металлы не растворяются друг в друге (ни в жидком, ни в твердом состоянии) - Zn и Pb, Al и Na.

Примеры сплавов

1. Чугун - сплав железа с углеродом (более 2%) и другими добавками.
2. Сталь - сплав железа с углеродом (менее 2%) и другими добавками.
3. Латунь - сплав меди с цинком (10 - 50%)
4. Бронза - сплав меди с оловом (до 20%)
5. Константан - сплав меди (60%), никеля (38%), марганца (1-2%)
6. Мельхиор - сплав меди (80%) и никеля (20%)
7. Нихром - сплав никеля (60%), железа (14-18%), хрома (18%)
8. Баббиты - сплав свинца (65%), олова (15-17%) сурьмы (15-17%), меди (2%)
9. Дюралюминий - сплав алюминия (90%), меди (3-5%), магния (4%)
10. Силумин - сплав алюминия (86 - 88%) и кремния (12-14%)
11. Магналий - сплав алюминия (80 - 97%) с магнием (3-20%)

Коррозия металлов

Коррозия - это разрушение металлов вследствие их взаимодействия с окружающей средой. Каждый год от коррозии гибнет до 10% всего металла.

Коррозия это окислительный процесс. При этом атомы металла теряют электроны, переходят в ионное состояние, а ионы покидают кристаллическую решетку. Коррозии подвергаются в основном поверхностные слои металла. Способность к коррозии тем больше, чем выше активность металла. Наиболее подвержены коррозии металлы, стоящие в электрохимическом ряду до водорода. Меньше корродируют металлы, имеющие положительное значение стандартного электродного потенциала (висмут, сурьма, медь, серебро, ртуть), особенно золото, платина, иридий, палладий. Большое значение имеет наличие оксидной пленки на поверхности металлы. Если эта пленка прочная, то металл более устойчив к коррозии, если она рыхлая (железо, щелочные металлы) то металл легко разрушается. Различают химическую и электрохимическую коррозию.

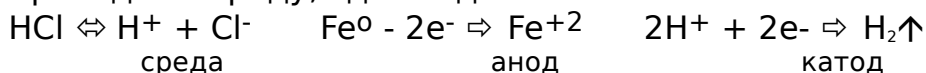
Химическая коррозия - это разрушение металла вследствие взаимодействия с агрессивной средой, без возникновения электрического тока в системе. Коррозия является химической, если после разрыва металлической связи, атомы металла непосредственно соединяются с атомами окислителя. Такая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. Газовая коррозия есть результат взаимодействия металла при высоких температурах с агрессивной газовой средой - кислородом, диоксидом серы, сероводородом, оксидами азота (газовые турбины, двигатели внутреннего сгорания, сопла ракет и т.д. Жидкостная коррозия протекает в неэлектролитах - нефть, керосин, смазочные масла.



Электрохимическая коррозия - это разрушение металла, который находится в контакте с другим металлом и токопроводящей средой, с возникновением гальванической пары. Это наиболее распространенный вид коррозии.

Металлы, применяемые в технике, почти всегда содержат примеси других металлов, являются сплавами разных металлов или контактируют с другими металлами. При этом между металлами различающимися по активности могут возникать гальванические пары. Токопроводящими средами могут речная и морская вода, растворы солей, кислот и оснований. На поверхности металла всегда конденсируется в виде тонкой пленки атмосферная влага. Эта пленка способна проводить электрический ток, поскольку в ней растворяется углекислый газ, другие кислые газы с образованием кислот. В воде растворяется и окислитель - кислород воздуха.

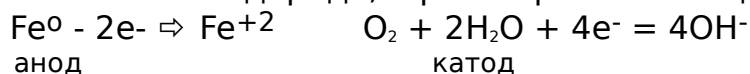
Рассмотрим коррозию железа, контактирующего с медью в кислой среде (например, в среде HCl). Железо, как более активный металл, отдает электроны (анодный процесс), которые идут к менее активному металлу (меди). Электроны, накапливающиеся на меди, восстанавливают ионы водорода (катодный процесс). Ионы железа покидают кристаллическую решетку и переходят в среду, где соединяются с анионами кислоты.



Затем взаимодействуют ионы: $\text{Fe}^{+2} + 2\text{Cl}^- = \text{FeCl}_2$

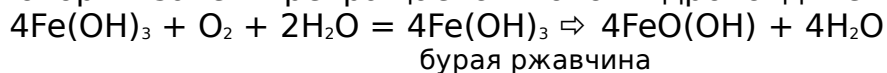
В общей форме: $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$

В нейтральной среде процесс коррозии имеет особенности: на аноде восстанавливаются не ионы водорода, а растворенный в воде кислород.



Затем взаимодействуют ионы: $\text{Fe}^{+2} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$

Гидроксид железа (II) на воздухе быстро окисляется до гидроксида железа (III), который затем превращается в оксигидроксид железа.



Суммарная реакция: $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

Защита от коррозии

1. Нанесение защитных покрытий на металл:

а) неметаллические покрытия - лаки, краски, эмали;

б) покрытие одного металла другим металлом, более устойчивым к коррозии (никелирование, хромирование, оцинкование, алитирование - покрытие алюминием) и т.д.

2. Создание сплавов устойчивых к коррозии - нержавеющая сталь и т.д.

3. Протекторная защита - металл, который нужно защитить от коррозии, соединяют проводником с более активным металлом. Поскольку при электрохимической коррозии окисляется более активный металл, то именно он и будет разрушаться. Так, например, к стальным рельсам приваривается через проводник куски цинка, магниевых сплавов и т.д.

4. Защита путем воздействия на агрессивную среду. Из среды, в которой находится металл, удаляют корродирующие вещества или в среду добавляют ингибиторы коррозии - фосфаты, нитриты, силикаты и т.д.