

## ТЕМА № 4

### 1. Электрохимические процессы *Общая характеристика металлов*

#### *Положение в таблице*

Среди известных в настоящее время химических элементов более 80 являются металлами. Наиболее типичные элементы-металлы находятся в начале периодов (начиная со 2). Это элементы главных подгрупп I, II, III групп (за исключением водорода и бора). В нижней части других главных подгрупп тоже находятся металлы (Sn, Bi, Pb, Po). Металлы составляют побочные подгруппы (d-элементы), все f-элементы обладают металлическими свойствами. Если провести диагональ от бора к астату, то слева внизу расположатся преимущественно металлы (вблизи диагонали находятся элементы с двойственными свойствами - это Al, Be, Ti, Ge, Nb, Sb и др.).

I, II группы – все металлы

III – все, кроме B

IV – Ge, Sn, Pb

V – Sb, Bi

VI – Po

Деление на металлы и неметаллы условно. Основные отличия металлов от неметаллов:

1. радиусы металлов больше радиусов неметаллов;
2. металлы имеют малое число электронов (1-3) на внешнем уровне;
3. металлы легко отдают электроны.

В периоде металлические свойства ослабевают, в главной подгруппе-усиливаются.

Степени окисления ионов металлов:

низшие - 0, +1, +2, +3;

высшие - +4, +5, +5, +6, +7, и даже +8.

#### *Строение металлов*

В узлах *металлической кристаллической решетки* находятся атомы или ионы металлов, между ними перемещаются электроны. Переходя от одного иона к другому электроны осуществляют связь между ними и превращают кристаллы металла в единое целое, т.е. в таком кристалле связь *многоцентровая и делокализованная*. Это *металлическая связь*.

В основном каждый атом (ион) окружен 8-12 другими ионами, т.е. металлы имеют высокие координационные числа, структуры компактные. Существует три основных типа кристаллических решеток металлов:

1. объемноцентрированная кубическая решетка ( $\alpha$ -Fe, Na, K и др.);

2. гранцентрированная кубическая решетка (Ca,  $\gamma$ -Fe, Al, Cu, Ag, Au, и др.);
3. гексагональная (Be, Mg, Cd, Ti и др.)

Внутреннее строение металлов позволяет объяснить их общие свойства.

*Свойства металлов*

### *Физические свойства*

#### *Общие*

1. Твердые вещества (агрегатное состояние) (кроме Hg).
2. Высокая пластичность. Обусловлена тем, что под внешним воздействием одни слои ионов легко смещаются по отношению к другим без разрыва (уменьшается в ряду Au-Ag-Cu-Pb-Zn-Fe).
3. Высокая электропроводность. Обусловлена присутствием в кристалле свободных электронов, которые направленно перемещаются при наложении электрического поля. Особенность металлов - при нагревании колебательные движения атомов усиливаются и это затрудняет движение электронов и приводит к снижению электропроводности, а при понижении  $t$  (вблизи абсолютного 0 наблюдается явление сверхпроводимости) электропроводность растет. Лучшие проводники - Ag, Cu, Au, Al.

P.S. У неметаллов при повышении  $t$  наблюдается разрыв связей и появление новых электронов, поэтому электропроводность с повышением температуры увеличивается.

4. Высокая теплопроводность. Переносчики теплоты – электроны, они переносят тепло от нагретых слоев к холодным, электроны, сталкиваясь с колеблющимися ионами обмениваются с ними энергией и температура всего кристалла выравнивается. Наибольшая теплопроводность у тех же металлов, что и электропроводность.
5. Металлический блеск и непрозрачность (наличие свободных электронов).  
Вместе с тем существует и *отличия* в свойствах:

1. по твёрдости: щелочные металлы легко режутся ножом, а хром близок по твёрдости к алмазу (режет стекло);

2. по плотности: чем меньше атомная масса и больше радиус атома, тем меньше плотность (Li – самый лёгкий элемент –  $0,53 \text{ г/см}^3$ , Os – самый тяжёлый –  $\rho = 22,7 \text{ г/см}^3$ ). Условно по плотности все металлы делят на легкие и тяжелые: плотность  $< 5 \text{ г/см}^3$  – легкие, плотность  $> 5 \text{ г/см}^3$  – тяжёлые;

3. по температуре кипения и температуре плавления:

ртуть имеет температуру плавления  $-38,9 \text{ }^\circ\text{C}$ , цезий плавится в руках, его температура плавления  $+28,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , вольфрам наиболее тугоплавкий металл, его температура плавления равна  $+3380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Если температура плавления металла больше  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , то он является тугоплавким. Температура плавления  $< 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  – легкоплавкие металлы;

4. по отношению к магнитным полям: диамагнитные, парамагнитные, ферромагнитные.

*Сплав* – система состоящая из 2 и более металлов, а также металлов и неметаллов. Химическая связь в них металлическая, поэтому они обладают

металлическим блеском, электропроводностью и другими свойствами металлов. Получают смешиванием металлов в расплавленном состоянии, они затвердевают при охлаждении.

Различие в физических свойствах металлов связано с различием прочности химической связи между атомами в металлах (близка к ионной – слабее, а близка к ковалентной – следовательно частично делокализована - прочнее). То есть у переходных металлов должна быть выше температура плавления и температура кипения, чем у щелочных и щёлочно-земельных металлов.

### *Химические свойства*

Характерной особенностью металлов в химическом отношении является проявление ими типичных восстановительных свойств (большие размеры атомов, удаленность внешних электронов и слабая связь их с ядром, низкие энергии ионизации):  $Me - ne \rightarrow Me^{n+}$

По степени химической активности металлы располагаются в ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений), в котором металлы расположены в порядке убывания их восстановительных свойств и усиления окислительных свойств их ионов.



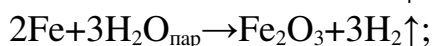
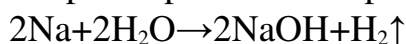
Атомы металлов лишены сродства к электрону, не превращаются в электроотрицательные ионы, не проявляют окислительную активность.

1) ряд справедлив для воды и водных растворов (учитывается энергия ионизации);

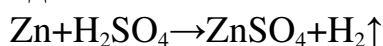
2) восстановительная способность металлов в водном растворе уменьшается слева направо;

3) окислительная способность ионов металлов слева направо увеличивается;

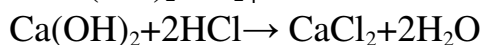
4) металлы, стоящие до водорода вытесняют его из воды, но при обычных условиях это делают металлы до Mg (исключая его), у остальных металлов образуются прочные нерастворимые оксидные пленки и они способны взаимодействовать с водой только при нагревании с образованием оксидов:



5) с растворами кислот – неокислителей металлы, стоящие до водорода, взаимодействуют в воде (выделяется водород). Металлы до магния будут взаимодействовать в растворе с водой.



P.S. Сначала Ca взаимодействует с водой, а затем  $Ca(OH)_2$  взаимодействует с соляной кислотой:  $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2 \uparrow$

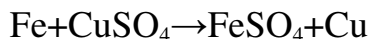


суммарное уравнение реакции:  $Ca + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2 \uparrow$

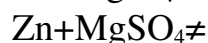
б) взаимодействие с кислотами-окислителями. Взаимодействуют металлы, стоящие до и после водорода (водород в результате реакции не выделяется):  

$$\text{Cu} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

7) металлы, стоящие левее, вытесняют правее стоящие из растворов их солей. Металлы до магния будут реагировать с водой, а не с солью:



$\text{Ca} + \text{ZnSO}_4 \neq$  (сначала металл взаимодействует с водой и далее продукт с солью)



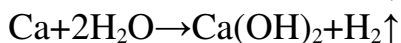
Металлы вступают во взаимодействие:

### I. С простыми веществами:

$\text{Me} - \text{n}\bar{\text{e}} \rightarrow \text{Me}^{\text{n}+}$	взаимодействие с кислородом (кроме Ag, Au, Pt)
	галогенами $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$ (хлорид)
	с серой $2\text{Al} + 3\text{S} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$ (сульфид)
	с углем $\text{Ca} + 2\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2$ (карбиды)
	с азотом $3\text{Ca} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2$ (нитриды)
	С водородом $\text{Ca} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$ (гидриды)

### II. Со сложными веществами:

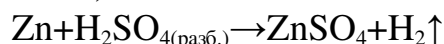
- с оксидами



- С кислотами:

а) с растворами кислот: зависит от природы кислоты.

$\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (разбавленные) реагируют с металлами, стоящими до водорода (кислоты не являются окислителями):



$\text{HNO}_3$  (разбавленная) реагирует с различными металлами до и после водорода и в зависимости от активности металла образуются разные продукты ( $\text{NO}_2$  –  $\text{NO}$  –  $\text{N}_2\text{O}$  –  $\text{N}_2$  –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

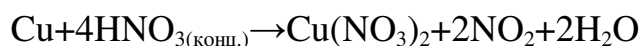


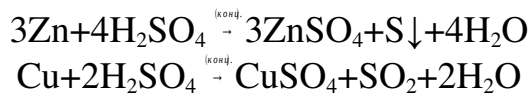
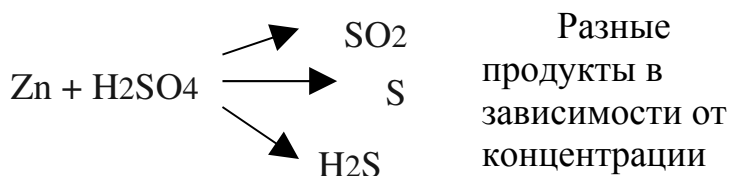
б) с концентрированными кислотами:

с кислотами-окислителями:

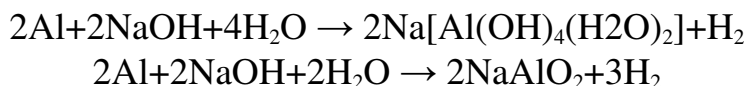
концентрированная  $\text{HNO}_3$  не действует на хром, железо и алюминий (без нагревания) – пассивирует эти металлы.

концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не действует на серебро, золото, свинец, на холоду - пассивирует железо:

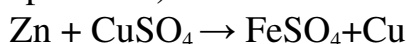




в) с основаниями (те металлы, соединения которых амфотерны и менее активны, чем цинк).



г) с растворами солей (смотри выше).



### Формы нахождения металлов в природе. Получение металлов

Рассмотрение химических свойств дает объяснение, почему одни металлы встречаются в природе в виде простых веществ, другие – только в виде соединений. Так, платина и золото (в конце электрохимического ряда) встречаются главным образом в свободном виде. Олово, свинец, медь, ртуть, серебро – в свободном виде (самородном) и в соединениях.

Металлы, находящиеся в левой части ряда напряжений, как правило, не встречаются в самородном виде, так как легко окисляются. Они находятся в природе только в виде соединений – расположены в электрохимическом ряду до никеля (включительно).

Даже самородные металлы приходится добывать, то есть отделять их от пустой породы. Природные минералы, содержащие в своем составе металлы и пригодные для промышленного получения металлов, называются *рудами*. Большинство руд представляют оксиды, сульфиды, сульфаты, карбонаты, хлориды, фосфаты. Руды тяжелых металлов – оксиды, сульфиды, карбонаты.

Руды – оксиды:

- магнитный железняк (магнетит)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
- красный железняк (гематит)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- бурый железняк (лимонит)  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- красная медная руда (куприт)  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;
- оловянный камень (касситерит)  $\text{SnO}_2$ ;
- пиролюзит  $\text{MnO}_2$ ;
- боксит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Важнейшие руды – сульфиды:

- железный или серный колчедан (пирит)  $\text{FeS}_2$ ;
- медный блеск  $\text{Cu}_2\text{S}$ ;
- свинцовый блеск  $\text{PbS}$ ;
- цинковая обманка  $\text{ZnS}$ ;

- $\text{Ag}_2\text{S}$ ;
- киноварь  $\text{HgS}$ ;

Руды – карбонаты:

- магнезит  $\text{MgCO}_3$ ;
- железный шпат  $\text{FeCO}_3$ ;
- малахит  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ;
- доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ;
- известняк, мел, мрамор  $\text{CaCO}_3$ ;
- цинковый шпат  $\text{ZnCO}_3$ .

Руды – хлориды:

- галит  $\text{NaCl}$ ;
- сильвин  $\text{KCl}$ ;
- сильвинит  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ .

Фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;

Фторапатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ .

Металлы получают *химической переработкой руд*. Изучением процессов получения металлов из руд занимается *металлургия*. *Бедные руды* (малое содержание металлов) обогащают, освобождают от пустой породы и получают концентрат.

Методы обогащения руд:

1. гравитационное обогащение;
2. магнитный способ;
3. пенная флотация.

При получении любого металла необходимо (если он не в самородном виде):

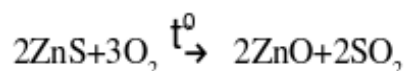
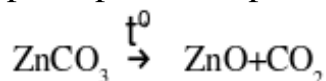
- отделить руду от пустой породы (это и есть обогащение);
- восстановить металл из соединения.

Способы получения:

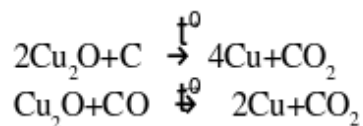
- пирометаллургия;
- гидрометаллургия;
- электрометаллургия.

*Пирометаллургия* – охватывает способы получения металлов из руд с помощью реакций восстановления, проводимых при высоких температурах. В основе лежит восстановление углём, оксидом углерода (II), алюминием и другими металлами, кремнием и водородом (чаще всего).

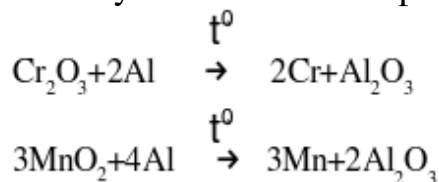
Чаще восстанавливают из оксидов. Если металл находится в виде карбоната, то его предварительно разлагают, если сульфид – обжигают:



Далее восстанавливают металлы из оксидов:

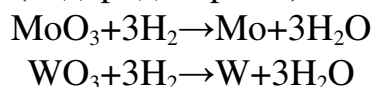


Такие тугоплавкие металлы, как Cr, Mn, V получают металлотермией (частный случай – алюминотермия):



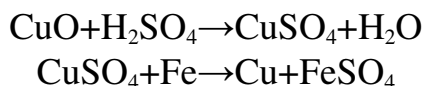
Можно в качестве восстановителей использовать Mg, Ca и некоторые другие металлы.

Восстановление водородом (водородотермия):



*Гидрометаллургия* – охватывает способы получения металлов из растворов их солей. Сначала металл выделяют из пустой породы с помощью подходящего растворителя (переводят в раствор), например, раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{NH}_3$ , а после этого из раствора получают металл или его соединение (осаждение, экстракция, ионный обмен).

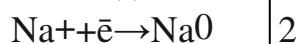
Например, так добывают Cu, Ag, Zn, U и другие. Многие медные руды содержат  $\text{CuO}$  (до 0,5%), такую руду обрабатывают раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и переводят в сульфат меди, растворимый в воде. Из раствора медь выделяют электролизом или вытеснением железными опилками:



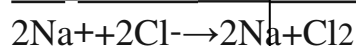
*Электрометаллургия (электролиз)* – получение металлов при помощи электролиза. Широко используется для получения главным образом лёгких металлов. Пример: получение щелочных металлов из расплавов (но не растворов) их солей или гидроксидов. Электролизом очищают металлы от примесей. Другой пример: получение алюминия из его оксида.

Примеры:

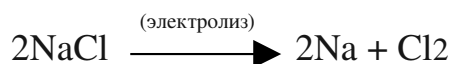
Катод(-):



Анод(+):



1.  $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  (расплав)



2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не проводит электрический ток и имеет высокую температуру плавления ( $\approx 2050^\circ\text{C}$ ). Поэтому в систему вводят добавки:

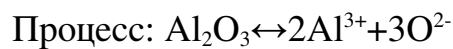
а) криолит  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (92-94%) для растворения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6-8%), таким образом расплав содержит 92-94% криолита и 6-8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

б)  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ :

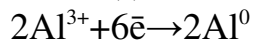
- для понижения температуры плавления до  $\approx 950-980^\circ\text{C}$
- для улучшения электропроводности
- для уменьшения плотности электролита, тогда алюминий будет выделяться на дне ванны

$\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют из боксита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) или нефелина ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )

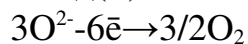
Электроды – угольные. Дно электролизера – блоки спрессованного угля - это катод, сверху расположены алюминиевые каркасы, заполненные угольными брикетами – это аноды.



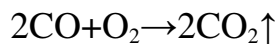
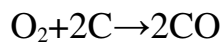
Катод(-):



Анод(+):



Выделяющийся на аноде кислород окисляет угольные стержни:



Конструкция ванны такова, что аноды можно опускать по мере их сгорания.

#### *Применение металлов и сплавов*

Изготовлении различных деталей (шестерён, колёс, труб), инструментов, резцов, зубил, измерительных приборов, химической аппаратуры, самолето-, ракето- и судостроение, изготовление автомобилей, лабораторной посуды, деталей электроламп, деталей машин, предметов быта, монет.



### *Контрольные вопросы*

1. Каковы основные отличия металлов от неметаллов?
2. Как образуется металлическая связь?
3. Чем обусловлена электропроводность металлов?
4. Напишите реакцию взаимодействия цинка с соляной, разбавленной серной и концентрированной азотной кислотой. Расставьте коэффициенты в реакциях методом электронного баланса
5. В концентрированной азотной кислоте растворили серебро массой 2,7 г . К полученному раствору прилили избыток раствора бромида натрия. Рассчитайте массу образовавшегося осадка.
6. Алюминиевую пластинку поместили в водный раствор нитрата серебра. Напишите уравнение соответствующей реакции.
7. Перечислите основные способы получения металлов.
8. Чем пирометаллургические методы отличаются от гидрометаллургических?
9. Какие металлы получают в промышленности электролизом?
10. Составьте уравнения реакций алюминотермического восстановления оксида железа (III) и оксида марганца (IV).