

Лекция № 9-МЕТАЛЛЫ



Общие свойства металлов

обусловлены:

- Строением атома**
- Наличием кристаллической решетки**
- Наличием металлической связи**

Расположение металлов в периодической системе Д.И. Менделеева

3 Li	4 Be													
11 Na	12 Mg	13 Al												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As*
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb
55 Cs	56 Ba	57-71 лантан оиды	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi
87 Fr	88 Ra	89-103 Актин оиды	Черные металлы				Цветные металлы							

	Щелочноземельные металлы
	Легкие металлы
	Редкоземельные металлы
	Урановые металлы

	Тугоплавкие металлы
	Железные металлы
	Благородные металлы
	Легкоплавкие металлы

Расположение металлов в периодической системе Д.И. Менделеева

s-металлы: элементы IA и IIA групп.

Свойства s-металлов:

- постоянные валентности или степени окисления (+1 и +2);
- основной характер оксидов, за исключением бериллия.

p-металлы: элементы **IIIA** (кроме бора B), **IVA** (германий Ge, олово Sn, свинец Pb) и **VA** (сурьма Sb и висмут Bi) групп.

Свойства:

- образование химических связей осуществляется s- и p-электронами в процессе их возбуждения и гибридизации орбиталей;
- оксиды p-металлов проявляют *амфотерный* характер;
- *основные* оксиды образуют только p-элементы IIIA группы *пятого* и *шестого* периодов – индий In и таллий Tl.

d-металлы: 30 элементов, расположенных в серединах периодов (IV, V, VI, VII) и достраивающих d-подуровень предпоследнего слоя при уже заполненном внешнем ns-подуровне.

Свойства:

- в образовании химических связей у атомов d-металлов могут принимать участие как s-, так и d-электроны. Все d-элементы, кроме Zn и Cd, обладают переменной степенью окисления;
- характер оксидов d-металлов зависит от степени окисления: оксиды *низшей* степени окисления имеют *основной* характер, *средней* - *амфотерный*, *высшей* – *кислотный*.

f-металлы: лантаноиды и актиноиды. У этих элементов достраиваются энергетические подуровни $4f$ и $5f$ при заполненном внешнем уровне $6s^2$ и $7s^2$.

Сложное строение электронных оболочек f-металлов сказывается на их свойствах:

- f-металлы проявляют устойчивую степень окисления $+3$, при возбуждении возможны и более высокие степени окисления;
- f-металлы обладают высоким сродством к кислороду и образуют устойчивые оксиды типа R_2O_3 .

Черные металлы

Черные металлы характеризуются темно-серым цветом, большой плотностью (кроме щелочноземельных Me), высокой температурой плавления, относительно высокой твердостью, часто имеют - полиморфизм.



Черные подразделяются:

- ***Железные металлы*** - Fe, Co, Ni (ферромагнетики) и Mn.
- ***Тугоплавкие металлы*** - температура плавления выше Fe (1539°C) - добавки легированных сталей и основы для соответствующих сплавов.
- ***Урановые металлы*** - актиниды - для сплавов атомной энергетики.
- ***Редкоземельные металлы (РЗМ)*** – лантан , церий, неодим, празеодим и др. - лантаноиды + иттрий и скандий. Близки по химическим, различаются по физическим свойствам. Присадки к сплавам других элементов.
- ***Щелочноземельные металлы***. В свободном состоянии применяются в особых случаях (теплоносители в атомных реакторах).

Цветные металлы

Цветные металлы характеризуются: характерной окраской (красная, желтая, белая), большой пластичностью, низкой температурой плавления, отсутствием полиморфизма.



Цветные подразделяются:

- *Легкие металлы* - Be, Mg, Al - малая плотность.
- *Благородные металлы* - Ag, Au, платиновая группа (Pt, Pd, Ir (иридий), Rh (родий), Os (осмий), Ru (рутений)), "полублагородная" медь. Высокая устойчивость против коррозии.
- *Легкоплавкие металлы* - Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Tl (таллий), Sb (сурьма), элементы с ослабленными металлическими свойствами: Ga (галлий), Ge (германий).

Нахождение металлов в природе

- В самородном состоянии: Cu, Ag, Hg, Pt, Au
- В виде соединений: оксидные (Fe_3O_4 –

магнетит), карбонатные

(CaCO_3 – известняк),

фосфатные, силикатные,

алюмосиликатные

($\text{K}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$ – шпат или ортоклаз),

сульфидные (HgS –

киноварь) и галидные

полевой

(NaCl – галит, каменная или поваренная соль).



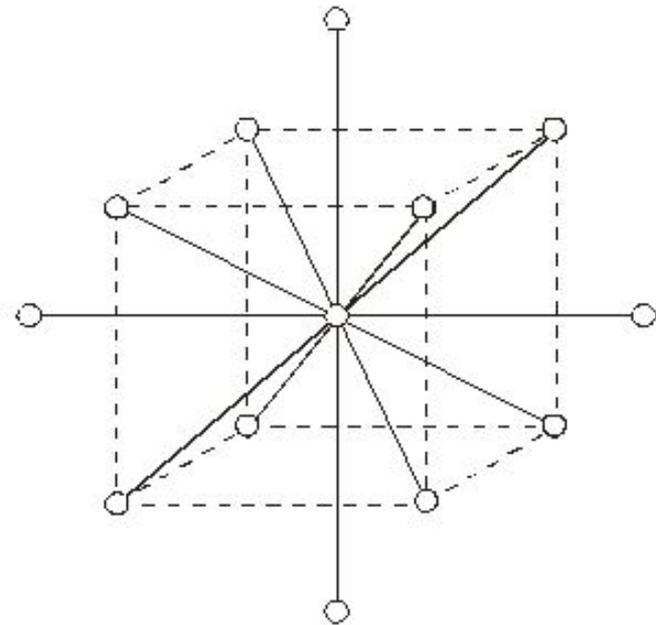
Кристаллические структуры металлов

1. Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК)

(Na, K, α -Fe, δ -Fe, V, Cr, Mo, W)

координационное число: к.ч. = 8

коэффициент упаковки: $\rho = 68\%$

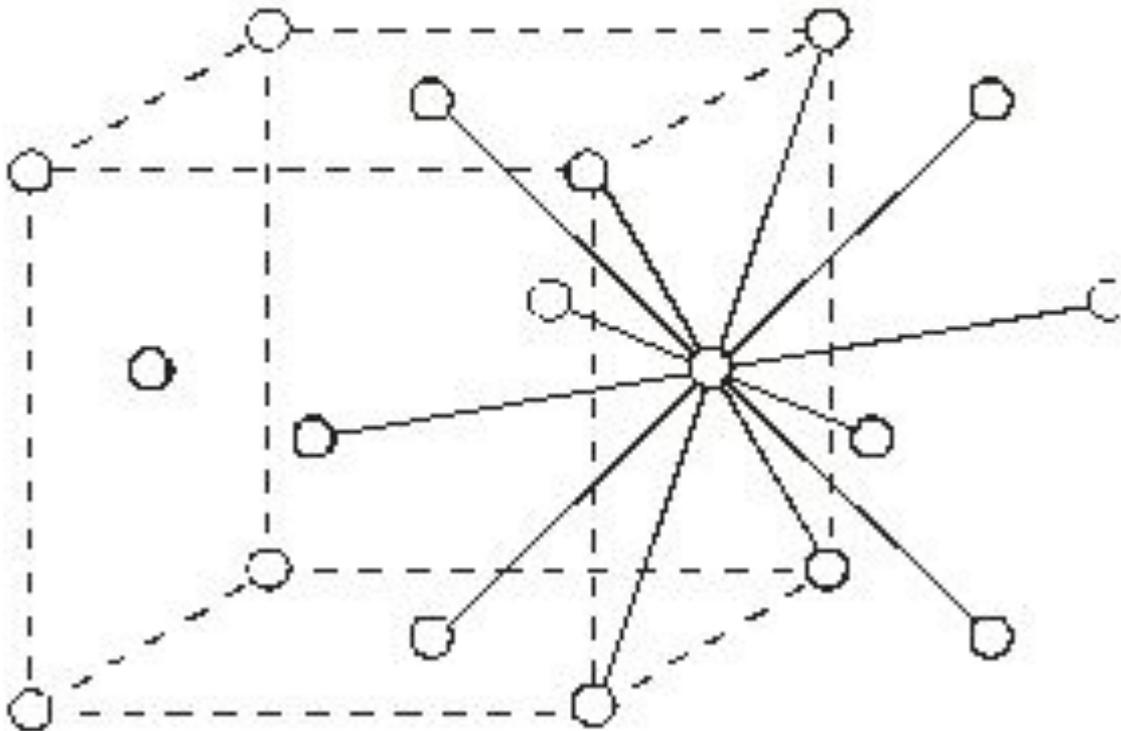


2. Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК).

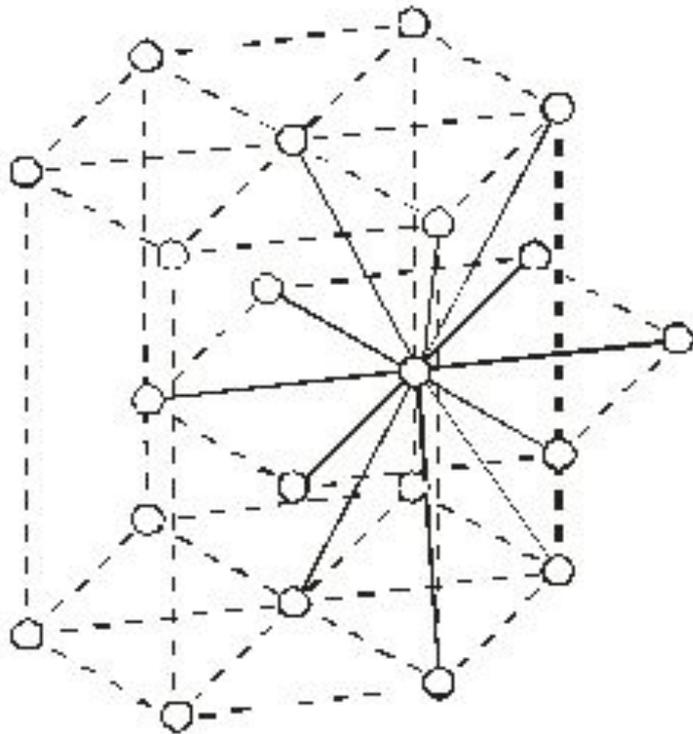
Решетка куба с центрированными гранями (γ -Fe, Al, Ag, Ni, Pb, Cu, Ca, Ir, Pt, Pd, Au).

$$\text{к.ч.} = 12$$

$$\rho = 74 \%$$



3. Гексагональная решетка с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ). Каждый атом окружен 12тью атомами, находящимися на одинаковом расстоянии от центрального атома (Be, Mg, Cd, Hg, Zn, Sc, Y, La, Ti, Hf, Zr, Tc, Re, Ru, Os).



$$\text{к.ч.} = 12$$

$$\rho = 74 \%$$

Полиморфизм

α – модификация устойчива при сравнительно низких температурах,

β – устойчива при более высоких температурах.

Например, **железо** может существовать в виде четырех полиморфных модификаций α -, β -, γ -, δ -Fe.

Модификации α -, β -, δ -Fe отличаются друг от друга температурными интервалами устойчивости и магнитными свойствами, но имеют одинаковую объемноцентрированную кубическую решетку.

Модификация γ -Fe, устойчивая в интервале 910-1401°C, имеет гранецентрированную кубическую решетку.

Физические свойства металлов

1. Твердость (кроме Hg)

Самый твердый Cr. Самые мягкие – щелочные.

2. Непрозрачность/металлический блеск

Все металлы серого цвета, кроме Cu, Cs, Au.

Al и Mg имеют блеск в порошкообразном состоянии.

3. Температура плавления

$t > 1000^{\circ}\text{C}$ тугоплавкие

$t < 1000^{\circ}\text{C}$ легкоплавкие

$$t_{\text{пл}}(\text{Hg}) = -39^{\circ}\text{C}; \quad t_{\text{пл}}(\text{W}) = 3420^{\circ}\text{C}$$

4. Плотность

От 0,53 Li до 22,5 г/см³ Os

$\rho < 5$ г/см³ – легкие металлы (щелочные, щелочно-земельные, Be, Al, Sc, Y, Ti).

$\rho > 5$ г/см³ – тяжелые металлы

5. Пластичность (ковкость)

Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe

уменьш.



Из 1 г золота можно вытянуть проволоку длиной 34,2 м. Можно получить золотую фольгу толщиной 0,0001 мм, что в 500 раз тоньше волоса).

6. Магнитные свойства

а) Диамагнитные

(в основном амфотерные Me: Be, Zn, Ga, Ge)

б) Парамагнитные

в) Ферромагнитные (Fe, Co, Ni)

7. Высокая тепло- и электропроводность

Наибольшая Ag, Cu

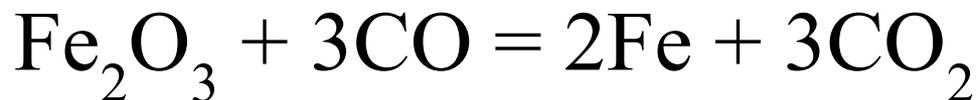
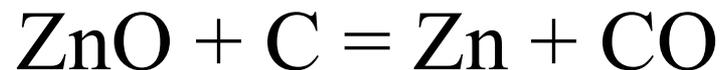
Наименьшая Pb, Hg

Получение металлов

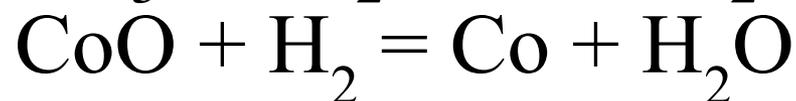
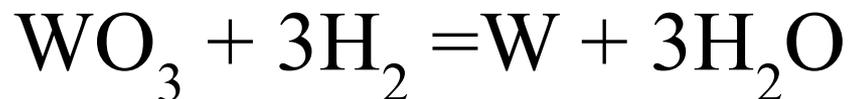
Пиromеталлургия

Восстановители: уголь, оксида углерода (II) или водород.

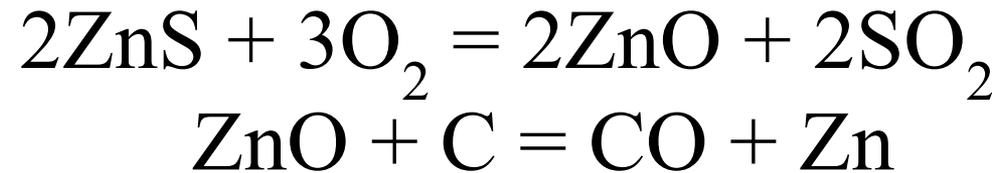
— С или CO



— H₂

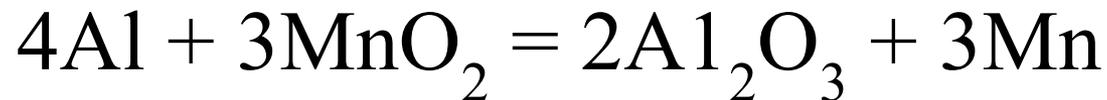


— *Сульфидные руды*

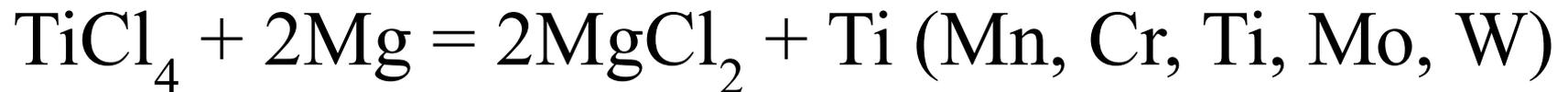


Металлотермия

— алюминотермия

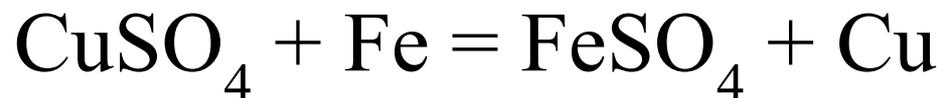
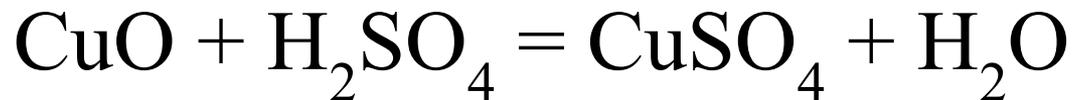


— магнийтермия



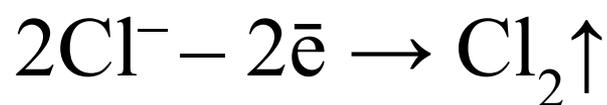
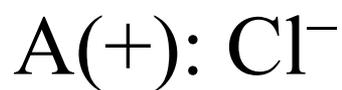
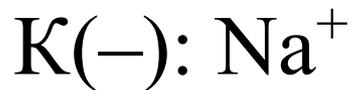
Гидрометаллургия

Руда \rightarrow раствор

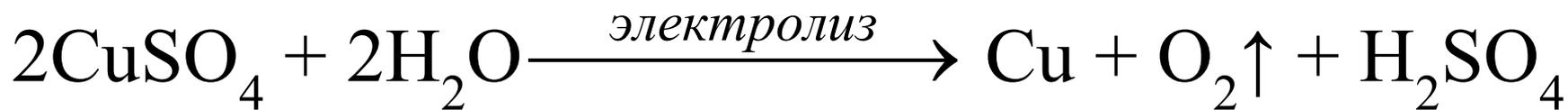


Электрометаллургия

Электролиз *расплава*:



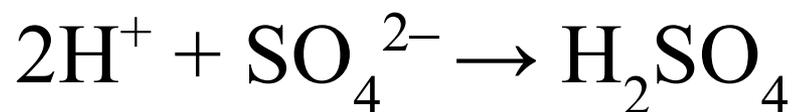
Электролиз *раствора*



ϕ^0 **0.34** > -0.41



2.05 > **1.23**



ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

1. Электролитическое рафинирование

(Ag, Cu, Fe, Ni, Pb)

2. Перегонка и переплавка в вакууме

(W, Mo, Re)

3. Химические транспортные реакции

Карбонильный способ (Ni, Fe)

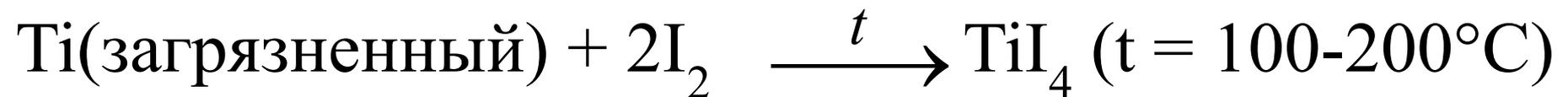


тетракарбонил Ni



пентакарбонил Fe

Йодидный способ (Ti, Zr)



4. Зонная плавка

(Ge, W, Mo) до чистоты 10^{-8} %

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПРОСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

С кислородом.

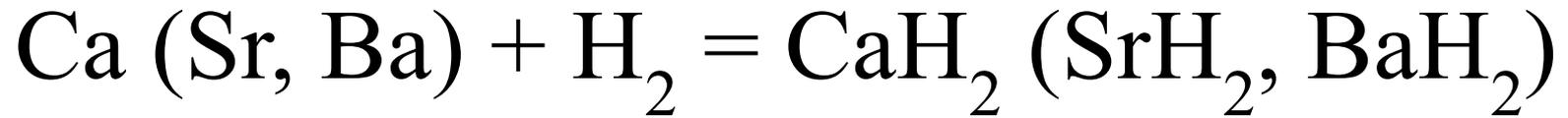
Все, кроме Pt, Pd, Au.



С водородом.

Взаимодействуют щел. и щел.-зем.

металлы:



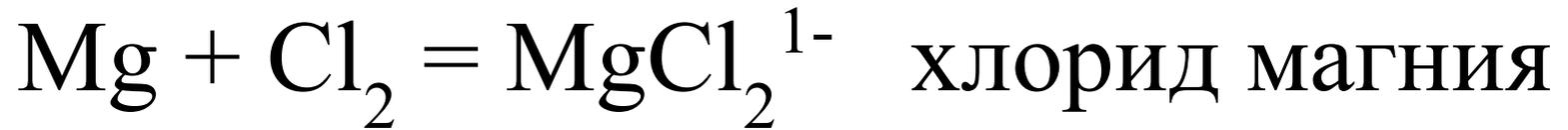
гидриды

Гидриды щелочных металлов
малоустойчивы, обладают
восстановительными свойствами.

C серой.

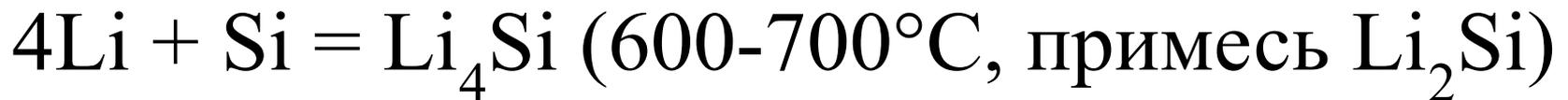


C галогенами.



С другими неметаллами.

Из металлов I группы с азотом, углеродом, кремнием непосредственно взаимодействует только литий:



Металлы II группы:



2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО СЛОЖНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

1) С водой.

Металлы I группы: $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$

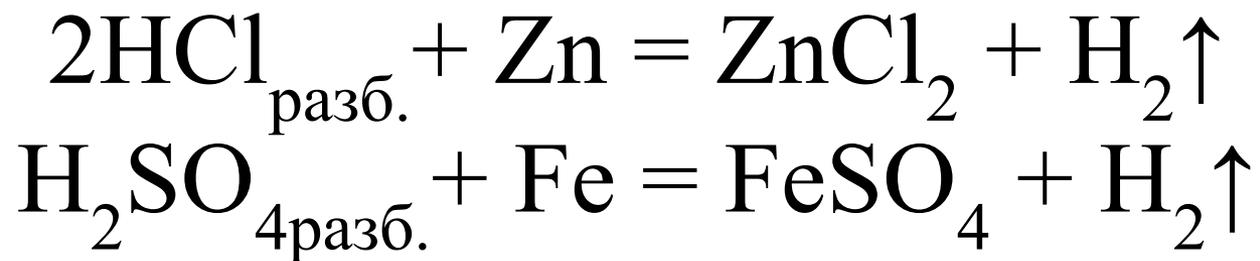
При переходе от Li к Cs интенсивность реакции увеличивается, цезий взаимодействует с водой наиболее бурно.

Металлы II группы: $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$

Be и Mg взаимодействуют медленно из-за обволакивания металлов образующимися гидроксидами.

2) С кислотами.

Все металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода вытесняют его из *разбавленных кислот*, кроме азотной кислоты:

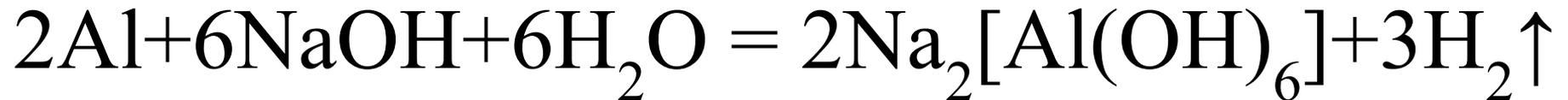
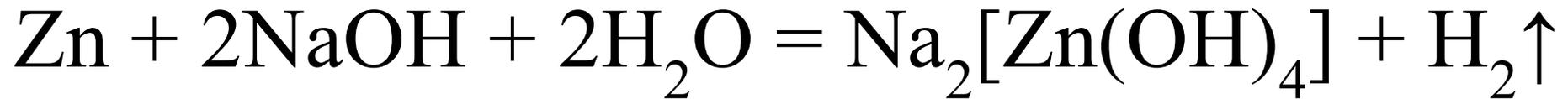


С конц. H_2SO_4 и разб. и конц. HNO_3 взаимодействуют все Me, кроме Au и Pt.

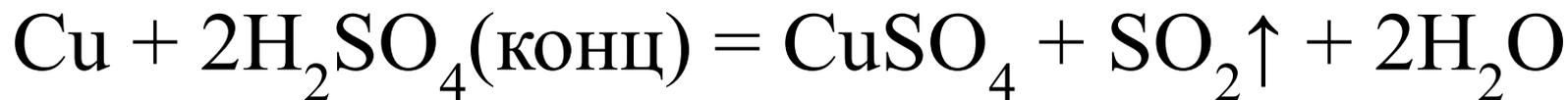
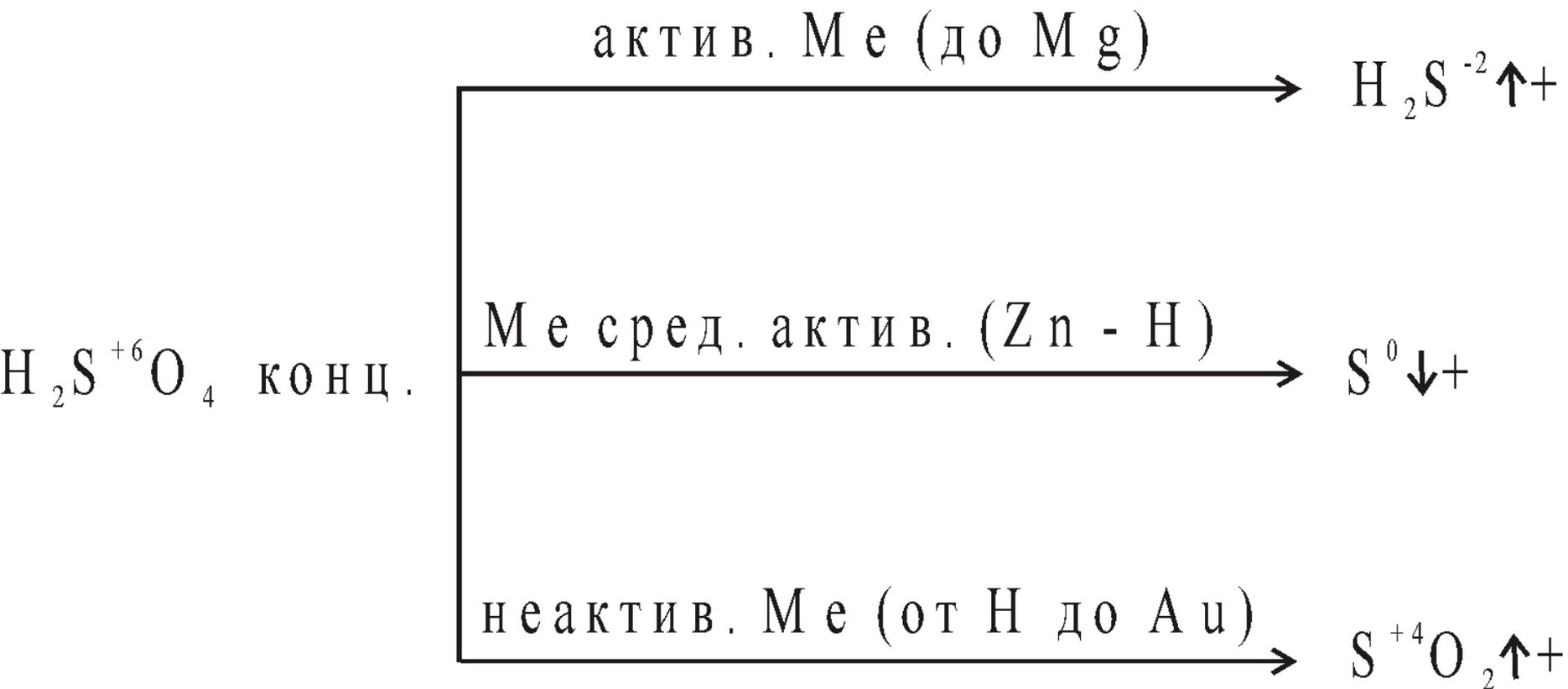


3) Со щелочами.

Взаимодействуют амфотерные металлы (Zn, Al, Pb, Sn, Be, Cr(III)).



С концентрированной серной кислотой реакции
идут по схеме:



Схемы образования твердого раствора (или смешанного кристалла) в металлах: а – решетка металла-растворителя; б – твердый раствор замещения; в – фаза со сверхструктурой; г – твердый раствор внедрения.