

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Авторы – составители:
Кожина Л.Ф., Захарова Т.В.

МЕТАЛЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

Учебно-методическое пособие

Саратов
2015

УДК 546

Авторы-составители: Кожина Л.Ф., Захарова Т.В.

Металлы и их свойства. Учебно-методическое пособие. – Электронный ресурс. - 2015. - 36 с.

В пособии излагаются основные сведения, необходимые для изучения курса “Общая и неорганическая химия” в соответствии с программой лекционного курса, читаемого студентам Института химии по направлению подготовки «Техносферная безопасность». Характеристика металлов включает классификацию, свойства, способы получения. Материал представлен в доступной форме, которая позволяет развивать способность студентов анализировать, делать выводы и обобщения.

Материал, изложенный в данном пособии, окажется полезным и студентам, изучающим химию на нехимических факультетах университета.

Рекомендует

Кафедра общей и неорганической химии
Института химии СГУ

Рецензент

Доцент кафедры общей и неорганической химии
к.х.н Акмаева Т.А.

Химия занимается изучением превращений химических веществ. Индивидуальные неорганические соединения принято делить на две группы: немногочисленную группу простых и очень многочисленную группу сложных веществ.

Неорганические вещества — соединения, образуемые всеми химическими элементами (кроме большинства органических соединений углерода). По химическому составу делятся на простые и сложные вещества.

Простые вещества образованы атомами одного элемента. По химическим свойствам делятся на металлы, неметаллы, амфотерные простые вещества и благородные газы. Общее число простых веществ более 400, что значительно больше числа элементов. Это обусловлено явлением аллотропии. Различают аллотропию состава (например, O_2 и O_3) и формы (например, желтая и серая сурьма Sb). В обычных условиях металлы — кристаллические вещества (кроме ртути).

Большинство химических элементов — **металлы**. К ним относятся s -элементы I и II групп (кроме H), все d - и f -элементы, а также p -металлы главной подгруппы III, IV, V группы.

В электронном строении и свойствах атомов металлов имеется принципиальное сходство:

- небольшое число электронов на внешнем электронном слое (от 1 до 3 в атомах большинства металлов);
- слабая связь электронов внешнего слоя с ядром атома;
- стремление к отдаче электронов с целью приобретения устойчивой электронной конфигурации;
- наличие свободных орбиталей на валентных подуровнях;
- низкие значения энергии ионизации;
- металлическая связь в кристаллах;
- металлический блеск;
- хорошие теплопроводность и электрическая проводимость;
- ковкость и пластичность.

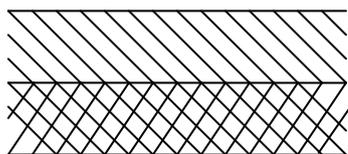
Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов. Так, по одному электрону содержат 16 элементов, по два — 58, по три — 4 элемента и ни одного — только Pd . Атомы элементов Ge , Sn и Pb имеют на внешнем уровне по 4 электрона, Sb и Bi — по 5, но эти элементы не являются характерными металлами. Металлическую связь образуют элементы, атомы которых на внешнем уровне имеют малое число валентных электронов по сравнению с общим числом внешних энергетически близких орбиталей, а валентные электроны из-за небольшой энергии ионизации слабо удерживаются в атоме. Например, валентный электрон атома натрия ($3s^1$) может занимать одну из орбиталей —

$3s$ (одна), $3p$ (три), $3d$ (пять). При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла. Такой тип химической связи называется *металлической связью*. Металлическую связь образуют электроны, атомы которых на внешнем уровне имеют мало валентных электронов по сравнению с общим числом внешних энергетически близких орбиталей, а валентные электроны из-за небольшой энергии ионизации слабо удерживаются в атоме. Химическая связь в металлических кристаллах сильно *делокализована*, т.е. электроны, осуществляющие связь, обобществлены («электронный газ») и перемещаются по всему куску металла, в целом электронейтрального. Эта связь является достаточно прочной, поэтому большинство металлов имеет высокую температуру плавления.

Металлическая связь примерно в 3-4 раза слабее одинарной ковалентной связи. Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, поскольку в ее основе лежит обобщение валентных электронов. Однако, электроны, которые осуществляют ковалентную связь, находятся вблизи соседних атомов и прочно с ними связаны. Электроны, осуществляющие металлическую связь, свободно перемещаются по всему кристаллу и принадлежат всем его атомам. Именно поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, а с металлической — пластичны, т.е. они изменяют форму при ударе, прокатываются в тонкие листы и вытягиваются в проволоку.

Более строгую интерпретацию металлической связи позволяет дать ММО. Согласно этому методу, при образовании химической связи образуются МО, охватывающие всю молекулу, причем происходит расщепление энергетических состояний на связывающие МО с низкой энергией и разрыхляющие МО с более высокой энергией. При взаимодействии большего числа электронов атомов образуется, соответственно, и большее число МО и уменьшается разность энергий между ними. При одновременном взаимодействии N частиц, содержащихся в кристалле, образуется N молекулярных орбиталей, причем величина N может достигать огромных значений, сравнимых с числом Авогадро. Молекулярные орбитали, образованные АО одного подуровня, находятся настолько близко, что практически сливаются, образуя определенную энергетическую зону.

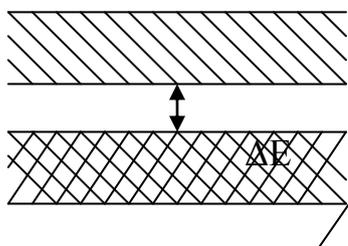
Зона, полностью заполненная электронами, называется *валентной*. Зона, свободная от электронов и находящаяся по энергии выше валентной зоны, называется *зоной проводимости*. Валентная зона и зона проводимости могут либо перекрываться, либо не перекрываться друг с другом. Если эти зоны не перекрываются друг с другом, то между ними существует *запрещенная зона*, шириной ΔE . Ширину запрещенной зоны определяет тип кристалла: металла, полупроводника или диэлектрика (см. схему ниже).



Зона проводимости

Валентная зона

в

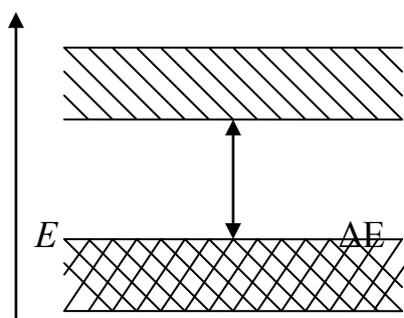


Зона проводимости

Запрещенная зона

Валентная зона

б



Зона проводимости

Запрещенная зона

Валентная зона

а

где **а** – диэлектрики, **б** – полупроводники и **в** – металлы.

Энергия МО в зоне проводимости относительно мало отличаются друг от друга, поэтому электроны при очень незначительных возбуждениях легко переходят с одной МО на следующую МО, что и обеспечивает электрическую проводимость и теплопроводность. У диэлектриков валентные зоны и зона проводимости разделены запрещенной зоной, ширина которой превышает 4 эВ. При ширине запрещенной зоны ниже 4 эВ кристаллические вещества проявляют полупроводниковые свойства. При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются, переходят в зону проводимости, и вещество проводит электрический ток.

d-металлы обладают некоторыми *особенностями* по сравнению с металлами главных подгрупп:

- у *d*-элементов лишь небольшая часть валентных электронов делокализована по всему кристаллу (у щелочных и щелочноземельных металлов валентные электроны полностью отданы в коллективное пользование). Остальные *d*-электроны участвуют в образовании направленных ковалентных связей между соседними атомами. *d*-металлы в кристаллическом состоянии обладают не чисто металлической связью, а ковалентно-металлической;

- вследствие незаконченности *d*-подуровня и наличия близких по энергии вакантных *ns*- и *np*-уровней, *d*-элементы склонны к комплексообразованию;

- для *d*-элементов характерен большой набор валентных состояний и соответственно, разнообразие степеней окисления. И как следствие этого, изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в широких пределах.

Так как *d*-металлы и их ионы имеют неспаренные электроны, способные при поглощении световой энергии переходить из основных энергетических уровней и подуровней на более высокие уровни (в возбужденное состояние), то большинство ионов и их соединений окрашены. Цвет драгоценных камней (аквамарин, аметист, бирюза, гранат, рубин и др.) объясняется окраской примесных ионов *d*-металлов.

Физические свойства металлов (электропроводность, теплопроводность, металлический блеск и др.) объясняются особым характером металлической связи, присутствием свободных электронов в металлах. Различные металлы обладают характерными для каждого из них свойствами, такими, как температура плавления, плотность, пластичность и т.п. Эти свойства во многом зависят от особенностей кристаллической структуры металлов.

Среди физических свойств металлов следует отметить следующие:

- высокая *пластичность*. Она уменьшается в ряду Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe. Золото можно прокатывать в листы толщиной не более 0,003 мм, которые используются для позолоты различных предметов;

- *металлический блеск* и, обычно, *серый цвет* (исключение медь, золото и цезий);

- *электрическая проводимость* (наибольшей электрической проводимостью обладают серебро, медь, золото, алюминий, железо);

- *теплопроводность* (изменяется в такой же последовательности, как их электропроводность).

По плотности металлы делят на две группы: *легкие* (плотность не более 5 г/см³), *тяжелые* – все остальные. Самый легкий металл – литий (0,53 г/см³), самый тяжелый – осмий (22,6 г/см³).

Разнообразны температуры плавления и кипения металлов. Металлы, плавящиеся при температуре выше 1000°C относят к *тугоплавким*, ниже – к *легкоплавким*. Самый легкоплавкий металл – ртуть ($t_{\text{пл.}} = -36,9$ °C), а самый тугоплавкий – вольфрам ($t_{\text{пл.}} = 3390$ °C). Плотность, температура плавления металлов находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента.

Сильное различие в температурах плавления и кипения можно объяснить неодинаковой прочностью химической связи между атомами в металлах. В чистом виде металлическая связь характерна лишь для щелочных и щелочноземельных металлов. *d*-металлы обладают ковалентно-металлической связью, которая прочнее металлической и поэтому температуры плавления и кипения переходных металлов намного выше.

Металлы отличаются по *твердости*. Самый твердый – хром (режет стекло), а самые мягкие – щелочные металлы.

По содержанию в земной коре различают:

- распространенные металлы (Al – 4,99%, Fe -1,49%, Mg – 1,42% и др.);
- рассеянные металлы (, Cr – 0,0064%, Ni – 0,0032% и др. , Ga, In, Ge и др. менее 0,0002%);
- редкоземельные металлы (Sc, La, лантаноиды - менее 0,0002%).

Химическая распространенность элемента – отношение числа атомов данного элемента к общему числу атомов всех элементов в земной коре (литосфера + гидросфера + атмосфера).

Металлы при температурах выше температуры их плавления образуют *сплавы*. *Сплавами называются системы, состоящие из двух или более металлов, а также металлов и неметаллов*. Сплавы, обладая металлическими свойствами, значительно расширяют их конструкционные свойства. Так, например, латунь – сплав меди с цинком – прочнее меди и меньше подвержен коррозии, бронзы – сплавы на основе меди (оловянные, алюминиевые, кремниевые) превосходят чистую медь и латунь по антикоррозионным свойствам и прочности. Алюминиевые бронзы применяют для изготовления различных монет. Мельхиор – сплав на основе меди, содержащий 5-33% никеля, ~1% железа, ~1% марганца, устойчив к атмосферной коррозии, коррозии в морской воде, водяному пару, обладает

высокой пластичностью. По своей структуре сплавы бывают разные: *твердые растворы замещения, внедрения, включения и смеси кристаллов*. В настоящее время некоторые сплавы готовят методом *порошковой металлургии*. Смесь металлов в виде порошков прессуется под большим давлением и спекается при высокой температуре в восстановительной среде. Таким путем получают сверхтвердые сплавы.

Металлы могут образовывать между собой химические соединения. Они имеют общее название – *интерметаллические соединения* или *интерметаллиды*: Na_2Sb , Ni_4Sb , FeSb_x ($x=0,72-0,92$). Химическая связь в интерметаллидах преимущественно металлическая. По внешнему виду они похожи на металлы. Твердость интерметаллидов, как правило, выше, чем у образующих их металлов. AlSb , InSb используются как полупроводники.

Активность металлов определяется их восстановительной способностью. О восстановительных способностях металлов судят по электродным потенциалам, значения которых являются периодической функцией порядкового номера элемента.

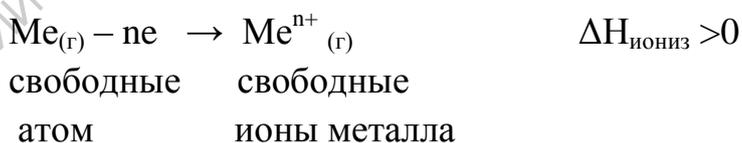
Металлы – *восстановители*: $\text{Me} - ne = \text{Me}^{+n}$. Восстановительная способность металлов служит мерой их химической активности. Как можно объяснить различие в химической активности металлов?

Если не учитывать изменение энтропии, то активность металла тем выше, чем прочнее химическая связь в продуктах реакции по сравнению с прочностью связи в исходных веществах. Рассмотрим поведение металлов в водной среде. С точки зрения термодинамики процесс взаимодействия металлов в водной среде можно представить в виде следующих стадий:

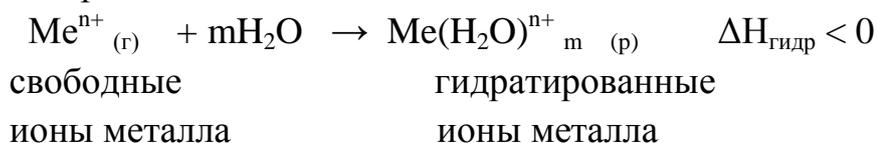
1. Атомизация металла



2. Ионизация металла:



3. Гидратация металла:



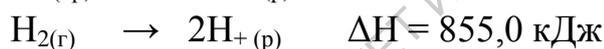
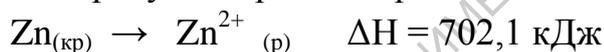
Разрушение кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{атомиз}}$) и переход атомов в положительные ионы ($\Delta H_{\text{иониз}}$) требуют затраты энергии; а при гидратации

ионов ($\Delta H_{\text{гидр}}$) энергия выделяется. Суммарный энергетический эффект процесса равен алгебраической сумме: $\Delta H = \Delta H_{\text{атомиз}} + \Delta H_{\text{иониз}} + \Delta H_{\text{гидр}}$. Чтобы сравнить активность различных металлов в водных растворах нужно знать величины энергетических характеристик перехода металлов и водорода в состояние гидратированных ионов.

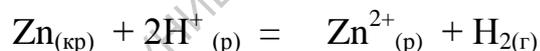
Энергетические характеристики (кДж/моль) перехода цинка, водорода и меди в состояние гидратированных ионов

Простое вещество	$\Delta H_{\text{атомиз}}$	$\Delta H_{\text{иониз}}$	$\Delta H_{\text{гидр}}$	ΔH
Цинк	130,5	2646,9	-2075,3	702,1
Водород	436,0	2636,4	-2217,4	855,0
Медь	339,0	2710,1	-2129,6	919,5

Переход рассматриваемых простых веществ в состояние гидратированных ионов требует затраты энергии:



Сущность реакции взаимодействия цинка с кислотой выражается ионным уравнением:



На окисление цинка энергия затрачивается:



а при восстановлении ионов водорода энергия выделяется:



В целом, взаимодействие цинка с кислотой – **экзотермический** процесс, протекает **самопроизвольно** ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$).

Аналогичные рассуждения показывают, что медь не вытесняет водород из кислот, так как на процесс образования гидратированных ионов меди требуется 919,5 кДж/моль, больше, чем ее может выделиться при восстановлении ионов водорода (-855,0 кДж/моль). Таким образом, по отношению к разбавленным кислотам цинк намного активнее, чем медь. В чем основная причина этого? Энергия ионизации атомов меди и цинка близка. По величине энергии гидратации ионов медь должна быть активнее цинка. Следовательно, более низкая химическая активность меди объясняется ее более высокой энергией атомизации (большая прочность химической связи в кристалле).

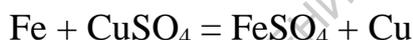
Рассмотренные примеры показывают, что восстановительная способность металлов при реакции с водными растворами кислот и солей

зависит как от свойств самого простого вещества (энергия атомизации), так и от свойств его атомов (энергия ионизации) и ионов (теплота гидратации).

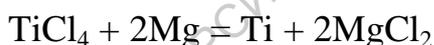
Если расположить металлы в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов, то образуется ряд, называемый *рядом стандартных электродных потенциалов* металлов. Для некоторых металлов он приведен в приложении.

Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его иона. К наиболее сильным восстановителям относятся щелочные и щелочноземельные металлы, бериллий, магний, алюминий, лантаноиды и *d*-металлы III и IV групп. Наиболее положительные электродные потенциалы имеют *d*-металлы I группы и платиновые металлы.

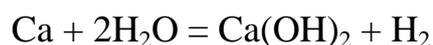
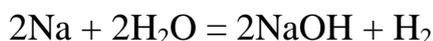
Каждый металл в данном ряду обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из *растворов* их солей:



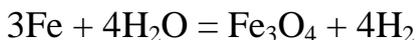
Металлы могут восстанавливать другие металлы из *расплавов* их солей (при отсутствии влаги и кислорода т.е. в инертной атмосфере):



Вытеснение металлов из растворов их солей щелочными и щелочноземельными металлами не происходит, т.к. щелочные и щелочноземельные металлы сами взаимодействуют с водой:



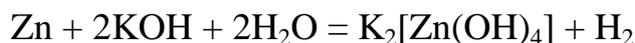
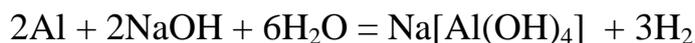
Магний медленно растворяется в кипящей воде. Раскаленное железо реагирует с водяным паром:



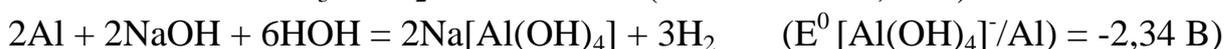
Алюминий растворяется в воде после удаления оксидной пленки с поверхности металла:



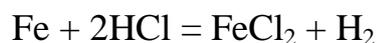
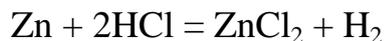
Алюминий и цинк взаимодействуют с водой более энергично в присутствии щелочей:



Растворение алюминия в щелочных растворах происходит более интенсивно, чем в кислотах т.к. комплексообразование увеличивает восстановительные свойства алюминия:

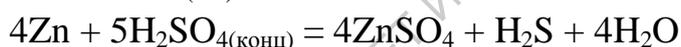
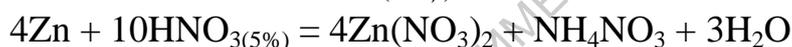


Все металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, вытесняют его из разбавленных кислот (кроме HNO_3) и при этом растворяются в них, если образующаяся соль металла растворима:



Образование солей железа (II) обусловлено тем, что в момент выделения образуется атомарный водород, который проявляет более сильные восстановительные свойства, и поэтому образование солей железа (III) не наблюдается. Свинец практически не растворяется в разбавленной серной кислоте, т.к. на его поверхности образуется защитный слой из малорастворимой соли сульфата свинца, который нарушает контакт с металлом. Металлы, стоящие в ряду после водорода, не вытесняют его из кислот.

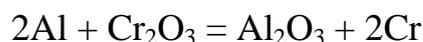
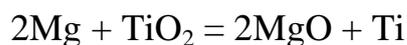
Металлы взаимодействуют с кислотами, в которых окислителями являются анионы кислот - HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$:



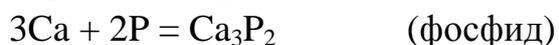
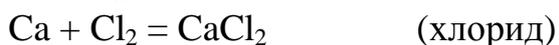
Взаимодействие многих металлов с окислителями затруднено образованием пассивных пленок на поверхности металлов. Большой склонностью к пассивации обладают бериллий, алюминий, *d*-металлы IV – VIII групп. В концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 пассивируются Fe, Al, Cr; взаимодействия возможны только при нагревании:



Металлы, являющиеся сильными восстановителями, восстанавливают при высокой температуре менее активные металлы из их оксидов:

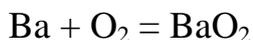
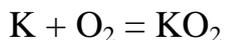
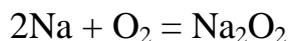


Металлы, как восстановители вступают в реакции с различными окислителями. Реакции с галогенами, серой, кислородом характерны почти для всех металлов. Чем выше химическая активность металла и неметалла, тем энергичнее протекает их взаимодействие. В реакциях с остальными неметаллами имеет место избирательность взаимодействия.

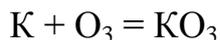




Из щелочных металлов только литий образует оксид, а другие щелочные металлы и барий окисляются кислородом с образованием пероксидов и супероксидов:

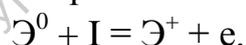


K, Rb и Cs взаимодействуют с озоном O_3 образованием неустойчивых озонидов MeO_3 :



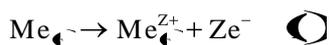
Многие металлы побочных подгрупп, имеющие в соединениях переменную степень окисления, могут образовывать несколько оксидов, характер которых зависит от степени окисления металла. С увеличением степени окисления атома металла усиливается кислотный характер оксидов. Например, CrO (оксид хрома (II) – основной, Cr_2O_3 (оксид хрома (III) – амфотерный, CrO_3 (оксид хрома (VI) – кислотный).

Таким образом, химическая активность металлов, т.е. их способность отдавать электроны может быть охарактеризована с помощью двух величин: *энергии ионизации* (потенциала ионизации) и *стандартного электродного потенциала*. Напомним, что энергия ионизации (I) – количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома



Характеризует металлические, восстановительные свойства элементов. Не существует химических соединений, в которых атом металла имел бы отрицательную степень окисления. В периоде слева направо энергия ионизации увеличивается. Для элементов главных подгрупп в группе сверху вниз энергия ионизации уменьшается, а для элементов побочных подгрупп – увеличивается.

Различие между величинами энергии ионизации и стандартным окислительно-восстановительным потенциалом состоит в том, что *энергия ионизации характеризует процесс отрыва электронов от атомов металла в газовой фазе*, а *электродные потенциалы измеряют в растворах*:



где z – число электронов, принимающих участие в процессе.

Легкость перехода атомов металла в гидратированные ионы зависит не только от химической активности металла, но и от энергии гидратации его ионов. Рассмотрим в качестве примера литий и цезий. Их энергия ионизации составляет: $I_{\text{Li}} = 5,39$ эВ, $I_{\text{Cs}} = 3,89$ эВ. Таким образом, атом цезия, имеющий

больший радиус, легче отдает свой валентный электрон. Теперь рассмотрим значения стандартных электродных потенциалов: $E^{\circ}(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ В}$; $E^{\circ}(\text{Cs}^+/\text{Cs}) = -2,92 \text{ В}$. Таким образом, в водном растворе литий окисляется легче, чем цезий. Это связано с тем, что ионы лития сильнее гидратируются, чем ионы цезия.

Общая характеристика *d*-элементов

К *d*-блоку относятся 32 элемента периодической системы. Они находятся в больших периодах таблицы Менделеева. У атомов IIIБ-группы появляется первый электрон на *d*-орбитали. В последующих Б-группах происходит постепенное заполнение *d*-подуровня до 10 электронов. Строение валентных оболочек атомов описывается общей формулой $(n-1)d^a ns^b$, где *a* (число электронов) = 1-10, *b* (число электронов) = 1-2. Все *d*-элементы являются металлами.

Особенностью элементов этих периодов является непропорционально медленное уменьшение атомного радиуса с возрастанием числа электронов (порядкового номера). Это объясняется *d*-сжатием вследствие проникновения электронов на предвнешний *d*-подуровень. В результате наблюдается незначительное изменение атомных и химических свойств элементов с увеличением атомного номера.

Свойства *d*-элементов разных групп

Характеристики элементов	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIIIБ			IB	IIБ
	Sc, Y, La	Ti, Zr, Hf	V, Nb, Ta	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt	Cu, Ag, Au	Zn, Cd, Hg
Орбитальный радиус атома, пм	169	159	159	152	139	141	136	-	129	118
Степени окисления	+3	+2, +3, +4	+2, +3, +4, +5	+2, +3, +4, +6	+2, +3, +4, +6, +7	+2, +3, +6	+2, +3	+2, +3, +4	+1, +2, +3	+2
Энергия ионизации (E, кДж/моль)	600	660	664	685	700	710	720	805	730	870
Координационные числа	4, 6, 8	4, 6, 7, 8	4, 6, 7, 8	4, 6, 8, 9	4, 6, 7, 8	4, 5, 6	4, 6	5, 6	2, 3, 4	4, 6

С увеличением атомного номера в группах, например медь $_{29}\text{Cu}$ - серебро $_{47}\text{Ag}$ - золото $_{79}\text{Au}$ металлические свойства закономерно

уменьшаются; возрастают значения величин энергии ионизации и электроотрицательности.

Необходимо отметить высокие комплексообразующие способности *d*-элементов, которые значительно выше, чем у *s*- и *p*-элементов. Это прежде всего объясняется возможностями этих элементов быть акцепторами пары электронов при образовании комплексных соединений.

Комплексообразование повышает восстановительные свойства металлов и уменьшает окислительные свойства ионов металлов. Для получения информации о комплексах с различными лигандами следует обращаться к специальным таблицам, в которых приведены значения стандартных потенциалов комплексных частиц. В качестве примера приведем значения стандартных потенциалов некоторых частиц:

$$E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$$

$$E^{\circ}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) = 0,37 \text{ В}$$

$$E^{\circ}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) = - 0,29 \text{ В}$$

$$E^{\circ}([\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}) = 0,5 \text{ В}$$

$$E^{\circ}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$$

$$E^{\circ}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ В}$$

$$E^{\circ}([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Hg}) = - 0,37 \text{ В}$$

$$E^{\circ}([\text{HgCl}_4]^{2-}/\text{Hg}) = 0,38 \text{ В}$$

$$E^{\circ}([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}) = - 1,26 \text{ В}$$

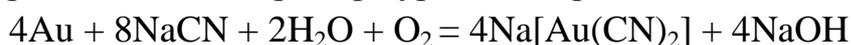
$$E^{\circ}(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В}$$

$$E^{\circ}([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = - 0,60 \text{ В}$$

Окислительно-восстановительный потенциал пары типа $\text{M}^{n+}/\text{M}^{m+}$ зависит от характера лигандов, составляющих координационную сферу.

Именно процессом комплексообразования можно объяснить, почему металлы подгруппы меди достаточно легко растворяются в соляной кислоте, аммиаке или растворах цианидов.

Рассмотрим в качестве примера уравнение реакции:



Известно, что образование комплексов в окислительно-восстановительных реакциях существенно влияет на их окислительно-восстановительные свойства. Для того, чтобы учитывать влияние образования комплексов на окислительно-восстановительный процесс необходимо знать стандартные потенциалы в новых условиях:

$$\text{без комплексообразования } E^{\circ}(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В};$$

$$\text{а при комплексообразовании } E^{\circ}([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = - 0,60 \text{ В}.$$

Из этого следует, что восстановительные свойства золота резко увеличиваются при образовании цианидного комплекса. Учитывая значение стандартного потенциала для окислителя

$$E^{\circ} (\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В},$$

можно рассчитать ЭДС реакции в отсутствие комплексообразования и в присутствии комплексообразования: эти величины соответственно равны $(0,40 - 1,69) = -1,29 \text{ В} < 0$ и $(0,40 + 0,60) = 1,0 \text{ В} > 0$.

Полученные данные указывают на то, что без комплексообразования процесс растворения золота не протекает, в случае образования комплекса реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

Процесс комплексообразования позволяет объяснить способность металлической ртути выделять водород из иодоводородной кислоты. Казалось бы, возникает противоречие, ведь ртуть в ряду напряжений находится после водорода.

Запишем уравнение реакции взаимодействия:



Стандартный потенциал $E^{\circ} ([\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg}) = -0,03 \text{ В}$, а $E^{\circ} (2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ В}$;

выделение водорода возможно, так как разность потенциалов окислителя и восстановителя больше нуля: $0,0 - (-0,03) = 0,03 \text{ В}$.

Способность к комплексообразованию зависит от природы металла и наличия вакантных орбиталей у его иона и растет с увеличением заряда иона и уменьшением его радиуса. Склонность к комплексообразованию в наибольшей степени выражена у ионов переходных металлов, особенно *d*-элементов VIII, I и II группы. Более подробно свойства *d*-металлов рассматриваются при изучении химии элементов.

Более 1/3 всех микроэлементов организма составляют *d*-элементы. В организмах они существуют в виде комплексных соединений или гидратированных ионов со средним временем обмена (жизни) гидратной оболочки от 10^{-1} до до 10^{-10} с. Поэтому можно утверждать, что «свободные» ионы металлов в организме не существуют: это либо их гидраты, либо продукты гидролиза.

В биохимических реакциях *d*-элементы наиболее часто проявляют себя как металлы-комплексообразователи. Лигандами при этом выступают биологически активные вещества, как правило, органического характера или анионы неорганических кислот.

Белковые молекулы образуют с *d*-элементами бионеорганические комплексы – кластеры или биокластеры. Ион металла (металл-комплексообразователь) располагается внутри полости кластера, взаимодействуя с электроотрицательными атомами (донорами электронов)

связывающих групп белка: гидроксильных (-OH), сульфгидрильных (-SH), карбоксильных (-COOH), аминогрупп белков (H₂N-). Для проникновения иона металла в полость кластера необходимо, чтобы диаметр (размер) иона был соизмерим с размером полости кластера. Таким образом, природа регулирует формирование биокластеров с ионами переходных металлов определенных размеров. Биокластеры выполняют различные функции:

- транспортные белковые комплексы доставляют к органам кислород и необходимые элементы;
- аккумуляторная (накопительная) роль.

Характеристика некоторых металло-ферментов

Металл фермента	Центральный атом	Лигандное окружение	Объект концентрации	Действие фермента
Карбоангидраза	Цинк	Аминокислотные остатки	Эритроциты	Катализирует обратимую гидратацию углекислого газа
Карбосипептидаза	Цинк	Аминокислотные остатки	Поджелудочная железа, печень, кишечник	Катализирует переваривание белков, участвует в гидролизе пептидной связи
Каталаза	Железо	Аминокислотные остатки, гистидин, тирозин	Кровь	Катализирует реакцию разложения пероксида водорода
Пероксидаза	Железо	Белки	Ткань, кровь	Катализирует окисление пероксидом водорода
Оксиредуктаза	Медь	Аминокислотные остатки	Сердце, печень, почки	Катализирует окисление с помощью молекулярного кислорода
Пируваткарбоксилаза	Марганец	Белки тканей	Печень, щитовидная железа	Усиливает действие гормонов. Катализирует процесс карбоксилирования пировиноградной кислоты
Альдегидоксидаза	Молибден	Белки тканей	Печень	Участвует в окислении альдегидов
Рибонуклеотидредуктаза	Кобальт	Белки тканей	Печень	Участвует в биосинтезе рибонуклеиновых кислот

Некоторые d-элементы – жизненно необходимы, входят в состав металлоферментов. Они катализируют биохимические реакции: реакции кислотно-основного взаимодействия; окислительно-восстановительные процессы и реакции переноса кислорода; обеспечивают запуск большинства биохимических процессов, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность организмов.

Экология и токсикология металлов

В настоящее время годовое производство многих металлов равно или превышает их естественное содержание в годовом приросте биомассы. Это нарушает естественный круговорот металлов, вызывает загрязнение атмосферы, почвенных, грунтовых, континентальных вод в целом, а также самих почв. Рассмотрим 8 из числа токсичных металлов. Они отобраны по двум причинам: их производится или очень много, или они обладают высокой токсичностью и потому могут представлять опасность для человека, животных и экосистем в целом.

Характеристика	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Годовая добыча, тыс.т	10^3	10^4	$7 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$	10	$4 \cdot 10^3$
Содержание в годовом приросте биомассы, тыс.т	10^3	10^4	10^2	10^3	10^3	1,0	1,0	10
ПДК в воздухе, мг/м ³	0,2	0,01	0,5	1,0	6,0	0,1	0,01	0,01
ПДК в питьевой воде, мг/л	0,1	1	0,1	1,0	0,03	0,01	0,005	0,1

Токсичное действие некоторых металлов на организм человека

Металл	Порожаемый орган (заболевание)
хром	Печень (цирроз), почки (хронический нефрит), легкие (рак), кожа (дерматиты)
марганец	Центральная нервная система, органы дыхания (бронхиальная астма, аллергоз), кожа (экземы, дерматиты)
никель	Легкие и желудок (рак), периферическая нервная система, легкие, сердце, почки
медь	Печень, почки, центральная нервная система
цинк	Почки
кадмий	Скелет (ломкость костей), почки, легкие, простата, семенники, сердце, печень

ртуть	Нервная система
свинец	Нервная система, почки

Токсичность переходных и тяжелых металлов обусловлена их способностью участвовать в комплексообразовании. Полагают, что избыточное количество катионов металлов приводит к замещению ими других катионов в активных центрах ферментов. Катионы кобальта (+2), никеля (+2), меди (+2), цинка (+2) и свинца (+2) образуют прочные связи с серосодержащими донорными группами ферментов, вытесняя менее прочно связанные катионы. В обоих случаях ферменты ингибируются. Многие из перечисленных катионов способны связываться с азотистыми основаниями ДНК и фосфатными группами различных биоактивных молекул. Они изменяют проницаемость мембран, сильно затрудняют окислительное фосфорилирование и синтез белков.

Приведенные в таблицах характеристики дают лишь общую ориентацию в отношении экологической опасности и токсичности металлов. Их реальная опасность в конкретных условиях зависит от большого числа факторов.

Металлы в почвах находятся в основном в виде трудно усвояемых неорганических соединений. В почвенной влаге растворена малая часть их запаса в почве. Коллоидные, глинистые и гумусовые вещества являются резервом усвояемых растениями ионов, которые попадают в почвенный раствор в результате ионного обмена

Корневые волоски растений выделяют органические кислоты – хелатообразователи, которые сильно увеличивают растворимость многих минеральных частиц и связывают содержащиеся в них катионы металлов в непосредственно усвояемые хелатные комплексы

Усвояемость токсичных металлов определяется химической формой, в которой они попадают в почву. Наибольшую опасность представляют легко растворимые соединения.

Долговременное действие источников загрязнения вызывает накопление тяжелых металлов в почвах. Естественный унос с грунтовыми и почвенными водами, с дождевыми и весенними паводками выводит токсичные металлы медленно, так как они сильно поглощаются почвенными коллоидами. Время удаления токсичных металлов из почв составляет десятки, а иногда и сотни лет.

Концентрации ионов металлов в живых организмах являются величинами постоянными (гомеостаз), колеблются в очень узких пределах и сложным образом контролируются определенными белками и гормонами. Расстройства, связанные с нарушениями ионного баланса могут проявляться

как в результате повышенного, так и пониженного по сравнению с нормой содержания ионов металлов.

Увеличение уровня промышленного производства и связанное с ним загрязнение окружающей среды привело к резкому росту числа отравлений ионами тяжелых металлов. Для того, чтобы выполнять функции антидотов (веществ, которые применяют при выведении ионов тяжелых металлов), используют комплексоны, образующие комплексные соединения хелатного типа с катионами-токсикантами. Они должны отвечать ряду требований:

- они должны быть нетоксичны;
- комплексоны не должны подвергаться разложению или какому-либо изменению в биологической среде;
- их антидотное действие зависит от прочности образующегося металло-комплекса, что определяется величиной константы устойчивости;
- эффективность комплексонов в отношении токсичных металлов зависит не только от стабильности образуемого комплекса металл-хелат, но и от прочности связи извлекаемого металла с биокомплексами организма;
- образуемые комплексы металл-хелаты должны быть растворимы в биологических жидкостях, что способствует их выведению с уриной из организма человека.

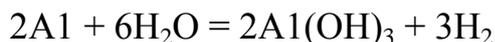
Особое место среди металлов занимают **амфотерные простые вещества (амфигены)**, которые образованы элементами с амфотерными (двойственными) свойствами (электроотрицательность промежуточная между металлами и неметаллами), например Be, Al, Cr, Pb, Fe. Обладают более низкой восстановительной способностью по сравнению с типичными металлами.

Отношение к воде:

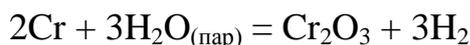
Бериллий пассивируется в холодной воде, растворяется в кипящей воде:



Алюминий после удаления оксидной пленки или амальгированный реагирует с водой:



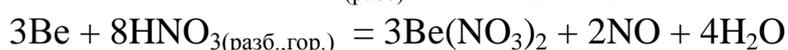
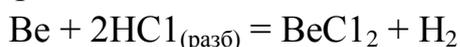
Хром не реагирует с холодной водой, при 600-700⁰С образуется оксид:



Свинец пассивируется в воде.

Отношение к кислотам:

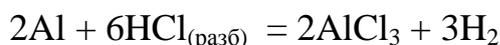
Бериллий пассивируется в концентрированных серной и азотной кислотах. Растворяется в разбавленных кислотах:



Алюминий пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами. Растворение возможно при нагревании:



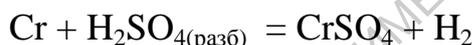
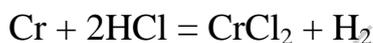
Реагирует с разбавленными кислотами:



Хром пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами, пассивацию частично можно снять сильным нагреванием, после чего хром начинает медленно растворяться в кипящих концентрированных кислотах и в «царской водке»:



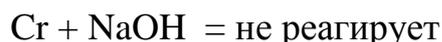
Реагирует с разбавленными кислотами:



Свинец пассивируется в хлороводородной кислоте, разбавленной серной кислоте, концентрированной азотной кислоте. Растворение происходит:



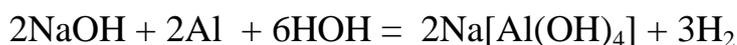
Отношение к щелочам:



Взаимодействие с продуктами гидролиза:

Амфотерные металлы (наиболее активные из них алюминий и цинк) взаимодействуют с растворами солей, при гидролизе которых образуется сильнощелочная (или сильнокислая) среда.

На первой стадии происходит гидролиз соли, а затем взаимодействие амфотерного металла с продуктами гидролиза, например:



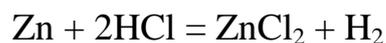
Суммарное уравнение реакции:



Признаком реакции является выделение водорода.

Аналогично происходит взаимодействие цинка с хлоридом цинка:

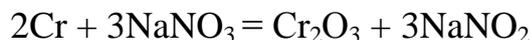
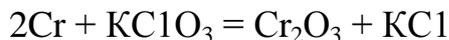




Суммарное уравнение процесса:



Взаимодействие хрома с расплавами солей, обладающими сильными окислительными свойствами:



Металлы подвергаются *коррозии*. Под *коррозией* понимают разрушение металла под воздействием окружающей среды. Это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс. По механизму протекания разрушения различают два типа коррозии: *химическую* и *электрохимическую*.

Химической коррозией называется разрушение металла окислением его в окружающей среде без возникновения электрического тока в системе. В этом случае происходит взаимодействие металла с составными частями среды – газами (кислородом воздуха), с влагой атмосферы. Уравнение реакции коррозии железа кислородом, растворенным в воде, можно записать так:



Окислителем является растворенный в воде кислород.

Наибольший вред приносит электрохимическая коррозия. *Электрохимической коррозией* называется разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока. В этом случае наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому).

В качестве примера электрохимической коррозии можно рассмотреть коррозию железа в контакте с медью в растворе кислоты. Т.к. железо более активно, чем медь, то оно легче отдает электроны, образуя ионы. Электроны переходят на медь, где происходит восстановление водорода. В паре с цинком, наоборот, коррозия железа будет уменьшена, т.к. цинк более активный металл, чем железо. В этом случае разрушается цинк. Водород же восстанавливается на железе. В чистой воде коррозия железа протекает значительно медленнее, т.к. вода является слабым электролитом. На поверхности металла возникает множество микрогальванических пар. В этих парах атомы более активного металла играют роль анода, а атомы менее активного – роль катода.

Скорость электрохимической коррозии тем больше, чем дальше друг от друга расположены металлы в ряду напряжений, и чем выше температура окружающей среды. *Коррозия* – процесс *поверхностный* и при отсутствии трещин внутри металла развиваться не может. Коррозия металлов протекает

непрерывно и причиняет огромные убытки; прямые потери железа от коррозии составляют около 10% его ежегодной выплавки. Поэтому очень большое значение имеют методы защиты металлов и сплавов от коррозии. Они весьма разнообразны:

- отделение металла от агрессивной среды (окраска, смазка маслами, покрытие неактивными металлами);
- защита более активными металлами;
- использование замедлителей (ингибиторов) коррозии.

В качестве металлических покрытий используют пленки Au, Ag, Ni, Cr, Zn и других металлов, которые практически не подвергаются коррозии. Некоторые из металлов помимо защитной, выполняют и эстетическую функцию – придают изделиям красивый внешний вид.

Различают два вида металлических покрытий: *анодное* и *катодное*.

Анодным называется покрытие, если оно изготовлено из металла более активного, чем защищаемый. *Катодным* называется покрытие, если оно изготовлено из менее активного металла. Примером анодных покрытий для изделий из железа являются пленки из Cr и Zn, примером катодных – пленки из Au, Ag, Ni, Sn. Катодные покрытия не защищают металлы в случае нарушения целостности их поверхности (трещины и царапины) т.к. при наличии электролита возникает гальваническая пара.

Неорганические покрытия делят на два вида – *неорганические* и *органические*. В качестве органических покрытий используются пленки лаков, красок, пластмасс, резины, битума, в качестве неорганических – эмали.

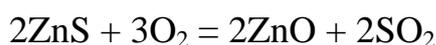
Протекторная защита – соединение защищаемого металлического изделия проводником с протектором – пластиной из более активного металла. В процессе коррозии *протектор* служит *анодом* и разрушается, предохраняя от коррозии металлическое изделие.

Электрохимическая (катодная) защита – соединение защищаемого металлического изделия с катодом внешнего источника тока. Вследствие чего *изделие* становится *катодом*. *Анодом* служит вспомогательный электрод (кусочек металла), который и *разрушается* в процессе коррозии.

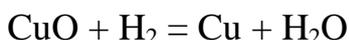
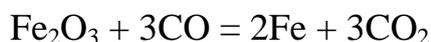
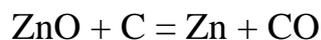
Основные способы получения металлов. Современная металлургия получает более 75 металлов и многочисленные сплавы на их основе. В зависимости от способов получения металлов различают пиро-, гидро- и электрометаллургию.

Пирометаллургия охватывает способы получения металлов из руд с помощью восстановления, проводимые при высоких температурах. В тех

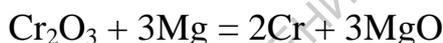
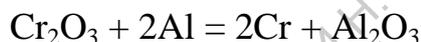
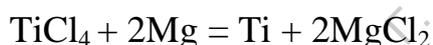
случаях, когда руда является сульфидом металла, ее предварительно переводят в оксид путем окислительного обжига:



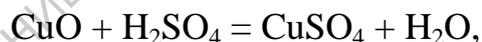
и оксид восстанавливают, используя в качестве восстановителей уголь, активные металлы, оксид углерода (II), водород:



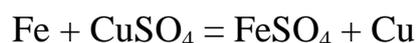
Восстановление металлов из их соединений другими более активными металлами называется *металлотермией*. Если восстановителем является алюминий, то процесс называется *алюминотермией*, если магнием – *магниотермией*:



Гидрометаллургия охватывает способы получения металлов из растворов их солей. Металл, входящий в состав руды, сначала переводят в раствор с помощью подходящих реагентов, а затем извлекают из этого раствора. Например, медную руду, содержащую CuO , обрабатывают разбавленной серной кислотой:



затем медь извлекают из раствора либо электролизом, либо вытеснением с помощью порошка железа:



Электрометаллургия охватывает способы получения металлов с помощью электролиза. *Электролизом называют совокупность химических процессов, которые протекают под действием электрического тока на электродах, погруженных в раствор или расплав электролита.* Электродами для электролиза могут служить различные электропроводящие материалы. Инертные электроды (платина, графит) в ходе электролиза остаются без изменения, т.е. не окисляются под действием электрического тока.

Растворимые электроды (медь, никель и др.) окисляются под действием электрического тока. На катоде происходит процесс восстановления, на аноде – окисления. Любой электролиз – процесс *несамопроизвольный*, т.е. требует затраты энергии в виде электрического тока.

Между катодом и анодом обычно устанавливают полупроницаемую перегородку, пропускающую ионы, но не пропускающую молекулы, чтобы исключить возможность взаимодействия продуктов электролиза, накапливающихся в приэлектродном пространстве.

Окислительное и восстановительное действие тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

Электролиз расплавов (если не учитывать трудности, связанные с высокой температурой) протекает просто: с момента подачи напряжения на электродах протекают процессы окисления и восстановления ионов, образовавшихся при плавлении электролита.

Если в расплаве находится смесь ионов различных электролитов, то порядок их разрядки на электродах определяется их электродными потенциалами в *данных условиях*: так как на катоде идет реакция восстановления, т.е. *прием электронов окислителем*, то в первую очередь должны реагировать *наиболее сильные окислители* (т.е. восстанавливаются катионы в порядке убывания E^0). На аноде протекают реакции *окисления восстановителей*, т.е. отдача электронов восстановителями. Поэтому в первую очередь на аноде должны реагировать *наиболее сильные восстановители* – вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал.

При электролизе выполняется закон сохранения электрического заряда: число электронов, отданных на аноде, должно равняться числу электронов, присоединенных на катоде.

При составлении схемы электролиза:

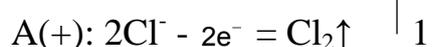
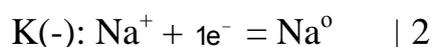
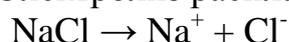
- записывают уравнение диссоциации электролита и определяют в каком порядке разряжаются ионы на электродах;
- записывают уравнения процессов на аноде и катоде и умножают их на наименьшие множители для установления равенства отданных и присоединенных электронов;
- суммируют полученные уравнения и получают *ионно-молекулярное* уравнение электролиза;
- на основании ионно-молекулярного уравнения составляют молекулярные уравнения электролиза.

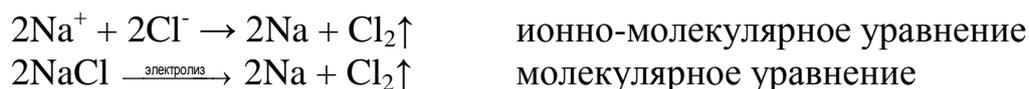
На основании схемы и молекулярного уравнения электролиза устанавливают, какие вещества разлагаются, какие выделяются на аноде и катоде, и какие вещества накапливаются в электролизере.

Катионы наиболее активных металлов (от Li^+ до Al^{3+} включительно), а также анионы SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , MnO_4^- и F^- разряжаются на электродах только при *электролизе расплавов*.

Рассмотрим несколько примеров электролиза в расплаве.

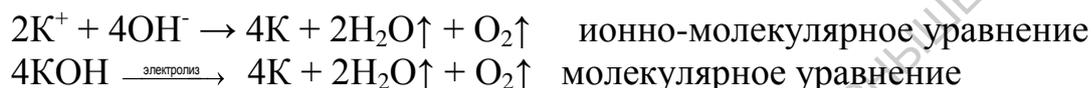
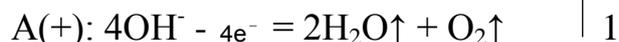
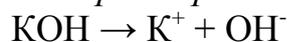
Пример. Электролиз расплава NaCl



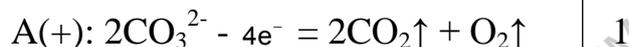
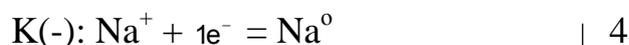
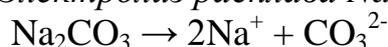


На поверхности катода образуется слой металлического натрия, а на аноде выделяется газообразный хлор.

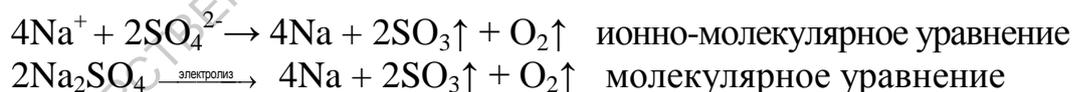
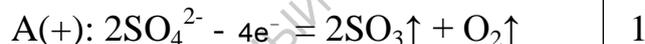
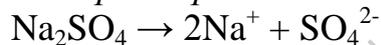
Пример. Электролиз расплава KOH



Пример. Электролиз расплава Na₂CO₃



Пример. Электролиз расплава Na₂SO₄

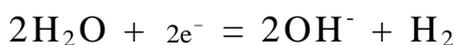


Для электролиза в расплаве используют вещества, которые плавятся без разложения.

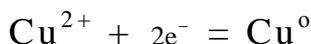
Методом электролиза расплавов получают главным образом легкие металлы (алюминий, натрий), которые нельзя получить из растворов.

При электролизе *водных растворов* электролитов на электродах наряду с разряжением катионов и анионов или вместо них могут восстанавливаться или окисляться молекулы воды. Чтобы определить, какие частицы участвуют в катодном процессе нужно воспользоваться рядом стандартных электродных потенциалов. В зависимости от значения электродного потенциала возможны три варианта протекания катодного процесса:

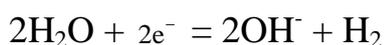
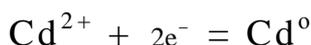
1. Если в растворе содержатся катионы, например K⁺, Ca²⁺, Al³⁺ (E⁰ < -1,18 В), то они не будут восстанавливаться в водном растворе, т.к. легче них восстанавливаются молекулы воды:



2. Если в растворе содержатся ионы, потенциал которых больше нуля ($E^0 > 0$), то они легко восстанавливаются на катоде, например:

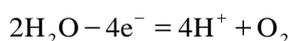


3. В растворе, содержащем ионы, значение стандартного потенциала которых находится в интервале от -1,18 В до 0 В, при электролизе протекает параллельно два процесса – восстановление катионов металла и молекул воды, например:



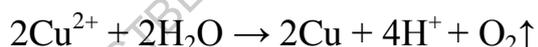
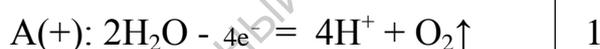
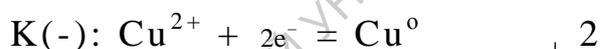
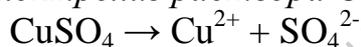
При этом большая часть из всего количества электричества расходуется на восстановление ионов металла.

В анодном процессе могут принимать участие только анионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , OH^- . Если в растворе присутствуют другие анионы, то окислению подвергается вода:

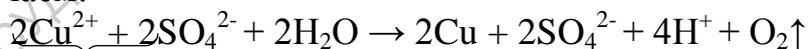


Следовательно, использовать процессы электролиза растворов для получения металлов можно только в том случае, если в растворе имеются катионы, способные разряжаться на катоде.

Пример. Электролиз раствора CuSO_4 (инертные электроды)



После добавления в обе части ионно-молекулярного уравнения катионов 2SO_4^{2-} получаем:

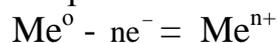


Молекулярное уравнение электролиза:



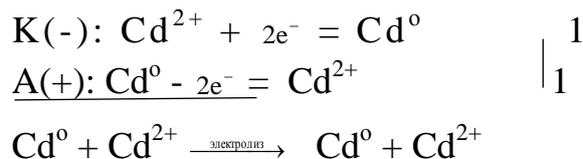
На катоде выделяется металлическая медь, на аноде – кислород, в электролизере (в анодном пространстве) накапливается серная кислота.

Если анод растворимый, т.е. изготовлен из Cu , Ag , Zn , Ni , Fe и других металлов (кроме Pt и Au), то, независимо от природы аниона, всегда идет окисления атомов металла из которого изготовлен анод:



Образовавшиеся при этом катионы металла переходят в раствор. Масса анода уменьшается, отсюда и его название – **растворимый**. Анионы остаются в растворе. На катоде катионы металла разряжаются.

Пример. Электролиз раствора $Cd(NO_3)_2$ (анод растворимый – Cd)



Так как все ионы сокращаются, то составить молекулярное уравнение электролиза нитрата кадмия невозможно. Это означает, что электролиз раствора $Cd(NO_3)_2$ с анодом из кадмия сводится к переносу кадмия с анода на катод.

Современной полупроводниковой и атомной технике необходимы металлы весьма высокой чистоты (содержащие примеси порядка 10^{-8} %). Важнейшими методами глубокой очистки металлов являются *зонная плавка, разложение летучих соединений металлов, переплавка металлов в вакууме* и др.

Проработав предлагаемый теоретический материал, студенты должны

знать:

- особенности электронного строения атомов металлов;
- понятие о металлической связи;
- количественные характеристики металлических свойств (потенциал ионизации, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы);
- физические свойства металлов, обусловленные металлической связью
- основные способы получения металлов;
- восстановительные свойства металлов (взаимодействие с водой; взаимодействие с кислотами, в которых окислителями являются ионы водорода; взаимодействие с кислотами-окислителями; реакции с простыми веществами-неметаллами, с оксидами, с солями менее активных металлов)

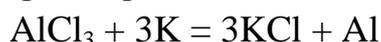
уметь:

- описывать различные типы атомов металлов периодической таблицы – *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы;
- записывать электронную конфигурацию атомов металлов в основном, возбужденном состояниях, и ионов исходя из положения элемента в периодической системе;
- определять валентные возможности атомов металлов и степени окисления в соединениях;
- оценивать изменение металлических свойств по периоду слева направо и по группе сверху вниз;
- предсказывать формулы ионных соединений, образуемых распространенными металлами и неметаллами;

- применять величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для оценки восстановительных свойств металлов;
- записывать уравнения химических реакций, характеризующих восстановительные свойства металлов.

ЭТО ИНТЕРЕСНО...

Алюминий открыт Х.Эрстедом в 1825г. При восстановлении хлорида алюминия амальгамой калия при нагревании:



Промышленный способ получения алюминия электролизом расплава Al_2O_3 в криолите $2\text{Al}_2\text{O}_3 = 4\text{Al} + 3\text{O}_2$ разработан в 1886 г.

Медь известна с глубокой древности в чистом виде и как сплав с оловом – бронза. Медь изредка встречается в самородном виде, самый крупный из найденных самородков весил 420 т.

Нейзильбер (никелевая латунь) – сплав меди, никеля и цинка; применяется в часовом и монетном деле, для изготовления музыкальных инструментов.

Апплике - металлические изделия, покрытые тонким слоем серебра.

Глянцгольд – «жидкое золото», вязкая бурая жидкость, содержащая золото, применяется для живописи по фарфору.

Вермель – изделие из позолоченного серебра.

Сталь умели изготавливать в Древнем Египте. Доказательством этому служит стальное долото, которое было найдено в каменной кладке пирамиды Хуфу, построенной за 2900 лет до н.э.

1г *золота* можно вытянуть в паутиновидную проволоку длиной 3240 м; золотую пластинку размером в 1 копейку советской чеканки можно расплющить до размера в 4 м².

Натрий и калий были получены электролизом солей Г.Деви (1778-1829) в 1807 г и первый был назван *содий*, а второй – *потассий*, отсюда название карбонатов этих металлов: сода и поташ соответственно.

Термит – сплав порошка алюминия с железной окалиной; применяется при сварке металлов; на войне применялась в зажигательных бомбах.

Нихром – жаропрочный сплав никеля, хрома и железа, обладает большим электрическим сопротивлением; применяется для изготовления электронагревательных приборов.

Победит – сплав углерода, вольфрама и кобальта, по твердости близок к алмазу; применяется при бурении горных пород.

Лужение – покрытие железных изделий тонким слоем олова для защиты от коррозии.

Степень усвоения изученного материала можно проконтролировать в ходе самостоятельной внеаудиторной работы при ответе на различные вопросы тестовых заданий.

В качестве примера рассмотрено *решение одного из вариантов тестов*. Дано подробное описание методики ответов на поставленные вопросы, т.к. основная часть студентов предпочитает метод «угадайки».

1. Щелочные металлы можно получить:

- 1) восстановлением из оксидов
- 2) электролизом растворов солей
- 3) обжигом сульфидных руд и последующим восстановлением
- 4) электролизом расплавов солей

Решение:

Щелочные металлы – самые активные, растворимы в воде, промышленным способом получения является электролиз расплавов солей. Ответ – 4.

2. Укажите символы ионов с сокращенной электронной конфигурацией в основном состоянии $\dots 3d^4 4s^0$:

- 1) Cr^{2+}
- 2) Fe^{3+}
- 3) Mn^{3+}
- 4) Ni^{3+}

Решение:

При образовании катионов d-металлов электроны покидают внешний s-подуровень, а затем предвнешний d-подуровень. Запишем электронные конфигурации соответствующих атомов и катионов:



Ответ- 1.

3. С водой (н.у.) взаимодействуют металлы ряда:

- 1) натрий, магний, алюминий
- 2) барий, медь, хром
- 3) железо, медь, цинк
- 4) барий, натрий, цезий

Решение:

В соответствии с рядом напряжений металлов с водой взаимодействуют металлы, стоящие от лития по алюминий, однако магний растворяется в воде только при кипячении, а алюминий – после удаления оксидной пленки.

Ответ – 4.

4. Какие из перечисленных веществ взаимодействуют с водным раствором гидроксида натрия:

- 1) алюминий
- 2) хлор
- 3) оксид углерода (IV)
- 4) оксид железа (II)

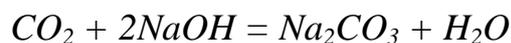
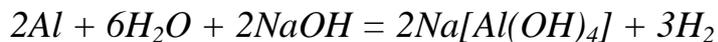
Решение:

Al – амфотерный металл, растворяется в щелочной среде;

Cl₂ – диспропорционирует в растворах щелочей, т.к. способен проявлять свойства окислителя и восстановителя одновременно;

CO₂ – кислотный оксид, взаимодействует с растворами щелочей;

FeO – основной оксид, не взаимодействует с растворами щелочей;



FeO + *NaOH* = не взаимодействует. Ответ – 1,2,3.

5. Используя метод электронного баланса, укажите сумму коэффициентов в уравнении окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:

$$Mg + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + \dots + \dots$$

Решение:

Учитывая условие задания, допишем продукты реакции : нитрат магния и вода



Запишем уравнение электронного баланса, укажем окислитель и восстановитель:



Расставим коэффициенты в уравнении реакции, учитывая, что число атомов каждого вида должно быть одинаковым в левой и правой части уравнения:

$$4Mg + 10HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + 4Mg(NO_3)_2 + 3H_2O$$

Сумма коэффициентов = 4 + 10 + 1 + 4 + 3 = 22. Ответ – 22.

Для самоконтроля знаний, каждый студент может воспользоваться следующими тестовыми заданиями:

1. Наиболее активно с кислородом реагирует:

- 1) золото 2) серебро 3) цинк 4) железо

2. Укажите нитраты, продуктом разложения которых являются металлы:

- 1) $AgNO_3$ 2) $Ba(NO_3)_2$ 3) $Pb(NO_3)_2$ 4) $Hg(NO_3)_2$

3. Отметьте верные утверждения:

- 1) все *d*- и *f*-элементы металлы
2) щелочные и щелочноземельные металлы, а также алюминий встречаются в природе в свободном виде
3) в электрохимическом ряду металлов слева направо в растворах восстановительные свойства уменьшаются
4) по группе сверху вниз для элементов главных подгрупп металлические свойства увеличиваются

16. Продукты электролиза расплава карбоната натрия:

- 1) натрий и кислород
- 2) натрий, кислород, оксид углерода (IV)
- 3) кислород и углекислый газ
- 4) углекислый газ и натрий

17. Выделение водорода наблюдается при внесении порошка цинка в водные растворы:

- 1) HCl
- 2) Na₂CO₃
- 3) NaHSO₄
- 4) Na₂SO₄

18. Укажите сумму коэффициентов в правой части уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



19. Алюминий в промышленности получают электролизом расплава смеси Al₂O₃ и криолита, последний добавляют, чтобы:

- 1) повысить выход алюминия
- 2) повысить степень чистоты алюминия
- 3) понизить температуру плавления смеси
- 4) защитить электроды от разрушения

20. Переход $3d^3 \rightarrow 3d^5$ соответствует изменению степени окисления:

- 1) Fe⁺³ → Fe⁺²
- 2) Cr⁰ → Cr⁺²
- 3) Mn⁺⁴ → Mn⁺²
- 4) Ni⁰ → Ni⁺²

21. Какие металлы растворяются как в разбавленной серной кислоте, так и в растворе гидроксида калия:

- 1) Ba
- 2) Zn
- 3) Ca
- 4) Al

22. Наиболее ярко выраженные восстановительные свойства в водном растворе проявляет металл с электронной конфигурацией:

- 1) 1s²2s²2p⁶3s¹
- 2) 1s²2s¹
- 3) 1s² 2s²2p⁶3s²3p⁶4s¹
- 4) 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹

23. С концентрированными серной и азотной кислотами при комнатной температуре не реагируют металлы:

- 1) медь
- 2) алюминий
- 3) железо
- 4) цинк

24. Укажите продукты электролиза водного раствора CuSO₄ (инертные электроды):

- 1) медь, водород, кислород
- 2) медь, серная кислота, кислород
- 3) водород, кислород, серная кислота
- 4) водород, кислород

25. Алюмотермия – это процесс:

- 1) получения защитной пленки на поверхности металла
- 2) получения водорода при растворении алюминия в щелочи
- 3) получения металлов из их оксидов

4) получения алюминия при электролизе расплава оксида алюминия в криолите

26. Продуктом восстановления концентрированной серной кислоты при взаимодействии с металлами могут быть вещества:

1) H_2S 2) SO_2 3) S 4) SO_3

27. Какие металлы не реагируют как с разбавленной серной, так и с разбавленной соляной кислотой?

1) цинк 2) магний 3) медь 4) серебро

28. Укажите справедливые утверждения:

1) гидроксиды щелочных металлов образуются при растворении металлов в воде

2) щелочные металлы имеют одинаковое число энергетических уровней

3) щелочные металлы имеют одинаковое число валентных электронов

4) щелочные металлы каждого периода имеют наименьшее значение потенциала ионизации

29. Напишите уравнение реакции электролиза в растворе нитрата алюминия (инертные электроды) и определите сумму коэффициентов.

30. Какие металлы реагируют с хлоридом меди (II), вытесняя медь из водного раствора соли:

1) Zn 2) Fe 3) Ag 4) Hg

31. Определите продукты электролиза (с инертными электродами) водного раствора нитрата серебра:

1) металл 2) кислота 3) водород 4) кислород

32. Какие металлы образуют как основные, так и кислотные оксиды:

1) Cr 2) K 3) Ag 4) Mn

33. Какова роль алюминия в алюмотермических процессах?

1) катализатор 2) окислитель

3) удаление шлака 4) восстановитель

34. Укажите коэффициент перед восстановителем в уравнении окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



35. Какие металлы реагируют с водой с образованием оснований:

1) калий 2) хром 3) барий 4) железо

36. Взаимодействие невозможно между металлом и раствором соли:

1) железом и сульфатом алюминия

2) медью и нитратом серебра

3) натрием и хлоридом цинка

4) цинком и нитратом свинца

1) 2 2) 3 3) 6 4) 8
49. Какие вещества образуются при электролизе на инертных электродах водного раствора MnSO_4 :

1) Mn 2) H_2 3) O_2 4) H_2SO_4

50. Какие продукты образуются при растворении металлического хрома в концентрированной азотной кислоте при нагревании:

1) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 2) NO 3) NO_2 4) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$

51. Какова электронная конфигурация атома марганца в возбужденном состоянии:

1) $\dots 4s^2 4p^5$ 2) $\dots 3d^5 4s^2$
3) $\dots 3d^6 4s^1$ 4) $\dots 3d^5 4s^1 4p^1$

Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия: в 3 т.- М.: Академия, 2004. – Т.1. – 240с.
2. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах. / Ю.Д.Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007.
3. Неорганическая химия: учеб.для вузов / Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин. – 3-е изд., испр.,- М.: Дрофа, 2005. – 591с.
4. Гельфман М.М., Юстратов В.П.Химия. Серия «Учебники для ВУЗов Специальная литература». – СПб.: Лань. 2000. – 480с.
5. Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю., Логинова Г.Н. Общая и неорганическая химия в вопросах: пособие для ВУЗов / Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Дрофа, 2004. – 304с.
- 6.Коровин Н.В. Общая химия: учебник для технических направлений и спец. ВУЗов. – М.: Высш.шк., 1998. – 559с.
7. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические Свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А.Лидиа. – 5-е изд., стер.- М.:КолосС, 2006. – 480 с.
8. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / Ю.М. Корнев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М.Дунаева. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
- 9.Химия: Справочник для старшеклассников и поступающих в вузы / Р.А.Лидин, Л.Ю.Аликберова. – М.: АСТ-ПРЕСС КНИГА, 2012. – 512 с.