

ГЛАВА VII

МЕТАЛЛЫ

Изучая этот раздел, вы расширите свои знания о мире металлов, о способах получения металлов и сплавов, областях их применения, научитесь прогнозировать и объяснять физические и химические свойства металлов и их соединений, освоите методы определения ионов многих металлов в растворах, ознакомитесь с причинами коррозии железа и возможностями её предупреждения.

Важнейшие понятия темы: металлы, сплавы металлов, ряд активности металлов, коррозия, электролиз, основные оксиды, основания, амфотерные оксиды и гидроксиды, качественные реакции на катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

§ 43. Металлы. Общая характеристика

Металлы — это кристаллические простые вещества с металлической связью между плотно упакованными атомами.

В таблице периодической системы металлы расположены левее условной ступенчатой линии (см. рис. 61). К металлам относятся s -элементы (кроме H и He), часть p -элементов и все d - и f -элементы.

Особенности электронного строения атомов металлов

У атомов металлов число электронов на внешнем слое в основном составляет от 1 до 3. Исключением являются всего несколько металлов: Ge, Sn, Pb (4 электрона); Sb, Bi (5 электронов); Po (6 электронов). В периоде у атомов металлов больше радиус, чем у неметаллов, так как малы силы кулоновского взаимодействия электронов с ядром.



Напомним, что по структуре кристаллов и электрофизическим свойствам германий и одна из аллотропных модификаций олова являются полупроводниками.

Электронные конфигурации внешней электронной оболочки атомов s -элементов 2-го и 3-го периодов, а также p -элемента 3-го периода Al приведены в главе 2, таблице 6 и в Приложении 1. Атомы элементов IA- и IIA-групп

2–7-го периодов имеют электронную конфигурацию ns^1 и ns^2 соответственно. Металлы — это и p -элементы IIIA–VIA-групп 3–7-го периодов (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Po); их электронные конфигурации ns^2np^1 , ns^2np^2 , ns^2np^3 , ns^2np^4 .

В периодической системе в каждом периоде, начиная с 4-го и заканчивая 7-м, имеется по 10 d -элементов, у атомов которых с ростом порядкового номера последовательно заполняются пять d -орбиталей.

Обратим внимание, что энергия $3d$ -подуровня выше, чем $4s$ -подуровня. Поэтому d -электроны могут принимать участие в образовании химических связей, то есть атомы d -элементов имеют большее число валентных электронов по сравнению с атомами s - и p -элементов, относящихся к металлам.

Знакомые вам примеры d -элементов — Fe (элемент VIII-группы 4-го периода, формула электронной конфигурации $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$), а также Cu (элемент IB-группы 4-го периода, формула электронной конфигурации $1s^22s^22p^63s^23p^64s^13d^{10}$).

Начиная с 6-го периода в периодической системе появляются f -элементы, которые объединены в семейства по 14 элементов (за счёт сходных химических свойств) и носят особые названия лантаноидов и актиноидов.

При образовании металлической связи атомы металлов легко обобществляют свои валентные электроны. Электроны принадлежат не отдельным атомам, а являются общими для всех атомов и свободно перемещаются по всему кристаллу (см. гл. 3, рис. 26). Металлическая связь присуща металлам в жидком и твёрдом агрегатном состояниях.

Нахождение металлов в природе

На долю металлов приходится 25 % массы земной коры и 3–5 % массы тела человека. В земной коре самым распространённым металлом является алюминий (рис. 102).

Формы нахождения металлов в природе соотносятся с химической активностью их простых веществ. Наиболее активные металлы находятся в природе, как правило, в виде солей — хлоридов, сульфатов, карбонатов, фосфатов, силикатов (NaCl , KCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

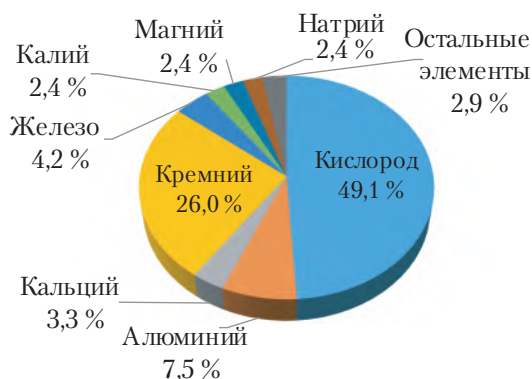


Рис. 102. Распространённость металлов в земной коре

CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), алюмосиликатов. Металлы средней активности представлены в природе чаще всего оксидами и сульфидами (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnS , CuFeS_2 , PbS , Cr_2O_3). Металлы низкой активности (Cu , Ag , Au , Pt) встречаются в природе в свободном состоянии. Многие минералы имеют сложный состав и включают катионы двух-трёх разных металлов и анионы разных кислотных остатков неорганических кислот и гидроксильные группы (Приложение 2).

В крови человека обнаружено более 60 химических элементов-металлов. В организме человека присутствуют *макроэлементы* — калий, кальций, натрий, магний, а в меньших количествах *микроэлементы* — алюминий, железо, марганец, медь, цинк и другие.

Физические свойства металлов

Для металлов характерны высокие тепло- и электропроводность, пластичность (ковкость) и металлический блеск (§ 11, табл. 8). Отличительной чертой электропроводности металлов является её зависимость от температуры: с ростом температуры их электропроводность уменьшается. При этом она в 10^{14} раз и более превышает электропроводность диэлектриков. Наиболее высокой электро- и теплопроводностью обладают серебро, золото, медь и алюминий, самой низкой — ртуть и висмут (рис. 103).

Пластичность (ковкость) металлов выражается в их способности изменять форму при давлении, вытягиваться в проволоку, прокатываться в тонкие листы (рис. 104). Пластичность металлов объясняется тем, что плотно уложенные слои атомов металла могут скользить относительно друг друга, не разрушая объединяющие их химические связи (см. § 16, рис. 39). По пластичности металлы подразделяют на высокопластичные

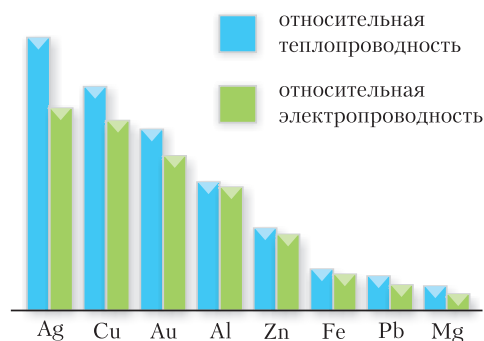


Рис. 103. Тепло- и электропроводность металлов



Рис. 104. Ковка металла как демонстрация его пластичности

(по убыванию) — Au, Ag, Pb, Cu, Fe, Ti, Sn, Al; пластичные — Mg, Zn, Mo, W; хрупкие — Cr, Mn, Sb.

По агрегатному состоянию при комнатной температуре все металлы, за исключением ртути, — *твёрдые* вещества с кристаллической структурой. Температуры плавления металлов лежат в диапазоне от $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ртуть) до $3422\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вольфрам) (рис. 105).

По плотности металлы делят на тяжёлые и лёгкие. Примерами лёгких металлов служат калий ($\rho = 0,9\text{ г/см}^3$), алюминий ($\rho = 2,7\text{ г/см}^3$). К тяжёлым относятся металлы, расположенные в периодической системе за железом, например свинец, ртуть, золото. У тяжёлых металлов плотность больше $7,8\text{ г/см}^3$. Так, плотность золота составляет $19,3\text{ г/см}^3$.

Самые твёрдые металлы — вольфрам, хром, титан, молибден (рис. 106). Твёрдость хрома и вольфрама приближается к твёрдости корунда (Приложение 2). К мягким металлам относятся, например, натрий и калий. Их слитки можно разрезать ножом.

Полированная поверхность металлов обладает характерным металлическим блеском. Благодаря этому свойству тонкие слои серебра или алюминия на гладкой поверхности, например стекла, используют для изготовления зеркал.

Сплавы металлов, их состав, свойства, применение

В технике и в быту, как правило, используют не индивидуальные металлы, а их сплавы. Наиболее часто сплавы получают металлургическим путём, расплавляя механические смеси двух и более металлов или смеси металлов с неметаллами. Полученные расплавы выдерживают при определённой температуре для протекания взаимодействия компонентов, а затем кристаллизуют.

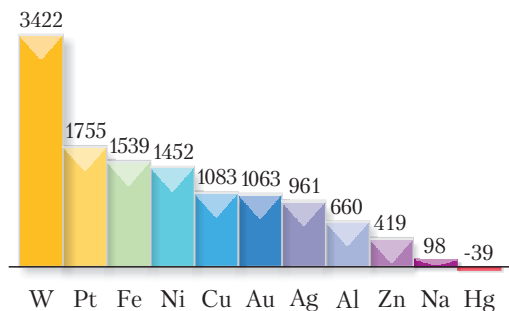


Рис. 105. Температуры плавления металлов

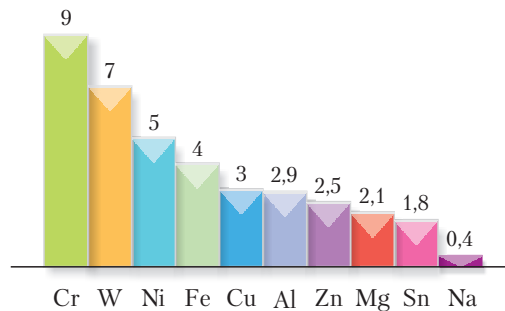


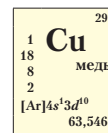
Рис. 106. Относительная твёрдость металлов по шкале Мооса

Под металлическими сплавами понимают материалы, имеющие металлические свойства и состоящие из двух или большего числа химических элементов, из которых хотя бы один является металлом.

Свойства сплава зависят от природы и количественного соотношения компонентов, метода получения и обработки. Сопоставим такие свойства индивидуальных металлов и сплавов, как температура плавления, твёрдость и плотность.

Сплавы часто отличаются более *низкими температурами плавления* по сравнению с индивидуальными металлами. Например, чистый свинец плавится при температуре $+327,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, а чистое олово — при $+232\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сплав на основе олова, содержащий 36 % свинца, имеет температуру плавления $+181\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сплавы обычно *твёрже* чистого металла, их электро- и теплопроводность меньше. Многие сплавы известны человеку с древних времён. Первые металлические предметы, которые удалось найти археологам, были сделаны из *бронзы* — сплава, который дал название целой эпохе развития человечества. *Плотность* сплавов обычно имеет значение промежуточное между плотностями индивидуальных компонентов сплава.

Бронзами называют сплавы меди с другими металлами, например оловом, железом, алюминием и др., кроме цинка и никеля. Наиболее распространены оловянистые бронзы — сплавы Cu—Sn, в которых содержание олова достигает нескольких процентов, а иногда и выше. Сплав меди с цинком с разным содержанием цинка, иногда даже до 50 %, называют *латунью*. Благодаря устойчивости к механическому истиранию и высокой коррозионной стойкости бронзу и латунь применяют для изготовления деталей машин и приборов, различной фурнитуры, труб. Бронзу используют для литья скульптур и памятников. Нам всем знакомы бронзовые люстры и статуэтки, латунные краны, самовары, дверные ручки (рис. 107).



Бронза



Латунь



Сталь



Сплав алюминия

Рис. 107. Изделия из сплавов металлов

На данном этапе развития цивилизации наиболее широко применяемый металл — железо, но его не используют в чистом виде. Твёрдость чистого железа невелика. Кроме того, оно быстро окисляется на воздухе, особенно во влажной атмосфере, от чего изделия из него приходят в негодность. Поэтому используют сплавы железа, содержащие углерод и примеси других металлов. При содержании углерода более 2 % по массе — это *чугуны*, менее 2 % — *стали*.

Благодаря хорошим литейным качествам, прочности, малому коэффициенту трения и многим другим полезным качествам чугун используют для изготовления деталей арматуры, оснований станков, подшипников, котлов и многих других изделий машино-, тракторо- и станкостроения. Сталь в сравнении с чугуном более пластична, прочнее, твёрже, легче обрабатывается механически. Некоторые её сорта, содержащие примеси Cr, Ni, Mo, Ti, более коррозионностойкие. Сплавы железа с никелем, хромом и другими металлами (до нескольких процентов), содержащие менее 2 % углерода, незаменимы при изготовлении строительных конструкций, деталей машин, рельсов, режущего инструмента, арматуры (рис. 107).

Дюралюминий — сплав алюминия (94 %) с медью, магнием и марганцем — основной конструкционный материал в авиации, космонавтике, производстве скоростных поездов, автомобилей и других областях промышленности, для которых принципиальную роль играет минимальная масса конструкции. Этот сплав отличается не только лёгкостью, но и прочностью (см. рис. 107).



Сплав вольфрама с кобальтом и углеродом (победит) по твёрдости близок к алмазу. Из него изготавливают сверхпрочные инструменты для металлообработки и бурения горных пород, свёрл по бетону.

Чистое золото — мягкий металл, поэтому в ювелирных изделиях используют его более твёрдые сплавы, например, с медью, никелем. Добавление в золото других металлов изменяет не только его механические свойства, но и цвет. Например, при содержании палладия более 10 % золото окрашивается в белый цвет с лёгким телесным оттенком.

Металлы — это кристаллические вещества с металлической связью между плотно упакованными атомами.

Для металлов характерны высокие тепло- и электропроводность, высокая пластичность (ковкость) и металлический блеск.

Металлические сплавы — это материалы, имеющие металлические свойства и состоящие из двух или большего числа химических элементов, из которых хотя бы один является металлом.

Вопросы, задания, задачи

1. Перечислите и объясните: а) общие физические свойства металлов; б) важнейшие физические отличия сплавов от индивидуальных металлов.
2. Приведите электронные конфигурации атомов, сравните радиусы атомов: а) натрия и лития; б) магния и аргона.
3. Объясните, почему при сильном морозе за металлическую дверную ручку, в отличие от деревянной, голой рукой братья не рекомендуется.
4. Определите степени окисления атомов металлов в соединениях: MgS , NaNO_3 , FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CrO_3 .
5. Расположите символы металлов в порядке возрастания радиуса их атомов: Mg , Na , Li , Fr , Ba .
6. Используя данные рисунков 103 и 106, объясните, какие металлы можно применять: а) для резки алюминия, магния, олова, натрия; б) в качестве электропроводки или для изготовления электрических контактов.
7. Исключите лишнее и обоснуйте свой выбор:
а) $1s^2 2s^2 2p^5$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; г) $1s^2 2s^2 2p^6$.
8. Монета массой 3,9 г имеет объём $0,5 \text{ см}^3$. Из какого металла (сплава) она изготовлена? Для ответа используйте данные таблицы.

Металлы(сплавы)	Плотность, г/см^3	Металлы (сплавы)	Плотность, г/см^3
Алюминий	2,7	Медь	8,96
Сталь	7,6–7,9	Серебро	10,5
Бронза	8,7–9,0	Золото	19,3
Никель	8,9	Платина	21,5

9. Магний — один из важнейших биогенных элементов. Его содержание в организме человека составляет около 0,05 %. Определите массу магния и число его атомов в организме человека массой 60 кг.

10. Определите металл, массовая доля которого в его оксиде состава Me_2O_3 равна 68,42 %.

**§ 44. Общие химические свойства металлов**

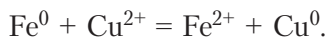
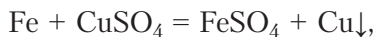
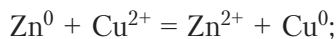
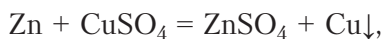
По химическим свойствам металлы являются восстановителями, так как легко отдают свои электроны атомам неметаллов, превращаясь в положительно заряженные ионы — *катионы*.

Способность атомов металлов отдавать, а их катионов — присоединять электроны может служить мерой их химической активности. Так, алюминий на воздухе очень быстро покрывается оксидной плёнкой, а с золотом заметных изменений не происходит. Цинк активно взаимодействует с соляной

кислотой, а серебро — нет. Поэтому алюминий и цинк можно отнести к активным металлам, а золото и серебро — к неактивным.

Ряд активности металлов

Химическую активность разных металлов легко сопоставить, анализируя их поведение в водных растворах солей и кислот. Например, если в раствор сульфата меди(II) опустить цинковую пластинку или железный гвоздь, то практически сразу же на их поверхности появляется красноватый налёт меди. Это свидетельствует о том, что цинк и железо вытесняют медь из раствора. Эти процессы можно представить следующими уравнениями:



В этих реакциях цинк и железо отдают свои электроны ионам меди, то есть они окисляются. Ионы меди принимают электроны, поэтому медь восстанавливается.

Если поступить наоборот и в раствор сульфата цинка поместить медную пластинку, то на ней не произойдёт осаждения цинка. В чём тут причина?

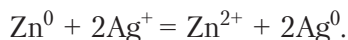
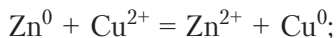
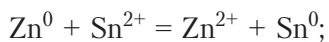
Экспериментальным путём, изучая способность одних металлов вытеснять другие из водных растворов их солей, русский учёный Н. Н. Бекетов расположил металлы в ряд. В нём металлы, находящиеся левее, способны восстанавливать последующие из растворов их солей. Поскольку эта способность металлов связана с их восстановительной активностью, то этот ряд получил название ряда активности металлов.

Ряд активности металлов

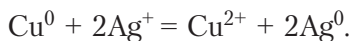
Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pd Pt Au

Чем левее в этом ряду расположен металл, тем большими восстановительными свойствами в водном растворе он обладает, то есть легче отдаёт свои электроны окислителю и переходит в виде катиона в раствор; тем труднее катион этого металла восстанавливается. Цинк и железо легче отдают свои электроны, чем медь, и поэтому восстанавливают Cu^{2+} из раствора.

По положению цинка в ряду активности можно прогнозировать, что этот металл способен восстановить из раствора ионы олова, меди и серебра:



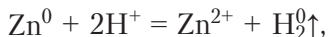
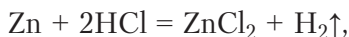
В то же время медь будет восстанавливать только ионы серебра, но не восстановит ионы олова:



Это означает, что цинк обладает большей восстановительной способностью. Он легче отдаёт электроны, чем олово, медь и серебро. Поэтому цинк считается более активным металлом, чем эти металлы. В свою очередь, медь — более активный металл, чем серебро.

Ряд активности металлов позволяет не только прогнозировать поведение металлов в реакциях с растворами солей, но и сравнивать их отношение к воде, растворам кислот, а также к неметаллам и ряду других веществ.

Так, слева от водорода расположены металлы, которые вытесняют водород из воды и кислот (то есть восстанавливают ионы водорода H^+). Металлы, расположенные справа от водорода, такой восстановительной активности в реакциях с растворами кислот не проявляют. Например, цинк реагирует с соляной кислотой, вытесняя водород:



а серебро водород не вытесняет.

Взаимодействие металлов с простыми и сложными веществами

К общим химическим свойствам металлов относят их реакции с неметаллами, водой, кислотами, солями. Для некоторых металлов также характерны реакции с растворами щелочей. Часть металлов вступает в реакции с органическими веществами. Многие перечисленные взаимодействия вам известны из предыдущих глав пособия. Кроме того, вы изучали химические свойства металлов в 9-м классе. Поэтому на данном этапе обучения мы систематизируем известные вам свойства, составив таблицу 31.

Таблица 31. Общие химические свойства металлов

Реагенты и уравнения реакций	Особенности взаимодействия с металлами
Неметаллы $2\overset{0}{\text{Cu}} + \overset{0}{\text{O}_2} \overset{t}{=} 2\overset{+2-2}{\text{CuO}}$ $2\overset{0}{\text{K}} + \overset{0}{\text{H}_2} \overset{t}{=} 2\overset{+1-1}{\text{KH}}$ $6\overset{0}{\text{Li}} + \overset{0}{\text{N}_2} = 2\overset{+1-3}{\text{Li}_3\text{N}}$ $2\overset{0}{\text{Fe}} + 3\overset{0}{\text{Cl}_2} \overset{t}{=} 2\overset{+3-1}{\text{FeCl}_3}$	Образуют бинарные соединения: оксиды, гидриды, нитриды, галогениды. Реакции протекают как при обычных условиях, так и при нагревании
Вода а) $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$ б) $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \overset{t}{=} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$ $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \overset{t}{=} \text{ZnO} + \text{H}_2\uparrow$ в) $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \overset{t}{=} \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$	<p>Щелочные и щёлочноземельные (Ca, Sr, Ba, Ra) металлы образуют водород и щёлочь при обычных условиях.</p> <p>Металлы средней активности, реагируя с парами воды, образуют оксиды.</p> <p>Образуют нерастворимые основания: магний реагирует с кипящей водой; алюминий реагирует с водой, если с поверхности удалена плёнка оксида, например алюминий амальгамирован</p>
Кислоты $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$	Щелочные металлы реагируют с кислотами-окислителями $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ со взрывом. Pb пассивируется в разбавленных HCl, H_2SO_4 . Напомним, что при взаимодействии металлов с кислотами-окислителями $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ и $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ водород не выделяется, а образуются продукты восстановления азота и серы
Соли $\text{Fe} + \text{CuCl}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{Cu}\downarrow$ $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag}\downarrow + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	В водных растворах металлы s-элементов, обладающие сильными восстановительными свойствами, вытесняют из воды водород, а не ионы менее активных металлов солей. Остальные металлы реагируют в соответствии с положением в ряду активности
Растворы щелочей $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}(\text{p-p}) = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$	В такие реакции вступают цинк, алюминий, бериллий



Активные металлы (Na, K) вступают в реакции с карбоновыми кислотами, спиртами, фенолами.



Положение металла в ряду активности металлов позволяет прогнозировать его поведение в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водных растворах.

Атомы металлов во всех химических превращениях являются восстановителями.

Вопросы, задания, задачи

1. Назовите характерные для металлов физические свойства.
2. Перечислите *p*-элементы, которые относятся к элементам-металлам.
3. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции методом электронного баланса:
 $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{разб})} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.
4. Составьте уравнения возможных химических реакций с учётом, что медь окисляется до степени окисления +2:
а) $\text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow$; б) $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$;
в) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})} \rightarrow$; г) $\text{Ni} + \text{NaCl} \rightarrow$;
д) $\text{Zn} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$; е) $\text{Au} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$.
5. Составьте уравнения реакций взаимодействия цинка с неметаллами (O_2 , P), кислотами (разбавленными HCl , H_2SO_4), с растворами щелочей (NaOH , KOH), с солями (AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).
6. Цинк массой 1,3 г растворили в концентрированном растворе гидроксида натрия. Рассчитайте объём выделившегося газа.
7. Составьте уравнения реакций, которые могут протекать на поверхности активного металла, например лития, на воздухе.
8. Укажите, как изменится масса цинковой пластинки (увеличится, уменьшится, не изменится) при погружении её на небольшое время в раствор: 1) серной кислоты; 2) гидроксида натрия; 3) сульфата магния; 4) сульфата меди(II); 5) нитрата серебра(I).
9. Определите объём водорода, который выделится при взаимодействии 260 г цинка с раствором серной кислоты объёмом 250 см^3 . Массовая доля H_2SO_4 равна 15 %, плотность — $1,1 \text{ г/см}^3$.
10. Железную пластинку массой 90 г погрузили в раствор медного купороса. Через некоторое время её вынули, промыли, высушили и взвесили. Масса стала равна 92,4 г. Определите массу прореагировавшего железа и массу меди, осевшей на пластинке.



Лабораторный опыт 7. Взаимодействие металлов с растворами кислот

Реактивы: магний, цинк, железо, медь, раствор серной кислоты.

В четыре пробирки поместите металлы — магний, цинк, железо, медь — и добавьте к ним раствор серной кислоты (по 1 см^3).

Отметьте интенсивность выделения газа.

Сделайте вывод о химической активности металлов по отношению к кислотам.