

Лекція

Загальна характеристика металів

«Метали» походить від грецького metallon – шахта, копалина»

- ▶ **Метали** – це речовини, які мають певні особливості у будові атомів і кристалів та за звичайних умов виявлять специфічні характерні властивості: високу електропровідність, теплопровідність, від’ємний температурний коефіцієнт електричної провідності, здатність добре відбивати світлові хвилі (блиск), пластичність



Більшість металів достатньо поширена в природі

- ▶ В природі метали зустрічаються у різних формах:

Руда	Приклади сполук металів
Самородні	Cu, Ag, Au, As, Sb, Bi, Pd, Pt
Оксиди	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 , MnO_2 , TiO_2 , $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\cdot\text{WO}_3$, Cu_2O , ZnO
Карбонати	CaCO_3 , $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$, MgCO_3 , FeCO_3 , PbCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , ZnCO_3 , MnCO_3 , $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$
Сульфіди	Ag_2S , Cu_2S , CuS , PbS , ZnS , HgS , $\text{FeS}\cdot\text{CuS}$, FeS_2 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , MoS_2 , NiS , CdS
Галіди	NaCl , KCl , AgCl , $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl та MgCl_2 у морській воді
Сульфати	BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4\cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$
Силікати	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, ZrSiO_4 , $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Фосфати	LaPO_4 , $\text{LiF}\cdot\text{AlPO}_4$

Розповсюдження у природі

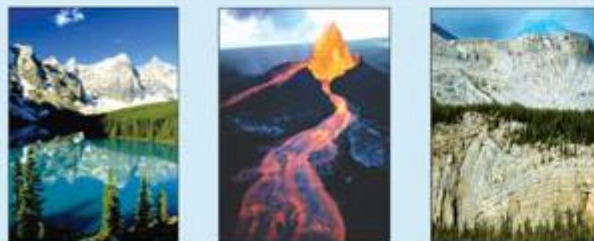


Багато металів широко поширені в природі. Так, вміст деяких металів в земній корі наступний:

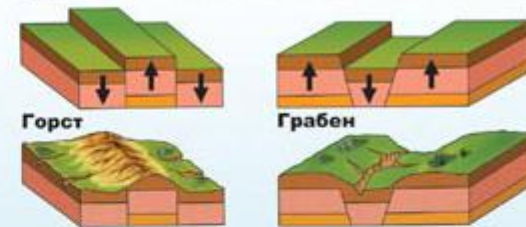
- алюмінію - 8,2%
- заліза - 4,1%
- кальцію - 4,1%
- натрію - 2,3%
- магнію - 2,3%
- калію - 2,1%
- титану - 0,56%

Велика кількість натрію і магнію міститься в морській воді: - 1,05%, - 0,12%.

СТРОЕНИЕ ЗЕМНОЙ КОРЫ



ДВИЖЕНИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ



СОСТАВ ЗЕМНОЙ КОРЫ



З хімічної точки зору металами називаються прості речовини, атоми яких на зовнішній оболонці містять невелику кількість електронів (від одного до трьох), мають великі ефективні радіуси, низькі значення потенціалів іонізації та високі відновлювальні властивості.

Атоми металів мають схожість в будові зовнішнього електронного шару, який утворений невеликим числом електронів (в основному не більше трьох).



У зв'язку з тим що електрони зовнішнього шару атомів металів слабо пов'язані з ядром, вони можуть бути «віддані» іншим частинкам, що і відбувається при хімічних реакціях:







Властивість атомів металів віддавати електрони є їх характерною хімічною властивістю і свідчить про те, що метали проявляють відновні властивості.



Серед 118 вивчених елементів 95 вважаються металами, хоч межа між металами й неметалами в періодичній системі є досить умовною – від В до At

IA											O						
1 H											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 He	
2 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
3 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VIB	VIB	VIB	VIB	VII	IB	IIB	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
4 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
5 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
6 Cs	56 Ba	*La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	113					
7 Fr	88 Ra	+Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt	110	111	112						

Лантоноїди	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Актиноїди	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

	- Лужні метали		- Лужноземельні метали		- Перехідні d-метали		- Амфотерні p-метали
---	----------------	---	------------------------	--	----------------------	---	----------------------

Напівметали – хімічні елементи, що займають проміжну позицію за своїми електрофізичними властивостями між власно **металами** і **напівпровідниками**.

- ▶ **Анізотропія** – нерівноцінність фізичних властивостей (механічних, оптичних, електричних тощо) речовини залежно від кристалографічного напрямку.
- ▶ **Напівпровідники** – речовини, які за своєю питомою провідністю займають проміжне місце між провідниками і діелектриками і відрізняються від провідників сильною залежністю питомої провідності від концентрації домішок, температури і дії різних видів випромінювання.
- ▶ **Поліморфізм** – це здатність однієї речовини у твердому стані утворювати різні кристалічні структури, що відрізняються одна від одної не тільки будовою кристалічних решіток, але і властивостями.

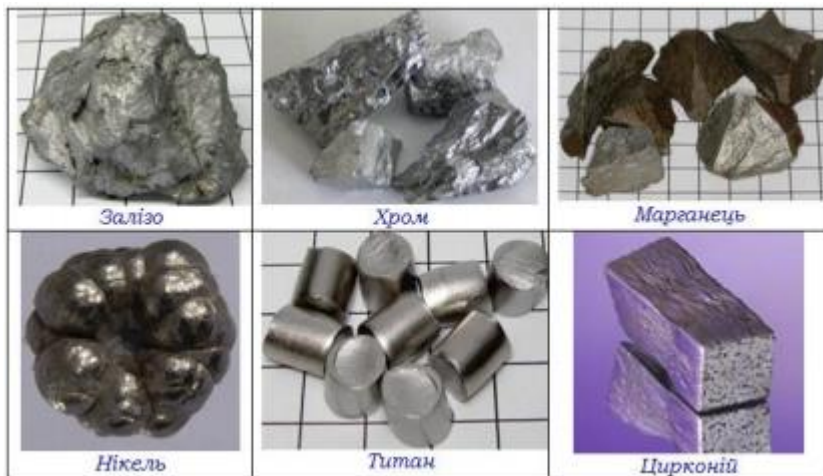


КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ

- ▶ Геохімічна класифікація, яка склалася історично, поділяє метали на **чорні** та **кольорові**.
- ▶ **чорні метали**, серед яких найтипівішими є залізо Fe, манган Mn, хром Cr тощо. Ці метали мають темно-сіре забарвлення, високу температуру плавлення, велику твердість. Для деяких з них характерне явище поліморфізму (Fe, Co, Mn, Ti, Zr, U);
- ▶ **кольорові метали**, що мають біле, жовте чи червоне забарвлення, низьку температуру плавлення, невелику твердість. Найтипівіший представник – мідь

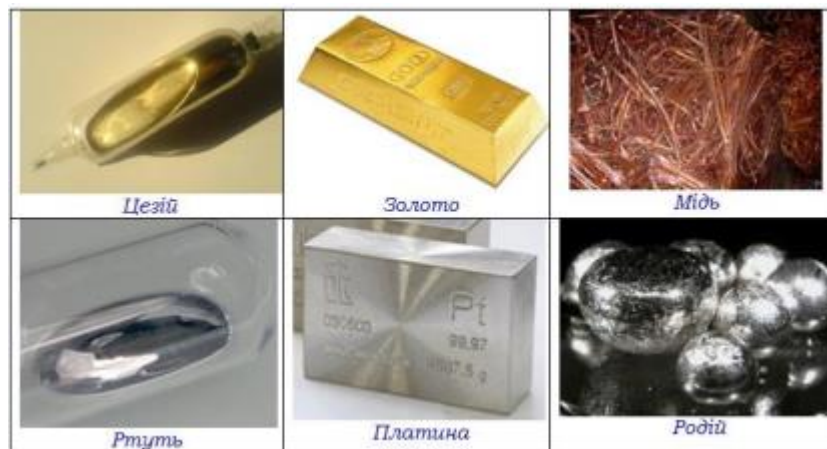


КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ



Чорні метали

Деякі **кольорові метали**



КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ

- ▶ За електронною конфігурацією валентних орбіталей метали поділяються на **електронні родини**:
 - ▶ **s-метали** – лужні та лужноземельні метали, а також магній Mg і берилій Be;
 - ▶ **p-метали** – алюміній Al, галій Ga, індій In, талій Tl (головна підгрупа III групи), германій Ge, олово Sn, свинець Pb (головна підгрупа IV групи), бісмут Bi (головна підгрупа V групи), полоній Po (головна підгрупа VI групи);
 - ▶ **d-метали** – елементи I-VIIIВ-підгруп періодичної системи;
 - ▶ **f-метали** – лантаноїди і актиноїди.

 - ▶ Перші дві групи (s- і p-метали) іноді називають прості метали, а дві останні (d- і f-метали) – перехідні метали, оскільки вони виконують функцію неначе сполучальної ланки між s- і p-металами і виявляють вторинну періодичність у змінюванні потенціалів іонізації, атомних радіусів, фізичних і хімічних властивостей.
-



КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ

- ▶ За природним походженням (тобто за сумісним знаходженням в одних і тих мінералах, гірських породах чи рудних копалинах) метали поділяють на такі групи:
 - ▶ **лужні метали** (літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs, францій Fr);
 - ▶ **лужноземельні метали** (кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ba, радій Ra);
 - ▶ **родина заліза** – залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni;
 - ▶ **платинові метали** – рутеній Ru, осмій Os, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, платина Pt;
 - ▶ **лантаноїди** – 14 металів, що стоять у періодичній системі елементів після лантану ^{57}La – від церію ^{58}Ce до лютецію ^{71}Lu ; інколи до цієї групи відносять і сам лантан; серед лантаноїдів є один радіоактивний метал – прометій ^{61}Pm ;
 - ▶ **актиноїди** – 14 металів після актинію ^{89}Ac , починаючи від торію ^{90}Th і закінчуючи лоуренсієм ^{103}Lr ; як і у випадку лантаноїдів, до родини актиноїдів часто приєднують і актиній; всі актиноїди належать до радіоактивних елементів, причому у природі знайдені тільки Th, Pa, U, Np, Pu і Ac, а решта, від америцію ^{95}Am до лоуренсію ^{103}Lr , одержані штучно;
 - ▶ **рідкоземельні метали** – скандій Sc, ітрій Y, лантан La і лантаноїди.
-



КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ

- ▶ За конструкційними властивостями з урахуванням механічних, фізичних, хімічних та інших особливостей метали поділяються на численні групи, наприклад:
- ▶ **важкі метали**, густина яких перевищує 5 г/см^3 , наприклад: мідь Cu, цинк Zn, свинець Pb, ртуть Hg, найважчим металом є осмій Os, густина якого дорівнює $22,6 \text{ г/см}^3$
- ▶ **легкі метали**, що мають густину менше 5 г/см^3 , наприклад: калій K, натрій Na, магній Mg, алюміній Al, найлегший метал – літій Li з густиною $0,53 \text{ г/см}^3$
- ▶ **легкоплавкі метали**, температури плавлення яких не перевищують 1500°C ; до них належать францій Fr ($T_{\text{пл}} = 18\text{-}21^\circ\text{C}$), цезій Cs ($T_{\text{пл}} = 28,5^\circ\text{C}$), галій Ga ($T_{\text{пл}} = 29,1^\circ\text{C}$), калій K ($T_{\text{пл}} = 62,3^\circ\text{C}$), натрій Na ($T_{\text{пл}} = 97,8^\circ\text{C}$), олово Sn ($T_{\text{пл}} = 231,85^\circ\text{C}$), свинець Pb ($T_{\text{пл}} = 327,4^\circ\text{C}$), а найлегкоплавкішою є ртуть Hg, температура плавлення якої дорівнює $T_{\text{пл}} = -38,9^\circ\text{C}$;
- ▶ **тугоплавкі метали**, температури плавлення яких вище 1500°C : залізо Fe ($T_{\text{пл}} = 1539^\circ\text{C}$), молібден Mo ($T_{\text{пл}} = 2620^\circ\text{C}$), осмій Os ($T_{\text{пл}} = 3030^\circ\text{C}$); найтугоплавкіший метал – вольфрам W, температура плавлення якого складає $T_{\text{пл}} = 3420^\circ\text{C}$
- ▶ **благородні метали**, які виявляють підвищену хімічну стійкість до окиснювальних і агресивних реагентів; благородними металами є золото Au, срібло Ag, платина Pt, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, рутеній Ru, осмій Os;
- ▶ радіоактивні метали – це метали, усі ізотопи яких мають радіоактивні властивості: технецій ^{43}Tc , прометій ^{61}Pm , полоній ^{84}Po і всі метали з більшими, ніж у полонію, атомними номерами.



КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ



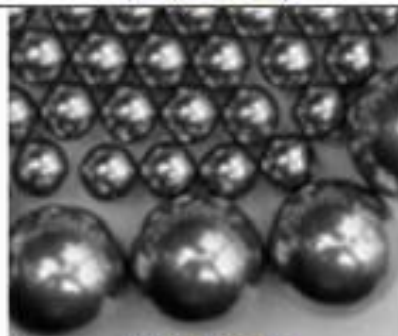
*Літій –
найлегший метал
(0,53г/см³)*



*Осмій –
найважчий метал
(22,6г/см³)*



*Ртуть –
найлегкоплавкіший метал
($T_{пл} = -38,9^{\circ}C$)*



*Вольфрам –
найтугоплавкіший метал
($T_{пл} = 3420^{\circ}C$)*



КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ

- ▶ За походженням виділяють такі групи елементів:
- ▶ **природні метали**, які входять до складу природних сполук. Це метали від Літію Li до Плутонію (^{94}Pu);
- ▶ **штучні метали**, що утворюються внаслідок ядерних реакцій. Окрему групу складають радіоактивні елементи, яких відомо 27: Технецій ^{43}Tc , Прометій ^{61}Pm , Полоній ^{84}Po та всі елементи, що розміщуються в періодичній системі за Полонієм.

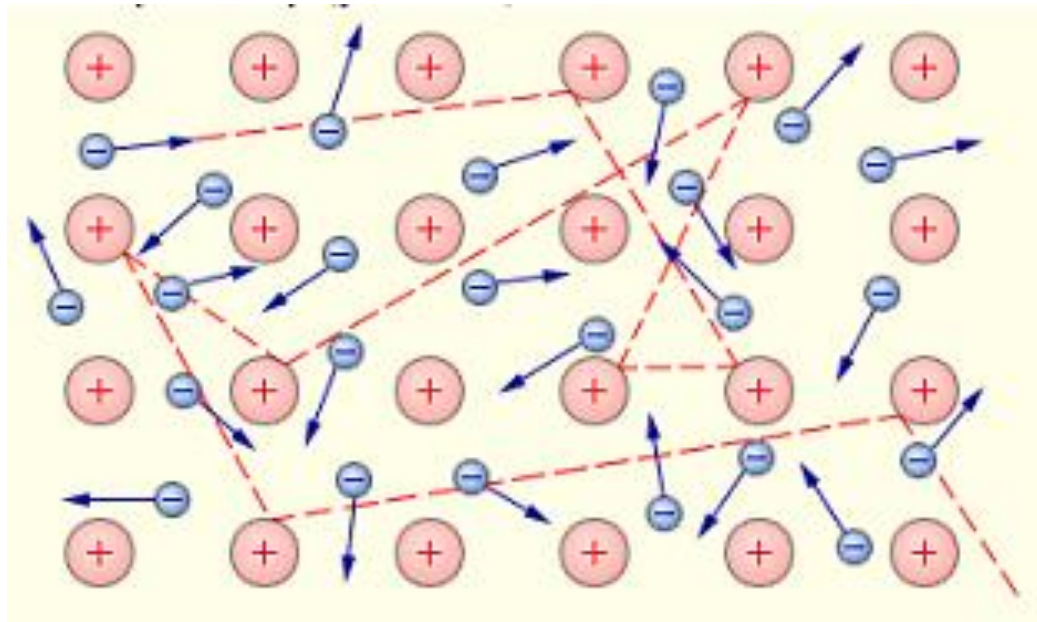


КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ

- ▶ За розповсюдженням у природі всі метали можна поділити на три умовні групи:
- ▶ **поширені метали** – це, по-перше, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, які разом з O і Si становлять 98,53% від маси земної кори, а також Zn, Cu, Mn, Cl, Ba, Sr та Cr. На всі інші елементи припадає лише 0,85%;
- ▶ **рідкі метали** – малопоширені у природі або маловивчені метали, вміст яких у земній корі надто низький, наприклад: Літій Li, Рубідій Rb, Цезій Cs, Молібден Mo, Вольфрам W, Берилій Be, Цирконій Zr, Гафній Hf, Ванадій V, Ніобій Nb, Тантал Ta;
- ▶ **розсіяні метали** – метали, що не утворюють власних родовищ і самостійних мінералів, а знаходяться з іншими металами як домішки, наприклад, Германій Ge, Цезій Cs.



ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ МЕТАЛІВ. МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

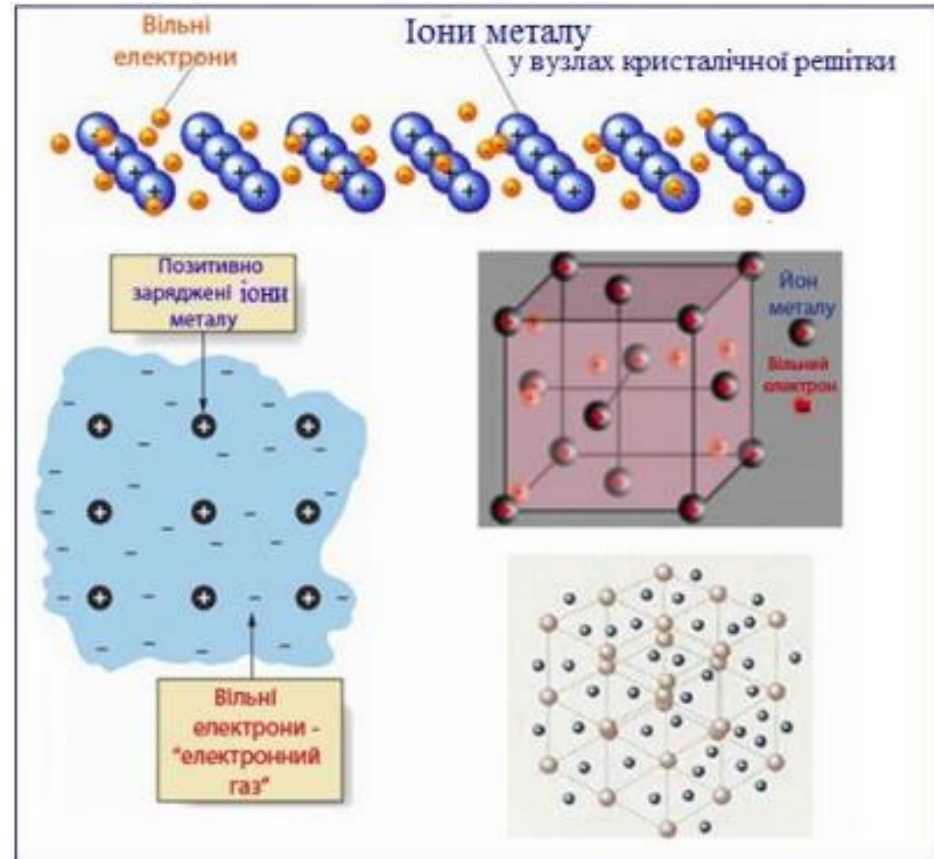


Вільне переміщення електронного газу між вузлами кристалічної решітки в кристалі металу

- ▶ Металічний зв'язок – це тип хімічного зв'язку в металах та їх сплавах, обумовлений взаємодією електронного газу, утвореного внаслідок усупільнення валентних електронів, з остовом кристалічної решітки металу, у вузлах якої розміщуються позитивно заряджені іони металів.

ПРОСТОРОВА БУДОВА МЕТАЛІВ

- ▶ Просторова будова металів – це кристал, який можна уявити як клітку з позитивно зарядженими іонами у вузлах, занурену в негативно заряджений електронний газ. Всі атоми віддають свої валентні електрони на утворення електронного газу, що вільно переміщуються усередині кристалу, не порушуючи хімічного зв'язку.



ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

- ▶ Електронна конфігурація атомів металів є причиною таких найважливіших **властивостей** металічного зв'язку:
 - ▶ **багатоцентровість** – одночасне виникнення хімічного зв'язку між величезною кількістю вузлових частинок у кристалі; саме багатоцентровість забезпечує високу теплопровідність металів;
 - ▶ **багатоелектронність** – здійснення хімічного зв'язку за рахунок усупільнення всіх валентних електронів, що знаходяться в кристалі металу; багатоелектронність зумовлює електропровідність металів;
 - ▶ **ізотропність, або ненапрявленість** – рівномірний розподіл електронної густини за всіма напрямками; при цьому валентні електрони жорстко не закріплюються між двома атомами, як при ковалентному зв'язку, а переходять у стан провідності, внаслідок чого повністю делокалізуються і належать не одному конкретному атому, а однаковою мірою всім іонам у вузлах кристалічної решітки;
 - ▶ **ненасиченість** – можливість утворення хімічних зв'язків між невизначеною кількістю атомів, яка обмежується лише геометричними параметрами (розмірами атомів) і взаємним відштовхуванням однойменно заряджених вузлових частинок; ненасиченістю пояснюються великі координаційні числа (як правило, 8 чи 12), які показують кількість найближчих вузлів кристалічної решітки, що оточують даний вузол.
-

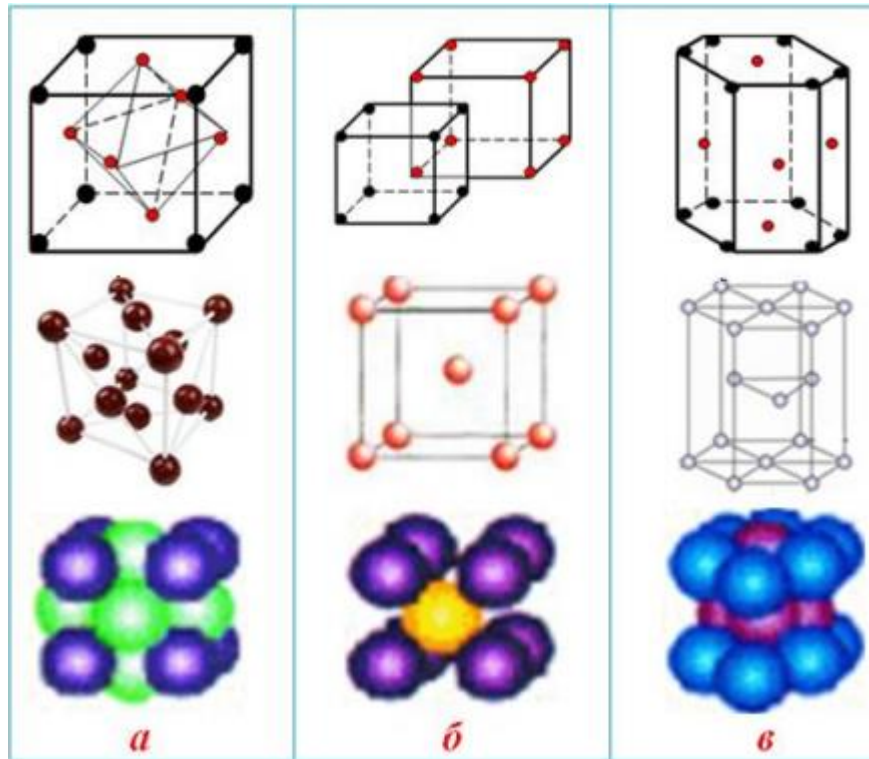


ЩІЛЬНІСТЬ ПАКУВАННЯ КРИСТАЛУ

- ▶ **щільність пакування кристалу** – так називають частку об'єму елементарної кристалічної комірки, безпосередньо зайняту іонами металу, при якій вони укладаються у просторі як кульки однакового розміру.
 - ▶ Структура металічних кристалів визначається у першу чергу просторово-геометричними чинниками – намаганням атомів розміститися якомога щільніше. Для металів найбільш характерними є три типи кристалічної решітки:
 - ▶ **кубічна гранецентрована** з координаційним числом 12 і щільністю пакування 74 %, така решітка утворюється при кристалізації металів: алюмінію Al, кальцію Ca, міді Cu, срібла Ag, золота Au, а також поліморфної модифікації заліза Fe в інтервалі температур 911-1392°C;
 - ▶ **кубічна об'ємноцентрована** з координаційним числом 8 і щільністю пакування 68 %; таку решітку мають метали літій Li, натрій Na, калій K, ванадій V, вольфрам W, хром Cr, свинець Pb, а також поліморфні модифікації заліза Fe до температури 911°C та від 1392°C до точки плавлення;
 - ▶ **гексагональна** з координаційним числом 12 і щільністю пакування 74 %, в якій кристалізуються метали берилій Be, магній Mg, кадмій Cd, титан Ti, кобальт Co, цинк Zn.
-



РІЗНОВИДИ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛІЧНИХ РЕШІТОК МЕТАЛІВ



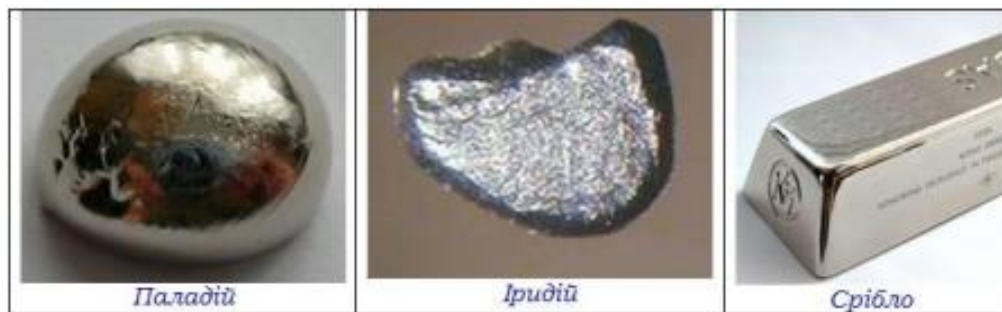
- а) кубічна гранецентрована (Ca, Cu, Au, Ag, Al);
б) кубічна об'ємноцентрована (Li, Na, K, Ba, Mo, W, Cr, Pb, V);
в) гексагональна (Be, Mg, Zn, Ti, Cd, Zn, Co)

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ



ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

- ▶ **Оптичні властивості металів.**
- ▶ **Металевий блиск** зумовлюється здатністю металів майже повністю відбивати світлові промені будь-якої довжини спектру. Цим пояснюється білий чи сірий колір більшості металів. Частина світла, що поглинається, визначає інтенсивність блиску. Найяскравіше блищать паладій, іридій та срібло. Однак деякі метали (золото, мідь, цезій) сильніше поглинають світло з певними довжинами хвиль, тому вони забарвлені у жовті чи червоні кольори. У порошкоподібному стані більшість металів набуває чорного чи темно-сірого кольору.



- ▶ **Непрозорість** металів пов'язана із наявністю в кристалічній ґратці вільних рухливих електронів, які гасять світлові коливання, перетворюючи їх у теплоту чи, в деяких випадках, використовуючи їх енергію для вивільнення електронів зі своєї поверхні (явище фотоелектричного ефекту).
-



ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

- ▶ **Механічні властивості металів.**
- ▶ **Пластичність** – здатність без руйнування піддаватися деформаціям за умов звичайних чи підвищених температурах, завдяки чому метали можна кувати, прокатувати, штампувати, витягувати у дріт тощо. Найбільш пластичний метал – золото. Пластичність металів забезпечується специфічними особливостями металічного зв'язку: завдяки багатоцентровості та багатоелектронності він не розривається при дії механічних навантажень, які викликають тільки зміщення (ковзання) окремих шарів кристалічної решітки один відносно одного і перерозподіл електронного газу, що зв'язує атоми металу.
- ▶ **Густина** – інша характеристика механічних властивостей, залежно від якої метали поділяються на легкі та важкі. Як вже зазначалося, до легких металів, густина яких не перебільшує 5 г/см^3 , належать всі s-метали, алюміній, титан і скандій, а до важких – в основному d-метали V-VII періодів. Найлегший метал – літій ($0,53 \text{ г/см}^3$), найважчий – осмій ($22,6 \text{ г/см}^3$).
- ▶ **Твердість** – опір проникненню у метал іншого твердого тіла. Найтвердішими металами є хром, молібден і вольфрам, а найменш твердими – індій та лужні метали.



ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

- ▶ **Теплові властивості.**
- ▶ **Теплопровідність** металів пояснюється тим, що вільні електрони обмінюються енергією з іонами, які знаходяться у вузлах кристалічної решітки. При нагріванні металу коливання іонів на його поверхні зростають, а енергія коливань через електронний газ миттєво передається сусіднім йонам, тому відбувається швидке вирівнювання температури по всій масі металу.
- ▶ **Питома теплоємність** для більшості металів має невисокі значення (менше 0,84 Дж/г·К), але все ж таки може коливатися у достатньо широкому діапазоні від 3,55 Дж/г·К у літію до 0,115 Дж/г·К в урану.



ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

- ▶ **Електромагнітні властивості.**
 - ▶ **Електрична провідність** зумовлюється наявністю зони провідності, на яку здатні легко переходити валентні електрони, що і забезпечує електропровідність металу. Максимальна електропровідність притаманна для металів, в атомах яких на зовнішньому s-підрівні міститься по одному електрону, це – хром, молібден і особливо мідь, срібло, золото.
 - ▶ **Магнітна сприйнятливість** – це міра магнітних властивостей металів, які визначають їх поведінку у магнітному полі. Метали з негативною магнітною сприйнятливістю, які виявляють опір магнітним силовим полям, називаються **діамагнітні метали**. До них належать берилій, цинк, кадмій, ртуть, галій, германій. Метали з позитивною магнітною сприйнятливістю, які добре проводять магнітні силові поля, називають **парамагнітні метали**, а метали з особливо високою магнітною сприйнятливістю – **феромагнітні метали**. Парамагнітними є лужні, лужноземельні метали і метали побічних підгруп, а феромагнітними – тільки залізо, кобальт, нікель, гадоліній і диспрозій. Феромагнетизм зберігається лише до певної критичної температури – так званої точки Кюрі, – вище якої залишаються звичайні парамагнітні властивості.
-



ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

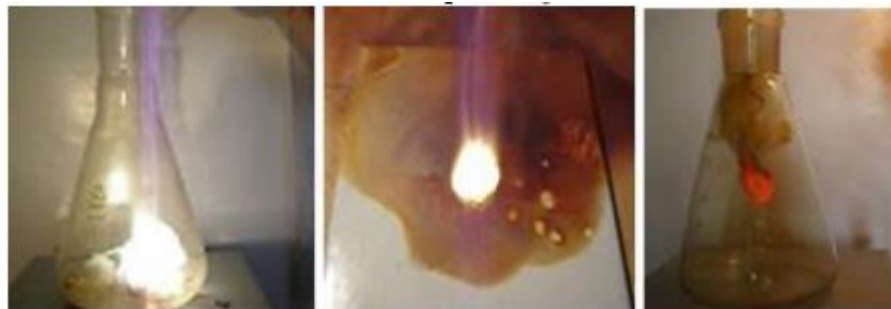
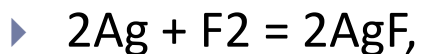


Феромагнітні метали



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВЗАЄМОДІЯ З НЕМЕТАЛАМИ

▶ **Галогени.** Серед галогенів окиснювальна здатність зменшується при переході від фтору до йоду, тому F_2 і Cl_2 окислюють всі метали, Br_2 – більшість, а I_2 – тільки найактивніші. При цьому активні метали швидко згоряють в атмосфері F_2 і Cl_2 , з бромом реакція відбувається повільніше, а з йодом – при підпалюванні реакційної суміші. Внаслідок взаємодії утворюються солі – галогеніди металів:



а

б

в

Згорання металів в атмосфері галогенів:

а) магнію у хлорі; б) магнію у йоді; в) заліза у хлорі

Галоген	Метал	Продукт
F_2, Cl_2	Всі	$MHal_x$
Br_2	до Ag у ПСЕП	
I_2	до Cu у ПСЕП	

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВЗАЄМОДІЯ З НЕМЕТАЛАМИ

- ▶ **Кисень.** З киснем за тих чи інших умов взаємодіють майже всі метали, але менш енергійно.
- ▶ Як продукти, як правило, утворюються оксиди металів, причому не обов'язково вищі:
- ▶ $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$,
- ▶ $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$,
- ▶ $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$.
- ▶ Лужні метали (за винятком літію, який окислюється до оксиду Li_2O) утворюють пероксиди, де кисень має ступінь окиснення -1 , чи надпероксиди, в яких кисень виявляє дробовий ступінь окиснення $-1/2$:
- ▶ $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$,
- ▶ $2\text{K} + 2\text{O}_2 = \text{K}_2\text{O}_4$.

	Метал	Продукт
O ₂	Лужні і лужно-земельні (IA і IIA групи)	M ₂ O ₂
	Остальные	M ₂ O _x
	Золото (Au)	–

x – со металу

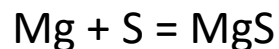
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВЗАЄМОДІЯ З НЕМЕТАЛАМИ

- ▶ Сірка. Із сіркою, особливо при нагріванні чи у розплавленому стані, реагує більшість металів з утворенням бінарних сполук – сульфіди металів, наприклад:

- ▶ $Zn + S = ZnS$,
- ▶ $Ca + S = CaS$.



Поетапний перебіг реакції, що відбувається при взаємодії магнію з сіркою за схемою



S	Метал	Продукт	Примітки
	Лужні і лужно-земельні	M_2S_x	З вибухом
	Інші		При нагріванні
	Pt	PtS	дрібнодисперсна
	Золото (Au)	–	

x – со металу

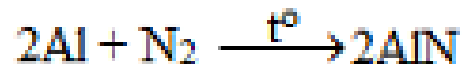
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВЗАЄМОДІЯ З НЕМЕТАЛАМИ

- ▶ **Водень.** З воднем взаємодіють переважно активні метали. Продуктами взаємодії є бінарні сполуки – гідриди металів, які бувають такими:
- ▶ **солеподібні**, які представлені гідридами лужних і лужноземельних металів, що утворюються внаслідок безпосередньої взаємодії між простими речовинами:
- ▶ $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaN}$.
- ▶ Солеподібні гідриди металів характеризуються іонним типом зв'язку, високою відновлювальною здатністю, доброю розчинністю у воді, при якій відбувається достатньо бурхлива реакція:
- ▶ $2\text{NaN} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$;
- ▶ **металоподібні гідриди**, які за характером хімічного зв'язку близькі до металів, а за складом належать до бертолідів, тобто не мають фіксованого стехіометричного співвідношення між компонентами:
- ▶ $\text{Ti} + \text{H}_2 = \text{TiH}_{1,5-2}$,
- ▶ $\text{U} + \text{H}_2 = \text{UH}_{2-3}$;
- ▶ **ковалентні гідриди**, яким притаманна полімерна природа, – це гідриди таких металів, як Be, Mg, Al, Cu, Zn та ін.:
- ▶ $2\text{Al} + 3\text{H}_2 = 2\text{AlH}_3$.

Газ	Метал	Продукт	Умови
N ₂	Лужні і лужно-земельні	Na ₃ N; Ca ₃ N ₂	T = 700 – 1200 °C
	Активні	AlN; TiN _x ; Zn ₃ N ₂	
H ₂	Лужні і лужно-земельні	MH MH ₂	T = 200 – 600 °C
	III B	MeH ₂ і MeH ₃	
	IV B	MeH ₂	
	V B	MeH	
метали VI B, VIIB і VIIB груп (крім Pd) при поглинанні водню не утворюють певних хімічних сполук			

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВЗАЄМОДІЯ З НЕМЕТАЛАМИ

- ▶ **Нітроген** є слабким окисником завдяки надзвичайно міцному хімічному зв'язку, тому на більшу частину металів він не діє. Лише деякі метали здатні згоряти в атмосфері нітрогену з утворенням бінарних сполук, які називаються нітриди, а за кімнатної температури у реакцію з ним може вступати тільки літій:



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВЗАЄМОДІЯ З НЕМЕТАЛАМИ

- ▶ Інші слабкі окисники (**вуглець, кремній, бор**) при високій температурі утворюють з металами бінарні сполуки – карбіди, силіциди, бориди відповідно. Для багатьох із них характерні висока твердість (наприклад, WC, TiC, CrB₂), жароміцність (ZrC, MoB₅, TiN_x), хімічна стійкість (TiN_x, ZrN), тому вони застосовуються як абразиви, вогнетриви, матеріали різальних інструментів, жароміцні та хімічно стійкі покриття.

	Метал	Продукт	Умови
C	Активні	Метаніди M ₄ C _x Ацетіленіди CaC ₂	розплав
	d-елементи	Нестехіометричні карбіди WC, ZnC, TiC	
	Малоактивні	–	

x – со металу

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО ВОДИ

Послаблення відновлювальної активності металів

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Au

Li - s-метали,

Pb - p-метали,

Ag - d-метали

- ▶ Більшість металів не розчиняються у воді, однак майже всі **s-елементи**, крім берилію Be, вступають з нею у хімічну реакцію з утворенням відповідної основи і водню. При цьому рубідій Rb і цезій Cs реагують із вибухом, калій K – із самозайманням водню, який виділяється внаслідок реакції, натрій Na і літій Li – бурхливо, а метали IIA-підгрупи – без згоряння:
 - ▶ $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$,
 - ▶ $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$.
- ▶ **p-Елементи**, незважаючи на те, що стоять у ряді напруг до водню, не можуть розкласти воду, оскільки їх поверхня покрита хімічно стійкою оксидною плівкою, щільно з'єднаною з металом. Однак якщо видалити захисну плівку чи перевести метал у тонкодисперсний стан (у вигляді порошку), то деякі з них здатні розчинитися у воді, наприклад, алюміній може взаємодіяти з рідкою водою при кімнатній температурі, а галій – при підвищеній температурі з парами води:
 - ▶ $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\uparrow$,
 - ▶ $2\text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$.
- ▶ Серед **d-елементів** тільки лантан вступає у реакцію з водою
 - ▶ $2\text{La} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\uparrow$.
- ▶ Дія води на метали посилюється за наявності розчиненого в ній кисню. При цьому деякі малоактивні метали, які за звичайних умов не взаємодіють з H₂O, окислюються аерованою водою за схемою
 - ▶ $2\text{Me} + n\text{H}_2\text{O} + 0,5n\text{O}_2 = 2\text{Me}(\text{OH})_n$.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ За характером дії, в тому числі по відношенню до металів, кислоти умовно поділяють на дві групи:
- ▶ **неокислювальні кислоти**, в яких окисником виступає іон гідрогену H^+ ;
- ▶ **окислювальні кислоти**, в яких окисником є кислотний залишок за рахунок центрального атома, що перебуває у максимальному чи достатньо високому ступені окиснення.
- ▶ Крім того, залежно від кількісного вмісту кислоти у розчині вони можуть бути **концентрованими** і **розведеними**, що також впливає на шлях перебігу реакції та склад продуктів, які при цьому утворюються.



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ **Неокиснювальні кислоти** (розведена сульфатна H_2SO_4 , галогеноводневі HF , HCl , HBr , HI , ортофосфатна H_3PO_4 , оцтова CH_3COOH та інші слабкі кислоти) діють тільки на метали, що стоять у ряді напруг **до водню** і мають помітно від'ємне значення стандартного електродного потенціалу.
 - ▶ У результаті таких реакцій виділяється **вільний водень** і утворюються **солі**.
-



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ Слід взяти до уваги декілька важливих моментів.
 - ▶ **По-перше**, якщо метал здатний виявляти у сполуках декілька ступенів окиснення, то неокислювальні кислоти окислюють його мінімально. Наприклад, Fe і Cr такими кислотами окислюються тільки до ступеня окиснення +2:
 - ▶ $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$,
 - ▶ $\text{Cr} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розв.})} = \text{CrSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$.
 - ▶ **По-друге**, деякі метали, стандартний електродний потенціал яких близький до нуля, майже не взаємодіють з неокислювальними кислотами. Це пов'язано із значною перенапругою виділення водню на таких металах. Наприклад, стійкими до дії розведеної сульфатної, хлоридної та слабких кислот є метали: галій, вольфрам, індій.
 - ▶ **По-третє**, якщо продуктом реакції металу з неокислювальною кислотою є малорозчинна сіль, то вона покриває поверхню металу плівкою і тим захищає його від подальшої взаємодії, наприклад:
 - ▶ $2\text{Al} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{AlPO}_4 \downarrow + 3\text{H}_2 \uparrow$,
 - ▶ $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розв.})} = \text{PbSO}_4 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$.
-



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ **Окислювальні кислоти**, до яких належать: нітратна кислота HNO_3 будь-якої концентрації, концентрована сульфатна H_2SO_4 та інші кислоти, окислювальна здатність яких зумовлюється не наявністю іона H^+ , а властивостями недисоційованих молекул самих кислот чи їх аніонів.
- ▶ Окислювальні кислоти взаємодіють із усіма металами **від початку ряду напруг до срібла включно.**
- ▶ Особливість дії окислювальних кислот полягає в тому, що вони окислюють метал **без виділення водню.**



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

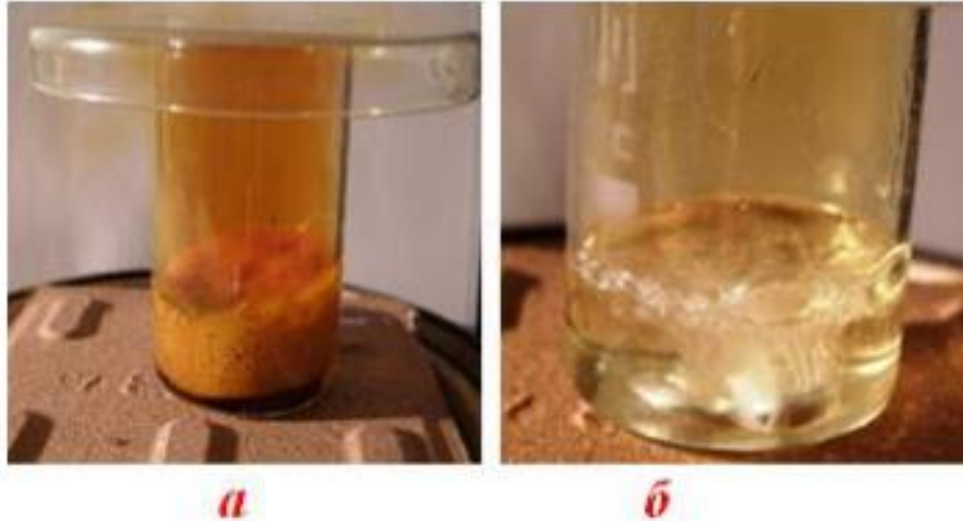
- ▶ **Пасивація** - це набуття термодинамічно нестійким металом корозійної стійкості внаслідок утворення на його поверхні щільних непоруватих плівок із малорозчинних сполук, які захищають метал від руйнування.
- ▶ Схильними до пасивації металами є алюміній Al, хром Cr, залізо Fe, титан Ti та ін. За схильністю до пасивації найпоширеніші у техніці метали розміщуються у ряд:

**Be > Al > Ti > V > Ta > Cr > Nb > Sn > Fe > W > Cd > Mo >
> Co > Ni > Pb > Cu > Pd > Ir > Pt > Ag > Au.**

- ▶ При контакті таких металів (наприклад, алюмінію Al, хрому Cr чи заліза Fe,) з окислювальними кислотами на поверхні схильних до пасивації металів виникає **захисна плівка малорозчинних сполук**, що зберігає метал від подальшого розчинення у кислоті, тому при кімнатній температурі реакція миттєво припиняється. Але **при сильному нагріванні** захисна плівка розчиняється і тоді починається взаємодія металу з кислотою



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

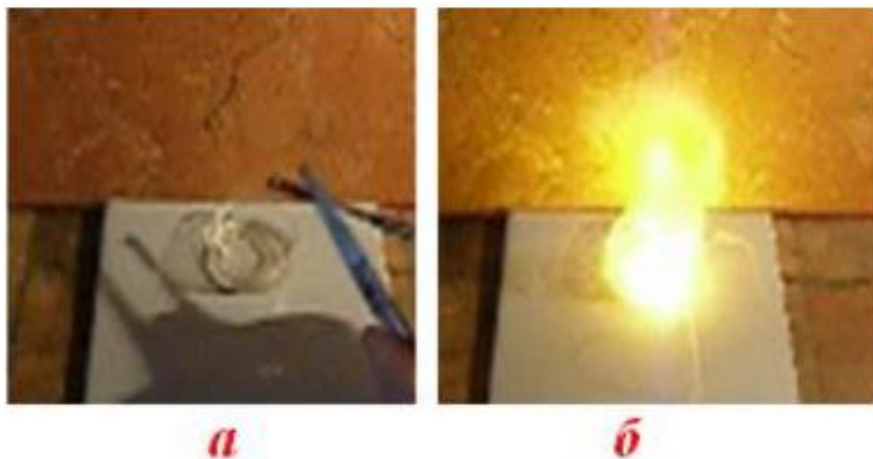


При сильному нагріванні Fe (а) і Al (б) з концентрованою нітратною кислотою захисна плівка на поверхні металу розчиняється і відбувається взаємодія металу з HNO_3 , внаслідок якої виділяється бурий газ NO_2



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ З міркувань техніки безпеки не проводять реакцію лужних і більшості лужноземельних металів з концентрованими сульфатною і нітратною кислотами, оскільки така взаємодія супроводжується сильним вибухом



Взаємодія натрію Na з концентрованою сульфатною кислотою проходить з вибухом:

- а) концентрована H_2SO_4 , в яку опускають шматочок Na;
- б) перебіг реакції Na з $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ **Концентрована сульфатна кислота**, окислювальна здатність якої виявляється за рахунок сульфуру (+6), при взаємодії з металами залежно від їх активності, температури середовища, ступеня концентрування кислоти може відновлюватися по-різному.
- ▶ Малоактивні метали відновлюють сульфатну кислоту $H_2SO_{4(конц.)}$ до SO_2 , наприклад:
 - ▶ $2Ag + 2H_2SO_{4(конц.)} = Ag_2SO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O$,
 - ▶ метали середньої активності – до вільної сірки S(0):
 - ▶ $3Ni + 4H_2SO_{4(конц.)} = 3NiSO_4 + S + 4H_2O$,
 - ▶ активні метали – переважно до H_2S :
 - ▶ $4Mg + 5H_2SO_{4(конц.)} = 4MgSO_4 + H_2S \uparrow + 4H_2O$.

Метали	Продукт відновлення		
	Концентрація кислоти ω , %		
	Розв. $\omega < 15$	$15 < \omega < 40$	Конц. $\omega > 45$
Активні до Zn	H_2	S	H_2S
Середньої активності від Zn до Pb			$SO_2(T)$
Малоактивні від Ge до Ag	–	–	

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ **Концентрована нітратна кислота** при взаємодії з металами відновлюється, як правило, до бурого газу – нітроген (IV) оксиду, а метал при цьому окислюється найчастіше до максимального (чи достатньо високого) ступеня окиснення, наприклад:
- ▶ $\text{Cu} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,
- ▶ $\text{Sn} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{H}_2\text{SnO}_3\downarrow + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.



Поетапна взаємодія олова Sn з концентрованою нітратною кислотою HNO_3 , внаслідок якої виділяється бурий газ NO_2

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ Розведена нітратна кислота у реакціях із малоактивними металами (Cu, Ag, Hg, Pb) виділяє нітроген (II) оксид:
- ▶ $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_{3(\text{розв.})} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$,
- ▶ $3\text{Hg} + 8\text{HNO}_{3(\text{розв.})} = 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$,
- ▶ $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_{3(\text{розв.})} = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.



Взаємодія ртуті:

а) з концентрованою нітратною кислотою;

б) з розведеною HNO_3

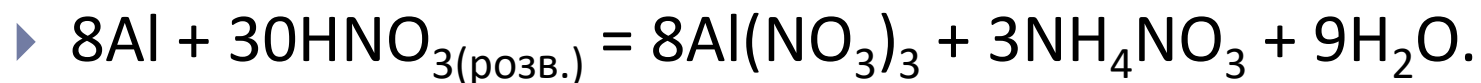
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

▶ Інколи деякі метали, що стоять усередині ряду напруг (Fe, Cd, Ga), можуть відновити розведену нітратну кислоту до N_2O чи до вільного азоту N_2 :



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ Дуже розведена нітратна кислота взаємодіє з активними металами (Mg, Al, Zn, V, Nb) з утворенням амоніаку NH₃ (чи іона амонію NH₄⁺), який реагує з надлишком кислоти і дає нітрат амонію, наприклад:



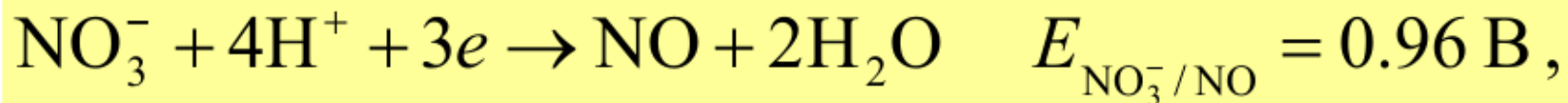
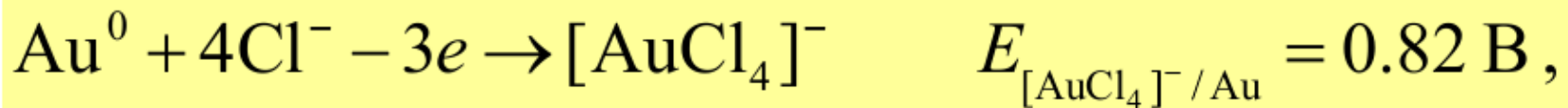
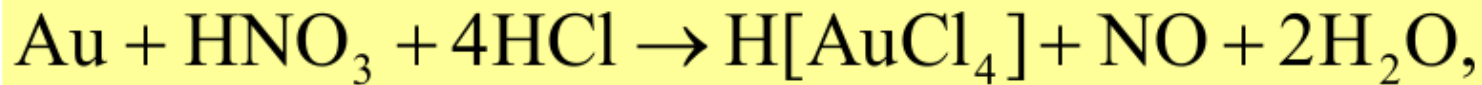
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ.

- ▶ Отже, у загальному випадку особливості взаємодії металів з HNO_3 і характер продуктів, що утворюються, залежать від активності металу, концентрації та кількості кислоти і умов проведення реакції

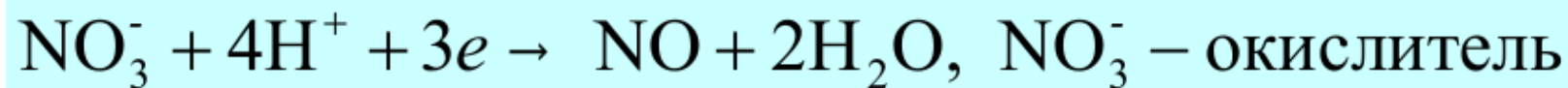
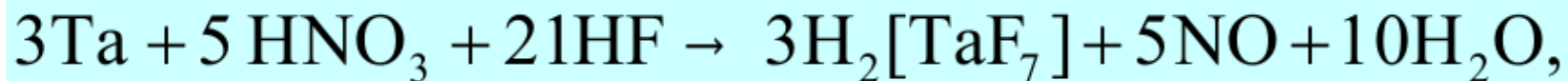


Метали	Продукт відновлення нітрогену А		
	Концентрація кислоти ω , %		
	розведена $\omega < 15$	серед. конц. $15 < \omega < 40$	конц. $\omega > 45$
Активні до Zn	$\text{N}^3\text{H}_4\text{NO}_3$ or NH_3	$\text{N}_2\text{O}, \text{N}_2$	NO_2
Середньої активності від Zn до Pb	N_2 (Т)	NO	NO_2 (Т)
Малоактивні від Ge до Ag	–	NO	

РЕАКЦІЇ ЗІ СУМІШАМИ КИСЛОТ: ОКИСНИК І ЛІГАНД



Cl^- – ліганд; NO_3^- – окислювач



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО ЛУГІВ

- ▶ У реакцію з лугами вступають лише **амфотерні метали**. У загальному випадку терміном амфотерність (від грецьк. amphoteros – і той і інший) позначають здатність хімічних сполук виявляти кислотні або основні властивості залежно від природи другого компонента, що бере участь у кислотно-основній взаємодії.
- ▶ Відносно до металів амфотерним вважають метал, здатний взаємодіяти з лугами з утворенням середніх чи комплексних солей, в аніоні яких міститься окиснений метал. Амфотерні метали – це берилій Be (**s-елемент**), алюміній Al, олово Sn, свинець Pb, германій Ge (**p-елементи**), цинк Zn (**d-елемент**).
- ▶ Якщо взаємодія відбувається у водних розчинах, то утворюються комплексні гідроксосолі, комплексоутворювачем в яких є катіон амфотерного металу, наприклад:
 - ▶ $\text{Be} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + \text{H}_2 \uparrow,$
 - ▶ $\text{Pb} + 4\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6] + \text{H}_2 \uparrow,$
 - ▶ $2\text{Al} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow,$
 - ▶ $2\text{Al} + 6\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2 \uparrow.$

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО ЛУГІВ



Поетапний перебіг взаємодії алюмінію з лугом і згоряння водню, що виділився внаслідок реакції



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО ЛУГІВ

- ▶ При розчиненні олова у концентрованому лузі утворюються солі дуже слабкої станітної кислоти – станіти:
- ▶ $\text{Sn} + 2\text{KOH}_{(\text{конц.})} = \text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{H}_2 \uparrow$,
- ▶ а у розведеному розчині лугу – комплекснігідроксостаніти:
- ▶ $\text{Sn} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2 \uparrow$.
- ▶ При сплавленні амфотерних металів з твердими лугами отримують звичайні середні солі – берилати, алюмінати, цинкати і т.ін.:
- ▶ $\text{Be} + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{BeO}_2 + \text{H}_2 \uparrow$,
- ▶ $2\text{Al} + 6\text{KOH} = 2\text{KAlO}_2 + 2\text{K}_2\text{O} + 3\text{H}_2 \uparrow$,
- ▶ $\text{Zn} + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2 \uparrow$

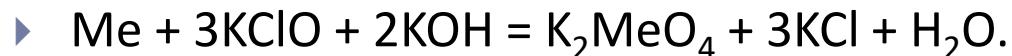


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВІДНОШЕННЯ ДО ЛУГІВ

- ▶ Деякі метали хоч фактично і не належать до амфотерних, можуть взаємодіяти з лугами за наявності сильних окисників. Наприклад, якщо через розчин лугу пропустити під тиском струмінь кисню, то такі метали, як ванадій V, ніобій Nb і тантал Ta (**d-елементи**) вступають у реакцію з утворенням солей – ванадатів, ніобатів і танталатів відповідно, набуваючи максимального ступеня окиснення +5, згідно із загальною схемою

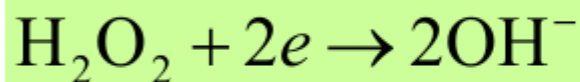
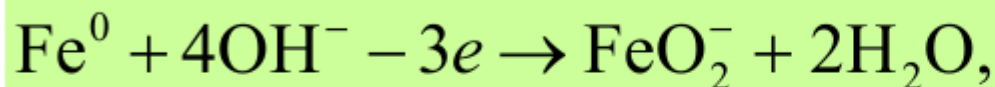
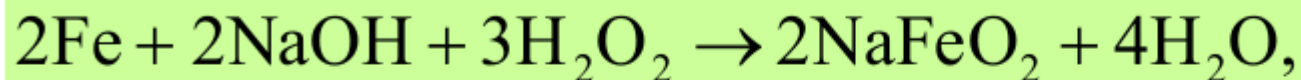


- ▶ Аналогічно поведуть себе із лугами за наявності окисників і **d-метали** рутеній Ru та осмій Os. При сплавленні із сумішшю лугу і окисника вони дають середні солі – рутенати і осмати, в яких ступінь окиснення металу дорівнює +6:

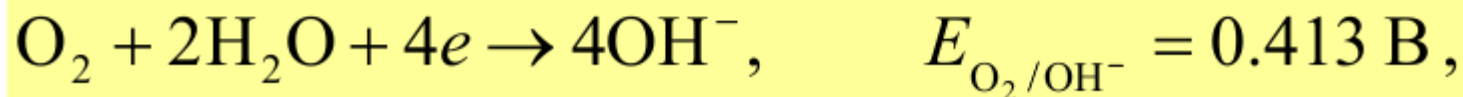
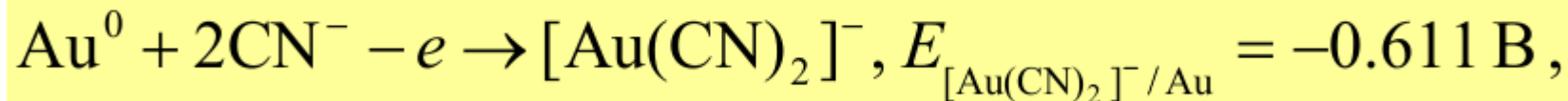
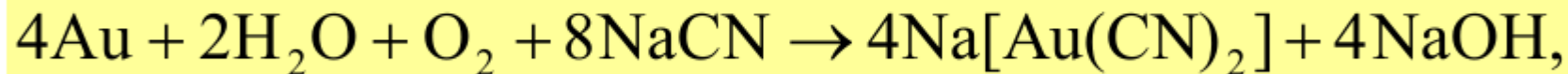


РЕАКЦІЇ З ЛУГАМИ: ОКИСНИК АБО/ТА ЛІГАНД

Cr, W, Mn, Fe и др. реагують со щелочами тільки в присутстві окислителя (H_2O_2 , KClO_3 , NaNO_3 и др.)



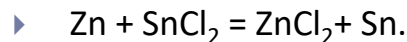
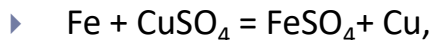
H_2O_2 – окислитель.



▶ CN^- – лиганд, O_2 – окислитель.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВЗАЄМОДІЯ ІЗ СОЛЯМИ ІНШИХ МЕТАЛІВ

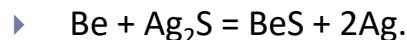
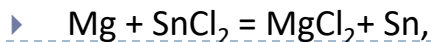
- ▶ Metalli у вільному стані виявляють відновлювальні властивості, які послаблюються із зростанням значення стандартного електродного потенціалу від початку ряду напруг до його кінця, а у стані позитивно заряджених іонів – окислювальні, які у зазначеному напрямку, навпаки, посилюються. Це є передумовою для витіснення малоактивних металів із розчинів їх солей більш активними металами, наприклад:



- ▶ Необхідно пам'ятати, що найбільш активні метали, які розміщуються на самому початку ряду напруг, при внесенні їх у водні розчини солей малоактивних металів вступають у взаємодію не з сіллю, а з водою, що міститься у розчині. Так, якщо шматочок калію занурити у розчин солі малоактивного металу (наприклад CuSO_4 чи $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), то реакція відбувається за схемою:



- ▶ Реакції між металами і простими нерозчинними солями менш активних металів (галогенідами загального складу MeHal_x , халькогенідами Me_xS_y) звичайно відбуваються тільки при сильному нагріванні, хоч і супроводжуються екзотермічними ефектами:



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ВЗАЄМОДІЯ ІЗ СОЛЯМИ ІНШИХ МЕТАЛІВ



а

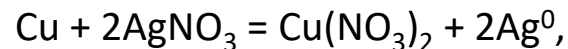
б



в

Взаємодія металу з сіллю іншого металу в розчині:

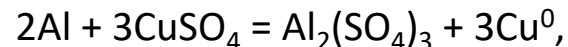
а) витіснення активнішою порівняно з сріблом міддю катіонів Ag^+ з розчину солі AgNO_3 внаслідок реакції



при цьому срібло осаджується на мідній пластинці;

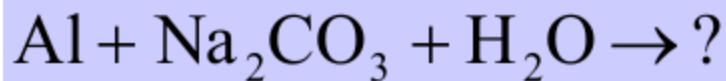
б) при занурюванні мідної пластинки у розчин солі більш активного металу (ZnSO_4) реакція не відбувається;

в) витіснення активним алюмінієм катіонів Cu^{2+} з розчину солі внаслідок реакції

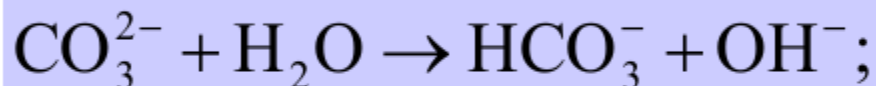


чиста мідь осідає на дні посудині

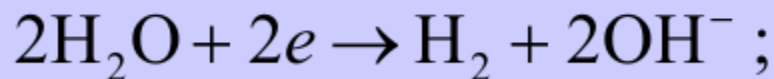
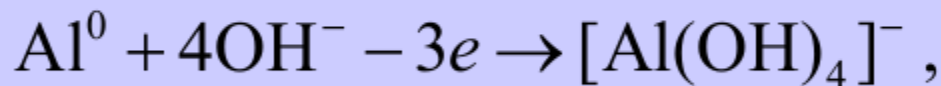
РЕАКЦІЇ З СОЛЯМИ З УРАХУВАННЯМ ГІДРОЛІЗУ



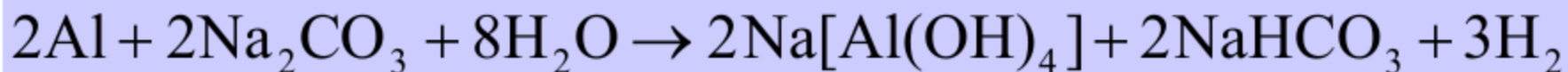
1. $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.63 \text{ В} > E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2.73 \text{ В};$



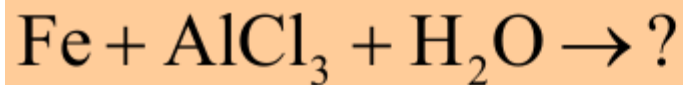
3. Реакция со щелочью:



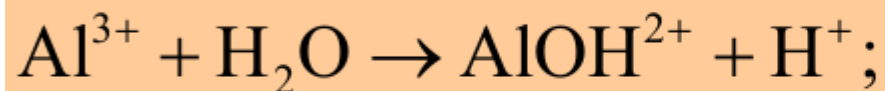
4. Суммарная реакция:



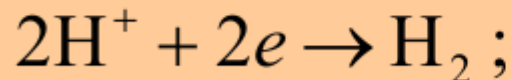
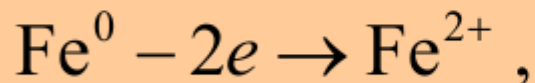
РЕАКЦІЇ З СОЛЯМИ З УРАХУВАННЯМ ГІДРОЛІЗУ



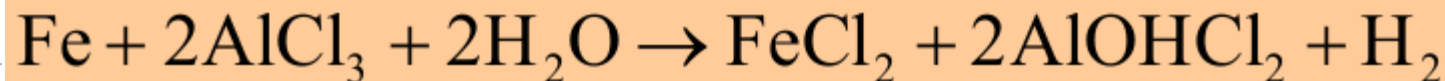
1. $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.63 \text{ В} < E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ В};$



3. Реакция с кислотой



4. Суммарная реакция:



Загальні хімічні властивості металів

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



Відновні властивості посилюються

Взаємодіють з неметалами

Взаємодіють з водою за звичайних умов з утворенням лугу і водню

Взаємодіють з водяною парою за високих температур з утворенням оксиду і водню

З водою не взаємодіють

Взаємодіють з розчинами кислот (крім HNO_3) з утворенням солі і водню

З розчинами кислот не взаємодіють

Взаємодіють з HNO_3 та концентрованою H_2SO_4 з утворенням солі, води й однієї із сполук Нітрогену чи Сульфуру

Взаємодіють з розчинами солей, витісняючи менш активні метали

Амфотерні метали (наприклад, Zn, Al) взаємодіють з лугами

ВЗАЄМОДІЯ РІЗНИХ МЕТАЛІВ. СПЛАВИ

- ▶ **Металічні сплави** – це речовини, що мають типові металічні властивості та складаються із двох чи більше елементів, із яких меншою мірою хоч одним є метал.
- ▶ Властивості сплавів значно відрізняються від властивостей тих компонентів, що входять до складу сплаву. Наприклад, міцність на розрив у латуні (сплаву міді з цинком) у три рази вища, ніж у чистої міді, і у шість разів, ніж у чистого цинку. За певними ознаками розрізняють такі сплави: жароміцні, жаростійкі, антифрикційні, корозійностійкі, легкі, надлегкі, стійкі до зношування, а також ті, що мають особливі властивості, а саме: теплові, електричні, магнітні тощо.



ВЗАЄМОДІЯ РІЗНИХ МЕТАЛІВ. СПЛАВИ

- ▶ **Одержання сплавів.** Для одержання сплавів розроблені численні способи. Найчастіше використовують такі:
 - ▶ кристалізація при охолодженні розплавлених компонентів;
 - ▶ сумісне електроосадження твердої фази із розчину чи з газової фази;
 - ▶ дифузійне насичення одного компонента іншим.
- ▶ **Природа сплавів** буває різною залежно від індивідуальних характеристик, будови і властивостей металів, з яких складається сплав, а також від можливості хімічної взаємодії між ними та взаємної розчинності. Слід уточнити, що немає металів, абсолютно нерозчинних один в одному у твердому стані, однак якщо їх взаємна розчинність не перевищує соті частки відсотку, то такі метали прийнято вважати нерозчинними. Деякі метали (лужні, магній, берилій) є поганими розчинниками і самі погано розчиняються в інших металах. Для систем за їх участю найчастіше спостерігається розшарування в рідкій фазі (наприклад, Na-Al, K-Fe, Li-Cs та ін.). У таких системах компоненти кристалізуються (і плавляться) незалежно один від одного при будь-яких кількісних співвідношеннях.



ФАЗОВІ ДІАГРАМИ СТАНУ



Діаграма стану для сплаву металів А і В, нерозчинних один в одному у твердому стані:
Е – евтектична точка (рівновага рідкої фази і евтектичної суміші дрібних кристалів)

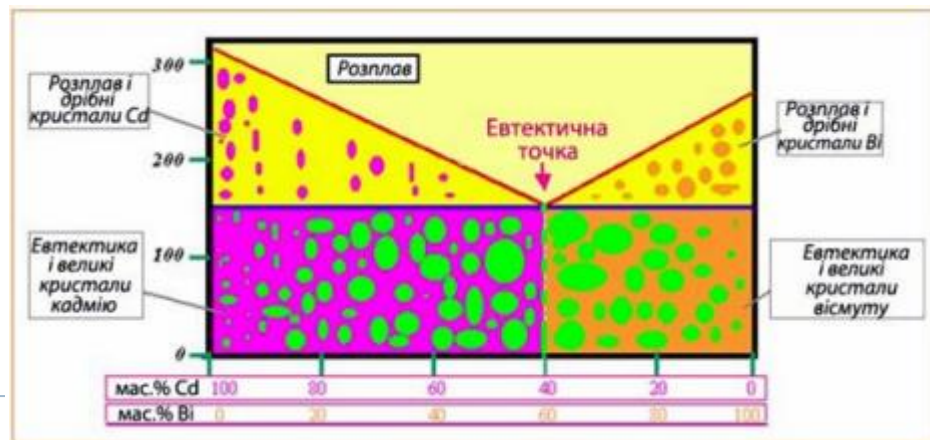
ПРИРОДА СПЛАВІВ

- ▶ З урахуванням природи сплавів розглядають **три основних випадки**.
- ▶ **Механічні суміші**, що складаються із сукупності окремих кристалітів кожного компонента (тобто зерен невеликих монокристаликів). Механічні суміші можуть утворюватися металами, які мають високу взаємну розчинність у розплавленому стані і утворюють гомогенні розчини, але у твердому стані не розчиняються і не взаємодіють один із одним.
- ▶ Механічні суміші отримують при сумісній кристалізації металів, які суттєво відрізняються за типом кристалічної ґратки, наприклад, Pb-Sn, Pb-Sb, Cd-Bi, Sn-Zn.
- ▶ Температура кристалізації (або плавлення) такого сплаву залежить від співвідношення компонентів.
- ▶ Склад мікрогетерогенної механічної суміші кристалічних твердих фаз, якому відповідає мінімальна температура плавлення, називається евтектика.
- ▶ Наприклад, для суміші 87% Pb та 13% Sb евтектика має температуру плавлення і кристалізації 246°C, в той час як температури плавлення окремих компонентів становлять відповідно для Pb 327°C, а для Sb 631°C.
- ▶ Сплав, для якого температура плавлення збігається з температурою кристалізації, називається **конгруентний сплав**.



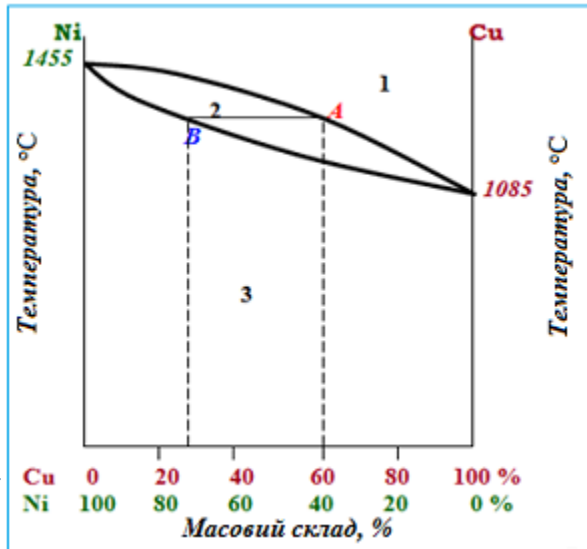
НА ФАЗОВІЙ ДІАГРАМІ МЕХАНІЧНИХ СУМІШЕЙ МОЖНА ВИДІЛИТИ П'ЯТЬ ОБЛАСТЕЙ

- ▶ Перша – рідкий стан, тобто гомогенний розплав металів А і В. Точки кривих кристалізації $T_{пл.А}$ і $T_{пл.В}$, що лежать на осях ординат, відповідають температурам плавлення (і одночасно – кристалізації) чистих металів А і В. Згідно з другим законом Рауля розчин кристалізується при нижчій температурі порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника. Тому у міру додавання до чистого металу А домішок металу В і при додаванні до чистого металу В домішок А буде спостерігатися зниження температури кристалізації суміші. Евтектична точка Е належить обом кривим і відповідає кристалізації евтектичного складу суміші, що кристалізується при найнижчій температурі.
- ▶ Як приклад фазової діаграми сплаву, що належить до механічних сумішей, можна навести систему кадмій–вісмут



ТВЕРДІ РОЗЧИНИ

- ▶ Тверді розчини – це гомогенні системи, у вузлах кристалічних ґраток яких розміщуються по чергово атоми металів, що входять до складу сплаву і мають необмежену взаємну розчинність як у розплавленому, так і у твердому стані. Тверді розчини подібно до рідких являють собою фази змінного складу, які перебувають у стані термодинамічної рівноваги.
- ▶ Однак, на відміну від рідких, для твердих розчинів притаманні такі ознаки: наявність дальнього порядку, більш сильна взаємодія між частинками і триваліший час досягнення стану рівноваги.
- ▶ У діаграмі стану для твердого розчину з необмеженою взаємною розчинністю металів на прикладі системи Cu-Ni верхня крива лінія, яка називається ліквідус, показує залежність температури початку кристалізації (чи повного розплавлення) від складу системи, а нижня – солідус – залежність температури повного твердіння (чи початку плавлення) від складу системи. Усі точки ліквідуса і солідуса знаходяться між температурами плавлення чистих металів.
- ▶ Сплав, для якого температури кристалізації та плавлення не збігаються, називається інконгруентний сплав

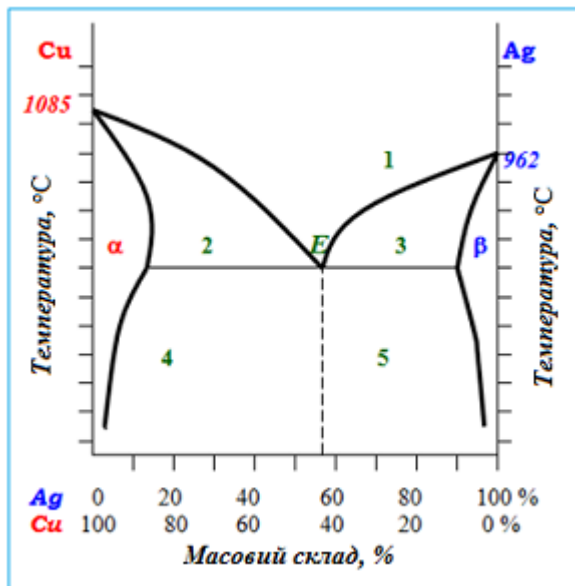


Фазова діаграма для системи нікель–мідь як приклад твердого розчину двох металів з необмеженою розчинністю:

- 1 – рідкий розплав;
- 2 – система, що кристалізується (чи, навпаки, розплавлюється);
- 3 – твердий розчин

ТВЕРДІ РОЗЧИНИ

- ▶ Якщо розчинність металів обмежена, то залежно від їх кількісного співвідношення можуть утворюватися як механічні суміші з евтектикою включно, так і тверді розчини, які звичайно позначають буквами α і β (як для системи Cu-Ag).



Діаграма стану системи Cu-Ag з утворенням твердих розчинів:

α – твердий розчин срібла Ag у міді Cu;

β – твердий розчин міді Cu у сріблі Ag;

E – евтектична точка;

1 – рідкий розчин;

2 – суміш рідкого розчину і дрібних кристалів Cu;

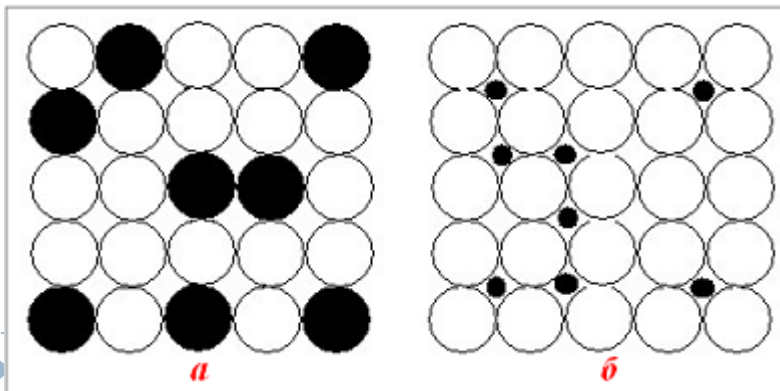
3 – суміш рідкого розчину і дрібних кристалів Ag;

4 – суміш крупних кристалів Cu і евтектики;

5 – суміш крупних кристалів Ag і евтектики

ТВЕРДІ РОЗЧИНИ

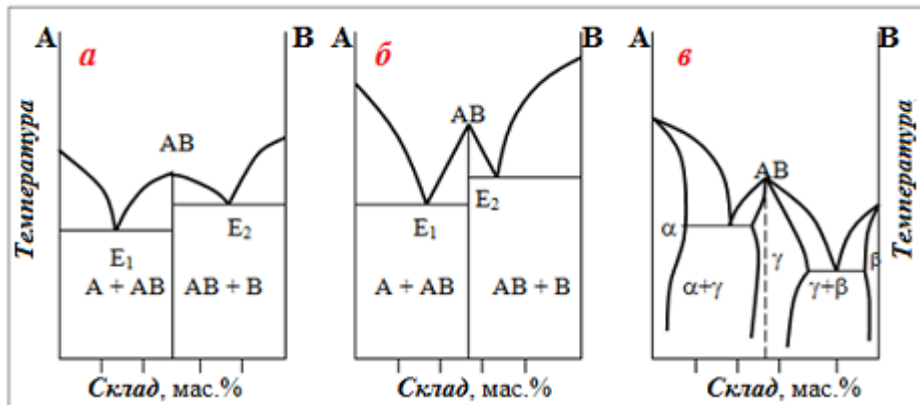
- ▶ У твердих розчинах атоми різних металів утворюють єдину спільну кристалічну решітку. Залежно від її особливостей тверді розчини поділяються на такі **типи**:
- ▶ **тверді розчини заміщення**, в яких атоми металу, що розчиняється у металі-розчиннику, займають вузли кристалічної ґратки; тверді розчини заміщення утворюються металами, які мають схожу електронну конфігурацію і близькі за розмірами атомних радіусів, наприклад, системи, складені з металів Ag–Au, Ni–Co, Cu–Ni, Mo–W;
- ▶ **тверді розчини впровадження** (або укорінення), в яких компонент, що розчиняється, проникає у порожнечі кристалічної ґратки металу-розчинника; тверді розчини впровадження найчастіше утворюються при розчиненні легких неметалів (C, P, H, O, S, B, N і т.п.) у розплавлених перехідних металах з дефектними d- і f-електронними оболонками.



Структура твердих розчинів:
а) заміщення;
б) впровадження

ІНТЕРМЕТАЛІДИ

- **Інтерметаліди** – хімічні сполуки, утворені внаслідок взаємодії між декількома металами. Склад і структура інтерметалідів зумовлені положенням металів-компонентів у періодичній системі, співвідношеннями їх електронегативностей, потенціалів іонізації та атомних радіусів. Найбільш схильні до хімічної взаємодії з іншими металами лужні, лужноземельні, рідкоземельні метали, а також берилій та магній. Вдалося одержати подвійні та потрійні інтерметаліди. Їх склад може бути як сталим, так і змінним, однак він не відповідає класичним уявленням про валентність, наприклад: Na_{12}Ba , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, TiBe_{12} , CaZn_{10} , LaAl_4 , MgNi_2 , MgCu_2 , Mg_3Sb_2 , Ni_xAl_y , La_xNi_y . При цьому деякі метали здатні утворювати декілька інтерметалідів різного складу: AuZn , Au_3Zn_5 , AuZn_3 .



Діаграма стану сплавів:

- а) інтерметалід сталого складу;
- б) інтерметалід з утворенням твердих розчинів;
- в) інтерметалід, що не розкладається у розплавленому стані

ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ. ЗБАГАЧЕННЯ РУДИ

- ▶ **Збагачення руди** проводять із застосуванням різних способів:
 - ▶ **флотаційний**, заснований на різному змочуванні водою поверхонь мінералів і пустої породи; для цього тонкоподрібнену руду обробляють водою з невеликою кількістю флотаційного реагенту-піноутворювача, який посилює змочування рудного мінералу і пустої породи, а потім продувають крізь одержану суспензію стисле повітря, бульбашки якого налипають на частинки з поганою змочуваністю і виносять їх на поверхню
 - ▶ **гравітаційний**, який базується на відмінності густин і відповідно швидкостей осідання у рідині зерен рудного мінералу і пустої породи;
 - ▶ **магнітний**, сутність якого полягає у розділенні мінералів за їх магнітними властивостями. При магнітному збагаченні руду спочатку подрібнюють, потім сортують на магнітному сепараторі. При цьому пуста порода відразу опускається униз, напівмагнітна фракція на короткий час прилипає до барабану, але дуже швидко під дією відцентрової сили відкидається і падає у бункер, а магнітна – залишається на барабані, звідки її знімають за допомогою спеціальних пристроїв.
-



ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ. ЗБАГАЧЕННЯ РУДИ



Флотаційне збагачення руди:

- а) флотаційна машина;
- б) механізм збагачення

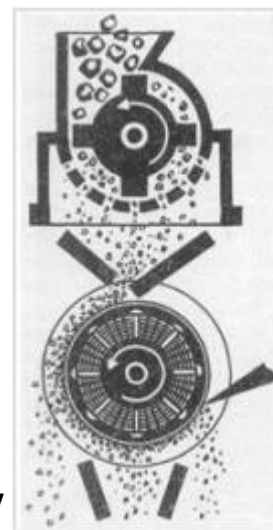


Схема магнітного сепаратору

ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ. ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ ІЗ РУД

- ▶ **Пірометалургійні методи** – відновлення металів із безводних сполук за умов високих температур. При цьому відновниками можуть бути як метали (металотермія), так і неметали.
- ▶ **У металотермічних процесах** для відновлення металів використовують інші, більш активні метали, залежно від природи яких металотермічні методи мають ще і спеціальні назви:
- ▶ **алюмотермія** – відновлення металів із їх сполук порошкоподібним алюмінієм; алюмотермію найчастіше застосовують для одержання порівняно дорогих металів (V, Cr, Mo, Mn) із їх оксидів:
 - ▶ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$.
- ▶ **магнієтермія та натрієтермія** – одержання Ti, Zr, Nb, Ta та інших металів із хлоридів чи флуоридів при відновлюванні їх за допомогою магнію чи натрію:
 - ▶ $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$,
 - ▶ $\text{BeF}_2 + 2\text{Na} = \text{Be} + 2\text{NaF}$.
- ▶ **Відновники-неметали** (графіт, вугілля, водень) використовуються при одержанні металів помірної активності: Fe, Cu, Zn, Pb.
- ▶ **Карботермія** – відновлення металів при високих температурах вуглецем, який звичайно використовують у вигляді коксу
 - ▶ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{FeO} + \text{CO}$.
 - ▶ Карбон (II) оксид, який утворюється на початковій стадії, у свою чергу, також відновлює метали із їх оксидів:
 - ▶ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$,
 - ▶ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$.
 - ▶ **Водень** застосовують у металургії для відновлення деяких кольорових металів, наприклад:
 - ▶ $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$,
 - ▶ $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$.

ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ. ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ ІЗ РУД

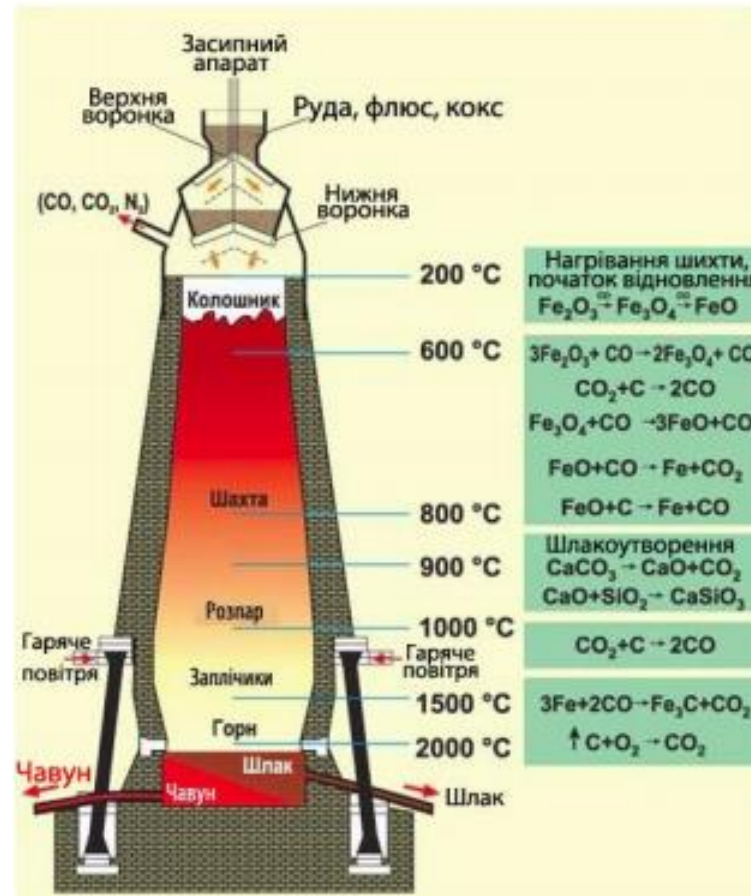


Схема виплавки чавуну

ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ. ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ ІЗ РУД

- ▶ **Гідрометалургійні методи** – відновлення малоактивних і благородних металів із водних розчинів їх солей, наприклад:
- ▶ $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{Au} + \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$.



ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ. ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ ІЗ РУД

- ▶ **Електрометалургійні методи** – відновлення металів при електролізі розплавів чи розчинів їх сполук.
- ▶ *Електролізом розплавів* одержують активні метали, що розміщуються ближче до початку ряду напруг і мають дуже від'ємні значення стандартних електродних потенціалів: Al, Mg, Na, Be, Ca і Li. Для добування найактивніших металів (K, Ba, Rb і Cs), які добре розчиняються у розплавлених солях, електроліз розплавів майже не застосовують. Останнім часом знайдена можливість добування електролізом із розплавів і деяких тугоплавких металів, таких, як W, Mo, Ti, Zr, V, Ta, Nb.
- ▶ *Електроекстракція* – електролітичне виділення металів із розчинів, за допомогою якої одержують головним чином Zn, Cu і Cd.



ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ. ОДЕРЖАННЯ ЧИСТИХ МЕТАЛІВ

- ▶ **Хімічні методи** засновані на хімічних реакціях, у результаті яких відбувається виділення металів.
- ▶ **Карбонільні процеси** застосовуються для одержання надчистого заліза, нікелю, марганцю та деяких інших металів. Сутність методу полягає в розкладанні леткої карбонільної сполуки, яку одержують при нагріванні металу в атмосфері карбон (II) оксиду під тиском 20 МПа, причому домішки, наявні у вихідному металі, з карбон (II) оксидом не взаємодіють. Наприклад, залізо і нікель за зазначених умов вступають у реакцію:
 - ▶ $\text{Ni} + 4\text{CO} = \text{Ni}(\text{CO})_4$,
 - ▶ $\text{Fe} + 5\text{CO} = \text{Fe}(\text{CO})_5$.
- ▶ Одержані при цьому рідини тетракарбонілнікелю ($T_{\text{кип}} = 42^\circ\text{C}$) і пентакарбонілферуму ($T_{\text{кип}} = 105^\circ\text{C}$) нагрівають до більш високої температури, внаслідок чого відбувається їх розкладання та виділення надчистого металу
 - ▶ $\text{Ni}(\text{CO})_4 = \text{Ni} + 4\text{CO}$,
 - ▶ $\text{Fe}(\text{CO})_5 = \text{Fe} + 5\text{CO}$.
- ▶ **Йодидний спосіб** базується на термічному розкладі летких сполук, які легко відділяються від домішок. У такий спосіб одержують цирконій, титан і гафній високого ступеня чистоти. Для цього грубо очищений метал, подрібнений до порошкоподібного стану, нагрівають з йодом при $100\text{-}200^\circ\text{C}$ у герметичному апараті. Наприклад, у випадку титану утворюється леткий титан (IV) йодид:
 - ▶ $\text{Ti}_{(\text{забруднений})} + 2\text{I}_2 = \text{TiI}_{4(\text{рідкий})}$,
- ▶ який потім при наступному нагріванні до $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ розкладається:
 - ▶ $\text{TiI}_{4(\text{рідкий})} = \text{Ti}_{(\text{очищений})} + 2\text{I}_2$.

ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ. ОДЕРЖАННЯ ЧИСТИХ МЕТАЛІВ

- ▶ **Фізико-хімічні методи** включають декілька різних способів очищення металів.
- ▶ **Електролітичне рафінування** використовується для очищення забруднених металів – міді, срібла, золота, нікелю, свинцю та олова. Пластини, відлиті із металу, який необхідно піддати очищенню, поміщають у електролізер як анод. При пропусканні електричного струму анод поступово розчиняється і переходить у розчин у вигляді позитивно заряджених йонів – катіонів. Катіони переміщуються до катода – тонкої пластини чи стержня із чистого металу і відновлюється на ньому. Домішки більш активних металів, які мають менше значення стандартного електродного потенціалу, розчиняються разом із основним металом, однак на катоді не відновлюються, а накопичуються в електроліті, який періодично оновлюють. Менш активні домішки, які мають більше значення стандартного електродного потенціалу, не піддаються анодному розчиненню, тому в ході процесу осідають на дно, утворюючи шлам, який час від часу видаляють із електролізера.
- ▶ **Перегонка у вакуумі (дистиляційний метод)** базується на різниці у леткості розплавленого металу і домішок. Забруднений метал розплавляють у спеціальному апараті, з якого постійно відкачують повітря, щоб уникнути окиснення металу і знизити температуру плавлення. У процесі перегонки на вузлах апарата, які весь час охолоджуються, відбувається конденсація більш леткого компонента – домішок чи металу.
- ▶ **Кристалізаційний метод, або зонне плавлення**, засновується на різній розчинності домішок у твердому і розплавленому металі. Метод полягає у повільному пересуванні зони високотемпературного нагрівання вздовж стержня чи бруска, відлитого із забрудненого металу. У міру переміщення металу в ньому утворюється вузька розплавлена полоса, яка рухається у протилежному напрямку. Біля передньої межі зони нагрівання відбувається плавлення металу, а біля задньої – його кристалізація. Одні домішки, концентруючись у розплавленій зоні, зміщуються разом із нею до кінця бруска, а інші залишаються поза зоною нагрівання та накопичуються на початковій частині бруска, де проходить кристалізація. При неодноразовому повторюванні процесу всі домішки поступово збираються на обох кінцях бруска, а середня його частина стає найбільш чистою.