

МЕТАЛЛЫ

Металлы - вещества, обладающие в обычных условиях характерными металлическими свойствами: высокими электро- и теплопроводностью, блеском, пластичностью, отрицательным температурным коэффициентом электропроводности

[Химическая энциклопедия, т.3].

К металлам относят как собственно металлы (простые вещества: железо, медь и т.п.), так и их сплавы (бронза, сталь), металлические соединения (чугун, низшие карбиды, сульфиды и т.д.), интерметаллиды (соединения металлов друг с другом), органические металлы.

Металлы - основа конструкций в разных областях промышленности, науки и техники. Рациональное извлечение металлов из руд, их очистка, получение сплавов и оптимальное использование материалов из них определяется в большей степени знанием закономерностей их строения, физических и химических свойств. Этим определяется необходимость изучения металлов специалистами в области добычи, переработки и использования металлов.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Из 110 элементов в периодической системе -
86 металлы.

По положению в периодической системе.

- s-металлы (все s-элементы, кроме H и He);
- p-металлы (элементы IIIA группы кроме B, а также Sn, Pb, Sb, Bi, Po);
- d- и f-металлы (переходные элементы).

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Выделяют:

- щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr);
- щелочно-земельные (Ca, Sr, Ba, Ra);
- платиновые металлы;
- лантаноиды и актиноиды ($6f$ -АО и $7f$ -АО).
- непереходные (валентные электроны на ns - и np - подуровнях);
- переходные (валентные электроны на nd - подуровнях)

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Техническая классификация

Черные металлы (Fe, Mn и их сплавы);

Тяжелые цветные металлы (Cu, Pb, Zn, Ni, Sn). К этой группе примыкают малые или младшие металлы (Co, Sb, Bi, Hg, Cd).

Легкие металлы ($\rho < 5 \text{ г/см}^3$) (Al, Mg, Ca и т.д.);

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Техническая классификация

Драгоценные металлы (Au, Ag, платиновые металлы);

Легирующие металлы (Mn, Cr, W, Mo, Nb, V и другие);

Редкие металлы (подгруппа Sc и лантаноиды);

Радиоактивные металлы (U, Th, Pu и другие);

Легкоплавкие ($T_{\text{пл}} < 800^{\circ} \text{C}$) и тугоплавкие металлы ($T_{\text{пл}} > 800^{\circ} \text{C}$).

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Кристаллическая структура

Большинство металлов кристаллизуется в одном из трех структурных типов:

- с кубической объемноцентрированной кристаллической решеткой (пример – α -Fe);
- с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой (пример – Cu);
- с гексагональной кристаллической решеткой (пример – Mg).

Переход из одной структуры в другую (полиморфные превращения) требуют $E \sim 1$ кДж/моль. При изменении температуры или давления многие металлы претерпевают полиморфные превращения (примеры – α - и γ -Fe, «белое» и «серое» Sn).

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ.

Металлическая связь – химическая связь, обусловленная взаимодействием "электронного газа" (валентные электроны) в металлах с остовом положительно заряженных ионов кристаллической решетки.

Металлическая связь



Схема образования энергетических уровней при увеличении числа взаимодействующих атомов

[Глинка, с. 532]

Металлическая связь

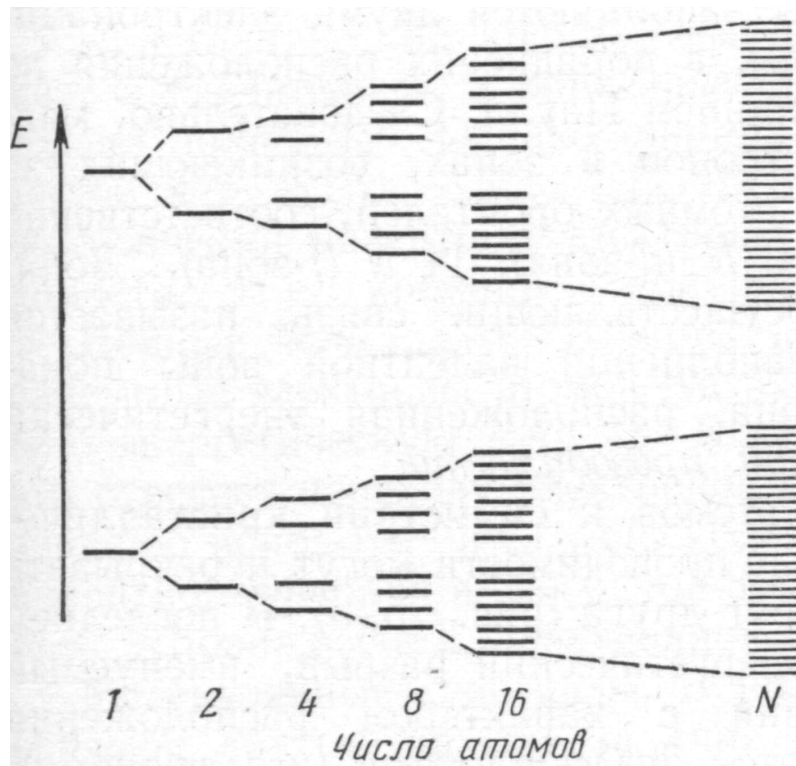
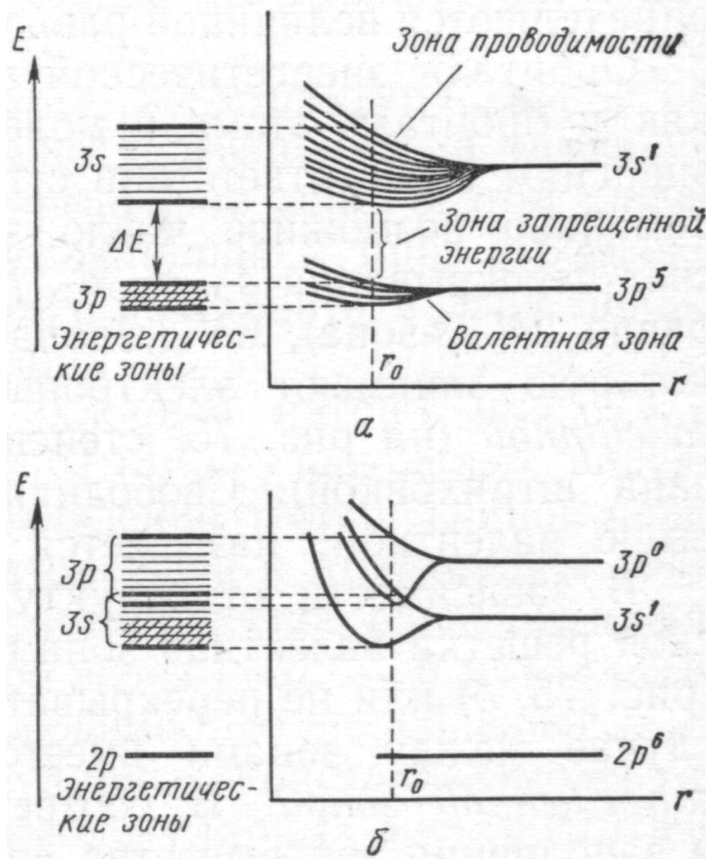


Схема образования энергетических уровней при увеличении числа взаимодействующих атомов

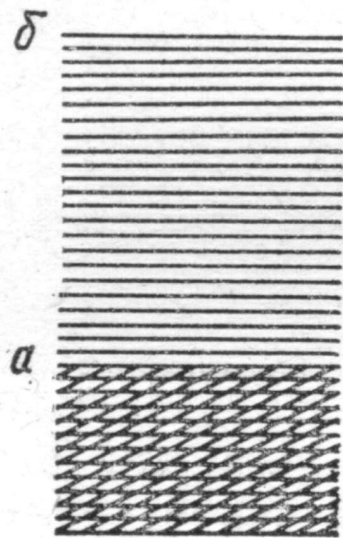
[Ахметов, с. 115]

Металлическая связь

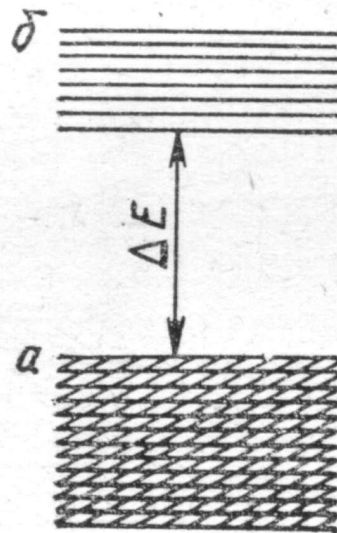


Возникновение энергетических зон кристалла из энергетических уровней атомов по мере их сближения [Ахметов, с. 115]

Металлическая связь



Металл



Изолятор



Полупроводник

Схема расположения энергетических зон в металле, изоляторе и полупроводнике [Глинка, с.534]

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ

- 1) высокие электро- и теплопроводность;
 - 2) пластичность;
 - 3) металлический блеск и непрозрачность;
 - 4) низкие величины потенциала ионизации ($I_{\text{ион}}$) и сродства к электрону (A);
 - 5) твердые кристаллы (кроме ртути Hg);
 - 6) восстановители в химических реакциях;
- положительная степень окисления в химических соединениях.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ

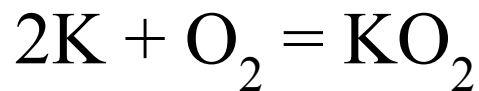
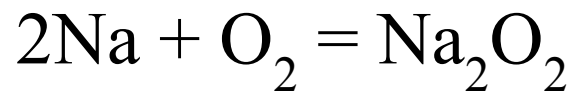
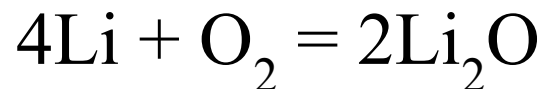
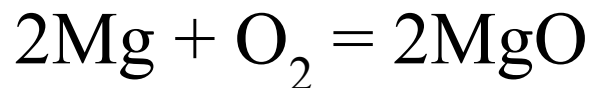
Физические свойства металлов меняются в очень широких пределах. Например, $T_{пл}$ от -39°C (Hg) до 3380°C (W); плотность от $0,5 \text{ г/см}^3$ (Li) до $22,5 \text{ г/см}^3$ (Os).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы – восстановители в химических реакциях.

Окисление

Большинство металлов окисляется кислородом воздуха. Скорость и механизм окисления зависят от природы металла.



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Окисление

Защитная пленка (Al, Ti, Cr):

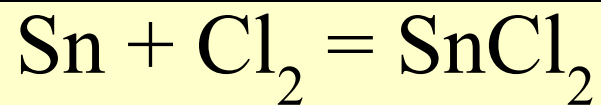
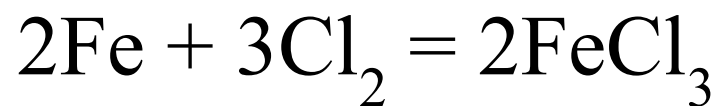
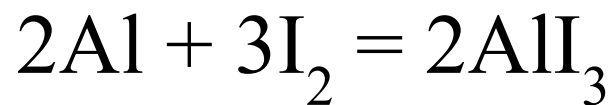
$$V_{\text{оксида}} / V_{\text{металла}} > 1$$

Металлы неустойчивы на воздухе:

$$V_{\text{оксида}} / V_{\text{металла}} < 1.$$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

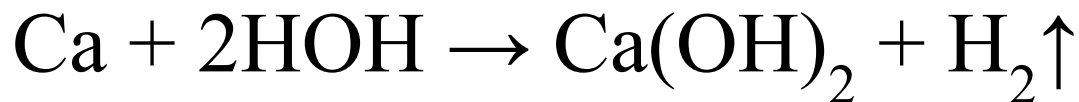
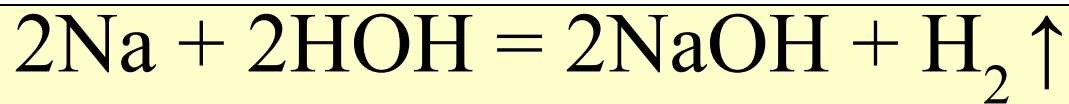
Реакции с неметаллами



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Реакции с водой

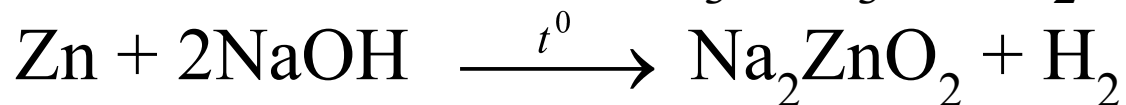
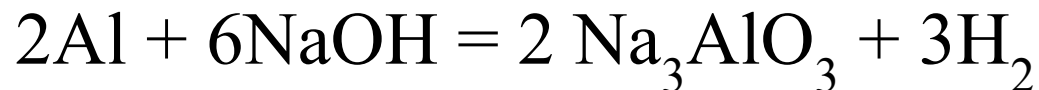
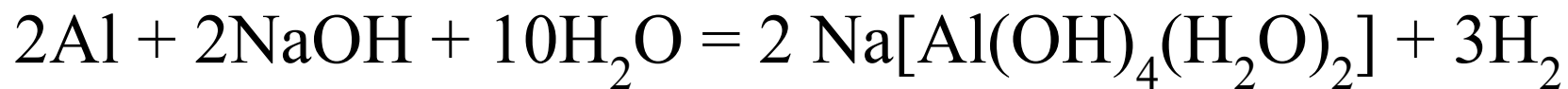
Все металлы с $E^0 < -0,413$ В окисляются водой с выделением водорода (щелочные и щелочно-земельные металлы при обычных условиях, Fe и Zn – водяным паром при высокой температуре).



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Реакции со щелочами

С растворами щелочей реагируют металлы, образующие растворимые анионные гидроксокомплексы (Be, Al, Zn, Cr, Sn ...).

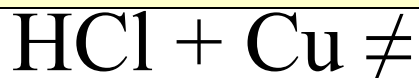
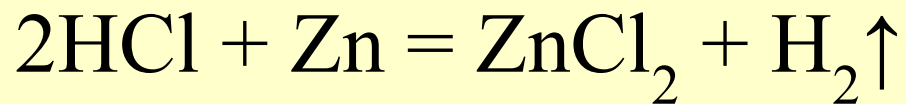


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Реакции с кислотами

Большинство металлов реагируют (окисляются) теми или иными кислотами.

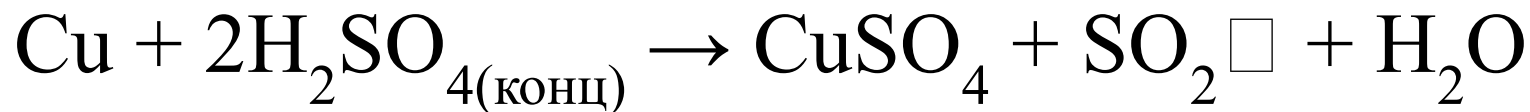
а) неокисляющие кислоты (окислитель - H^+)

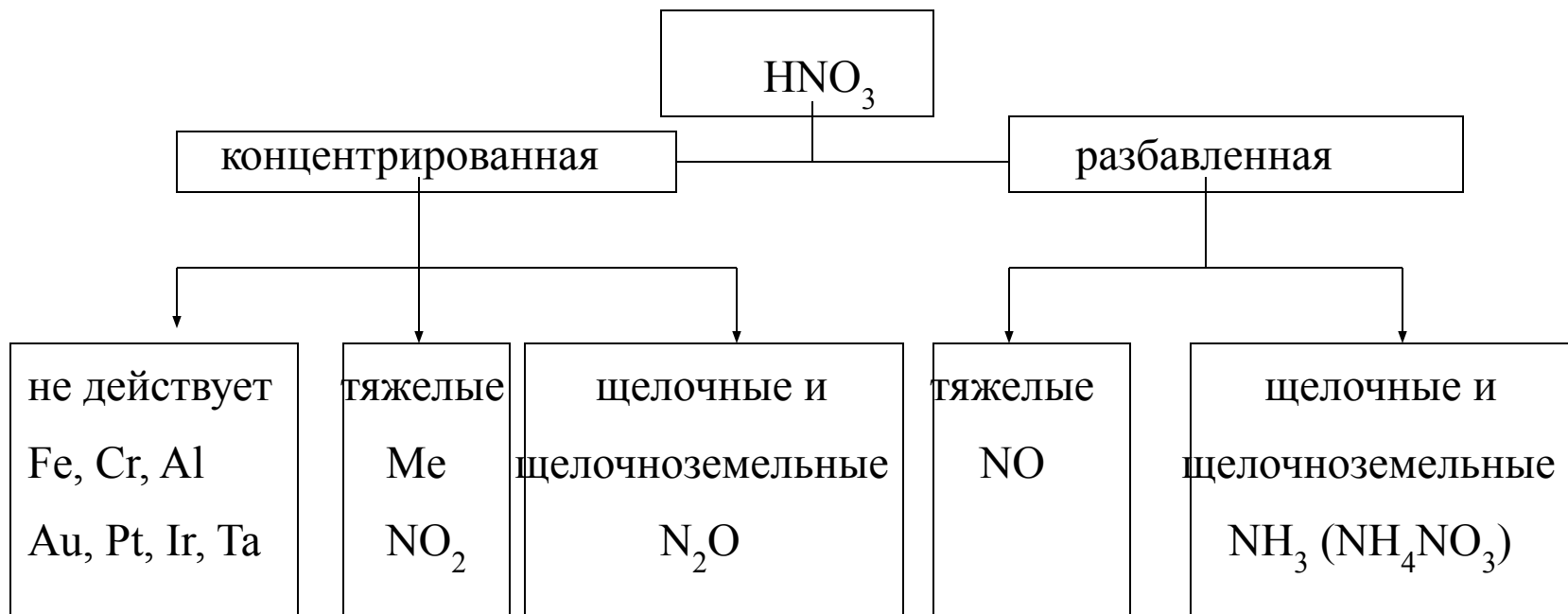


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

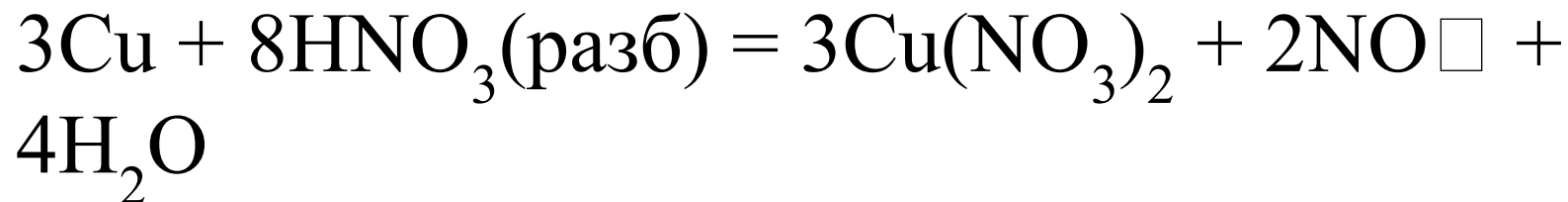
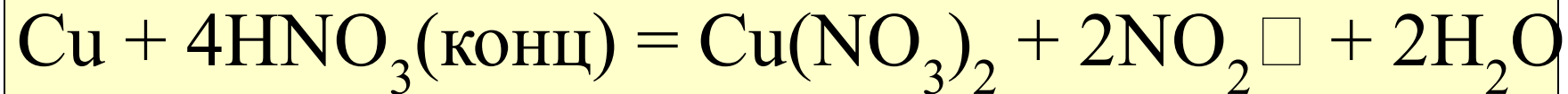
Реакции с кислотами

Окисляющие кислоты (окислитель - элемент кислотного остатка) HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ и др.





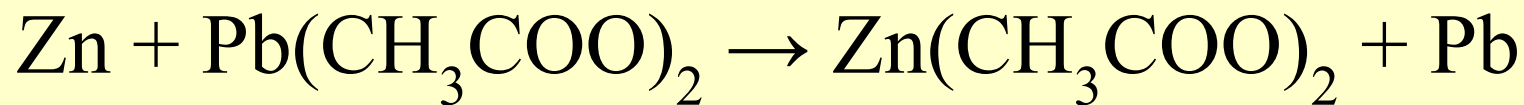
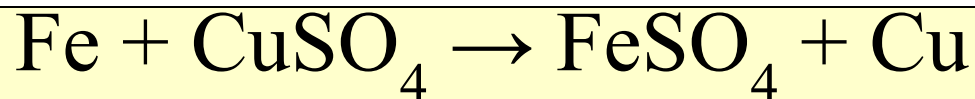
Примеры



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Реакции с солями металлов

Металлы могут восстанавливать ионы других металлов



**МЕТАЛЛЫ В ПРИРОДЕ.
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
ИЗ РУД**

Металлы в природе

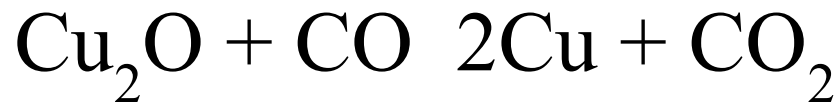
Самородные металлы (Au (112 кг), Pt, Ag (13,5 т), Cu (420 т), Hg, Sn).

Руды - минералы и горные породы, содержащие металлы или их соединения и пригодные для промышленного получения металлов (оксиды Fe_3O_4 , CuO ; сульфиды ZnS , FeS ; карбонаты; сульфаты и др.)

Способы получения металлов из руд

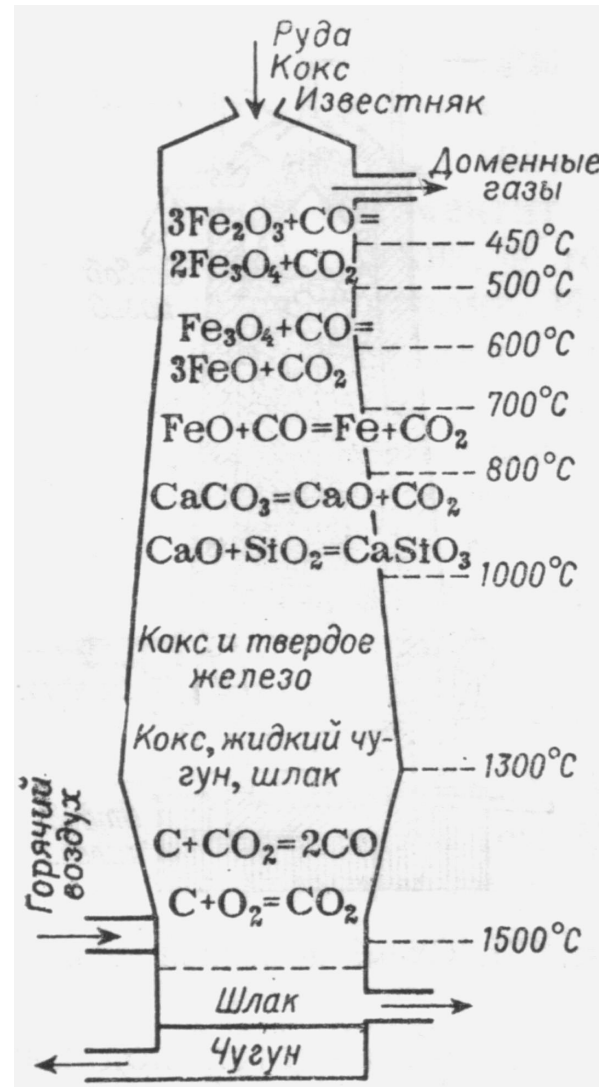
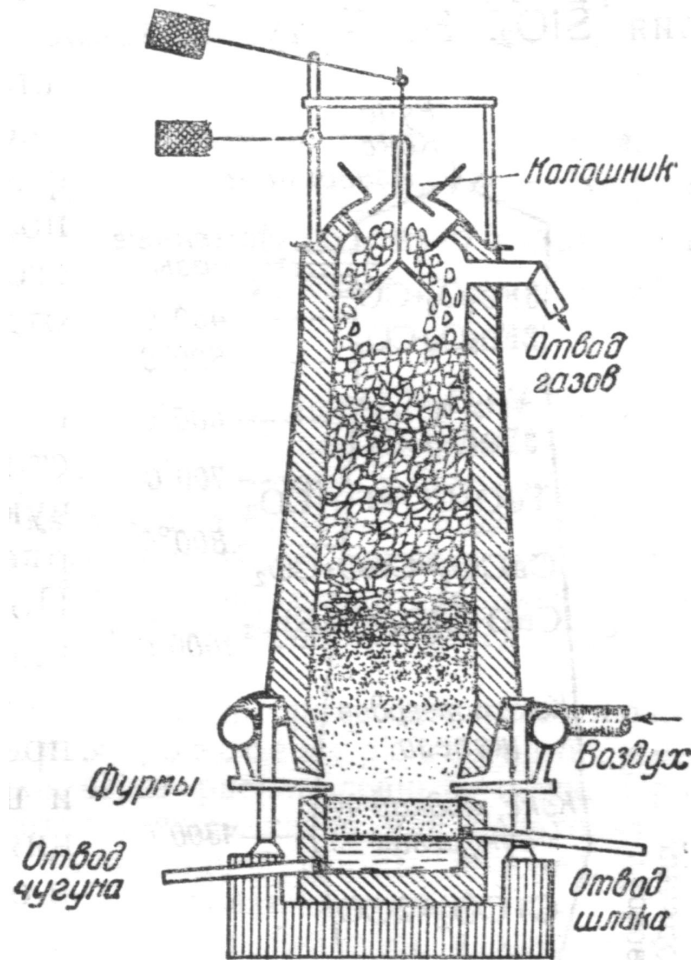
Пирометаллургия

(с помощью ОВР при высоких температурах)



Восстановители: C, CO, CH₄.

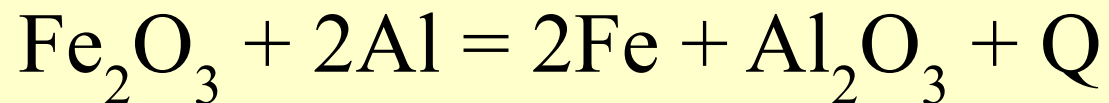
СХЕМА ДОМЕННОЙ ПЕЧИ



Способы получения металлов из руд

Металлотермия

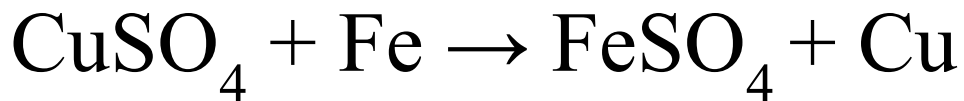
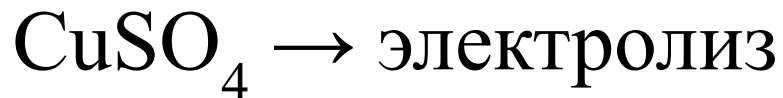
(восстановители - активные металлы: Al, Ca,
Mg...)



Способы получения металлов из руд

Гидрометаллургия

(получение металлов из растворов их солей)



Гидрометаллургическими методами получают Au, Ag и другие металлы.

Способы получения металлов из руд

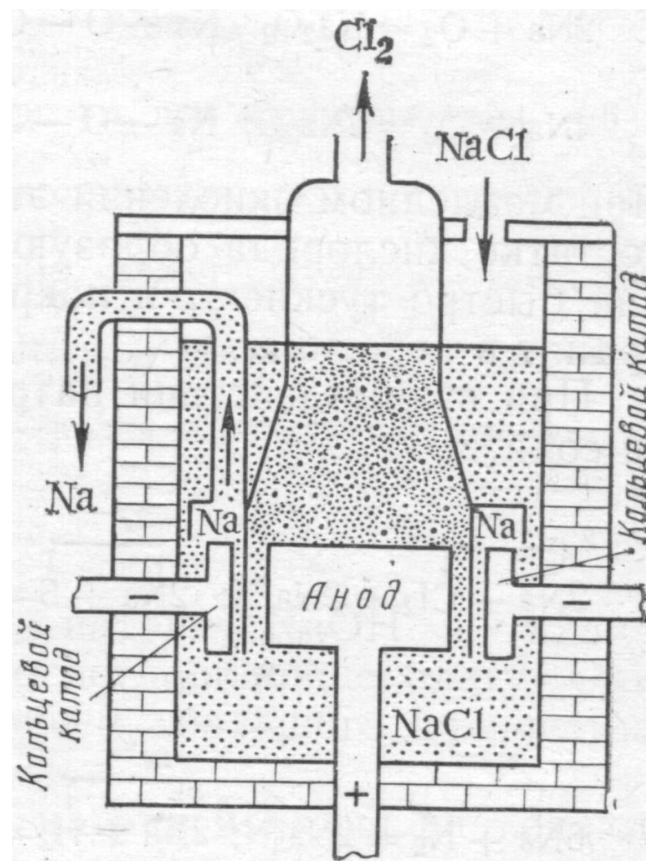
Электрометаллургия

(получение металлов с помощью электролиза).

Электролизом получают щелочные металлы,
Al.

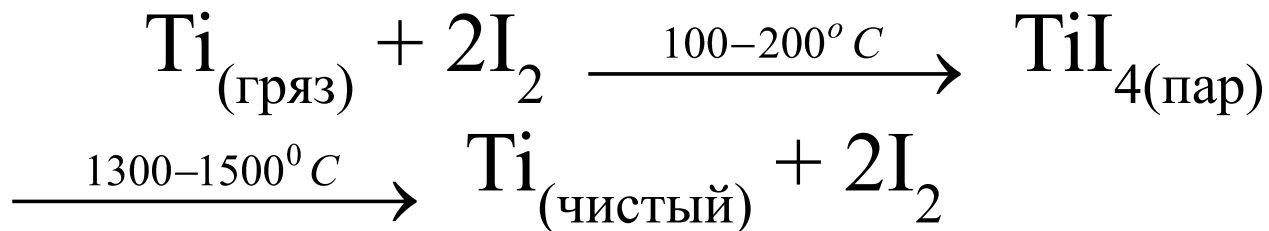
Способы получения металлов из руд

Электрометаллургия



Способы получения металлов из руд

Металлы высокой чистоты (содержание примесей менее 10^{-8} %) получают с использованием электролиза, метода зонной плавки, разложения на нагретой поверхности летучих солей, переплавки в вакууме.



КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия - самопроизвольное разрушение металлических материалов из-за физико-химического взаимодействия с окружающей средой

Мировые потери из-за коррозии ≈ 20 млн.т/год.

В сумме косвенные и прямые убытки от коррозии металлов и затраты на их защиту в промышленно развитых странах достигают $\geq 4\%$ национального дохода (Химическая энциклопедия, т. II, с. 953).

КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Классификация коррозии металлов определяется конкретными особенностями среды и условиями протекания процесса (подводом окислителя, агрегатным состоянием и отводом продуктов коррозии, возможности пассивации металла и др.).

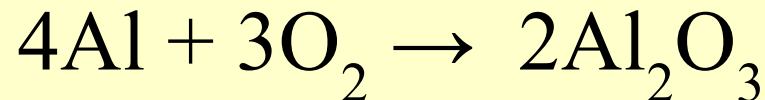
КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

- атмосферная коррозия;
- морская коррозия;
- подземная коррозия;
- биокоррозия ;
- коррозия металлов в технологических средах;
- коррозия металлов в кислотах, щелочах, органических средах, оборотных и сточных водах и т.п.
- электрохимическая коррозия металлов.

Газовая коррозия

Алюминий – Al(Al₂O₃)

Если снять пленку Al₂O₃ (Al₂O₃ + 2NaOH → 2NaAlO₂ + H₂O) и обработать солью ртути (Hg(NO₃)₂) поверхность для предотвращения образования Al₂O₃ (образуется амальгама Al, то есть сплав Al и Hg), то коррозия (разрушение конструкции) происходит быстро.

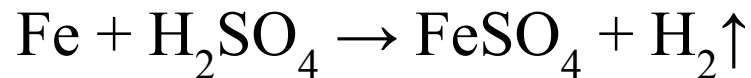
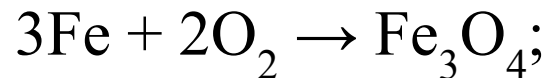


ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

В основе коррозии металлов - реакция между материалом и средой или между их компонентами, протекающая на границе раздела фаз.

Чаще всего - это окисление металла. Механизм сложный.

Например:



Коррозия металлов - самопроизвольный процесс, сопровождающийся понижением ΔG^0 системы [конструкционный материал ÷ среда].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Механизм коррозии металлов

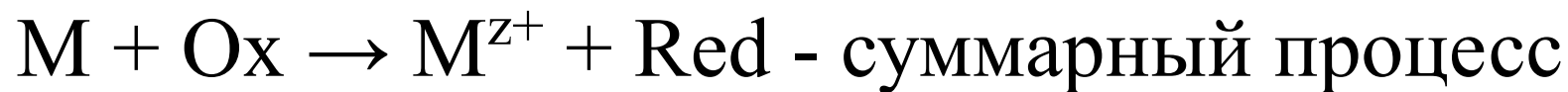
м определяется типом агрессивной среды.

газовая коррозия: лимитирующая
стадия - диффузия.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Электрохимическая коррозия

М Электрохимическая коррозия - разрушение металла в среде электролита с возникновением электрического тока.



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Электрохимическая коррозия связана с возникновением *гальванического элемента*.

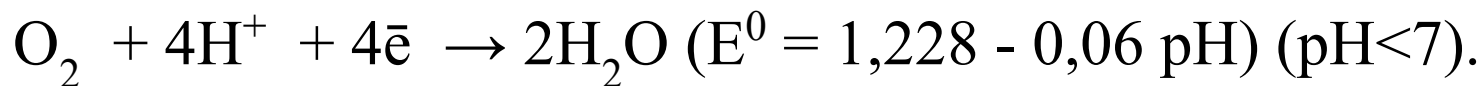
М Активный металл является анодом, отдает электроны и разрушается (образует или нерастворимые продукты - ржавчину, или переходит в виде ионов в раствор), а менее активный металл или примеси являются катодом и принимают электроны.

Под действием окислителей, находящихся в электролите (H^+ , растворенный кислород и др.) происходит катодная деполяризация, то есть катод передает электроны, полученные от анода указанным окислителям.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

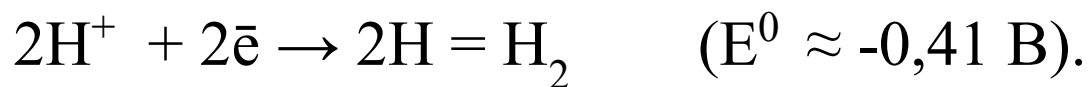
В воде имеются окислители (Ох):

1) *растворенный O_2* :



O_2 может окислять металлы, стоящие до Ag^+ в ряду напряжений металлов.

2) *ионы H^+* :



H^+ может окислять металлы, стоящие до Cd в ряду напряжений металлов.

3) могут быть *другие окислители*.

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Применение химически стойких сплавов, повышение коррозионной стойкости материала;

Стойкие покрытия поверхности металла, предотвращение контакта металла со средой;

Обработка коррозионной среды, снижение агрессивности среды;

электрохимические методы, регулирование E^0 защищаемого изделия в данной среде.