

# 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 –  $\alpha$ -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 –  $\alpha$ - и  $\gamma$ -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

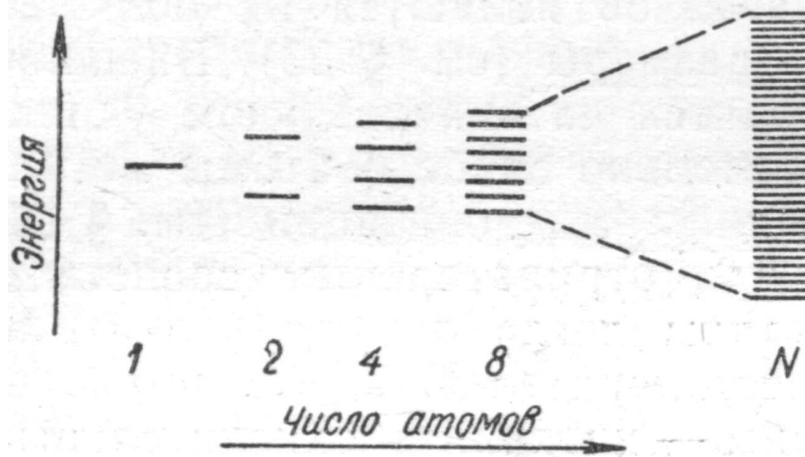


Схема образования энергетических уровней при увеличении числа взаимодействующих атомов

[Глинка, с. 532]

# Металлическая связь

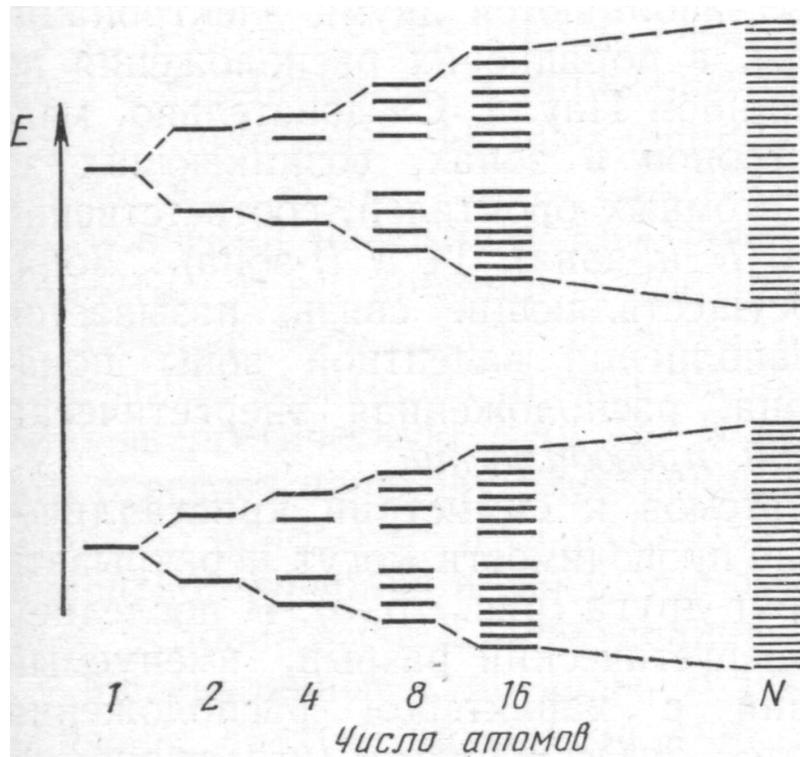
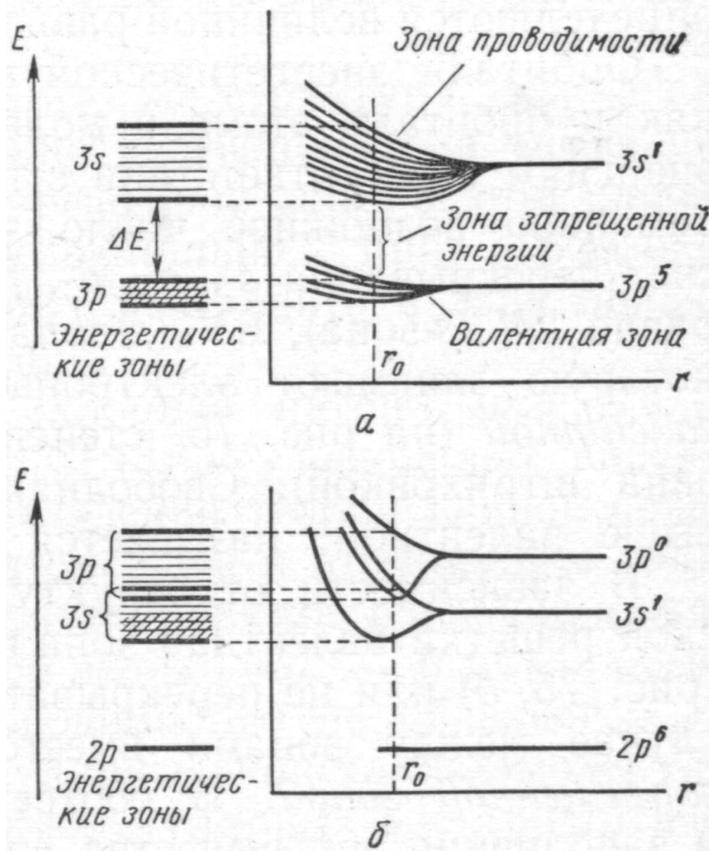


Схема образования энергетических уровней при увеличении числа взаимодействующих атомов

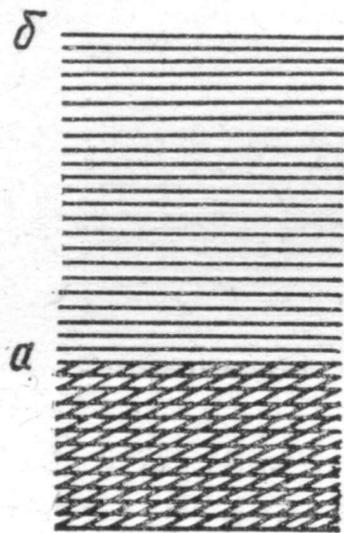
[Ахметов, с. 115]

# Металлическая связь

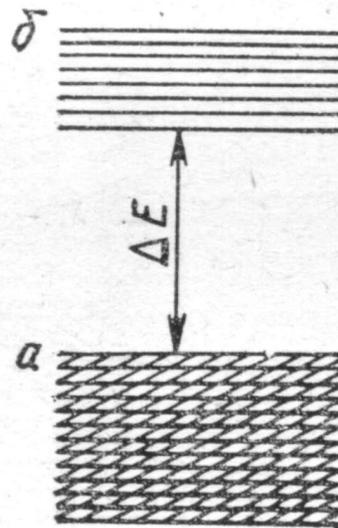


Возникновение энергетических зон кристалла из энергетических уровней атомов по мере их сближения [Ахметов, с. 115]

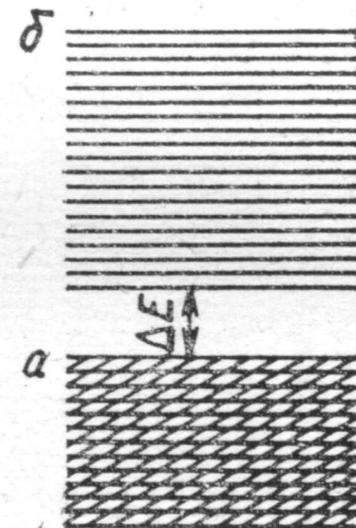
# Металлическая связь



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

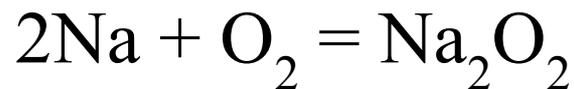
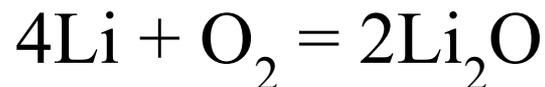
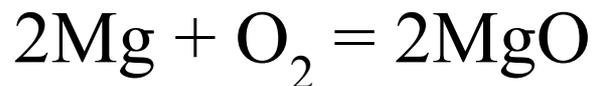
Физические свойства металлов меняются в очень широких пределах. Например,  $T_{пл}$  от  $-39^{\circ}\text{C}$  (Hg) до  $3380^{\circ}\text{C}$  (W); плотность от  $0,5 \text{ г/см}^3$  (Li) до  $22,5 \text{ г/см}^3$  (Os).

# 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):

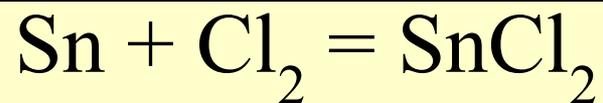
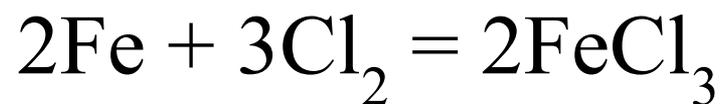
$$V_{\text{оксида}} / V_{\text{металла}} > 1$$

Металлы неустойчивы на воздухе:

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

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

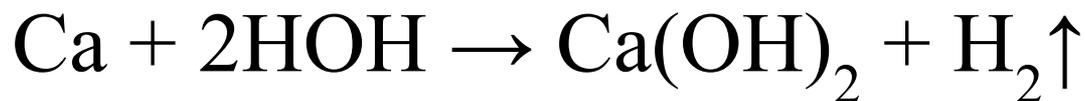
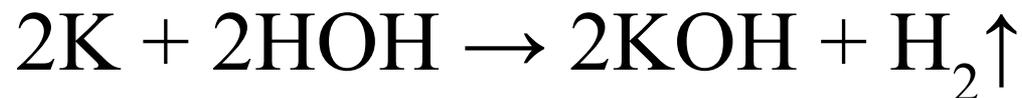
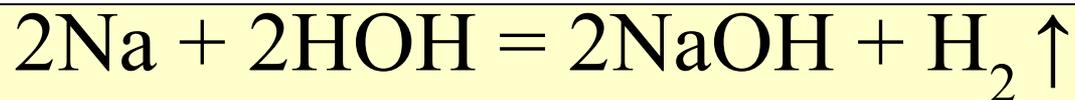
## Реакции с неметаллами



# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

## Реакции с водой

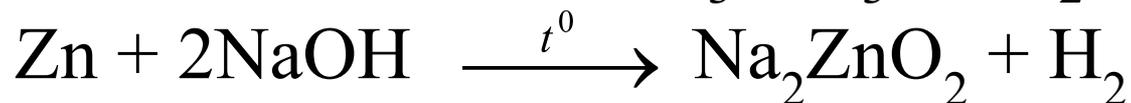
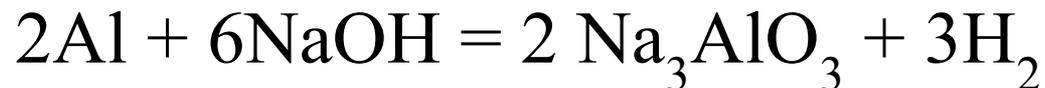
Все металлы с  $E^0 < -0,413$  В окисляются водой с выделением водорода (щелочные и щелочно-земельные металлы при обычных условиях, Fe и Zn – водяным паром при высокой температуре).



# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

## Реакции со щелочами

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

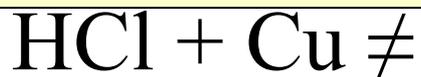
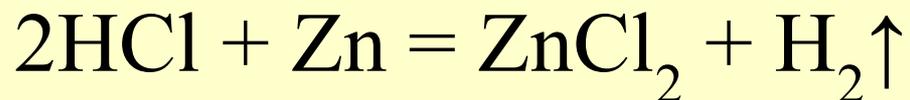


# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

## Реакции с кислотами

Большинство металлов реагируют (окисляются) теми или иными кислотами.

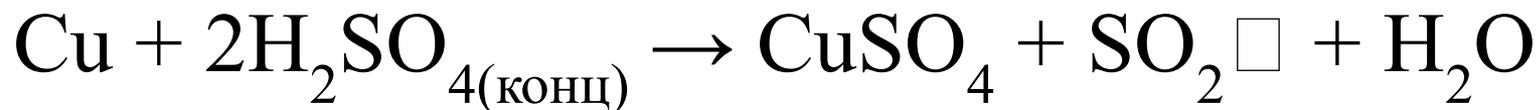
а) неокисляющие кислоты (окислитель -  $H^+$ )

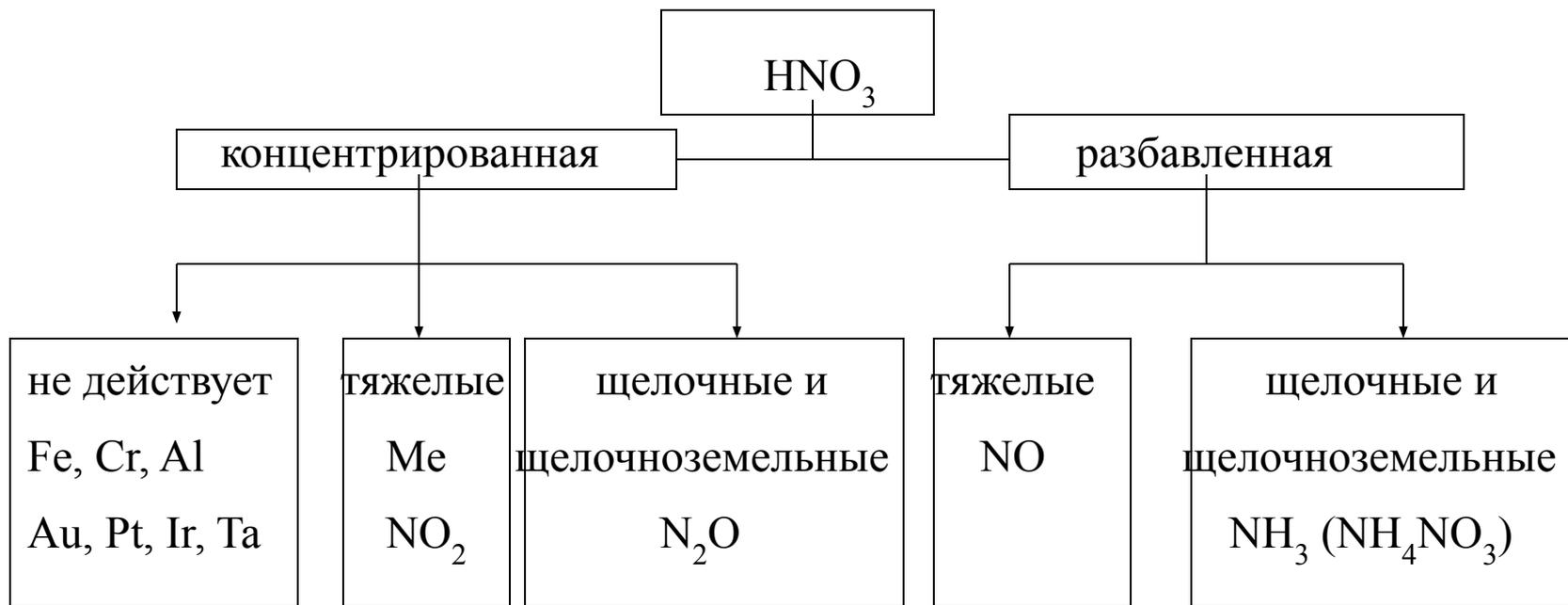


# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

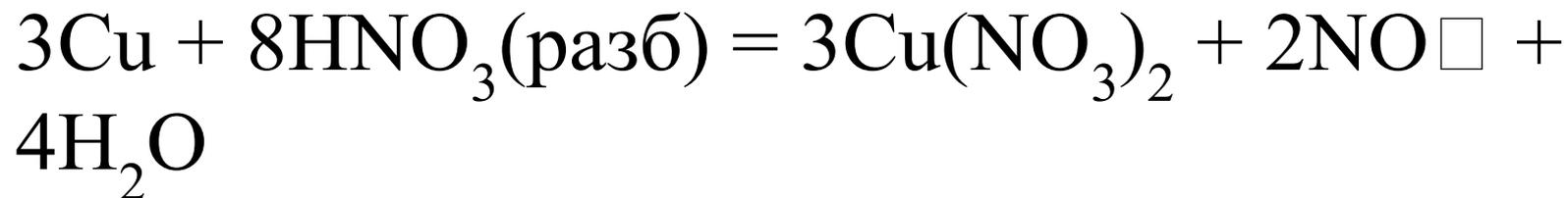
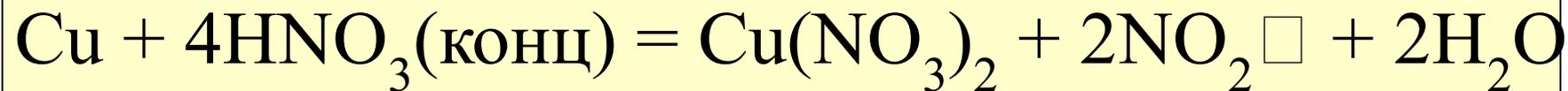
## Реакции с кислотами

Окисляющие кислоты (окислитель - элемент кислотного остатка)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  и др.





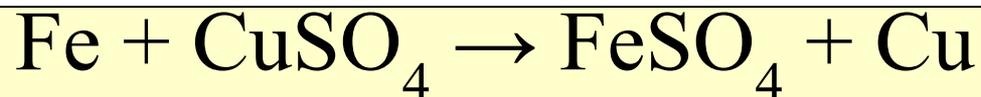
## Примеры



# 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ; сульфиды  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}$ ; карбонаты; сульфаты и др.)

# Способы получения металлов из руд

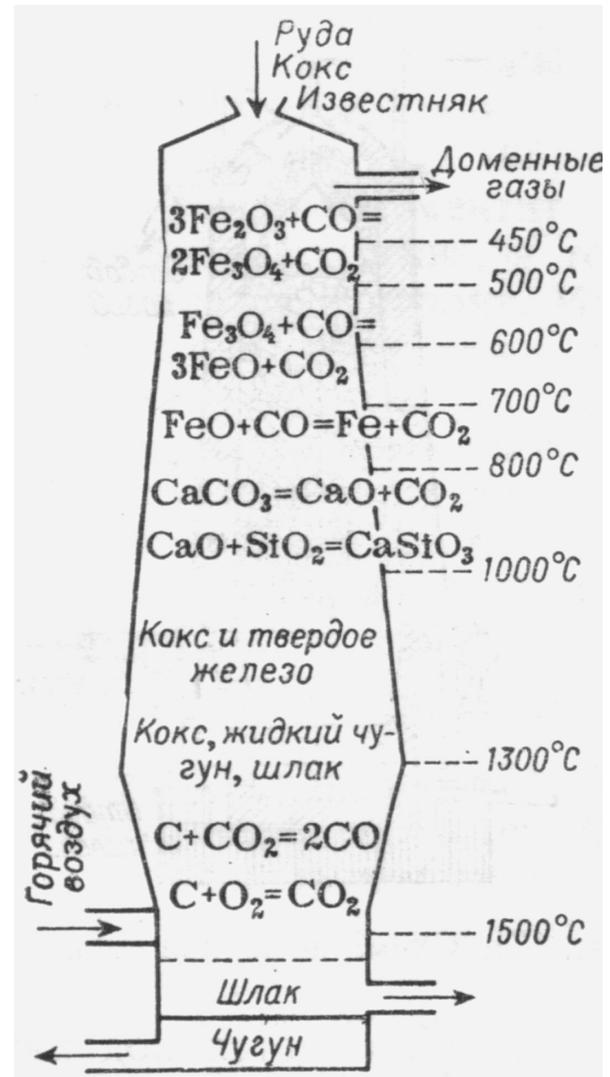
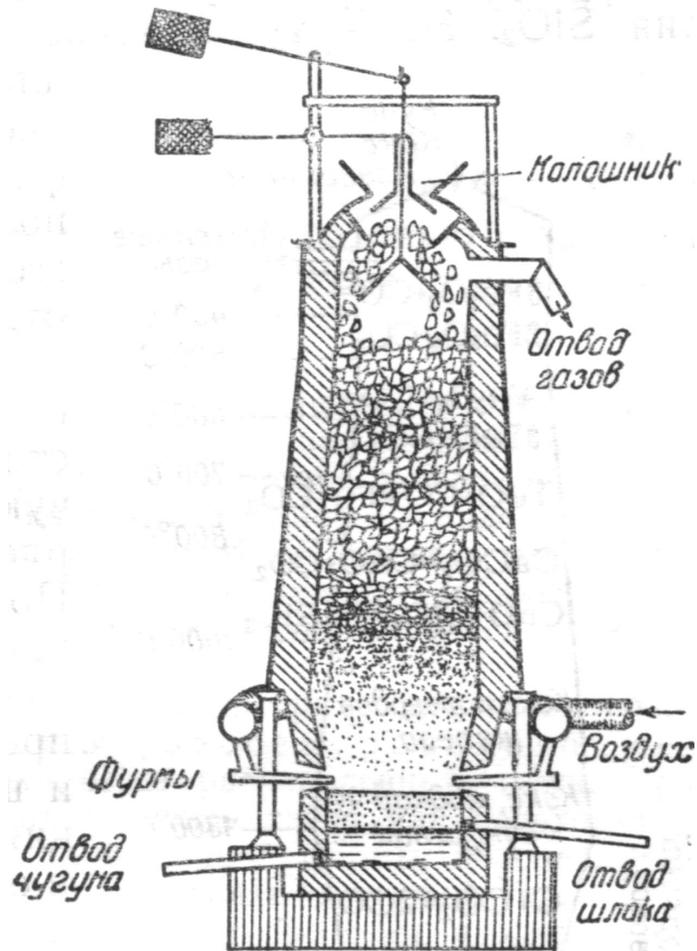
## *Пирометаллургия*

(с помощью ОВР при высоких температурах)



Восстановители: C, CO, CH<sub>4</sub>.

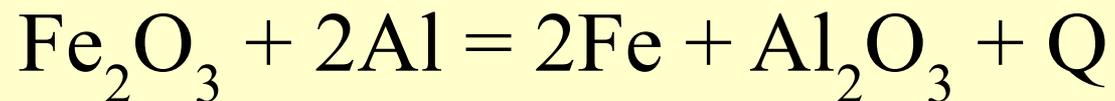
# СХЕМА ДОМЕННОЙ ПЕЧИ



# Способы получения металлов из руд

## *Металлотермия*

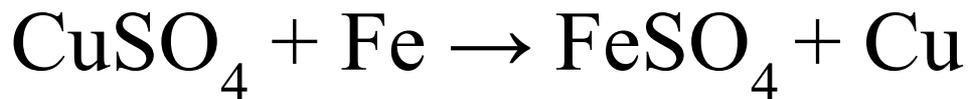
(восстановители - активные металлы: Al, Ca,  
Mg...)



# 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

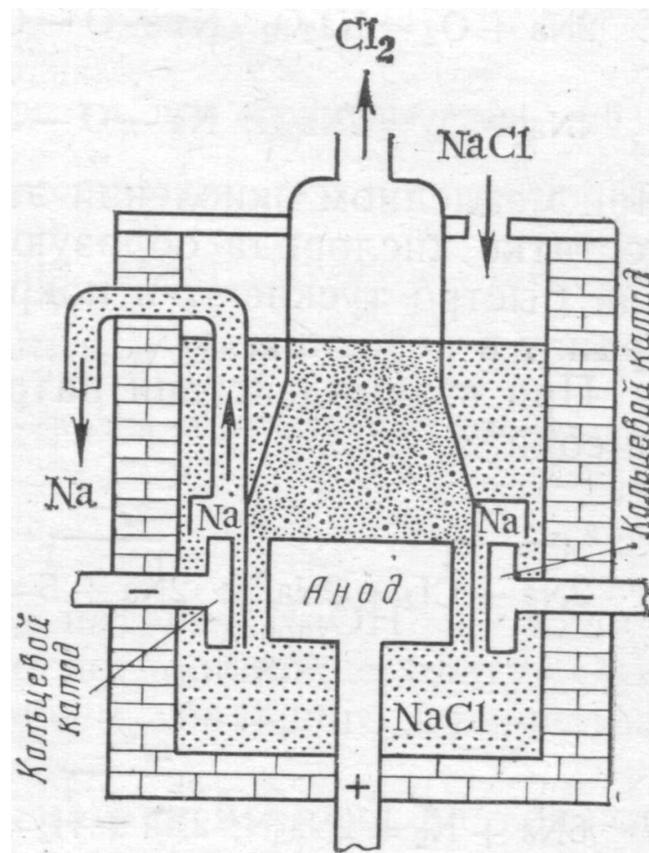
## *Электрометаллургия*

(получение металлов с помощью электролиза).

Электролизом получают щелочные металлы,  
Al.

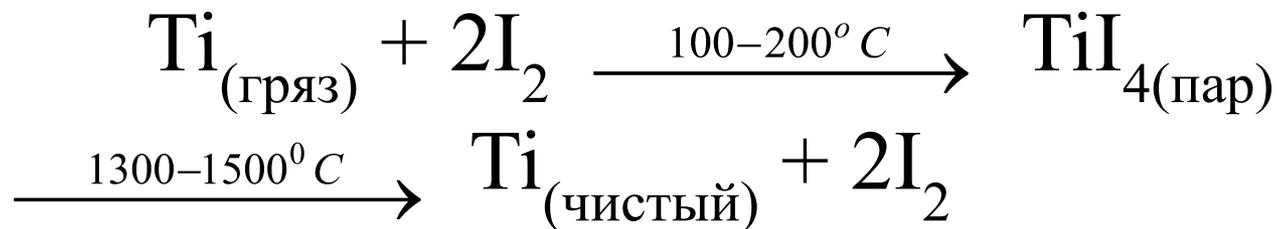
# Способы получения металлов из руд

## 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  $\approx 20$  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.).

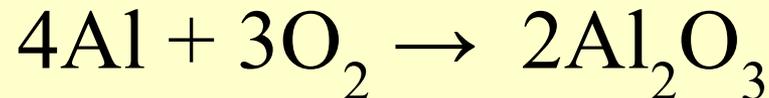
# КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

- 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(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Если снять пленку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2NaOH → 2NaAlO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) и обработать солью ртути (Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) поверхность для предотвращения образования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образуется амальгама Al, то есть сплав Al и Hg), то коррозия (разрушение конструкции) происходит быстро.

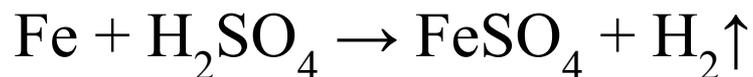
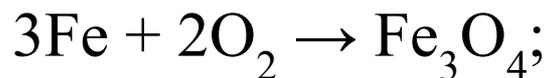


# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

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  $\Delta G^0$  системы [конструкционный материал ÷ среда].

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Механизм коррозии металлов

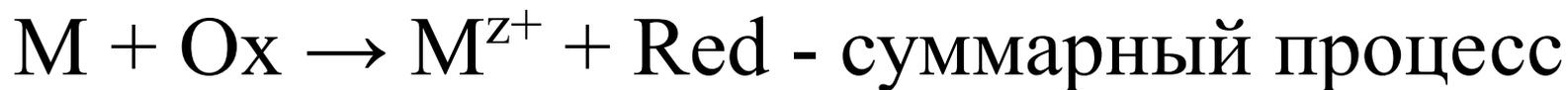
м определяется типом агрессивной среды.

*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.