

## Урок «Металлы»

Подготовила учитель химии Наталья Ивановна Бирюкова

**Цель:** систематизация и расширение знаний по теме «Металлы и их свойства», развитие логического мышления, причинно-следственных связей при анализе цепи: строение - свойства – применение,

Вам известно, что большинство химических элементов относят к металлам – 94 из 116 известных элементов.

**Металлы** – это химические элементы, атомы которых отдают электроны внешнего (а некоторые – и предвнешнего) электронного слоя, превращаясь в положительные ионы.

Это свойство атомов металлов, как вы знаете, определяется тем, что они имеют сравнительно большие радиусы и малое число электронов (в основном от 1 до 3) на внешнем слое.

Исключение составляют лишь 6 металлов: атомы германия, олова, свинца на внешнем слое имеют 4 электрона, атомы сурьмы, висмута – 5, атомы полония – 6.

Для атомов металлов характерны небольшие значения электроотрицательности (от 0,7 до 1,9) и исключительно восстановительные свойства, то есть способность отдавать электроны.

Вы уже знаете, что в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева металлы находятся ниже диагонали бор–астат, а также выше нее в побочных подгруппах. В периодах и главных подгруппах действуют известные вам закономерности в изменении металлических, а значит, восстановительных свойств атомов элементов.

**В главной подгруппе:**

- число электронов на внешнем слое *не изменяется*
- радиус атома *увеличивается*
- электроотрицательность *уменьшается*
- восстановительные свойства *усиливаются*
- металлические свойства *усиливаются*



**В периоде:**

- заряды ядер атомов *увеличиваются*
- радиусы атомов *уменьшаются*
- число электронов на внешнем слое *увеличивается*
- электроотрицательность *увеличивается*
- восстановительные свойства *уменьшаются*
- металлические свойства *ослабевают*

Химические элементы, расположенные вблизи диагонали бор–астат (**Be, Al, Ti, Ge, Nb, Sb** и др.), обладают двойственными свойствами: в одних своих соединениях ведут себя как металлы, в других – проявляют свойства неметалла.

В побочных подгруппах восстановительные свойства металлов с увеличением порядкового номера чаще всего уменьшаются. Сравните активность известных вам металлов I группы побочной подгруппы: **Cu, Ag, Au**; II группы побочной подгруппы: **Zn, Cd, Hg** – и вы убедитесь в этом сами.

Это можно объяснить тем, что на прочность связи валентных электронов с ядром у атомов этих металлов в большей степени влияет величина заряда ядра, а не радиус атома. Величина заряда ядра значительно увеличивается, притяжение электронов к ядру усиливается. Радиус атома при этом хотя и увеличивается, но не столь значительно, как у металлов главных подгрупп.

Простые вещества, образованные химическими элементами – металлами, и сложные металлсодержащие вещества играют важнейшую роль в минеральной и органической «жизни» Земли. Достаточно вспомнить, что атомы (ионы) элементов-металлов являются составной частью соединений, определяющих обмен веществ в организме человека, животных, растений. Например, в крови человека найдено 76 элементов и из них только 14 не являются металлами. В организме человека некоторые элементы-металлы (кальций, калий, натрий, магний) присутствуют в большом количестве, то есть являются макроэлементами. А такие металлы, как хром, марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден, присутствуют в небольших количествах, то есть это микроэлементы. Если вес человека 70 кг, то в его организме содержится (в граммах): кальция – 1700, калия – 250, натрия – 70, магния – 42, железа – 5, цинка – 3. Все металлы чрезвычайно важны, проблемы со здоровьем возникают и при их недостатке, и при избытке.

Например, ионы натрия регулируют содержание воды в организме, передачу нервного импульса. Его недостаток приводит к головной боли, слабости, слабой памяти, потери аппетита, а избыток – к повышению артериального давления, гипертонии, заболеваниям сердца. Специалисты по питанию рекомендуют потреблять в день не более 5 г (1 чайная ложка) поваренной соли (**NaCl**) на взрослого человека.

### ***Простые вещества – металлы***

С развитием производства металлов (простых веществ) и сплавов связано возникновение цивилизации («бронзовый век», «железный век»).

Начавшаяся примерно 100 лет назад научно-техническая революция, затронувшая и промышленность, и социальную сферу, также тесно связана с производством металлов. На основе вольфрама, молибдена, титана и других металлов начали создавать коррозионностойкие, сверхтвердые, тугоплавкие сплавы, применение которых сильно расширило возможности машиностроения. В ядерной и космической технике из сплавов вольфрама и рения делают детали, работающие при температурах до 3000 °С, в медицине используют хирургические инструменты из сплавов тантала и платины, уникальной керамики на основе оксидов титана и циркония.

И конечно же мы не должны забывать, что в большинстве сплавов используют давно известный металл железо, а основу многих легких сплавов составляют сравнительно «молодые» металлы – алюминий и магний.

Сверхновыми стали композиционные материалы, представляющие, например, полимер или керамику, которые внутри (как бетон железными прутьями) упрочнены металлическими волокнами, которые могут быть из вольфрама, молибдена, стали и других металлов и сплавов – все зависит от поставленной цели, необходимых для ее достижения свойств материала.

Вы уже имеете представление о природе химической связи в кристаллах металлов. Напомним на примере одного из них – натрия, как она образуется.

В кристаллической решетке металла натрия каждый атом окружен восемью соседними. У атомов натрия, как и у всех металлов, имеется много свободных валентных орбиталей и мало валентных электронов. Электронная формула атома натрия:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^0 3d^0$ , где  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  – валентные орбитали.

Единственный валентный электрон атома натрия  $3s^1$  может занимать любую из девяти свободных орбиталей –  $3s$  (одна),  $3p$  (три) и  $3d$  (пять), ведь они не очень отличаются по уровню энергии. При сближении атомов, когда образуется кристаллическая решетка, валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются с одной орбитали на другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла.

Такой тип химической связи называют *металлической*. Металлическую связь образуют элементы, атомы которых на внешнем слое имеют мало валентных электронов по сравнению с большим числом внешних энергетически близких орбиталей. Их валентные электроны слабо удерживаются в атоме. Электроны, осуществляющие связь, обобществлены и перемещаются по всей кристаллической решетке в целом нейтрального металла.

Веществам с металлической связью присущи металлические кристаллические решетки. В узлах находятся катионы и атомы металлов. Обобществленные электроны электростатически притягивают катионы металлов, расположенные в узлах кристаллической решетки, обеспечивая ее стабильность и прочность (обобществленные электроны изображены в виде черных маленьких шариков).

**Металлическая связь** – это связь в металлах и сплавах между атом-ионами металлов, расположенными в узлах кристаллической решетки, которая осуществляется обобществленными валентными электронами.

Некоторые металлы кристаллизуются в двух или более кристаллических формах. Это свойство веществ – существовать в нескольких кристаллических модификациях – называют *полиморфизмом*. Полиморфизм для простых веществ вам известен под названием *аллотропия*.

Например, железо имеет четыре кристаллические модификации, каждая из которых устойчива в определенных температурных интервалах:

- $\alpha$  – устойчива до 768 °С, ферромагнитная;

- $\beta$  – устойчива от 768 до 910 °С, ферромагнитная, то есть парамагнитная;
- $\gamma$  – устойчива от 910 до 1390 °С, ферромагнитная, то есть парамагнитная;
- $\delta$  – устойчива от 1390 до 1539 °С ( $t_{пл}$  железа), ферромагнитная.

Олово имеет две кристаллические модификации:

- $\alpha$  – устойчива ниже 13,2 °С с плотностью  $\rho = 5,75 \text{ г/см}^3$ . Это серое олово. Оно имеет кристаллическую решетку типа алмаза (атомную);
- $\beta$  – устойчива выше 13,2 °С с плотностью  $\rho = 6,55 \text{ г/см}^3$ . Это белое олово.

Белое олово – серебристо-белый очень мягкий металл. При охлаждении ниже 13,2 °С он рассыпается в серый порошок, так как при переходе  $\beta \rightarrow \alpha$  значительно увеличивается его удельный объем. Это явление получило название оловянной чумы.

Конечно, особый вид химической связи и тип кристаллической решетки металлов должны определять и объяснять их физические свойства.

*Это металлический блеск, пластичность, высокая электрическая проводимость и теплопроводность, рост электрического сопротивления при повышении температуры, а также такие практически значимые свойства, как плотность, температуры плавления и кипения, твердость, магнитные свойства.*

Давайте попробуем объяснить причины, определяющие основные физические свойства металлов.

Почему металлы пластичны?

Механическое воздействие на кристалл с металлической кристаллической решеткой вызывает смещение слоев ион-атомов относительно друг друга, а так как электроны перемещаются по всему кристаллу, разрыв связей не происходит, поэтому для металлов характерна большая пластичность.

Аналогичное воздействие на твердое вещество с ковалентными связями (атомной кристаллической решеткой) приводит к разрыву ковалентных связей. Разрыв связей в ионной решетке приводит к взаимному отталкиванию одноименно заряженных ионов. Поэтому вещества с атомными и ионными кристаллическими решетками хрупкие.

Наиболее пластичные металлы – это **Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn**. Они легко вытягиваются в проволоку, поддаются ковке, прессованию, прокатыванию в листы. Например, из золота можно изготовить золотую фольгу толщиной 0,003 мм, а из 0,5 г этого металла можно вытянуть нить длиной 1 км.

Даже ртуть, которая, как вы знаете, при комнатной температуре жидкая, при низких температурах в твердом состоянии становится ковкой, как свинец. Не обладают пластичностью лишь **Bi** и **Mn**, они хрупкие.

Почему металлы имеют характерный блеск, а также непрозрачны?

Электроны, заполняющие межатомное пространство, отражают световые лучи (а не пропускают, как стекло), причем большинство металлов в равной степени рассеивают все лучи видимой части спектра. Поэтому они имеют серебристо-белый или серый цвет. Стронций, золото и медь в большей степени поглощают короткие волны

(близкие к фиолетовому цвету) и отражают длинные волны светового спектра, поэтому имеют соответственно светло-желтый, желтый и «медный» цвета.

Хотя на практике, вы знаете, металл не всегда нам кажется «светлым телом». Во-первых, его поверхность может окисляться и терять блеск. Поэтому самородная медь выглядит зеленоватым камнем. А во-вторых, и чистый металл может не блестеть. Очень тонкие листки серебра и золота имеют совершенно неожиданный вид – они имеют голубовато-зеленый цвет. А мелкие порошки металлов кажутся темно-серыми, даже черными.

Наибольшую отражательную способность имеют серебро, алюминий, палладий. Их используют при изготовлении зеркал, в том числе и в прожекторах.

Почему металлы имеют высокую электрическую проводимость и теплопроводны?

Хаотически движущиеся электроны в металле под воздействием приложенного электрического напряжения приобретают направленное движение, то есть проводят электрический ток. При повышении температуры металла возрастают амплитуды колебаний находящихся в узлах кристаллической решетки атомов и ионов. Это затрудняет перемещение электронов, электрическая проводимость металла падает. При низких температурах колебательное движение, наоборот, сильно уменьшается и электрическая проводимость металлов резко возрастает. Вблизи абсолютного нуля сопротивление у металлов практически отсутствует, у большинства металлов появляется сверхпроводимость.

Следует отметить, что неметаллы, обладающие электрической проводимостью (например, графит), при низких температурах, наоборот, не проводят электрический ток из-за отсутствия свободных электронов. И только с повышением температуры и разрушением некоторых ковалентных связей их электрическая проводимость начинает возрастать.

Наибольшую электрическую проводимость имеют серебро, медь, а также золото, алюминий, наименьшую – марганец, свинец, ртуть.

Чаще всего с той же закономерностью, как и электрическая проводимость, изменяется теплопроводность металлов.

Она обусловлена большой подвижностью свободных электронов, которые, сталкиваясь с колеблющимися ионами и атомами, обмениваются с ними энергией. Поэтому происходит выравнивание температуры по всему куску металла.

Механическая прочность, плотность, температура плавления у металлов очень сильно отличаются. Причем с увеличением числа электронов, связывающих ион-атомы, и уменьшением межатомного расстояния в кристаллах показатели этих свойств возрастают.

Так, щелочные металлы (**Li, K, Na, Rb, Cs**), атомы которых имеют один валентный электрон, мягкие (режутся ножом), с небольшой плотностью (литий – самый легкий металл с  $\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$ ) и плавятся при невысоких температурах (например, температура плавления цезия  $29 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Единственный металл, жидкий при обычных условиях, – ртуть – имеет температуру плавления, равную  $-38,9 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Кальций, имеющий два электрона на внешнем энергетическом уровне атомов, гораздо более тверд и плавится при более высокой температуре (842 °С).

Еще более прочной является кристаллическая решетка, образованная атомами скандия, которые имеют три валентных электрона.

Но самые прочные кристаллические решетки, большие плотности и температуры плавления наблюдаются у металлов побочных подгрупп V, VI, VII, VIII групп. Это объясняется тем, что для металлов побочных подгрупп, имеющих неспаренные валентные электроны на *d*-подуровне, характерно образование очень прочных ковалентных связей между атомами, помимо металлической, осуществляемой электронами внешнего слоя с *s*-орбиталей.

Вспомните, что самый тяжелый металл – это осмий Os с  $\rho = 22,5 \text{ г/см}^3$  (компонент сверхтвердых и износостойких сплавов), самый тугоплавкий металл – это вольфрам с  $t_{\text{пл}} = 3420 \text{ °С}$  (применяется для изготовления нитей накаливания ламп), самый твердый металл – это хром Cr (царапает стекло). Они входят в состав материалов, из которых изготавливают металлорежущий инструмент, тормозные колодки тяжелых машин и др.

При рассмотрении электронного строения металлов мы подразделили металлы на металлы главных подгрупп (*s*- и *p*-элементы) и металлы побочных подгрупп (переходные *d*- и *f*-элементы).

В технике принято классифицировать металлы по различным физическим свойствам:

1. плотности – легкие ( $\rho < 5 \text{ г/см}^3$ ) и тяжелые (все остальные);
2. температуре плавления – легкоплавкие и тугоплавкие.

Принято железо и его сплавы считать черными металлами, а все остальные – цветными.

Существуют классификации металлов по химическим свойствам.

Металлы с низкой химической активностью называют **благородными** (серебро, золото, платина и ее аналоги – осмий, иридий, рутений, палладий, родий).

По близости химических свойств выделяют **щелочные** (металлы I группы главной подгруппы), **щелочноземельные** (кальций, стронций, барий, радий), а также **редкоземельные** металлы (скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды).

### ***Общие химические свойства металлов***

Атомы металлов сравнительно легко отдают валентные электроны и переходят в положительно заряженные ионы, то есть окисляются. В этом, как вам известно, заключается главное общее свойство и атомов, и простых веществ-металлов.

Металлы в химических реакциях всегда **восстановители**. Восстановительная способность атомов простых веществ – металлов, образованных химическими элементами одного периода или одной главной подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева, изменяется закономерно.

Восстановительную активность металла в химических реакциях, которые протекают в водных растворах, отражает его положение в **электрохимическом ряду напряжений металлов**.



На основании этого ряда напряжений можно сделать следующие важные заключения о химической активности металлов в реакциях, протекающих в водных растворах при стандартных условиях ( $t = 25^\circ \text{C}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ):

- Чем левее стоит металл в этом ряду, тем более сильным восстановителем он является.
- Каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из солей в растворе те металлы, которые в ряду напряжений стоят после него (правее).
- Металлы, находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснить его из кислот в растворе.
- Металлы, являющиеся самыми сильными восстановителями (щелочные и щелочноземельные), в любых водных растворах взаимодействуют прежде всего с водой.

Восстановительная активность металла, определенная по электрохимическому ряду, не всегда соответствует положению его в Периодической системе. Это объясняется тем, что при определении положения металла в ряду напряжений учитывают не только энергию отрыва электронов от отдельных атомов, но и энергию, затрачиваемую на разрушение кристаллической решетки, а также энергию, выделяющуюся при гидратации ионов.

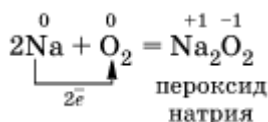
Например, литий более активен в водных растворах, чем натрий (хотя по положению в Периодической системе **Na** – более активный металл). Дело в том, что энергия гидратации ионов **Li<sup>+</sup>** значительно больше, чем энергия гидратации ионов **Na<sup>+</sup>**, поэтому первый процесс является энергетически более выгодным.

Рассмотрев общие положения, характеризующие восстановительные свойства металлов, перейдем к конкретным химическим реакциям.

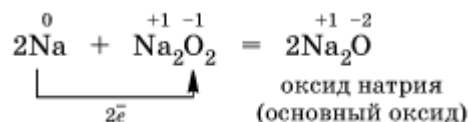
### Взаимодействие с простыми веществами-неметаллами

1. **С кислородом** большинство металлов образуют оксиды – основные и амфотерные. Кислотные оксиды переходных металлов, например оксид хрома (VI) **CrO<sub>3</sub>** или оксид марганца (VII) **Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**, не образуются при прямом окислении металла кислородом. Их получают косвенным путем.

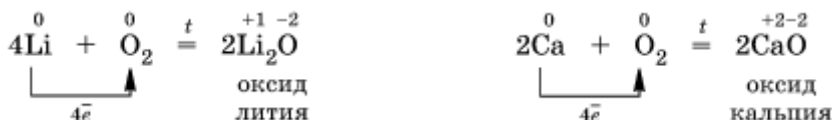
Щелочные металлы **Na**, **K** активно реагируют с кислородом воздуха, образуя пероксиды:



Оксид натрия получают косвенным путем, при прокаливании пероксидов с соответствующими металлами:



Литий и щелочноземельные металлы взаимодействуют с кислородом воздуха, образуя основные оксиды:



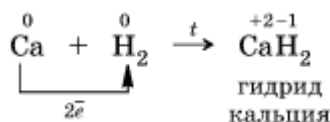
Другие металлы, кроме золота и платиновых металлов, которые вообще не окисляются кислородом воздуха, взаимодействуют с ним менее активно или при нагревании:



2. **С галогенами** металлы образуют соли галогеноводородных кислот, например:



3. **С водородом** самые активные металлы образуют гидриды – ионные солеподобные вещества, в которых водород имеет степень окисления –1, например:

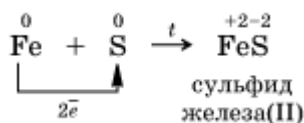


4. Многие переходные металлы образуют с водородом гидриды особого типа – происходит как бы растворение или внедрение водорода в кристаллическую решетку металлов между атомами и ионами, при этом металл сохраняет свой

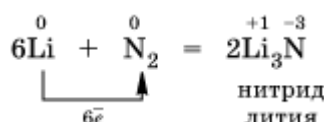


внешний вид, но увеличивается в объеме. Поглощенный водород находится в металле, по-видимому, в атомарном виде.

5. С серой металлы образуют соли – сульфиды, например:

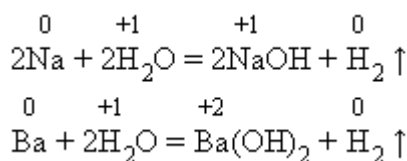


6. С азотом металлы реагируют несколько труднее, так как химическая связь в молекуле азота  $\text{N}_2$  очень прочна, при этом образуются нитриды. При обычной температуре взаимодействует с азотом только литий:

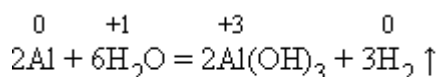


### Взаимодействие со сложными веществами

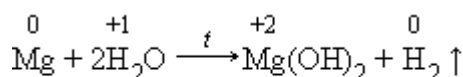
1. С водой. Щелочные и щелочноземельные металлы при обычных условиях вытесняют водород из воды и образуют растворимые основания-щелочи,



2. Другие металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, тоже могут при определенных условиях вытеснять водород из воды. Но алюминий бурно взаимодействует с водой, только если удалить с его поверхности оксидную пленку:

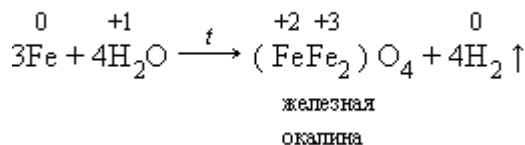


3. Магний взаимодействует с водой только при кипячении, при этом также выделяется водород:

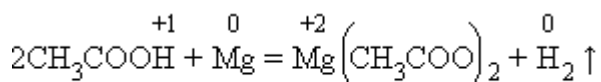
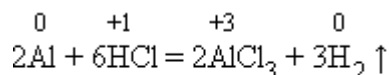


4. Если горящий магний внести в воду, то горение продолжается, так как протекает реакция:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  (горит водород).

5. Железо взаимодействует с водой только в раскаленном виде:



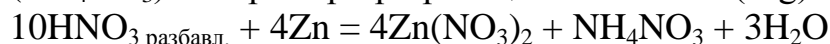
6. С кислотами в растворе (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4разб.</sub>, CH<sub>3</sub>COOH и др., кроме HNO<sub>3</sub>) взаимодействуют металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода. При этом образуются соль и водород.



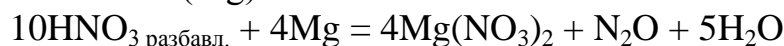
А вот свинец (и некоторые другие металлы), несмотря на его положение в ряду напряжений (слева от водорода), почти не растворяется в разбавленной серной кислоте, так как образующийся сульфат свинца **PbSO<sub>4</sub>** нерастворим и создает на поверхности металла защитную пленку.

#### Азотная кислота разбавленная:

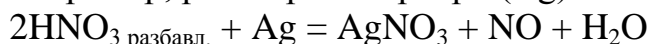
При взаимодействии с щелочно-земельными металлами, а также цинком (Zn), железом (Fe), она окисляется до аммиака (NH<sub>3</sub>) или же до аммиачной селитры (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). Например при реакции с магнием (Mg):



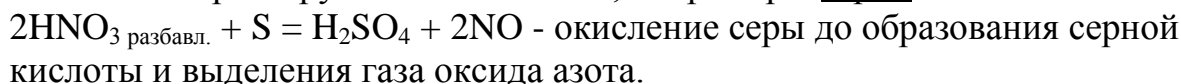
Но может также и образовываться закись азота (N<sub>2</sub>O), например, при реакции с магнием (Mg):



С остальными металлами реагирует с образованием оксида азота (NO), например, растворяет серебро (Ag):



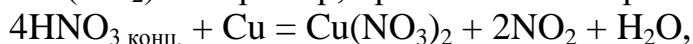
Аналогично реагирует с неметаллами, например с серой:



#### Азотная кислота концентрированная:

С металлами железом (Fe), хромом (Cr), алюминием (Al), золотом (Au), платиной (Pt), иридием (Ir), натрием (Na) - не взаимодействует по причине образования на их поверхности защитной плёнки, которая не позволяет дальше окисляться металлу.

Со всеми остальными **металлами** при химической реакции выделяется бурый газ (NO<sub>2</sub>). Например, при химической реакции с медью (Cu):





10. Металлы могут образовывать химические соединения друг с другом, которые получили общее название – **интерметаллические соединения**. В них чаще всего не проявляются степени окисления атомов, которые характерны для соединений металлов с неметаллами. Например: **Cu<sub>3</sub>Au**, **LaNi<sub>5</sub>**, **Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub>**, **Na<sub>2</sub>Sb**, **Ca<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>** и др.

Интерметаллические соединения обычно не имеют постоянного состава, химическая связь в них в основном металлическая. Образование этих соединений более характерно для металлов побочных подгрупп.

### **Отработка умений**

Запишите уравнения реакций металлов: K, Al, Mg, Fe, Cu с водой, кислородом, хлором, соляной кислотой, серной кислотой (разбавленной и концентрированной), азотной кислотой (разбавленной и концентрированной), уксусной кислотой.