ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. СПЛАВЫ.

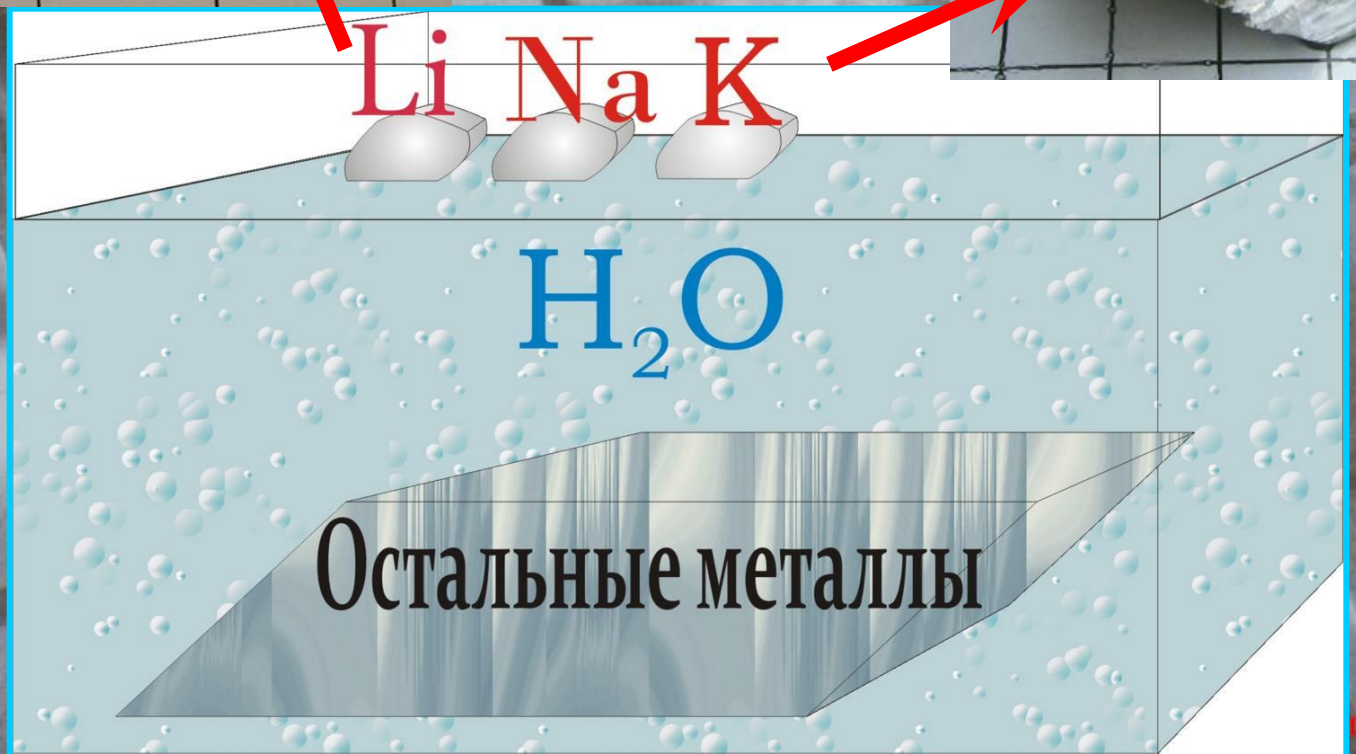
ПЛАН

1. Введение. Классификация металлов.
2. Металлическая связь.
3. Химические свойства.
4. Природные соединения металлов.
5. Общие методы получения.
6. Сплавы.
7. Интерметаллические соединения.

Т.В.Судакова, СамГТУ

характерные признаки:

металлы тяжелее воды



Большинство - твердые вещества при комнатной температуре, но есть и жидкие:

Большинство имеют металлический блеск, серые или белые

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

1. Черные и цветные

2. Тяжелые ($\varrho \geq 5$ г\см^3) и легкие ($\varrho \leq 5$г\см^3)

3. Драгоценные

4. Платиновые

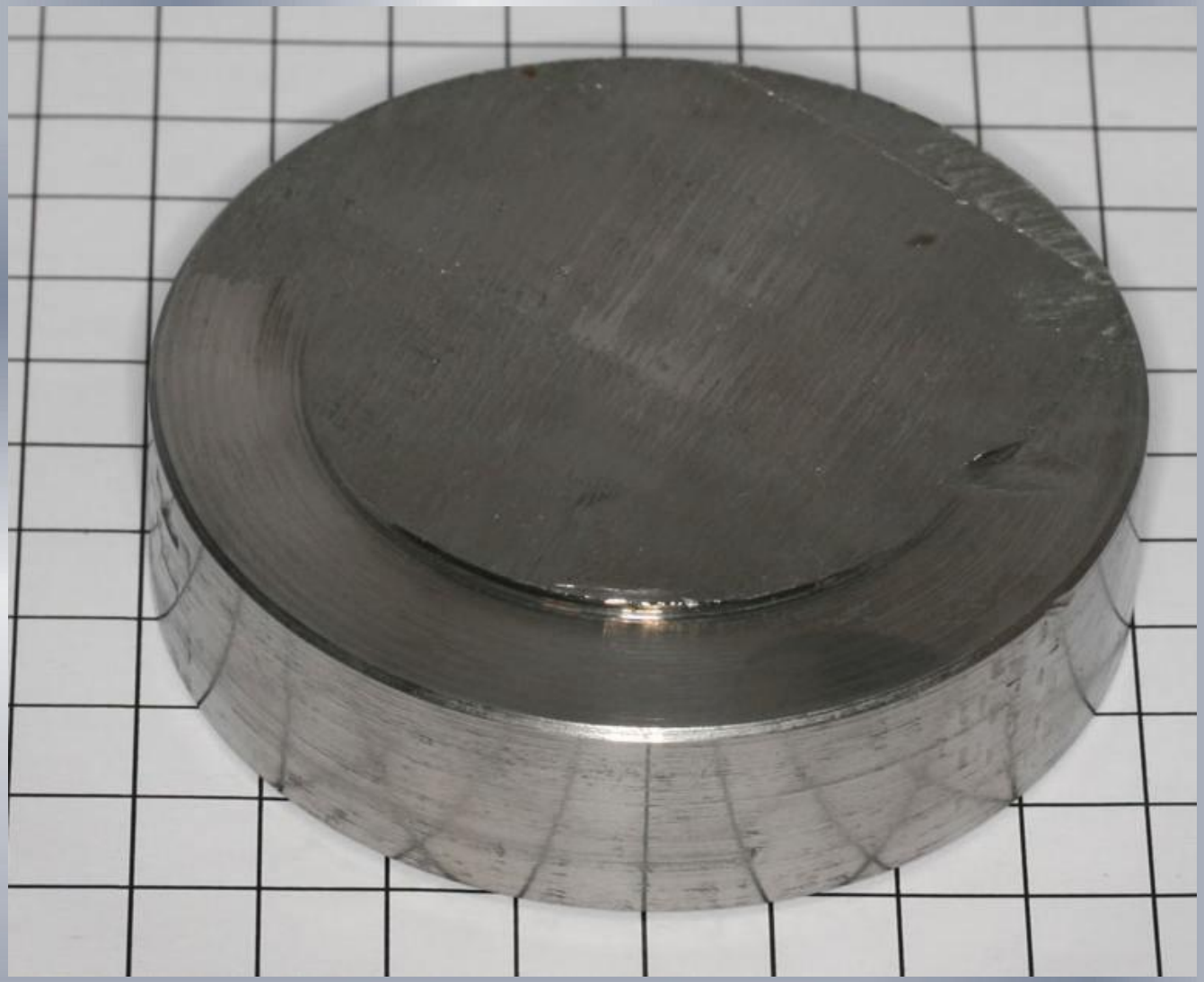
Благородные металлы

5. Редкоземельные

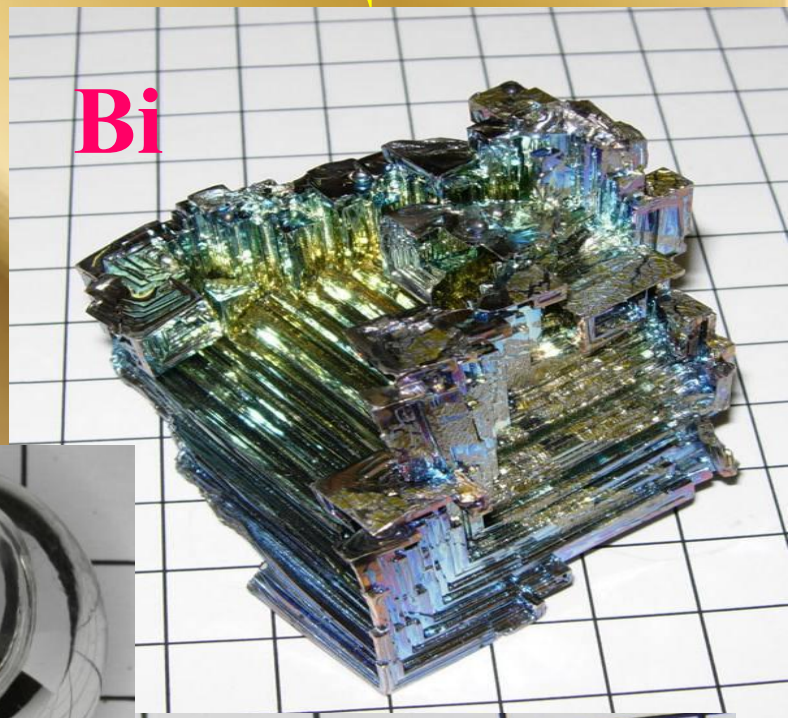
Y, Sc, La и лантаноиды

Черные Fe

Получено электро-лизом, чистота 99,97%

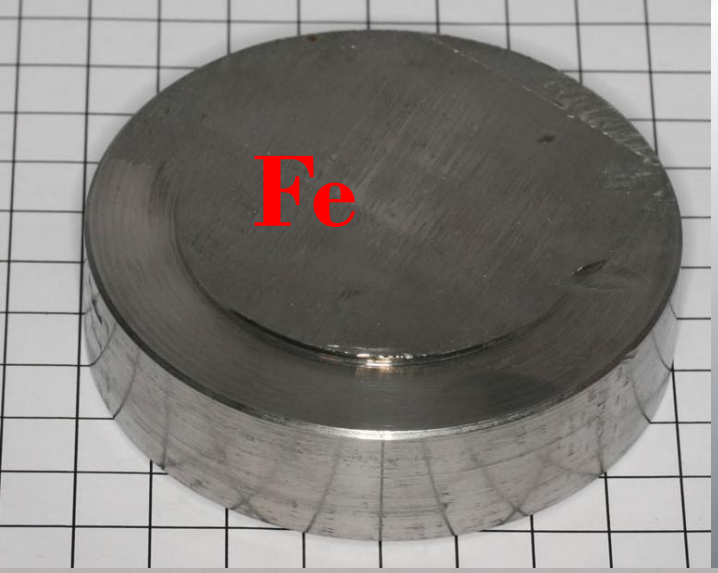


Цветные



Т.В.Судакон

Тяжелые



Т.В.Судакова СамГТУ

Тяжелые

Co

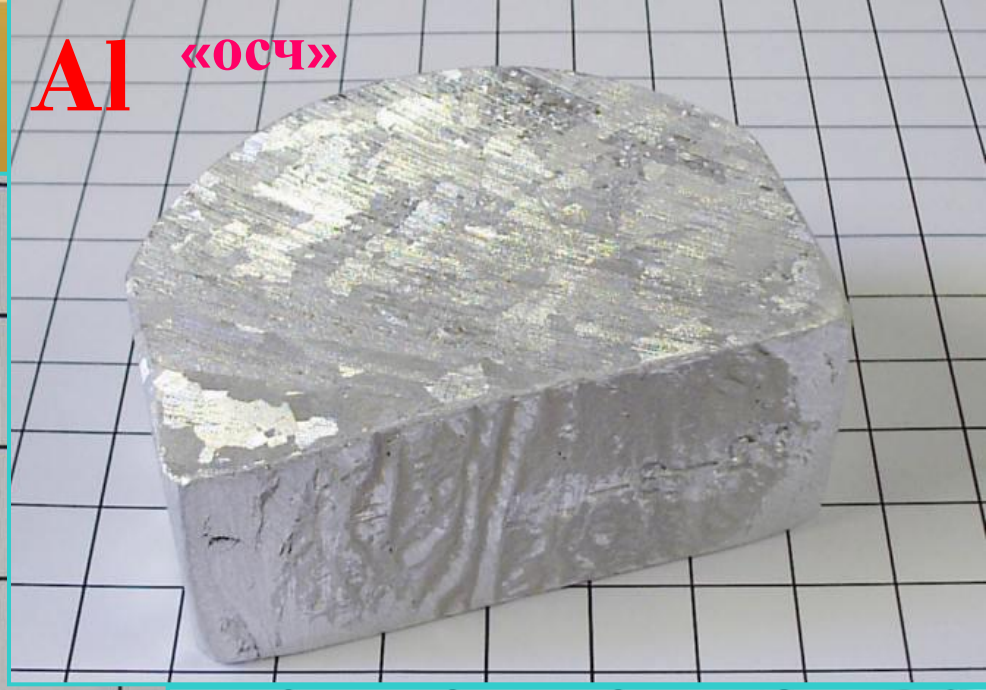
Sb

Ni

Медленный электролиз

Легкие

Li, K,
Na, Rb,
Cs, Fr,
Be, Mg,
Ca, Sr,
Ba, Al,
Sn



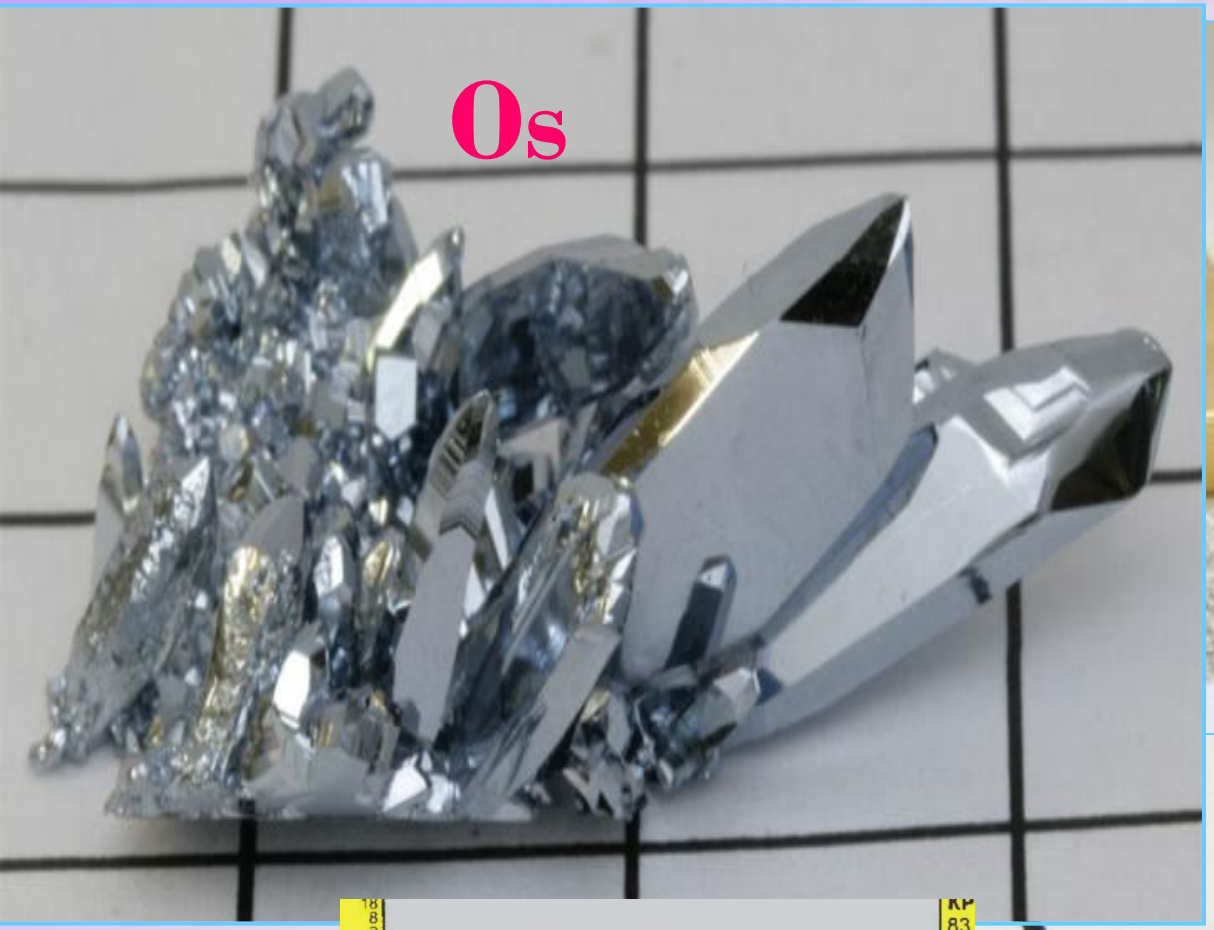
Т.В.Судакова СамГТУ

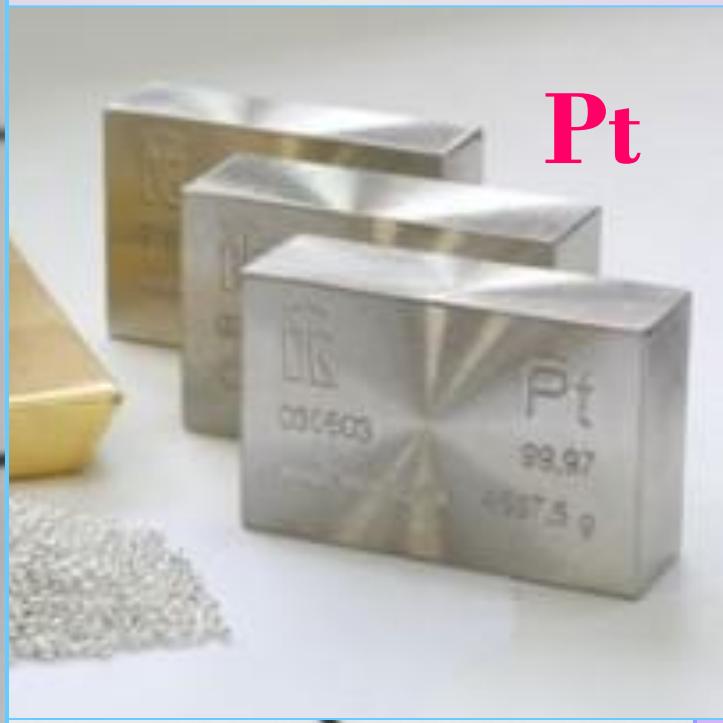
ДРАГОЦЕННЫЕ

Ag

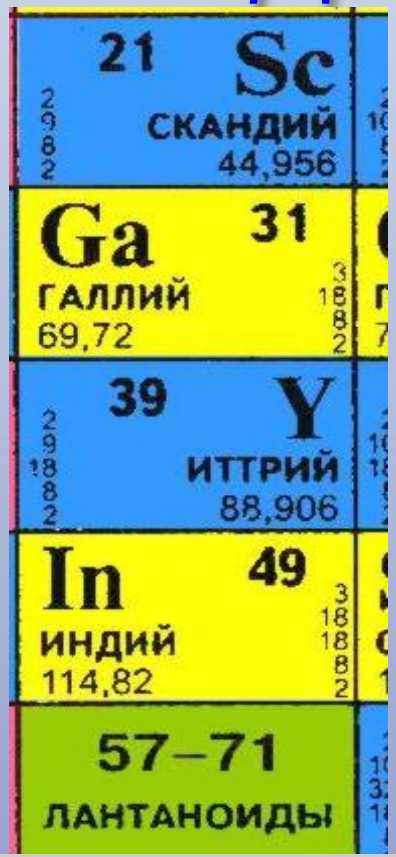
Au

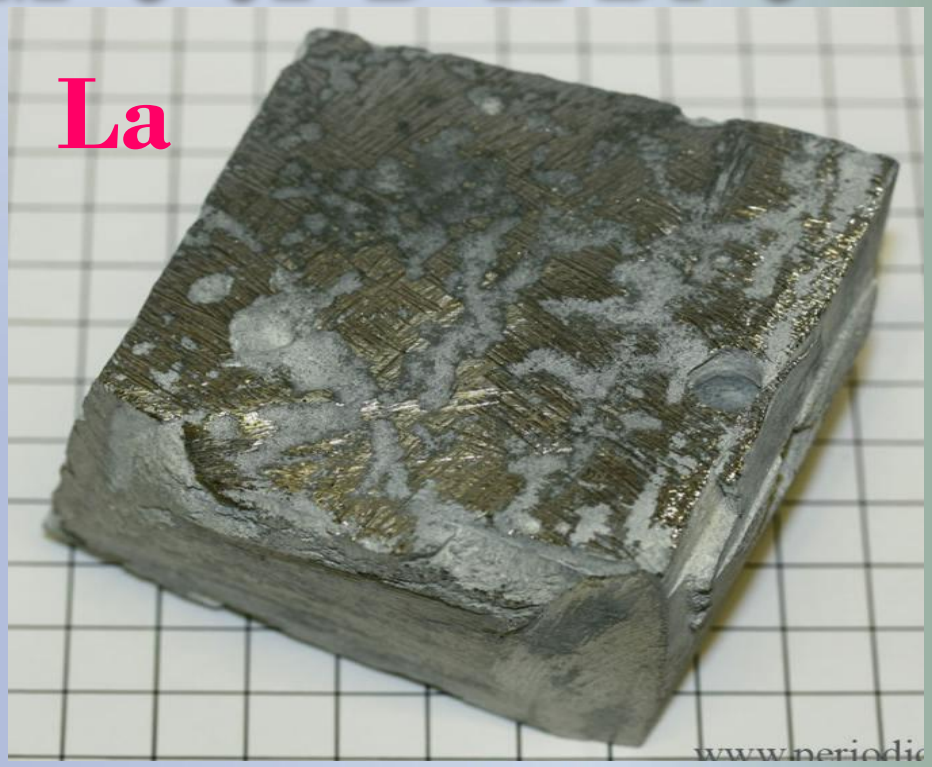
Платиновые металлы





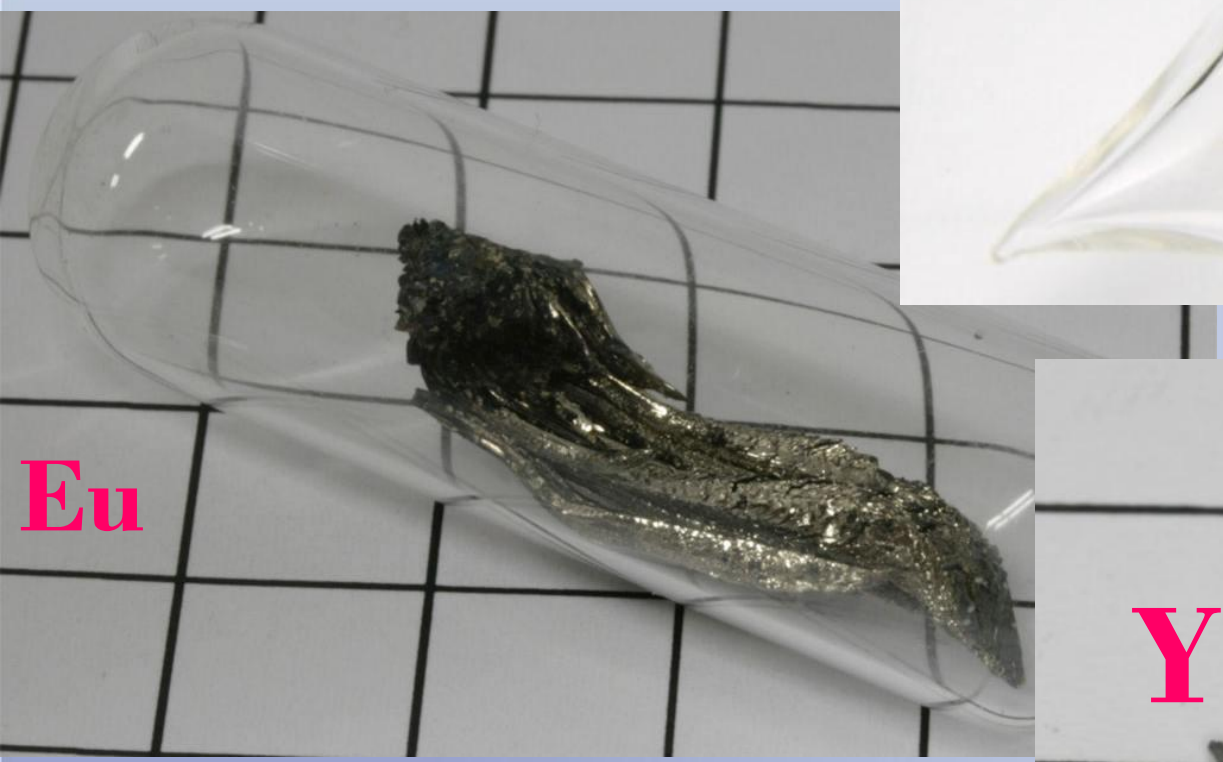
Редкоземельные





Т.В.Судакова СамГУ

Sc


Eu

Y

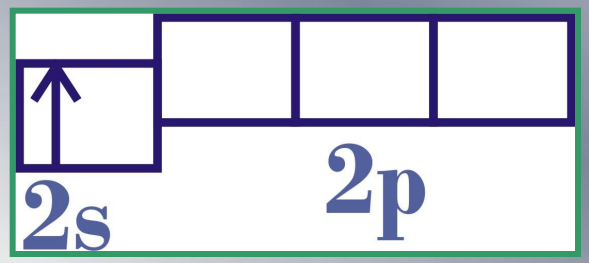
Металлы: s-, d-, f- элементы, а также небольшое количество p- элементов – Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

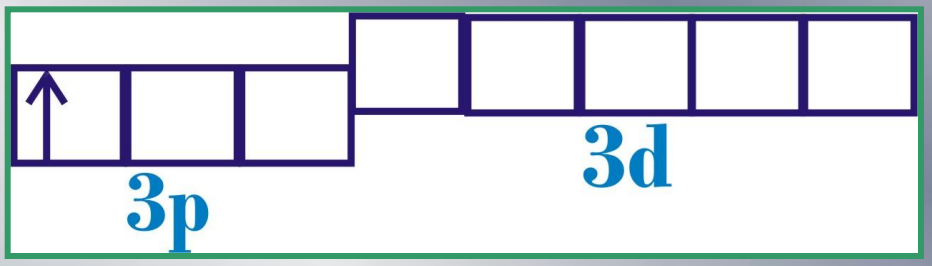
Металлическая связь

Число ē мало, число АО с низкой энергией велико

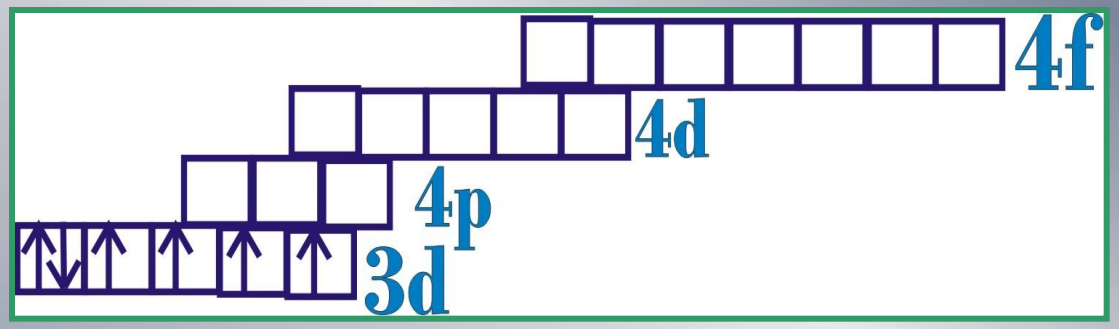
Li $2s^1$



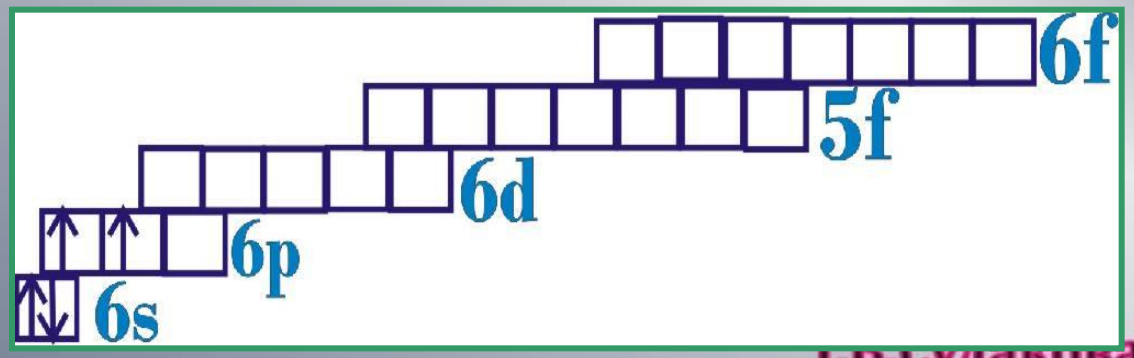
Al $3s^2 3p^1$

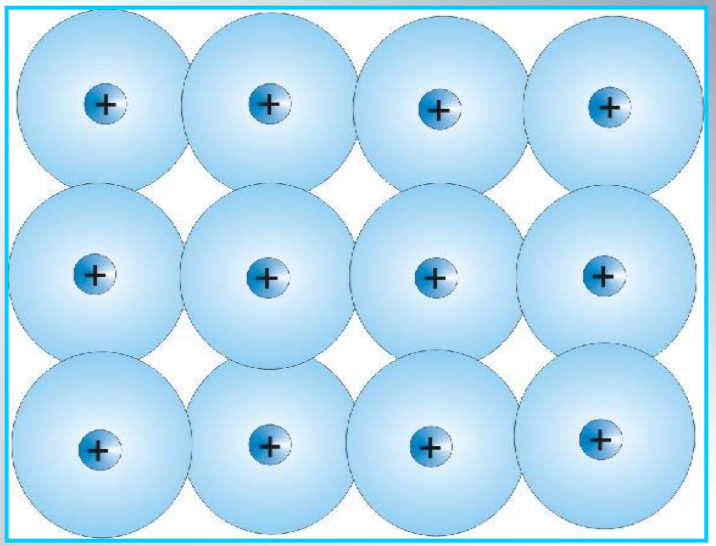


Fe $4s^2 3d^6$



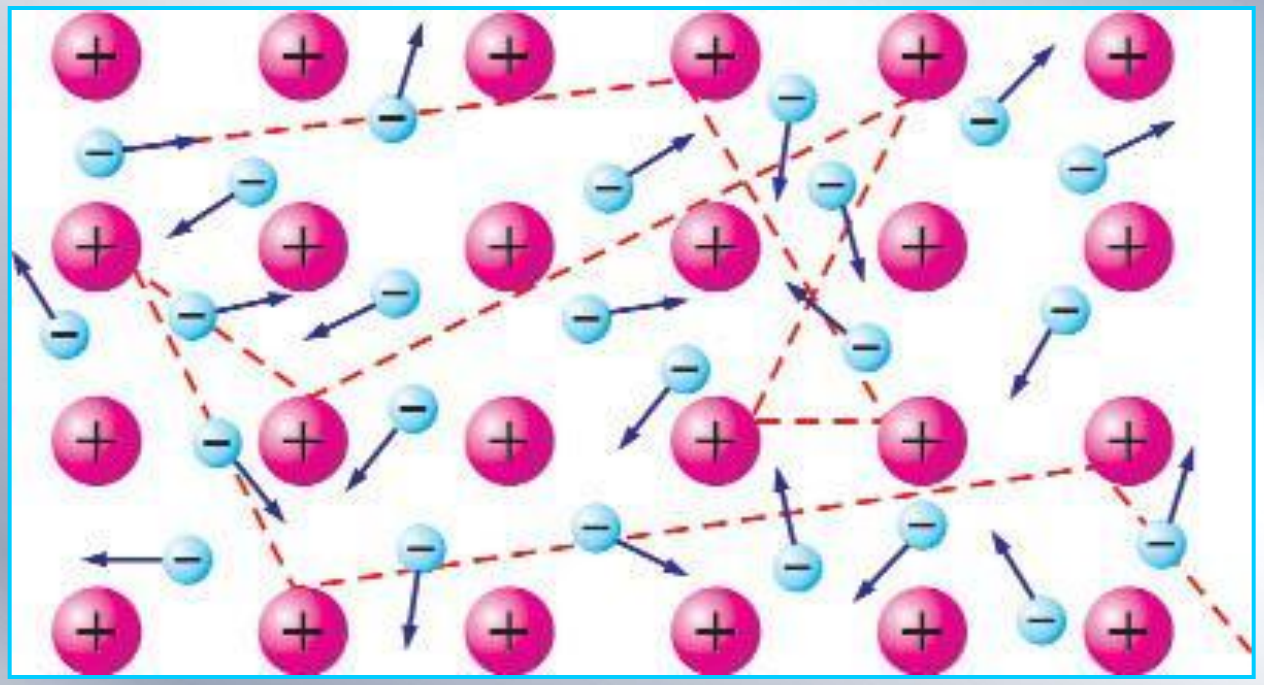
Pb $6s^2 6p^2$





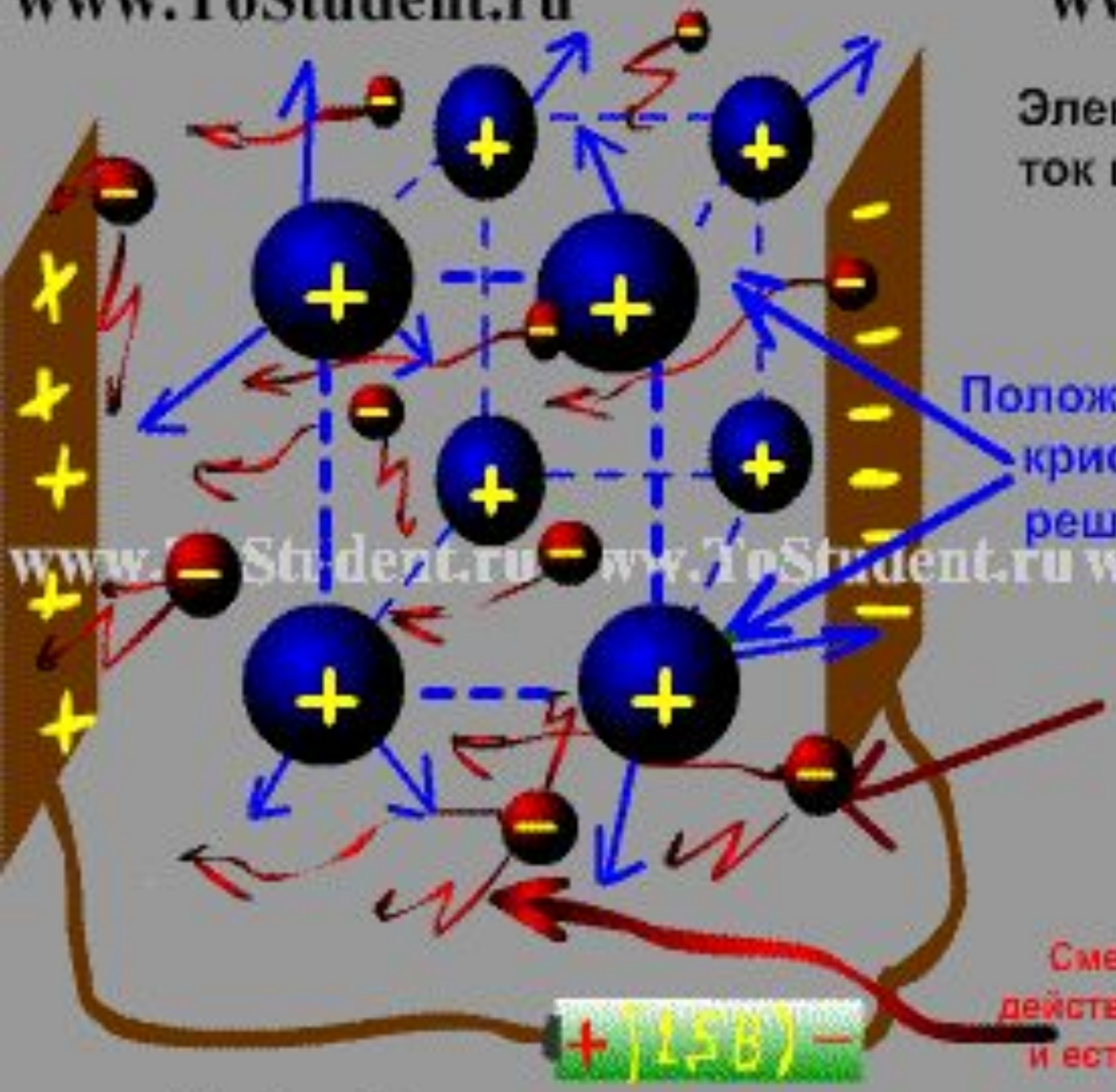
В кристаллах металлов АО перекрывают-ся

Единая 3-мерная АО, в пределах которой движутся вален-тные ē



www.ToStudent.ru www.ToStudent.ru

Электрический ток в металлах

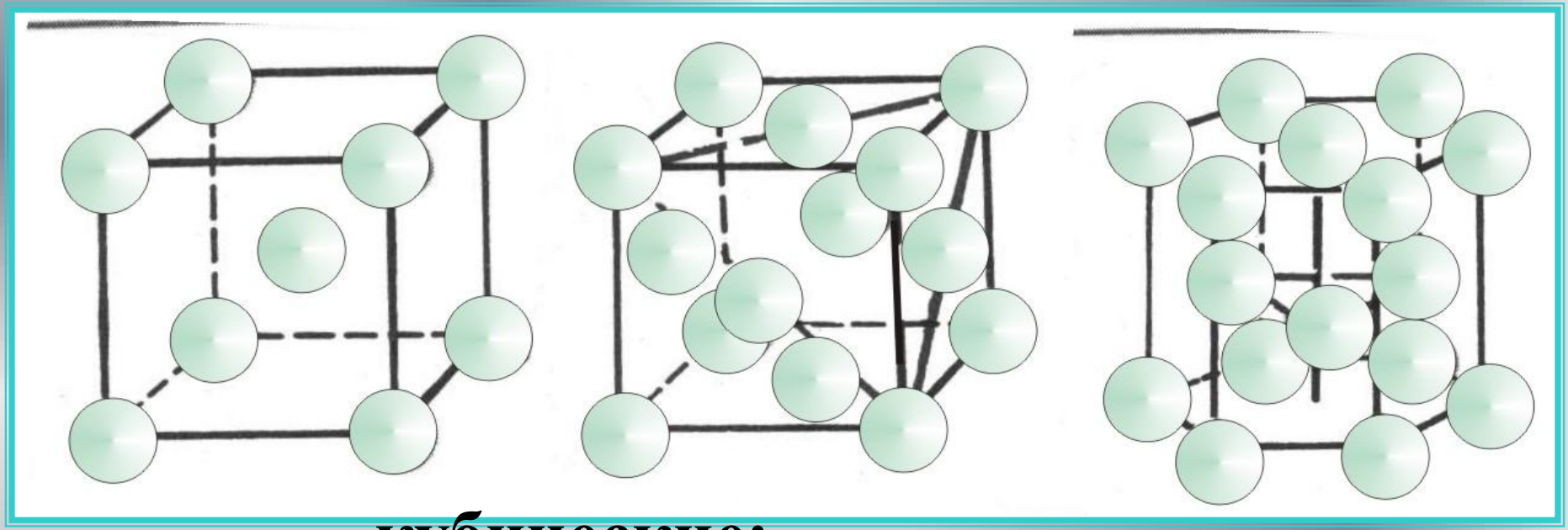


www.ToStudent.ru www.ToStudent.ru

Металлическая связь ненаправленная, поэтому большие значения координационных чисел

КЧ = 8÷12

КЧ=8 **КЧ=12** **КЧ=12**



кубические:

объемно-центрированная

гране-центрирован-ная

гексагональная плотная упаковка

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Общие:

1. Малая электроотрицательность (ЭО).

2. Ме в реакциях образуют только катионы:

$$Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$$

Металлы – s-элементы:

СО = +1 и +2

Образуют основные оксиды и гидроксиды

Li_2O, LiOH, K_2O, KOH, CaO, $Ca(OH)_2$, SrO, $Sr(OH)_2$

Металлы p- и d-элементы:

Низшая СО +1, +2

Основные оксиды и гидроксиды

PbO, $Pb(OH)_2$,
CuO, $Cu(OH)_2$,
CrO, $Cr(OH)_2$,
MnO, $Mn(OH)_2$

Промежуточная СО +3, +4

Амфотерные

Al_2O_3,
$Al(OH)_3$,
Cr_2O_3,
$Cr(OH)_3$,
Mn_2O_3,
$Mn(OH)_3$,
MnO_2,
$Mn(OH)_4$

Высшая СО +4, +5, +6, +7, +8

Кислотные оксиды и гидроксиды

OsO_4, Mn_2O_7,
$HMnO_4$, H_2MnO_4,
MnO_3, Mn_2O_5,
$HMnO_3$, CrO_3,
H_2CrO_4

ОВР с неметаллами

О-ль	Реагируют	Реагируют и пас-сивируются	Не реагируют	Основной продукт
F_2	Почти все	Al, Fe, Ni, Cu, Zn – без нагревания	–	Фторид NaF, AlF_3, ZnF_2
Cl_2	Почти все	Fe – в отсутствие влаги	–	Хлорид KCl $NiCl_2$, $AlCl_3$
O_2	Многие	Al, Ti, Pb, Be, Mg – без нагревания	Au, Pt	Оксид (Al_2O_3, MgO, Na_2O)
S	Многие, но при нагревании	–	Большинство (при н.у. и охлаждении)	Сульфид (Na_2S, MgS)
H_2	Щелочные и щелочно-земельные металлы	–	Большинство, но многие рас-творяют водород	Гидрид (NaH, CaH_2, MgH_2)
N_2	Li, щелочно-земельные металлы	–	Почти все	Нитрид (Li_3N, Ca_3N_2)

Отношение металлов к воде и водным растворам окислителей

В водных растворах восстановительная активность металлов характеризуется значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала φ^0

$$Me^0 \rightarrow Me^{+n} + n\bar{e}$$

Вос-ль Ок-ль

φ^0 (Mg) = –2,36В,
φ^0 (Pt) = 1,19В

Чем меньше φ^0, тем сильнее восстановительные свойства Me^0 и слабее окислительные

Mg легче окисляется, чем Pt

взаимодействие с водой –

это ОВР, где окислитель H^+

$$2H_2O + 2\bar{e} = 2OH^- + H_2$$

$$\varphi(2H^+/H_2) = -0{,}059 \cdot pH = 0{,}059 \cdot 7 = -0{,}413В$$

Активные	Средней активности	Малоактивные
Li – Al	Al – H_2	H_2 – Au
–3,04В ÷ –1,66В	–1,66В ÷ 0,0 В	0,0В ÷ 1,69В
Реагируют $Me^0 + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow Me^+OH + H_2$	Реагируют при нагревании, пассивируются: Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Cd, Pb	Не реагируют

–0,413<0

Легче идет реакция $2OH^- + H_2 - 2\bar{e} = 2H_2O$

Взаимодействие со щелочами:

Реагируют только металлы, образующие амфотерные оксиды:

$$Me^0 + OH^- \rightarrow MeO_2^- + H_2$$

$$Me^0 + H_2O + OH^- \rightarrow [Me(OH)_4]^- + H_2$$

Ок-ль H^+: $2H_2O + 2\bar{e} = 2OH^- + H_2$

При pH=14 $\varphi(2H_2O/H_2) = -0{,}059 \cdot 14 = -0{,}83$ В

$\varphi^0(Be) = -1{,}85$В, $\varphi^0(Al) = -1{,}62$В, $\varphi^0(Sn) = -0{,}14$В

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

сплавление

$$Sn + 2NaOH = Na_2SnO_2 + H_2$$

ПВ.Суханова СПмГУ

Взаимодействие с кислотами

зависит от активности металла (φ^0) и окислительных свойств кислоты

Наиболее типичная реакция:

$Me^0 + 2H^+ \rightarrow Me^{2+} + H_2$

окислитель – H^+

$Me + H_2SO_{4(к)}$, $Me + HNO_3$

Окислители – S^{+6}, N^{+5}

Руды – природные соединения металлов

Оксидные: Fe_2O_3 - гематит, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ – гетит, Al_2O_3 – боксит, TiO_2 – рутил, SnO_2 – касситерит;

Сульфидные: FeS_2 – железный колчедан (пирит), $Cu_2S \cdot FeS_2$ – медный колчедан (халькопирит), PbS – свинцовый блеск, ZnS – цинковая обманка

Силикатные и алюмосиликатные: полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, берилл $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$;

Карбонатные: $CaCO_3$ - мрамор, мел, известняк; $MgCO_3$ - магнезит, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ – малахит;

Галидные: NaCl - каменная или поваренная соль, KCl - сильвин, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – карналлит.

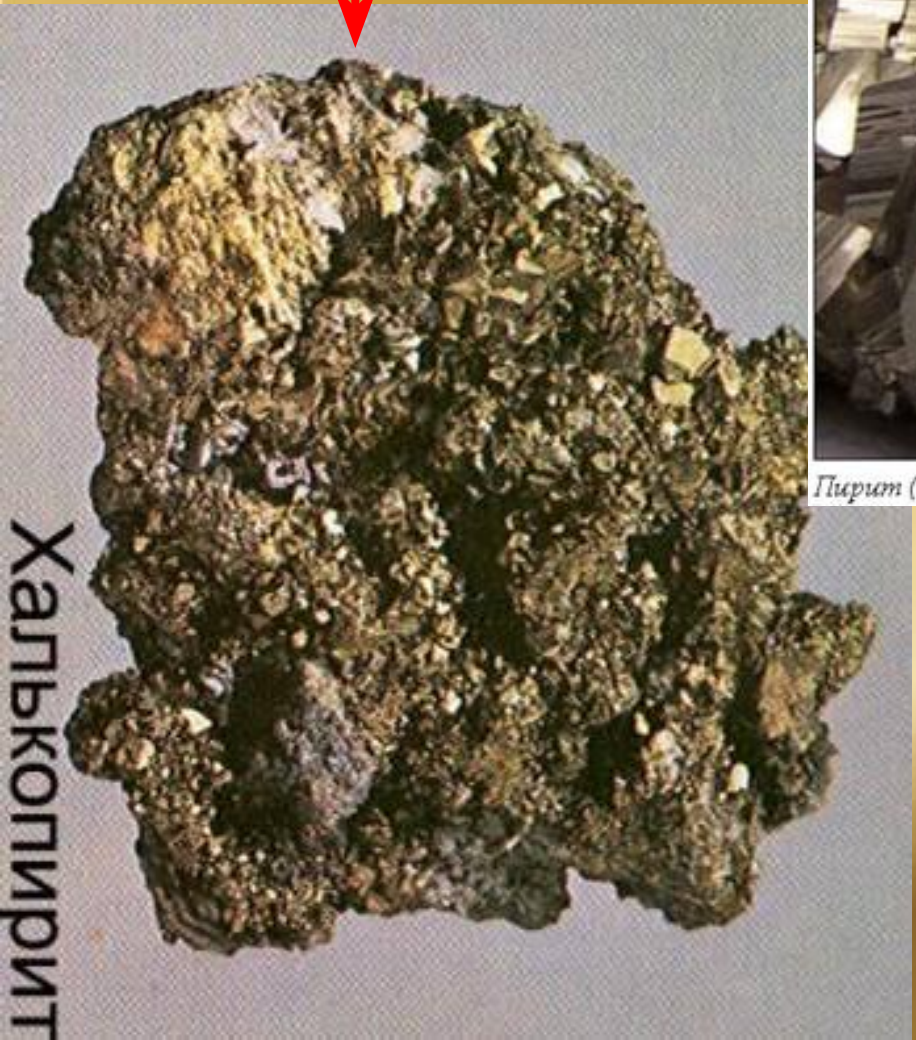
гематит Fe_2O_3

боксит Al_2O_3

касситерит SnO_2

пирит FeS_2

халькопирит $Cu_2S \cdot FeS_2$



Пирит (золотая обманка). Минерал по внешнему виду похож на золото.

Общие методы получения:

- **Вытеснение металла более активным металлом.**
- **Восстановление металлов неметаллами - газообразными CO и H_2 или твердым углеродом C.**
- **Электрометаллургия - электролиз либо водных растворов либо расплавов.**

Вытеснение металлами:

гидрометаллургия

водный р-р

металлотермия

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au$$

при нагревании

$$3V_2O_5\,(к) + 10Al(к) \rightarrow 5Al_2O_3(к) + 6V(к)$$

700-900°С

$$TiCl_4\,(к) + 4Na\,(к) \rightarrow Ti\,(к) + 4NaCl\,(к)$$

Восстановление неметаллами -

пирометаллургия -только при высоких температурах

2000°C

$$MgO + C = CO + Mg$$

$$Sb_2O_4 + 4C = 2Sb + 4CO$$

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

280-700°C

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

950°C

$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

электролиз водных растворов или расплавов:

$$NaCl \xrightarrow{\text{расплав}} Na^{+} + Cl^{-}$$

катод⁻:

$$Na^{+} + \bar{e} = Na$$

анод⁺:

$$2Cl^{-} - 2\bar{e} = Cl_2$$

$$ZnSO_4 \xrightarrow{\text{раствор}} Zn^{2+} + SO_4^{2-}$$

катод⁻:

$$Zn^{+2} + 2\bar{e} = Zn$$

анод⁺:

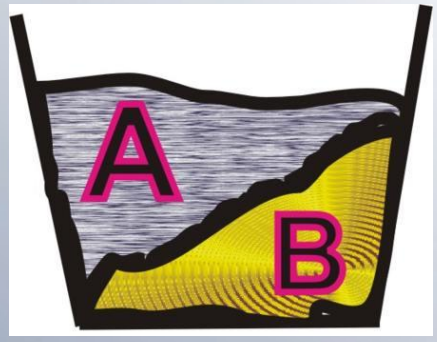
$$2H_2O - 4\bar{e} = 4H^{+} + 2O_2$$

Сплав - макрогомогенная система, обладающая металлическими свойствами и состоящая из двух или более химических элементов.

Компоненты:

Не взаимодействуют

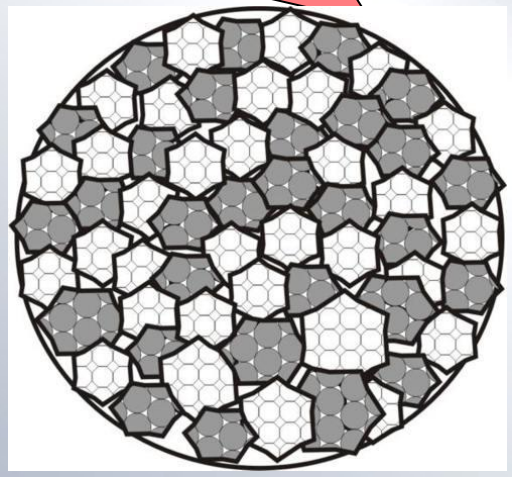
расслоение



Al и Pd
Al и Cd
Zn и Pb

Взаимодействуют

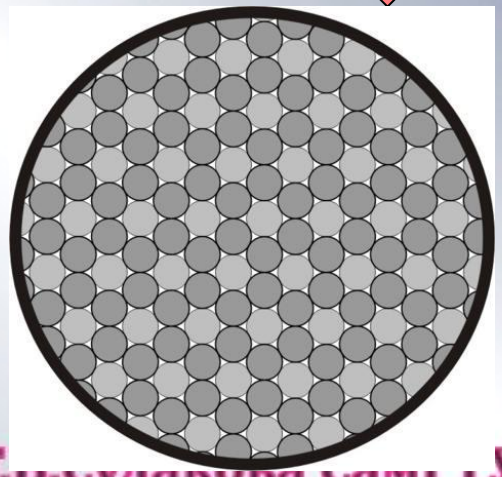
слабо



Гетерогенная система- смесь компонентов

сильно

Гомогенная система- твердый р-р



Т.В.Судакова СамГУ

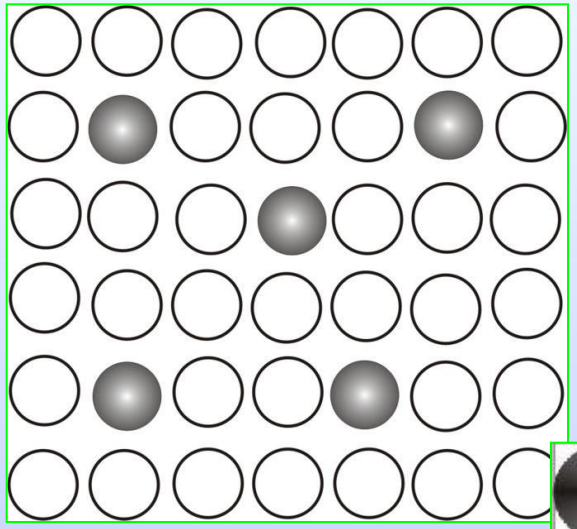
Твердые растворы

однородное (гомогенное) кристаллическое вещество переменного состава, в кристаллическую решетку которого входят атомы или ионы нескольких компонентов.

- **Непрерывные:** **с постепенно меняющейся концентрацией компонентов от 0 до 100%**
- **Ограниченные:** **существует предел растворимости одного металла в другом.**

типы твердых растворов

растворы замещения

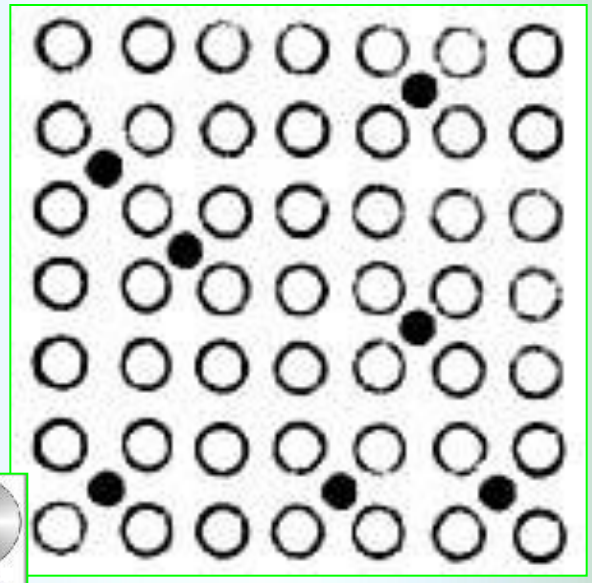


Cu - Ni

Fe - Cr

Fe – Al

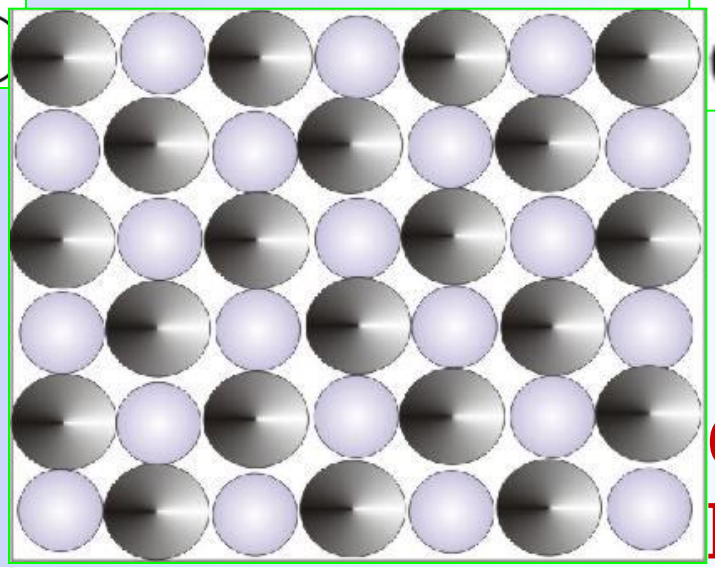
растворы внедрения



Fe - C

Fe - H

упорядоченные растворы



Cu – Au

Fe – Si, Ni - Mn

Очень сильное взаимодействие между атомами металлов

Интерметаллические соединения (интерметаллиды)-

Соединения металлов между собой и с неметаллами (H, B, C, N и др.); связь металлическая.

$ScMn_2$, Sc_3Fe, $ScFe_3$, $TiCr_3$, $CrMn_3$, Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn, Mg_3P_2, Mg_3As_2, Ag_3Sn

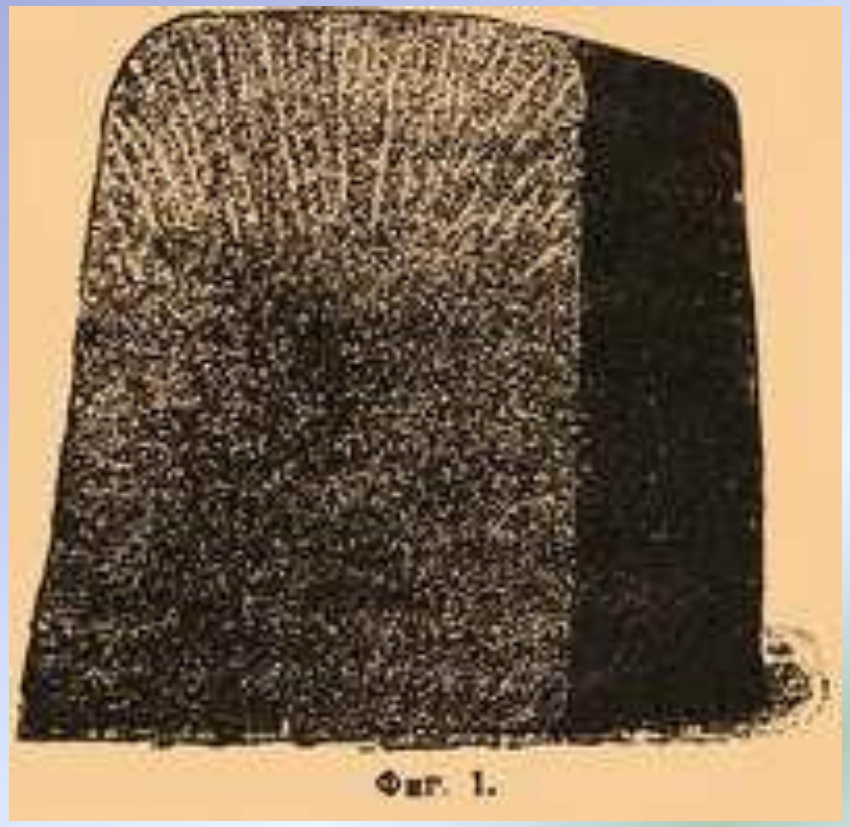
Примеры сплавов:

- Чугун – сплав Fe с C, содержание C > 2% масс.;
- Зеркальный чугун
- Сталь – сплав Fe с C, содержание C менее 2% масс.;
- Марганцовистая сталь – сталь, содержащая марганец не менее 1%;
- Манганин – сплав 11% Mn, 2,5-3,5% Ni и 86% Cu;
- Бронза – сплавы на основе Cu (Sn, Al, Be, As, Pb, Cr);
- Нейзильбер, фехраль.

Декоративные свесы арочные из чугунины

Чугунный камин

Скульптуры и монументы, чугунное литье



На изломе – зеркальный блеск

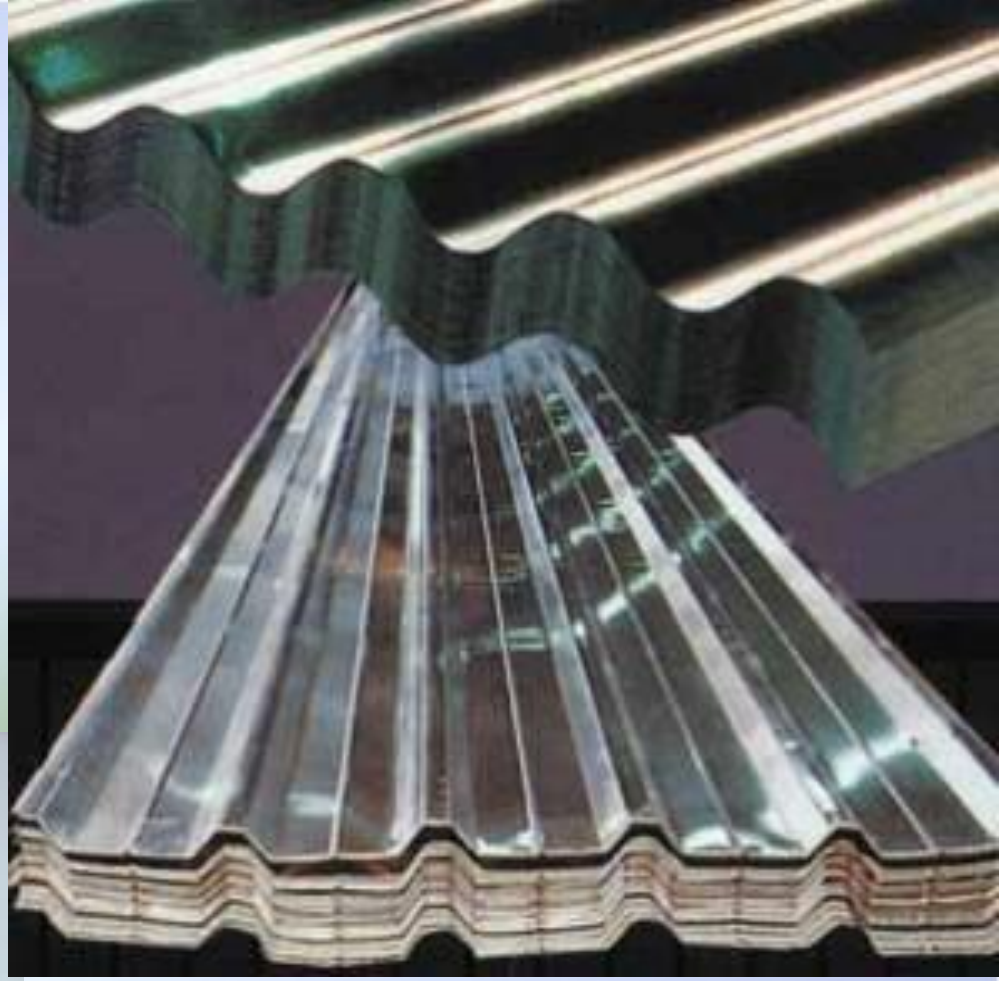
сплав Fe с C (3,5-5,5%) и Mn (5-20%);

используется в производстве стали для раскисления и науглероживания:

$$Mn + S = MnS$$

$$2Mn + O_2 = 2MnO$$

Обычная углеродистая



Кровля, до 25 лет

нержавеющая

Сталь 35Г

Повышенная твердость и износостойкость

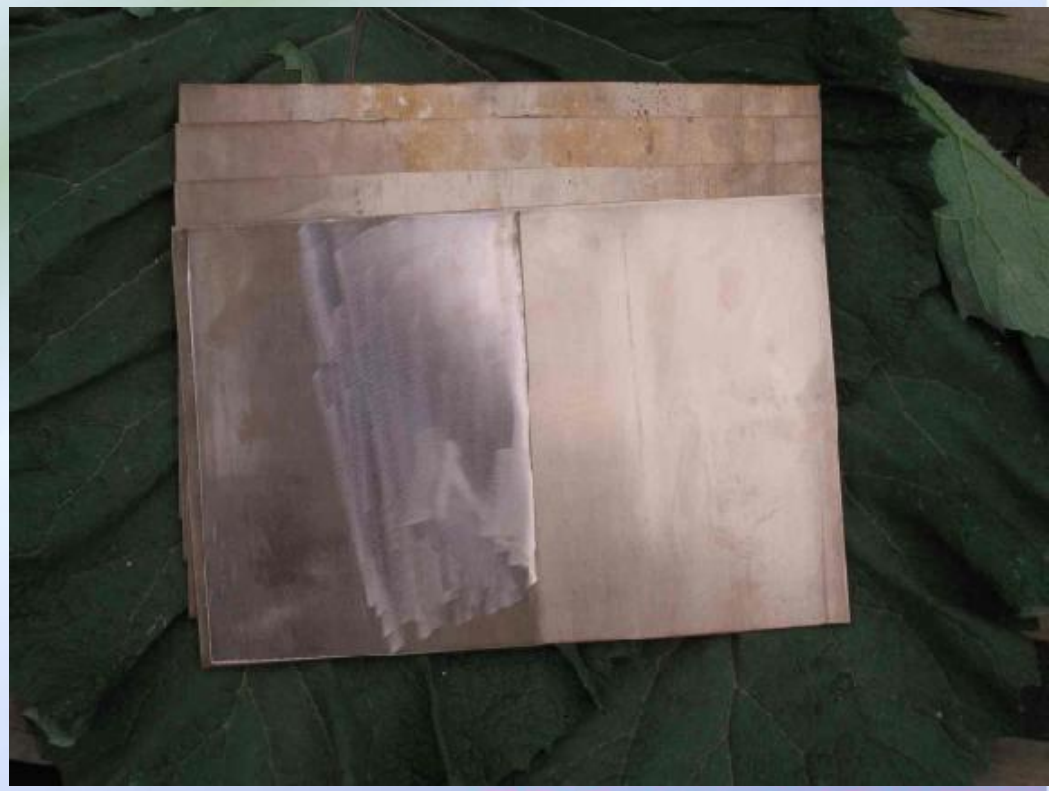
щеки дробилок

башня танка

высокое электрическое сопротивление,

демпфирование - поглощение энергии механических колебаний - при ударе по сплаву звук не звучит громко.

самые «тихие» сплавы: 70% Mn и 30% Cu



Бронза:

оловянная – Cu-Sn

алюминиевая – Cu-Al

бериллиевая – Cu-Be

и т.п.

Самая древняя !

Нейзильбер: Cu(50-60%) –Ni(20-25%) –Zn(18-22%)

Фехраль: Al-Cr (15-30%)-Fe (70% и более)

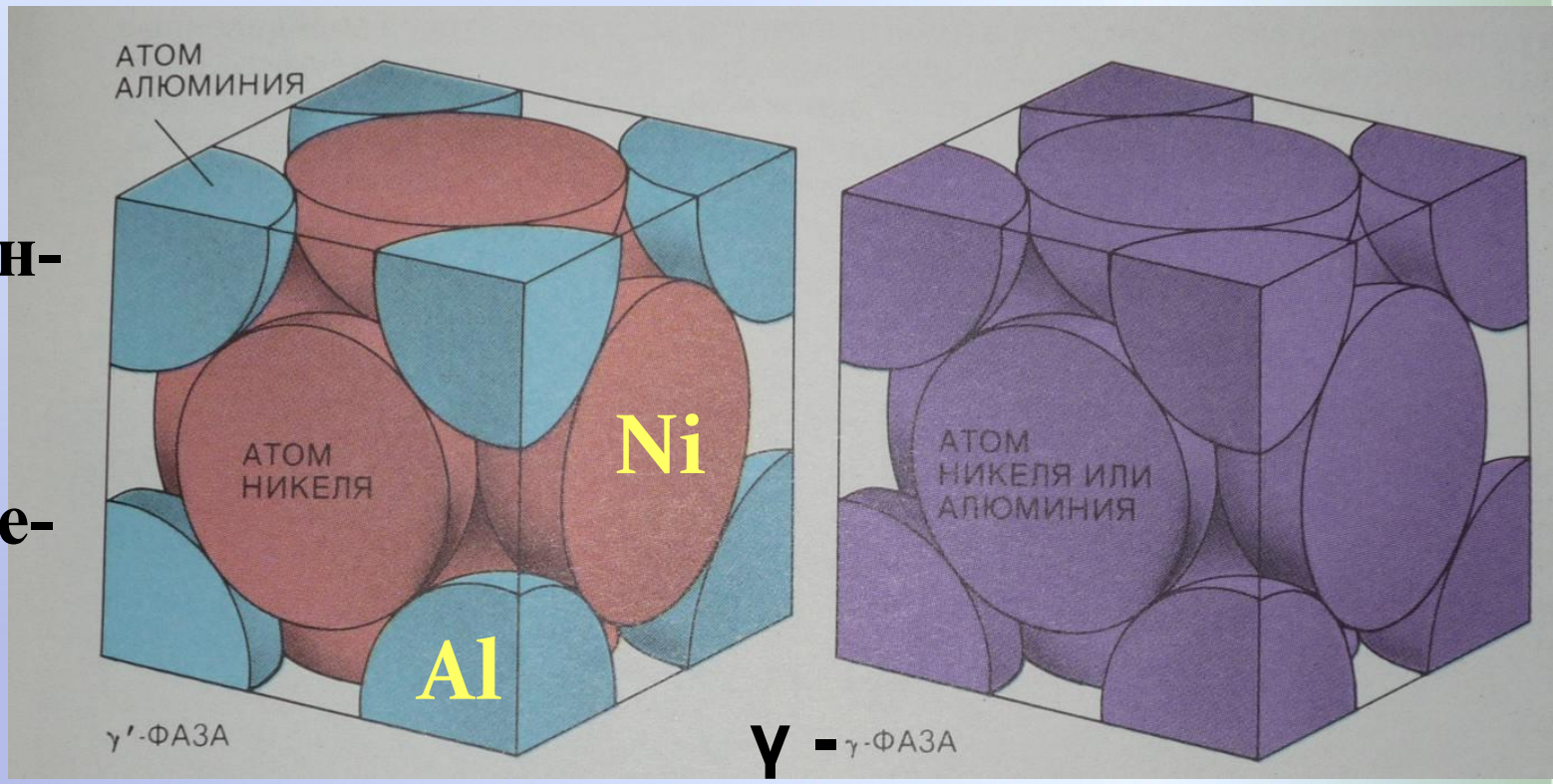
Суперсплав - двухфазная система, в которой фазы различаются степенью порядка в атомной структуре (расположение атомов).

Система Ni – Al, решетка кубическая

γ ′ - фаза

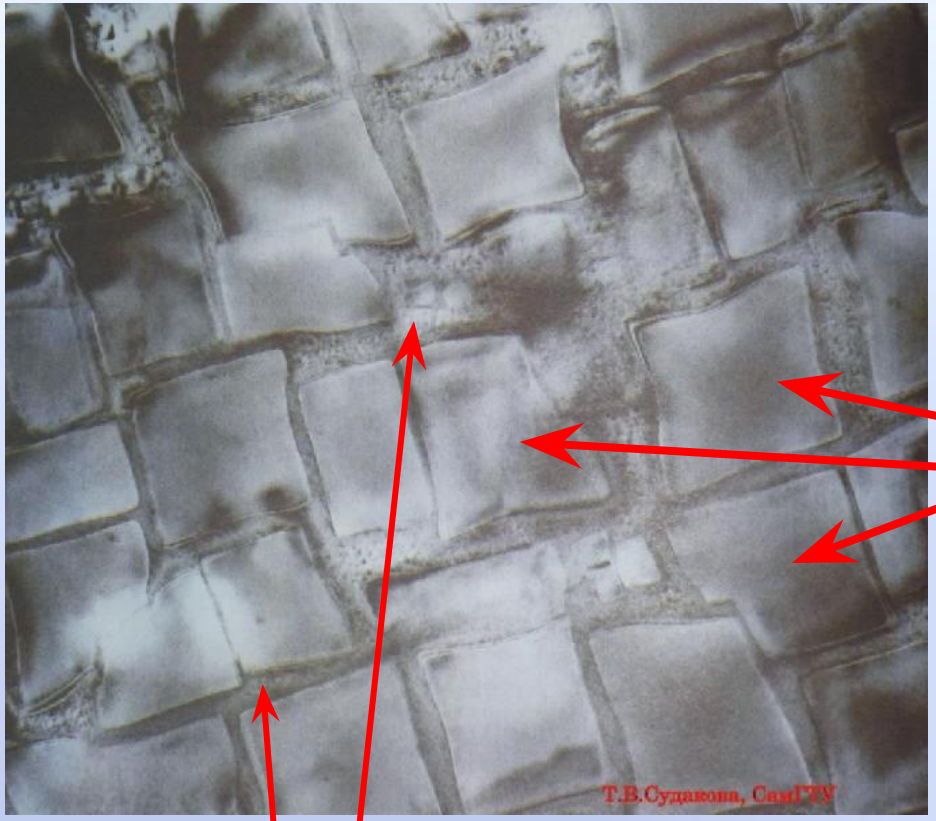
Ni_3Al

Определен-ный порядок расположе-ния



γ - фаза

хаотичное расположение



Поверхность супер-сплава под микроскопом:

увеличение 140

упорядоченная γ ′-фаза

хаотичная γ - фаза

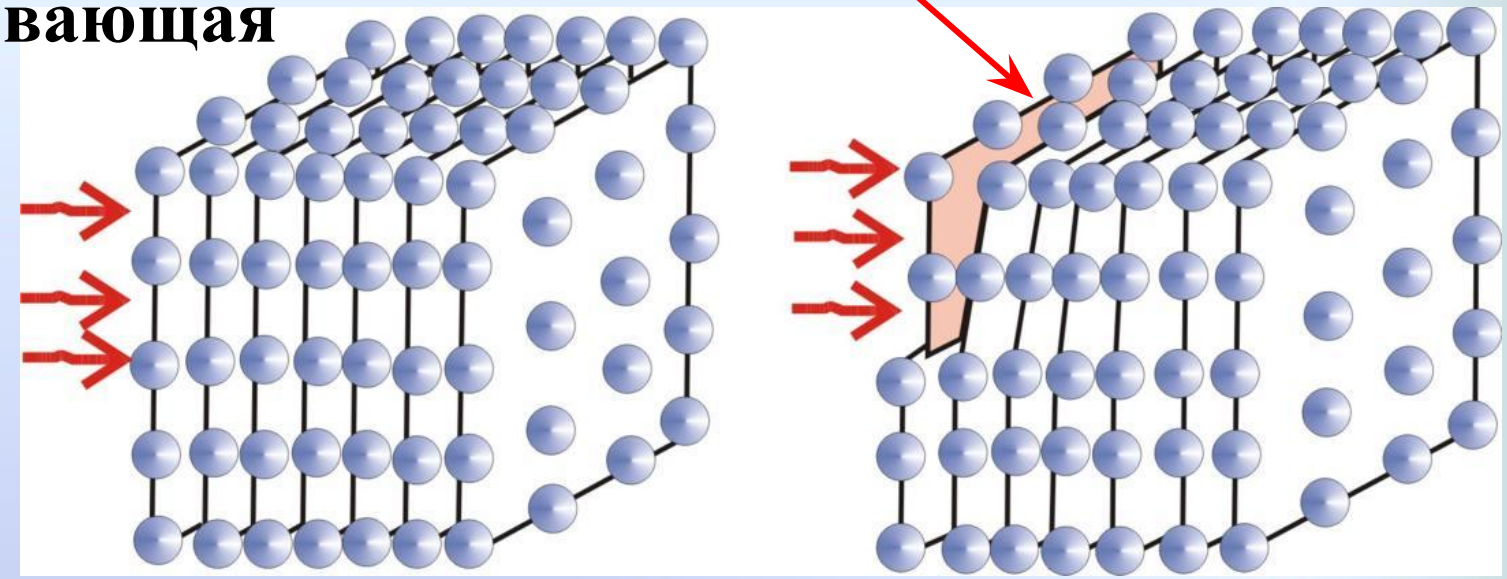
Прочность никелевых суперсплавов обусловлена трудностью перемещения одиночной дислокации через упорядоченные кубики γ′ -фазы.

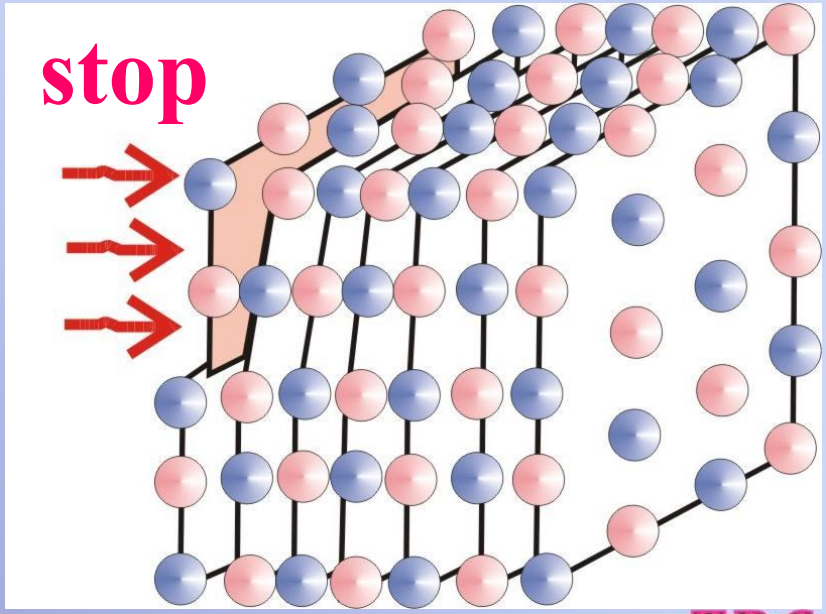
В неупорядоченной γ-фазе дислокация перемещается относительно легко.

Неупорядоченный кристалл

дислокация

скалывающая сила

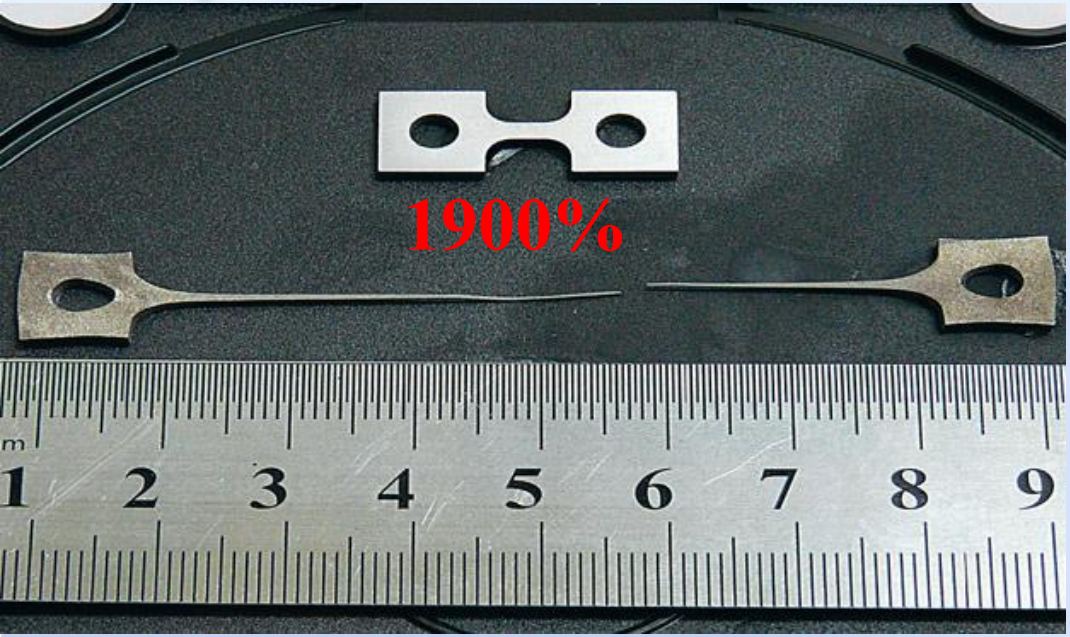




Упорядоченный кристалл

Нарушение порядка требует дополнительной энергии!!!

Сверхпластичность



сплав Al-Mg-Li после испытаний на сверхпластичность

зерна < 5 мкм, под нагрузкой скользят (текут) друг по другу без разрушения: относительное растяжение $\Delta l/l_0$=10, то есть длина образца увеличивается на 1000% от первоначальной.

Чем мельче зерно, тем выше скорость деформации. Причина - деформация металлических связей в контактах зерен, то есть большое количество поверхностных дефектов.

Чем больше S поверхности частиц (наноразмеры), тем больше поверхностная G

Сплав не устойчив! При ↑ T зерна укрупняются!

Сверхпластическое формование детали

нагрев → **быстрое охлаждение**

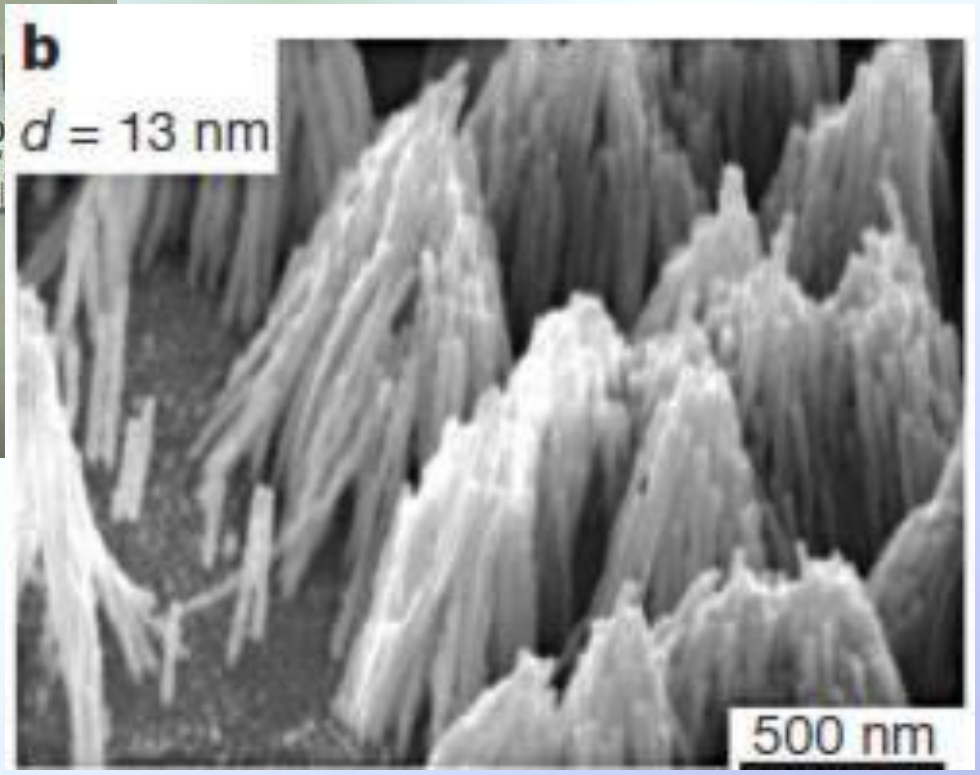
твердая прочная деталь

конец 1990-х, американская компания Superform: в режиме сверхпластической формовки из листа обычного алюминиевого сплава можно изготовить кузов «Феррари» за одну операцию втечение 16 часов.

аморфные металлы

Сверхбыстрое охлаждение

Только ближний порядок в структуре



1960г. -первый аморфный сплав $Au_{75}Si_{25}$

1976г. - лента аморфного магнитного сплава Ni-Fe-P-B

свойства:

нет кристаллитов (зерен)

нет кристаллической решетки

нет дефектов

нет напряжений

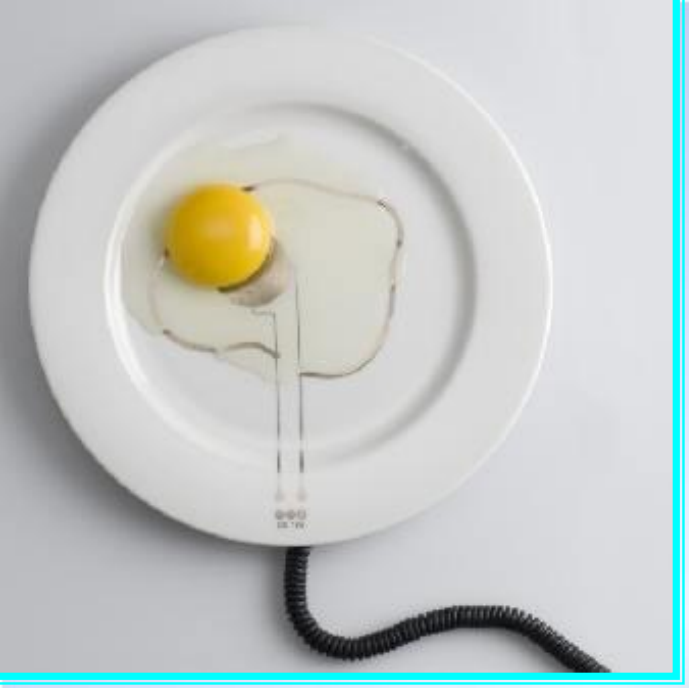
Высокая прочность

нет границ между ними

высокая химическая однородность

Высокая коррозионная стойкость

НО! Материал пока получается довольно дорогой!



тарелки с нагревательным контуром из тонких металлических лент: подогрев пищи прямо в тарелке. Металл для нагревательного элемента - **Au** и ***аморфный металл.***

Корейский ресурс Korea IT News пустил слух о применении аморфоного метала фирмы Liquidmetal в новых iPhone 6го поколения. Впервые аморфный металл применялся в иголках для слота SIM в ограниченных партиях iPhone 3GS и iPad. Новый iPhone будет представлен в июне на WWDC 2012.

Источники информации:

Фролов В.В. Химия. М.: Высшая школа. 1986.
Глинка Н.А. Общая химия. М.: «Интеграл-Пресс». 2009. 727с.
http://www.avglob.org/fehralevaya-lenta.html
http://www.nanonewsnet.ru/
http://chemistry-chemists.com/index.html
Popgun.ru,
Azocm.ua, ToStudent,ru
Nuclearfusion.narod.ru
Expert.ru
http://itrecord.ru/gadzhety/korpus-iphone-5-budet-sdelan-iz-liquidmetal/
Hrenovina.net
Radelan.com.ua,
periodictable.ru,