Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет

имени Ярослава Мудрого»

Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ**

***Методические указания к лабораторной работе***

Великий Новгород

2013

Химические свойства металлов. Методические указания к лабораторной работе / Составители: В.П. Кузьмичёва, В.А. Исаков – НовГУ, Великий Новгород, 2013 г. – 15 с.

Методические указания предназначены для студентов всех специальностей, изучающих химию.

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ВВЕДЕНИЕ | | 4 |
| 1 | ЦЕЛЬ РАБОТЫ | 4 |
| 2 | ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ | 4 |
|  | 2.1 Расположение металлов в периодической системе Д.И. Менделеева | 4 |
|  | 2.2 Взаимодействие металлов с кислородом | 6 |
|  | 2.3 Взаимодействие металлов с водой  2.4 Взаимодействие металлов с кислотами | 7  8 |
|  | 2.5 Взаимодействие металлов со щелочами  2.6 Взаимодействие металлов с растворами солей | 10  10 |
| 3 | ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ | 10 |
| 4 | ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ  (работа выполняется по вариантам) | 11 |
|  |  |  |
| 5 | ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА | 12 |
| 6 | ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ | 12 |
| ЛИТЕРАТУРА | | 13 |

# Введение

Металлы и их сплавы — основные конструкционные материалы в машиностроении и приборостроении. Металлы также используются в качестве электротехнических материалов: с высокой электрической проводимостью как проводниковые (Cu, Al) и с высокой намагничиваемостью как магнитные (Fe, Ni). К физическим (электропроводность, прочностные характеристики) и химическим (отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам) свойствам конструкционных и электротехнических металлов предъявляются определённые требования.

# 1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель работы — изучение химических свойств основных конструкционных и электротехнических металлов.

# 2 ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

## 2.1 Расположение металлов в периодической системе Д.И. Менделеева

Большинство простых веществ относится к металлам. Для них характерны кристаллическая решётка с металлической связью, металлический блеск, ковкость, пластичность, высокие теплопроводность и электрическая проводимость. Характерное химическое свойство металлов — их восстановительная способность.

Сходство физико-химических свойств металлов обусловлено общностью электронного строения их атомов и природой химической связи. Все металлы на внешнем энергетическом уровне имеют небольшое количество электронов и значительное число свободных атомных орбиталей. Валентные электроны с незначительной энергией ионизации свободно перемещаются по орбиталям соседних атомов, осуществляя связь между ними. Металл можно рассматривать как плотно упакованную структуру из катионов (остовов атомов), связанных коллективизированными электронами (электронный газ). У d-металлов часть валентных электронов локализуется, осуществляя направленные ковалентные связи между соседними атомами. Этим объясняются более высокие температуры плавления и кипения d- металлов, а также уменьшение их пластичности.

Общие химические свойства металлов можно определить следующим образом:

1. малая электроотрицательность как следствие низких потенциалов ионизации и малого, чаще отрицательного, сродства к электрону;
2. образуют только положительные элементарные ионы, отдавая электроны;
3. в сложных ионах или полярных молекулах атомы металлов всегда образуют положительные центры;

Химические свойства металлов определяются строением их электронных оболочек. В зависимости от того, какой именно подуровень у атома металла заполняется электронами, проявляются и общие химические свойства.

**s-металлы** являются элементами IA и IIA групп, начиная со второго периода.

s-металлы IA группы называют щелочными металлами , а s- металлы IIA группы , за исключением Be и Mg, называют щелочноземельными.

Характерные свойства s- металлов:

1. постоянные валентности или степени окисления: 1 или 2;
2. основный характер оксидов, за исключением Be (малый радиус иона придаёт ему амфотерные свойства), а также гидроксидов;
3. возбуждение атомов возможно только у металлов IIA группы с последующей sp - гибридизацией.

**d-металлы** располагаются в больших периодах после s- металлов и достраивают (n-1) d-подуровень при уже законченном внешнем ns- подуровне.

d-металлы характеризуются следующими свойствами:

1. в образовании химических связей у атомов d- металлов могут принимать участие электроны как ns-, так и (n-1) d-подуровня. Участие электронов (n-1) d-подуровня в химических реакциях зависит от степени его заполнения: пока идёт заполнение подуровня непарными электронами, они все могут принимать активное участие в образовании химических связей, а затем число активных электронов уменьшается в результате появления в подуровне электронных пар. Все d-металлы обладают переменной степенью окисления (кроме Zn и Cd);
2. характер оксидов и гидроксидов d- металлов зависит от их степени окисления: оксиды и гидроксиды с металлом в низшей степени окисления имеют основный характер, в промежуточной — амфотерный, а в высшей степени окисления — кислотный характер.

К **p-металлам** относятся элементы IIIA , IVA и VA групп с главным квантовым числом 3,4,5,6.

p-металлы характеризуются следующими свойствами:

1. образование химических связей осуществляется s- и p-электронами в процессе их возбуждения и гибридизации. Однако по мере увеличения главного квантового числа гибридные орбитали становятся менее устойчивыми и связи образуются главным образом p-электронами, что приводит к переменным степеням окисления;
2. оксиды и гидроксиды p-металлов амфотерные или кислотные; основные оксиды и гидроксиды только у In и Tl – p-металлов IIIA группы 5-ого и 6-ого периодов.

В своих высших кислородных соединениях p-металлы проявляют большое сходство с высшими кислородными соединениями неметаллов, электронными аналогами которых они являются.

К **f-металлам** относятся лантаноиды (6s25d14f1-14) и актиноиды (7s26d15f1-14).

Эти металлы достраивают электронные подуровни 4f и 5f при заполненном внешнем подуровне 6s и 7s; электрон подуровня d может переходить на подуровень f. Сложное строение электронных уровней f- металлов сказывается на их свойствах:

1. все f-металлы имеют устойчивую степень окисления +3;
2. f-металлы обладают большим сродством к кислороду и образуют устойчивые оксиды типа Me2O3 с большим выделением энергии (свыше 1600 кДж/ моль).

## 2.2 Взаимодействие металлов с кислородом

Уравнения реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде:

В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы: dG<0. Так как, по определению, энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, то энергия Гиббса окисления металлов равна энергии Гиббса образования оксидов. Для подавляющего большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления ниже нуля.

Скорость окисления металлов определяется сплошностью и защитными свойствами образующейся оксидной плёнки на поверхности. Однако с повышением температуры скорость реакции металлов с кислородом возрастает, при высоких температурах большинство металлов взаимодействует с кислородом воздуха. Особенно интенсивно реагирует с кислородом Mg и некоторые его сплавы.

**2.3 Взаимодействие металлов с водой**

*Щелочные и щелочноземельные металлы* энергично взаимодействуют с водой при обычной температуре, при этом выделяется водород и образуется гидроксид:

2К + 2H2O → 2KOH + H2↑

Ca + 2H2O → Ca(OH)2 + H2↑

В горячей воде разрушаются Mg и некоторые его сплавы:

Mg + 2H2O → Mg(OH)2 + H2↑.

C водой не взаимодействуют *малоактивные металлы*, стандартный восстановительный потенциал которых больше 0 Вольт (Cu, Ag , Au, Pt) и металлы с защитным действием поверхностной оксидной плёнки (Cr , Al) .

Возможность или невозможность растворения металла в воде можно предсказать термодинамическим расчётом. Известно, что окислительно-восстановительная реакция протекает слева направо, если потенциал окислителя положительнее потенциала восстановителя. Тогда

E = φок – φвосст > 0 и ΔG < 0.

Для системы Me0 + 2H2O = Me(OH)2 + H2

Окислитель: 2H2O + 2ē = H2 + 2OH-

Восстановитель: Me0 – 2ē = Me2+.

Рассмотрим пример: *будет ли олово растворяться в воде?*

По таблице стандартных электроднных потенциалов определяем потенциал восстановителя: .

Рассчитаем потенциал окислителя по уравнению: 

Так как pH воды равно 7, то .

Тогда E = φок – φвосст = -0,41 – (-0,14) = -0,27В.

E<0, следовательно, окисление олова водой невозможно.

Рассчитаем, *при каком значении рН возможно окисление олова ионами водорода.*

Для этого потенциал окислителя должен быть больше потенциала восстановителя, тогда E = φок – φвосст >0. Для данного случая | φок | ≤ | 0,14|

-0,059 рН = -0,14;

; рН ≤ 2,36.

Например, при рН = 2 φок = -0,059∙2 = -0,118В.

E = φок – φвосст = -0,118 – (-0,14) = 0,022В.

Е > 0 — окисление олова ионами водорода при рН=2 возможно.

Олово может окисляться в присутствии влаги под действием кислорода воздуха:

*φок* = ,

при рН = 7 .

*φвосст* = ,

E = φок – φвосст = 0,82 – (-0,14) = 0,96В.

Е > 0, реакция возможна.

2Sn0 + O2 + 2H2O → 2Sn2+(OH)2; Sn(OH)2 SnO + H2О.

Sn0 – 2ē = Sn2+ 2

O2 + 2H2O + 4ē = 4OH- 1

## 

## 2.4 Взаимодействие металлов с кислотами

Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, реагируют с *разбавленными растворами кислот* (HCl, H2SO4, H3PO4, CH3COOH) и вытесняют водород:

Me0 + 2H+ = Me2+ + H20↑

Более сильными окислительными свойствами по сравнению с ионами водорода обладают азотная и концентрированная серная кислота.

Восстановление азотной кислоты различной концентрации при взаимодействии с металлами разной активности иллюстрирует следующая схема:

HNO3

Концентри-рованнная не действует на Fe, Cr, Al, Au, Pt, Ir, Ta

Концентри-рованная с другими тяжелыми металлами

Концентри-рованная со щелочными металлами

Разбавлен-ная со щелочнозе-мельными металлами, а также с Sn и Fe

Разбавлен-ная с тяжелыми металлами Cu, Hg, Ag

NO2

N2O

N2O или NH3 (NH4NO3)

NO

В качестве примера рассмотрим, как будет реагировать концентрированная азотная кислота с серебром. Согласно схеме кислота должна восстанавливаться до NO2:

.

Восстановитель Ag0 – 1ē = Ag+1 1 окисление

Окислитель NO3- + 2H+ + 1ē = NO2 + H2O 1 восстановление

Следует иметь ввиду, что Sn концентрированной азотной кислотой окисляется в оловянную кислоту H2SnO3.

Окислительную способность концентрированной азотной кислоты можно усилить, добавив к ней концентрированную соляную кислоту («царская водка») или HF. Эти смеси растворяют самые пассивные металлы (Au, Pt).

Окислительные свойства «Царской водки» - смесь 1 объема концентрированной азотной кислоты с 3 объемами концентрированной соляной кислоты – связаны с наличием в ней промежуточного соединения нитрозил хлорида NOCl, образующегося при окислении концентрированной соляной кислоты азотной кислотой:

HNO3 + 3HCl → NOCl + Cl2 + 2H2O

Нитрозилхлорид легко расподается с образованием атомарного хлора, который является очень сильным окислителем:

NOCl → NO + Cl°

на окисление

металла

Протеканию реакции между «Царской водкой» и такими металлами, как Au и Pt, способствует также связывание образующихся ионов металла в прочный комплекс, например:

Au + HNO3 + 4HCl → H[AuCl4] + NO + 2H2O

*Концентрированная серная кислота* является сильным окислителем за счет серы (+6) в SO42--ионе. Она окисляет металлы, стоящие в ряду напряжении до серебра включительно. Продукты ее восстановления зависят от активности металла. Малоактивные металлы (Cu, Hg, Ag) восстанавливают ее до SO2, например:



Восстановитель Cu0 – 2ē = Cu2+ 1 окисление

Окислитель SO42- + 4H+ + 2ē = SO2 + 2H2O 1 восстановление

При взаимодействии с активными металлами продуктами восстановления H2SO4(конц.) могут быть SO2, S, H2S.

В концентрированных растворах серной кислоты железо при нагревании окисляется до железа (III):

2Fe + 6 H2SO4(конц.)Fe2(SO4)3 + 3SO2 + 6H2O.

Однако в серной кислоте, концентрация которой близка к 100%, Fe, а также Al и Cr становятся пассивными и взаимодействие практически отсутствует.

Пассивацией называется явление глубокого торможения окисления металла, обусловленное появлением на его поверхности защитных оксидных или солевых пленок. Пассивацией объясняется устойчивость ряда металлов к воздействию растворов концентрированных кислот и других окислителей.

## 2.5 Взаимодействие металлов со щелочами

С растворами щелочей реагируют металлы с ярко-выраженными *амфотерными* свойствами (Be, Al, Zn, Pb, Sn):

Be0 + 2OH- + 2H2O → [Be+2(OH)4]2- + H2.

## 2.6 Взаимодействие металлов с растворами солей

Каждый металл, не разлагающий воду, вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним в ряду напряжений металлы из растворов их солей:

Zn0 + Cu2+ → Zn2+ + Cu0.

# 3 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСТНОСТИ

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. Строго соблюдать рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить только в вытяжном шкафу. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

# 

# 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполняется по вариантам

1 – Mg, Sn;

2 – Al, Pb;

3 – Cu, Zn;

4 – Fe, Sn;

5 – Zn, Pb.

**Лабораторные опыты**

1. В пробирку поместите 2-3 кусочка стружки или одну гранулу метала и прилейте 4-5 см3 дистиллированной воды. Что наблюдается? Опыт повторите с водой, нагретой до кипения.
2. В четыре пробирки налейте по 3-4 см3 1М растворов кислот: HCl, и внесите в каждую по 2-3 кусочка стружки или одну гранулу металла. Что наблюдается?
3. В 2 пробирки поместите 1-2 кусочка стружки или одну гранулу металла и добавьте: в первую — 5 капель концентрированной H2SO4, во вторую-5 капель концентрированной HNO3. Опыт выполняется в вытяжном шкафу. Что наблюдается?
4. В 2 пробирки поместите 1-2 кусочка стружки или одну гранулу металла и добавьте: в первую — 5 капель 1М раствора NH4OH, а во вторую — 5 капель 1М раствора NaOH. Что наблюдается?
5. В одну пробирку поместите 5 капель 1М раствора NaCl, в другую- такой же объем 1М раствора CuSO4 (для варианта 3 — FeSO4). Добавьте в обе пробирки кусочки металла. Объясните наблюдаемый эффект.

Опыты 2, 3, 4 и 5 проведите также и при нагревании.

# 5 ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Отчет о работе должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701-2010).

По результатам экспериментов дайте сравнительную характеристику химических свойств изученных металлов, привлекая для объяснения полученных результатов и выводов термодинамические и кинетические обоснования.

Уравнения реакций составьте в молекулярном и ионном виде; коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса.

# 6 ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В каком виде металлы существуют в земной каре? Какие металлы встречаются в самородном состоянии?
2. Сопоставьте химические свойства металлов и неметаллов. Как изменяются металлические свойства в периодах и группах периодической системы элементов Д.И. Менделеева?
3. Напишите электронную формулу каждого из исследуемых металлов и приведите схему распределения электронов по квантовым ячейкам, определите количество неспаренных электронов и вакантных орбиталей.
4. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей в атоме каждого из исследуемых металлов, возможные степени окисления и типы химических связей при образовании соединений.
5. Какие металлы называются переходными и чем объясняется переменная степень их окисления и склонность к комплексообразованию?
6. Чем отличается действие разбавленной азотной кислоты на металлы от действия разбавленных соляной и серной кислот?
7. Почему в обычных условиях алюминий () не вытесняет водород из воды?
8. Какие процессы будут протекать при погружении цинковой или железной пластинки в раствор соли меди (II), а медной пластинки — в раствор соли серебра?
9. Объясните изменение скорости растворения железа в серной кислоте в зависимости от ее концентрации.
10. В чем заключается сущность пассивирования металлов? Как относится Cr к концентрированным HNO3 и H2SO4?
11. Титан реагирует с концентрированной HNO3 подобно олову, а с растворами щелочей – подобно кремнию. Напишите уравнение реакций.
12. Напишите уравнения реакций между алюминием и раствором NaOH с образованием в одном случае тетрагидроксоалюмината натрия, а в другом – гексагидроксоалюмината натрия. Что произойдет при постепенном прибавлении HCl к растворам обоих алюминатов и что – при обработке их избытком кислоты?
13. В раствор сульфата меди (II) поместили пластинку из двухвалентного металла. Определите, какой это металл, если на пластинке выделилось 0,25 моль меди, после чего пластинка стала тяжелее на 2 грамма.
14. При действии на смесь, состоящую из железа и оксида железа (II), разбавленной азотной кислотой выделилось 6,72 л оксида азота (II). При действии на такую же массу смеси соляной кислотой выделилось 2,24 л газа. Определите массовую долю (в %) железа в смеси.

# Литература

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб.для вузов / Н. С. Ахметов. – 7-е изд.,стер. – М.: Высшая школа, 2008. – 742 с.
2. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб.пособие для студентов ун-тов,хим.-технол.и пед.вузов / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгин. – 5-е изд.,испр. – М.: Высшая школа, 2003 (2002). – 366 с.
3. Гельфман, М.И. Неорганическая химия: Учеб.для вузов / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – 2-е изд.,стер. – СПб.: Лань, 2009. – 527 с.
4. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студ. высш. уч. заведений / В.А. Алешин, К.М. Дунаев, А.И. Жиров и др; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.