

№ 2235

М.Н. Тер-Акопян
Ю.В. Соколова
О.А. Брагазина

Химия металлов

Учебно-методическое пособие

№ 2235

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра общей и неорганической химии

М.Н. Тер-Акопян

Ю.В. Соколова

О.А. Брагазина

Химия металлов

Учебно-методическое пособие

Под редакцией профессора В.И. Деляна

Допущено учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению Металлургия



Москва 2015

УДК 546.3
Т35

Рецензент
проф. *Н.Н. Ракова*

Тер-Акопян М.Н.

Т35 Химия металлов : учеб.-метод. пособие / М.Н. Тер-Акопян, Ю.В. Соколова, О.А. Брагазина; под ред. В.И. Деляна. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2015. – 148 с.
ISBN 978-5-87623-866-5

Пособие содержит систематическое изложение химических свойств *d*-металлов и их соединений. Две первые главы посвящены направлению окислительно-восстановительных процессов и изучению комплексных соединений. Пособие включает варианты тестов для контроля знаний, примеры решения задач, пояснения к лабораторным опытам. Соответствует программе курса «Химия металлов».

Предназначено для студентов всех специальностей бакалавриата НИТУ «МИСиС». Может быть использовано студентами других вузов, обучающихся по направлению «Металлургия».

УДК 546.3

ISBN 978-5-87623-866-5

© М.Н. Тер-Акопян,
Ю.В. Соколова,
О.А. Брагазина, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Условные обозначения.....	6
1. Направление окислительно-восстановительных реакций	7
1.1. Электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем и определение возможности протекания реакции	7
1.2. Вариант программированного контроля по теме «Направление окислительно-восстановительных реакций»	29
2. Комплексные соединения	33
2.1. Строение и свойства комплексных соединений	33
2.2. Пояснения к лабораторной работе «Изучение комплексных соединений»	49
2.3. Вариант программированного контроля по теме «Комплексные соединения»	51
2.4. Примеры вопросов к защите лабораторной работы	52
3. Металлы подгруппы цинка.....	54
3.1. Общая характеристика элементов ПВ подгруппы. Получение и применение цинка, кадмия и ртути.....	54
3.2. Свойства простых веществ и соединений элементов ПВ подгруппы.....	56
3.3. Пояснения к лабораторной работе «Изучение свойств металлов подгруппы цинка»	62
3.4. Вариант программированного контроля по теме «Цинк, кадмий, ртуть»	63
3.5. Примеры вопросов к защите лабораторной работы	65
4. Металлы подгруппы меди	66
4.1. Общая характеристика элементов IV подгруппы. Получение и применение меди, серебра и золота	66
4.2. Свойства простых веществ и соединений элементов IV подгруппы	70
5. Металлы семейства железа.....	78
5.1. Общая характеристика элементов VIII подгруппы. Получение и применение железа, кобальта и никеля	78
5.2. Свойства простых веществ и соединений элементов семейства железа	83
5.3. Пояснения к лабораторной работе «Изучение свойств металлов семейства железа»	92
5.4. Вариант программированного контроля по теме «Железо, кобальт, никель».....	93

5.5. Примеры вопросов к защите лабораторной работы.....	95
6. Металлы подгруппы марганца	96
6.1. Общая характеристика элементов VIIВ подгруппы. Получение и применение марганца, технеция и рения.....	96
6.2. Свойства простых веществ и соединений элементов VIIВ подгруппы.....	98
6.3. Пояснения к лабораторной работе «Изучение свойств металлов подгруппы марганца».....	103
6.4. Вариант программированного контроля по теме «Элементы VIIВ подгруппы»	104
6.5. Примеры вопросов к защите лабораторной работы.....	106
7. Металлы подгруппы хрома.....	107
7.1. Общая характеристика элементов VIВ подгруппы. Получение и применение хрома, молибдена и вольфрама.....	107
7.2. Свойства простых веществ и соединений элементов VIВ подгруппы	109
7.3. Пояснения к лабораторной работе «Изучение свойств металлов подгруппы хрома»	115
7.4. Вариант программированного контроля по теме «Элементы VIВ подгруппы»	116
7.5. Примеры вопросов к защите лабораторной работы.....	118
8. Элементы подгрупп ванадия и титана.....	119
8.1. Общая характеристика элементов VВ подгруппы. Получение и применение ванадия, ниобия и тантала	119
8.2. Свойства простых веществ и соединений элементов VВ подгруппы	121
8.3. Общая характеристика элементов IVВ подгруппы. Получение и применение титана, циркония и гафния	125
8.4. Свойства простых веществ и соединений элементов IVВ подгруппы	127
8.5. Пояснения к лабораторной работе «Изучение свойств металлов подгрупп ванадия и титана»	131
8.6. Вариант программированного контроля по теме «Элементы VВ и IVВ подгрупп»	132
8.7. Примеры вопросов к защите лабораторной работы.....	134
Ответы и пояснения к некоторым вопросам к защите лабораторных работ	135
Библиографический список.....	137
Приложения	139

Предисловие

В пособии рассмотрены химические свойства переходных металлов и их соединений, затронуты вопросы промышленного получения и применения металлов.

Умение теоретически оценивать окислительно-восстановительные свойства металлов и их соединений способствует систематическому изучению химии переходных металлов. Это изучение невозможно без представления о комплексных соединениях, играющих огромную роль в химии и технологии этих металлов. Поэтому в настоящем пособии последовательному рассмотрению свойств переходных металлов, относящихся к различным группам Периодической системы, предшествует главы, посвященные определению возможности протекания окислительно-восстановительных реакций и изучению комплексных соединений.

При подготовке пособия кроме литературы по общей и неорганической химии [1–9], использовались справочные издания [10–15], а также учебники по электрохимии [16, 17], химии комплексных соединений [18, 19], металлургии [20, 21] и аналитической химии [22, 23].

Данное учебно-методическое пособие соответствует программе курса «Химия металлов», который студенты НИТУ «МИСиС» изучают непосредственно после курса «Общая химия», и построено по тем же принципам, что и изданное ранее учебно-методическое пособие по общей химии [24]. Помимо теоретического материала оно содержит пояснения к выполняемым по курсу «Химия металлов» лабораторным работам, примеры вопросов к защите лабораторных работ, демонстрационные варианты программированного контроля по каждой теме, примеры решения задач.

Главы 1, 2 и 4 написаны канд. хим. наук М.Н. Тер-Акопян, гл. 3 и 5 – канд. техн. наук О.А. Брагазиной, гл. 6–8 – докт. техн. наук, проф. Ю.В. Соколовой.

Условные обозначения

Восстановленная форма окислительно-восстановительной системы	Red
Изотонический коэффициент Вант-Гоффа	i
Ионное произведение воды	K_B
Количество вещества	n
Количество вещества эквивалента	$n_{\text{эКВ}}$
Константа диссоциации	K_d
Константа нестойкости комплекса	K_H
Масса	m
Массовая доля вещества	w
Моляльность раствора	c_m
Молярная концентрация	c
Молярная масса	M
Молярная масса эквивалента вещества	$M_{\text{эКВ}}$
Молярный объем газа	V_m
Нормальность раствора	N
Объем	V
Объем газа при нормальных условиях	V_0
Окисленная форма окислительно-восстановительной системы	Ox
Плотность	ρ
Произведение растворимости малорастворимого электролита	ПР
Равновесная молярная концентрация вещества А	[А]
Стандартная электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, реакции	E°
Стандартный электродный потенциал	φ°
Стандартная энтальпия реакции или процесса	ΔH°
Стандартная энтальпия образования вещества	$\Delta_f H^\circ$
Степень диссоциации	α
Температура кипения	$t_{\text{кип}}$
Температура плавления	$t_{\text{пл}}$
Эквивалентное число	z
Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, реакции	E
Электродный потенциал	φ

1. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Нужно знать. Критерий протекания окислительно-восстановительной реакции в заданном направлении. Определение понятия «электродный потенциал». Схему гальванического элемента. Причины возникновения ЭДС гальванического элемента. Потенциал стандартного водородного электрода. Уравнение Нернста.

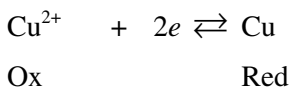
Следует уметь. Использовать таблицу стандартных электродных потенциалов, вычислять ЭДС окислительно-восстановительной реакции и определять возможность ее протекания. Применять уравнение Нернста для расчета электродного потенциала окислительно-восстановительных систем в нестандартных условиях. Вычислять ЭДС гальванического элемента. Составлять уравнения электродных процессов и суммарной окислительно-восстановительной реакции, протекающих при работе гальванического элемента.

Определение направления самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций является важным условием успешного проведения новейших разработок в химии и химической технологии в целом и в химии переходных металлов, являющейся предметом нашего курса, в частности.

Имеющийся в настоящее время справочный материал позволяет, не проводя экспериментов, определять возможность протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции, подбирать подходящий окислитель или восстановитель, проводить сравнение свойств различных металлов и их соединений.

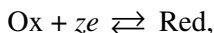
1.1. Электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем и определение возможности протекания реакции

Окислительно-восстановительной системой будем называть окислительно-восстановительную полуреакцию, протекание которой рассматривается как в прямом, так и в обратном направлении, например:



В некоторых реакциях окислителем будет ион Cu^{2+} , переходящий в Cu ; в ряде других реакций осуществляется обратный переход. Ион Cu^{2+} – *окисленная форма* окислительно-восстановительной системы – обозначается Ox (*oxidation* – окисление), а Cu – *восстановленная форма* – обозначается Red (*reduction* – восстановление).

В общем виде окислительно-восстановительную полуреакцию записывают в сторону восстановления:



где z – число электронов, переходящих в полуреакции.

Окислительно-восстановительные свойства системы количественно оцениваются с помощью значения *электродного потенциала* $\varphi_{\text{Ox/Red}}$, измеряемого в вольтах (В).

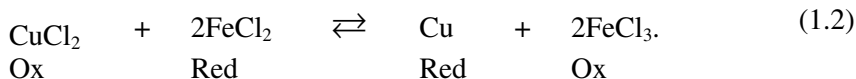
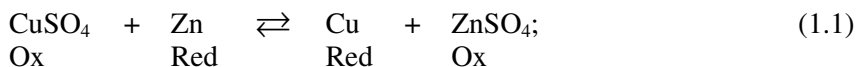
Чем выше значение $\varphi_{\text{Ox/Red}}$, тем сильнее выражены окислительные свойства системы, и наоборот, чем ниже значение $\varphi_{\text{Ox/Red}}$, тем сильнее ее восстановительные свойства.

Электродный потенциал окислительно-восстановительной системы зависит от концентраций веществ в растворе, от температуры и давления, но *не зависит от направления* протекания полуреакции.

Электродный потенциал, измеренный в стандартных условиях, обозначается $\varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ и называется *стандартным электродным потенциалом*. Стандартные условия: концентрации веществ равны 1 моль/л; температура 25 °С и давление 101 кПа.

Стандартные электродные потенциалы определены для многих окислительно-восстановительных систем, и их значения можно найти в справочниках [10, 11, 13, 14]; некоторые значения $\varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ приведены в приложении 1.

Каждая окислительно-восстановительная реакция представляет собой сочетание двух окислительно-восстановительных систем. Покажем это на примере следующих реакций:



И в левой, и правой частях уравнения есть Ox и Red. При протекании реакции окисленная форма одной системы переходит в свою восста-

новленную форму, а восстановленная форма другой системы – в окисленную. В левой части уравнения Ox и Red соответствуют окислителю и восстановителю прямой реакции, а в правой – окислителю и восстановителю обратной реакции.

С этой точки зрения каждая из приведенных реакций может протекать как в прямом, так и в обратном направлении.

Критерием протекания реакции в прямом направлении¹ является значение ЭДС – электродвижущей силы реакции, равное разности между потенциалами окислителя и восстановителя прямой реакции:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}$$

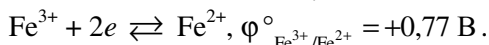
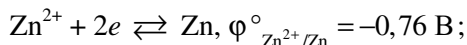
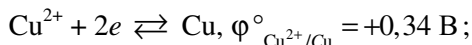
где $\varphi_{\text{ок}}$ равен потенциалу $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ окислительно-восстановительной системы, в которой Ox – окислитель прямой реакции;

$\varphi_{\text{восст}}$ равен потенциалу $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ окислительно-восстановительной системы, в которой Red – восстановитель прямой реакции.

Положительное значение ЭДС означает, что протекает прямая реакция, отрицательное – что прямая реакция не идет и возможна обратная реакция; нулевое значение ЭДС означает, что при данных условиях имеет место равновесие.

ЭДС реакции обозначим E , стандартную ЭДС, соответствующую стандартным условиям, обозначим E° .

Используя данный критерий, выясним возможность протекания реакций (1.1) и (1.2) в прямом направлении при стандартных условиях. Определим электродные потенциалы составляющих каждую из этих реакций окислительно-восстановительных систем, используя приложение 1. Окислительно-восстановительная система Cu^{2+}/Cu входит в обе рассматриваемые реакции:



Значение стандартной ЭДС для реакции (1.1)

$$E^\circ = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

¹ Критерий протекания окислительно-восстановительной реакции строго обосновывается в химической термодинамике, изучаемой в курсе физической химии.

положительно, следовательно, реакция протекает в прямом направлении, ионы Cu^{2+} окисляют Zn .

Отрицательное значение стандартной ЭДС для реакции (1.2)

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}} = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,34 - 0,77 = -0,43 \text{ В}$$

означает, что при стандартных условиях эта реакция протекает в обратном направлении, ионы Fe^{3+} окисляют Cu .

Во всех случаях из двух составляющих каждую реакцию окислительно-восстановительных систем окислителем является система с большим значением φ , и, соответственно, с более сильными окислительными свойствами.

Теперь постараемся объяснить, как определяются значения потенциалов окислительно-восстановительных систем и каким образом химической реакции соответствует величина ЭДС.

Окислительно-восстановительные полуреакции на границе металл-раствор

Любую окислительно-восстановительную полуреакцию можно осуществить на границе металл-раствор, и на этой границе возникает скачок потенциала.

Процессы, протекающие при прохождении электрического тока через растворы электролитов и свойства границы электрод-раствор изучает электрохимия. При этом понятие «электрод» может употребляться, как в узком смысле слова (металлическая пластинка или стержень), так и в широком смысле, когда под электродом понимается не только металл, но и контактирующий с ним раствор и протекающая на границе металл-раствор окислительно-восстановительная полуреакция [16, 17]. В зависимости от типа полуреакции электроды делятся на металлические, газовые и редокс-электроды.

Металлические электроды. На металлическом электроде осуществляется полуреакция перехода иона металла в металл: $\text{M}^{z+} + ze \rightleftharpoons \text{M}$.

Металлический электрод представляет собой металлическую пластинку, опущенную в раствор соли этого металла (рис. 1.1, а). Под влиянием молекул воды атомы металла переходят в раствор в виде гидратированных ионов, электроны при этом остаются в металле. Одновременно происходит обратный процесс: ионы металла из раствора подходят к поверхности металла и встраиваются в его кристаллическую решетку, приобретая электроны. Между этими процессами устанавливается равновесие, при котором поверхность металла может быть заряжена как отрицательно, так и положительно.

Чем сильнее проявляются восстановительные свойства металла, т.е. чем больше равновесие $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$ смещено влево, тем более отрицательный заряд приобретает поверхность металла. Из раствора к поверхности металла притягиваются ионы с противоположным знаком. Образуется своеобразный конденсатор, включающий два слоя зарядов – *двойной электрический слой* (рис. 1.1, б).

Распределение потенциала на границе металл–раствор при равновесии показано на рис. 1.1, в. Образование двойного электрического слоя приводит к появлению на этой границе скачка потенциала. Величина скачка потенциала характеризует окислительно-восстановительные свойства системы $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$.

Для обозначения металлического электрода используют следующую схему: $M^{z+} | M$. Вертикальной чертой обозначена граница раздела фаз металл–раствор.

Металлический электрод называют расходуемым, так как материал электрода принимает участие в полуреакции.

Газовые электроды. Полуреакции с участием газообразных веществ осуществляются на газовых электродах. Например, полуреакция восстановления ионов водорода $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ идет на *водородном электроде*.

Водородный электрод представляет собой пластинку из химически неактивного металла платины, опущенную в раствор кислоты (рис. 1.2). С целью увеличения площади поверхности платины ее предварительно покрывают платиновой чернью – слоем высокодисперсной платины. Через раствор непрерывно пропускают газообразный водород, часть которого адсорбируется на платине.

Процесс окисления адсорбированного водорода и обратный ему процесс восстановления ионов водорода из раствора происходят на поверхности платины.

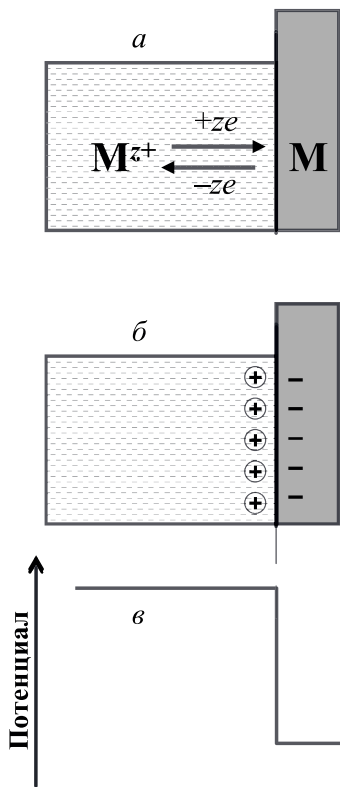


Рис. 1.1. Металлический электрод (а), двойной электрический слой (б) и распределение потенциала (в)

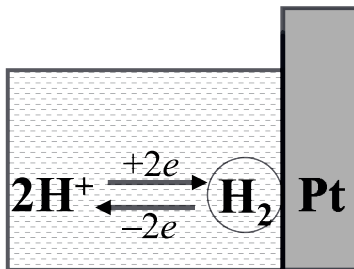


Рис. 1.2. Водородный электрод

Платина играет роль своеобразного «банка электронов», она непосредственно не участвует в полуреакции. Поэтому водородный электрод относится к нерасходуемым электродам. Схема водородного электрода: $\text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$.

Примерами двух других газовых электродов могут служить хлорный и кислородный электроды, на которых осуществляются полуреакции $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ и $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, соответственно. Конструкции этих электродов аналогичны конструкции водородного электрода и включают пластинки из платины. В хлорном электроде раствор содержит ионы хлора, и через раствор пропускают газообразный хлор. В кислородном электроде газообразный кислород пропускают через раствор щелочи. Схемы этих электродов: $\text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}$ и $\text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$.

Редокс-электроды. Буквально это означает окислительно-восстановительные электроды, что в принципе относится ко всем электродам. Но это название закрепилось за электродами в тех случаях, когда в полуреакциях не принимают участия металлы и газы.

Рассмотрим редокс-электрод, на котором идет полуреакция $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ (рис. 1.3). Платиновая пластинка опущена в раствор, содержащий ионы Fe^{3+} , и ионы Fe^{2+} .

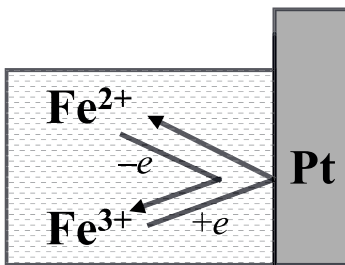


Рис. 1.3. Редокс-электрод

Переход от окисленной формы системы к восстановленной происходит на поверхности платины. Редокс-электроды, как и газовые, являются нерасходуемыми. Схема электрода следующая: $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$. Окисленная и восстановленная формы системы, находящиеся в растворе, перечисляются через запятую.

Для всех типов электродов смещение равновесия $\text{Ox} + ze \rightleftharpoons \text{Red}$ влево приводит к увеличению концентрации электронов в металле и сдвигу величины скачка потенциала в отрицательную сторону. *Величина скачка потенциала на границе металл–раствор характеризует окислительно-восстановительные свойства системы.*

Проблема заключается в том, что скачок потенциала на границе металл–раствор не может быть непосредственно измерен. В самом деле, для того чтобы измерить разность потенциалов между металлом и раствором, нужно к клеммам вольтметра подключить один провод, идущий от исследуемого электрода, а другой провод опустить в раствор. Но при этом создается еще одна граница раздела металл–раствор с неизвестным значением скачка потенциала.

Далее мы покажем, что можно измерить не абсолютное, а относительное значение скачка потенциала на границе металл–раствор, отличающееся от абсолютного на некоторую постоянную величину.

ЭДС гальванического элемента и определение понятия «электродный потенциал»

Гальванический элемент представляет собой соединение двух электродов – металлических, газовых или редокс–электродов. На рис. 1.4 показан гальванический элемент, составленный из двух металлических электродов – цинкового и медного. Растворы, принадлежащие двум электродам, соединяют так, чтобы не проходило их перемешивание, но при этом осуществлялся их электрический контакт, т.е. возможно было движение ионов. Это достигается использованием мостика, заполненного электролитом. Металлические электроды соединяют внешней цепью.

Схема гальванического элемента включает схемы двух электродов; границу раздела между двумя растворами показывают с помощью двойной черты¹, внешнюю цепь для простоты опускают. Схема медно-цинкового гальванического элемента

¹ Границу между двумя растворами показывают и одной чертой. Двойная черта означает, что скачок потенциала на границе между двумя растворами исключен (экспериментально или расчетно). В общем случае гальванический элемент может вообще не содержать границы раствор–раствор.