

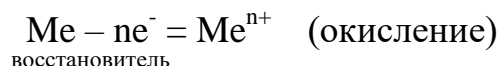
Металлы и неметаллы

Металлы

Общая характеристика металлов

К общим физическим свойствам металлов относятся их высокая электропроводность, высокая теплопроводность, пластичность; металлам присущ металлический блеск, обусловленный их способностью хорошо отражать свет и непрозрачностью.

С электрохимической точки зрения металлами называются элементы, имеющие в реакциях преимущественную тенденцию к отдаче электронов.



Способность атома металла терять электроны количественно характеризуется потенциалом ионизации J .

J – как бы мера «металличности» элемента, чем меньше J , тем сильнее выражены металлические свойства элемента, то есть его восстановительная способность.

В периодической системе Д.И.Менделеева: в периоде металлические свойства ослабевают слева – направо; в группе металлические свойства возрастают сверху – вниз.

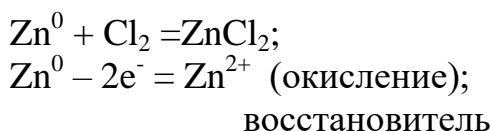
Некоторые элементы проявляют амфотерный характер, то есть могут обладать как металлическими, так металлоидными свойствами, а их оксиды и гидроксиды – свойствами кислот и оснований.

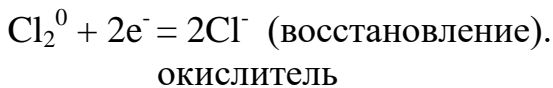
Амфотерные металлы главных подгрупп

группы	элементы
II	Be
III	Al, Ga
IV	Ge, Sn, Rb
V	Sb, Bi
VI	Po

Химические свойства металлов

Химические свойства металлов разнообразны, однако общим для всех металлов является то, что в свободном виде они всегда бывают восстановителями.





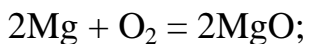
Металлы легко отдают электроны в силу того, что их атомы имеют большие размеры, электроны удалены от ядра и поэтому с ним слабо связаны.

Химическую активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях определяет ряд напряжений металлов. Чем меньше алгебраическая величина E_0 (то есть чем отрицательнее E_0), тем большей восстановительной способностью обладает металл.

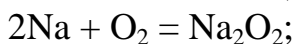
Восстановительные свойства металлов проявляются при их взаимодействии с элементарными окислителями – элементами VI и VII групп, при взаимодействии с ионами H^+ кислот, с солями менее активных металлов.

1. Взаимодействие с кислородом.

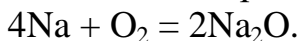
Взаимодействуют с кислородом почти все металлы, особенно при нагревании, при этом образуются оксиды и пероксиды:



оксид



пероксид

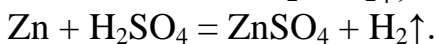
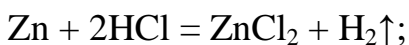


оксид

Однако многие металлы в обычных условиях защищены тончайшей оксидной пленкой (Cr, Al, Be, Mg, Cu).

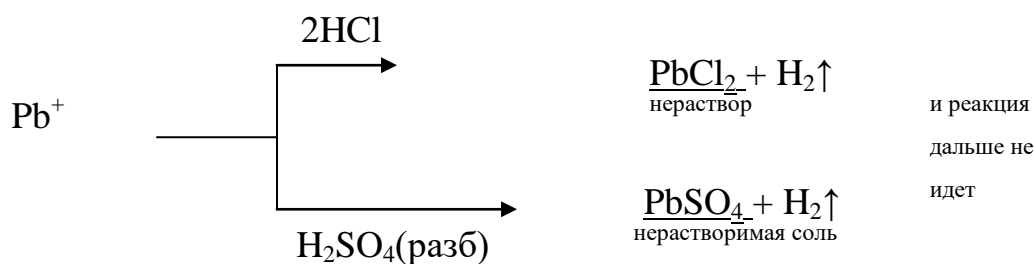
2. Взаимодействие с кислотами.

1) С кислотами, в которых в качестве окислителя выступает ион водорода H^+ (бескислородные – HCl, HBr, разбавленная H_2SO_4) теоретически реагируют все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода (с вытеснением водорода), $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 < E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0$



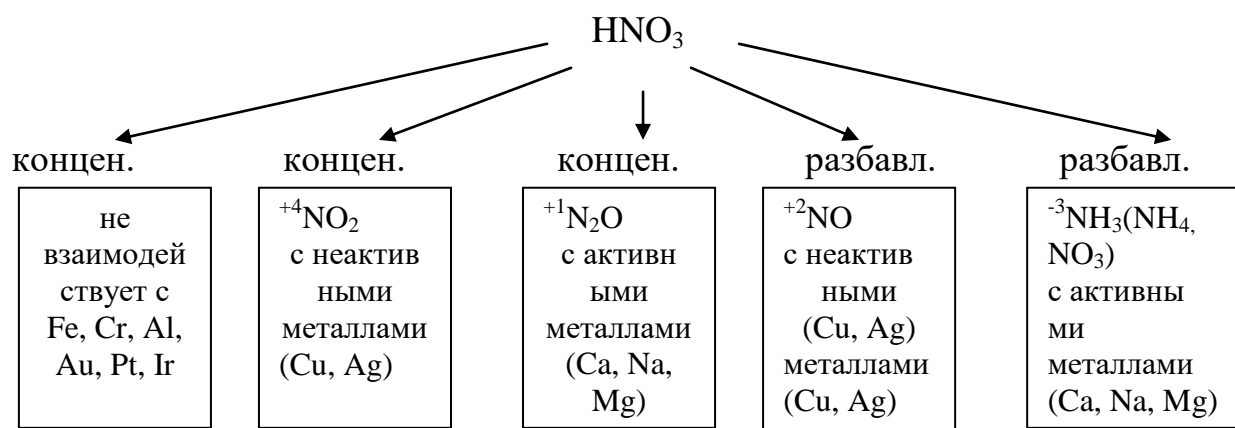
Неактивные металлы $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 > E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0$ (Au, Ag, Cu...) не вытесняют водород из кислот.

Однако некоторые достаточно активные металлы могут не растворяться в той или иной кислоте, если продуктом реакции является нерастворимая соль; образуется защитная пленка (пассивация) и реакция прекращается

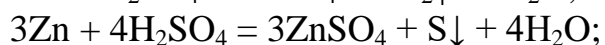
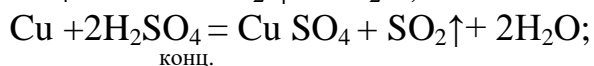


2) Если металл не окисляется ионом H^+ кислоты, то при взаимодействии с другими кислотами, которые содержат ион, являющийся более активным окислителем, чем ион H^+ , он может окисляться (конц. H_2SO_4 ; конц. и разб. HNO_3). В азотной кислоте окислителем является анион NO_3^- .

При взаимодействии с металлами азотная кислота в зависимости от концентрации и активности металла может восстанавливаться до следующих соединений.



В концентрированной H_2SO_4 окислителем является анион SO_4^{2-} , который восстанавливается при этом до SO_2 .



Концентрированная H_2SO_4 на холоду не взаимодействует с Cr, Ni, Fe, пассивируя их.

3. Взаимодействие с водой.

Теоретически, водород из воды способен выделять те металлы, E_0 которых меньше $-0,41 \text{ В}$, то есть стоящие впереди кадмия в ряду напряжений. Так как, если $[\text{H}^+]_{\text{в воде}} = 10^{-7} \text{ ммоль/л}$ ($\text{pH}=7$), то по формуле Нернста:

$$E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0 + (0,059/1) \cdot \text{Lg}10^{-7} = -0,41 \text{ В.}$$

Практически не взаимодействуют с водой только те металлы, образующаяся гидроксидная пленка которых растворяется в воде:

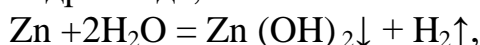


Хорошо растворяются в воде щелочные и щелочноземельные металлы и Mg.

4. Взаимодействие со щелочами.

Со щелочами могут взаимодействовать лишь те металлы, поверхностная пленка которых может разрушаться щелочью, то есть те металлы – оксиды и гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами (Al, Be, Zn, Sn, Pb).

Например, растворение цинка в щелочи начинается с образования пленки гидроксида,



которая тут же растворяется в щелочи:



и процесс растворения идет до конца.

Коррозия металлов

Коррозия металлов – разрушение металлов под действием окружающей среды. Это самопроизвольный и нежелательный процесс.

Ущерб от коррозии:

60 миллионов тонн – мировая ежегодная потеря от коррозии;

7 миллионов тонн – в СССР; примерно 12% изделий портится ежегодно;

К тому же имеются также косвенные потери от коррозии: утечка газа и нефти из трубопроводов, подвергшихся коррозии, ухудшение качества изделий, аварии, простои, порча продуктов питания.

Таким образом, борьба с коррозией представляет собой важную государственную проблему, на предотвращение которой тратятся огромные средства.

Коррозия представляет собой гетерогенную окислительно–восстановительную реакцию. Металлы в процессе коррозии окисляются, а вещества, с которыми они взаимодействуют, восстанавливаются.

Для большинства металлов окисленное состояние является энергетически более выгодным, поэтому металлы находятся в природе не в чистом виде, а в виде соединений – сульфидов, оксидов.

При выплавке металлов из руд затрачивается энергия, при этом металл переводится на более высокий энергетический уровень. Этот факт определяет термодинамическую неустойчивость металлов в свободном виде. Поэтому при эксплуатации под влиянием окислителей металлы возвращаются в более стабильное для них окисленное состояние, то есть процесс коррозии металлов энергетически предопределен.

Классификация видов коррозии:

I. По характеру разрушений:

1. Сплошная
2. Местная
3. Межкристаллитная
4. Транскристаллитная
5. Селективная (для сплавов)
6. Подповерхностная

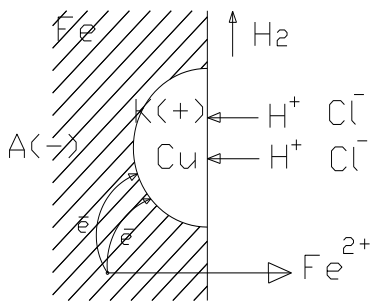
II. По механизму разрушения:

1. Химическая – то есть разрушение металла без возникновения электрического тока в системе. В этом случае металл взаимодействует с составными частями среды: с газами и не электролитами. Идет окислительно-восстановительная реакция, но без переноса электронов.

В газовой среде металлы разрушаются под действием диспергированной серы, газообразного H_2S , SO_2 , SO_3 , CO_2 . При этом образуются соответствующие оксиды Me_nO_m , сульфиды Me_nS_m , карбонаты $Me_n(CO_3)_m$ и так далее.

*Примером коррозии в не электролитах является разрушение цилиндров двигателей внутреннего сгорания в жидком топливе. Сам по себе бензин – смесь чистых углеводородов – не разрушает металл, но в топливе содержатся примеси S, которые при сгорании топливно-воздушной среды превращаются в оксиды (SO_2 и SO_3). Эти оксиды являются коррозионноактивными веществами.

2. Электрохимическая коррозия – это разрушение металла в среде электролита, сопровождающееся возникновением внутри системы электрического тока. То есть наряду с химическими процессами (прием и отдача электронов) протекают и электрохимические (перенос электронов от одного участка системы к другому).



Коррозия железа с вкраплениями меди в растворе электролита (конц. HCl)

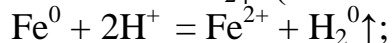
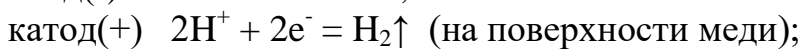
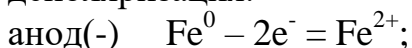
По теореме Акимова Г.В.

При контакте со средой электролита возникает микрогальванический элемент А⁽⁻⁾
 Fe | HCl | Cu⁽⁺⁾К

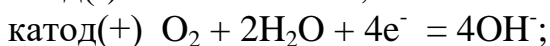
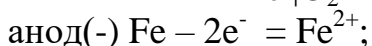
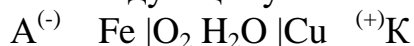
Здесь также как и при работе гальванического элемента происходит поляризация электродов. В результате перехода электронов с анода на катод потенциал катода становится отрицательным, а потенциал анода – положительным, то есть происходит выравнивание потенциалов и коррозия должна замедлиться или вовсе прекратиться. В этом случае поляризация играет положительную роль.

Однако при коррозии происходит и процесс деполяризации – повышение потенциала катода. Катодными деполяризаторами являются ионы H⁺ (при pH>7) и кислород воздуха, растворенный в воде и ее растворах (при pH=7 и pH<7).

Значит, при работе гальвано-пары Fe|HCl|Cu происходит водородная деполяризация.

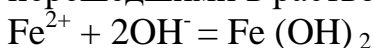


В нейтральном электролите, например, NaCl кислородная деполяризация протекает по следующему механизму

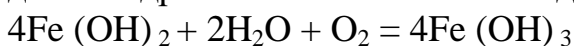


Какой процесс будет протекать при работе гальванопары зависит от pH среды.

При кислородной деполяризации образовавшиеся ионы OH⁻ реагируют с перешедшими в раствор ионами Fe²⁺.

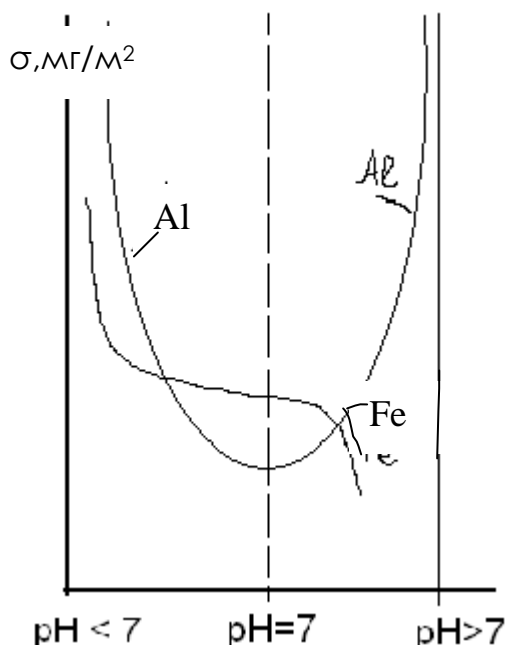


далее гидроокись окисляется в гидроокись:



бурая ржавчина

Сам процесс коррозии – это сложнейший многогранный процесс. Скорость коррозии зависит от pH среды для разных металлов по-разному.



Если процесс идет с поглощением кислорода воздуха (кислородная деполяризация), то при повышении температуры растворимость кислорода в воде резко снижается и коррозия замедляется. Таким образом, при электрохимической коррозии поток электронов направлен от более активному металлу к более активному и более активный металл корродирует.

Скорость коррозии тем больше, чем дальше расположены металлы, образующие микрогальваническую пару, друг от друга в ряду напряженности.

Например:

при контакте железа с медью:

$$\text{э.д.с.} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Fe}}^0 = 0,34 + 0,44 = 0,78 \text{ В;}$$

при $[\text{Me}] = 1 \text{ ммоль/л.}$

при контакте железа с оловом:

$$\text{э.д.с.} = E_{\text{Sn}}^0 - E_{\text{Fe}}^0 = -0,14 + 0,44 = 0,3 \text{ В.}$$

Следовательно, при контакте железа с медью скорость коррозии будет больше.

II. По месту протекания:

Бывают следующие случаи электрохимической коррозии по месту протекания – атмосферная, почвенная коррозия под действием блуждающих токов.

Защита от коррозии – важная государственная задача

Применяемые в народном хозяйстве страны методы защиты от коррозии весьма разнообразны.



Механическое нанесение защитных покрытий изолирует поверхность металла от окружающей среды, а также изменяет ее электрохимические свойства.

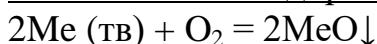
Химические защитные пленки

1. Пассивирование металлов – явление глубокого торможения окисления металла, обусловленное наличием на его поверхности оксидных или солевых пленок. Например, окунаем Rb в HCl и H_2SO_4 достигается создание на поверхности металла защитных солевых пленок $RbCl_2$ и $RbSO_4$.

2. Наиболее известны методы оксидирования – образования на поверхности металлов слоя оксидов (FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3), предотвращающего диффузию окисляющего агента к металлу.

Наносить оксидную пленку можно разными методами:

Химическое оксидирование идет при низких температурах.



Устойчивая пленка образуется лишь в том случае, если объем образовавшегося оксида не меньше объема израсходованного на его образование металла.

$$\alpha = V_{\text{оксида}} / V_{\text{металла}} \quad (\text{фактор Пилменга и Бэдвордса})$$

если

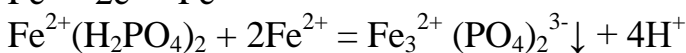
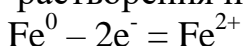
$\alpha < 1$, то пленка не может быть сплошной и прочной
 $\alpha > 1$ или $\alpha = 1$, то пленка сплошная и прочная.

Бывает еще термическое оксидирование (пример,

А также, электрохимическое оксидирование (анодирование Al мы уже рассматривали).

Фосфатирование – отложение на поверхности металлов слоя солей $Fe_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$.

Сущность процесса фосфатирования сводится к усреднению дигидрофосфатов до фосфатов, нерастворимых в воде, за счет растворения поверхности металла.



кислый фосфат

средний фосфат

Металлические покрытия

Металлические покрытия наносят из металлов, устойчивых к коррозии (Zn, Sn, Cr, Ni, Ag) методом гальваностегии. По характеру защитного действия различают анодные и катодные покрытия.

Анодными называют такие покрытия, в которых потенциал покрываемого металла более отрицателен, чем защитного металла; если потенциал покрытия более положителен, такое покрытие называют **катодным**.

Примеры покрытий:

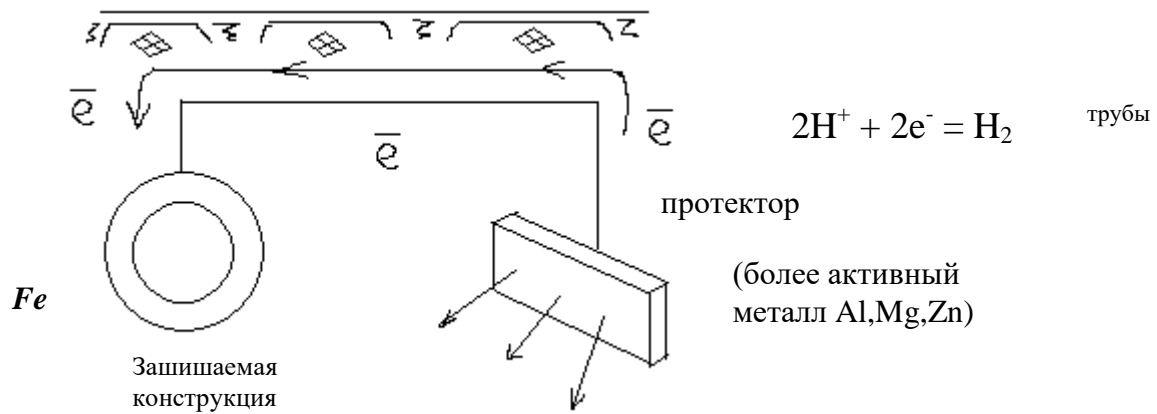
Анодное покрытие	Катодное покрытие
$E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,763 \text{ В}$ $E_{Fe/Fe^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$	$E_{Fe/Fe^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$ $E_{Sn/Sn^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$
А(-) Zn HCl Fe К(+) (или $O_2 + H_2O$) А(-) $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$ К(+) $2H^+ + 2e^- = H_2$ или $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	А(-) Fe HCl Sn К(+) (или $O_2 + H_2O$) А(-) $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$ К(+) $2H^+ + 2e^- = H_2$ или $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

Цинк всегда покрыт защитной пленкой и хорошо защищает сталь. При повреждениях цинкового защитного слоя – анодное покрытие все равно защищает металл.

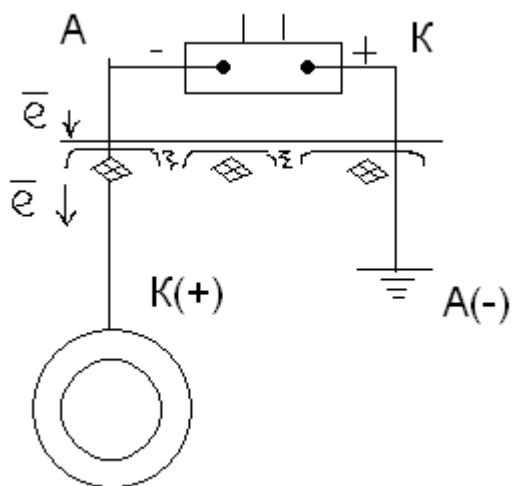
При нарушении катодного покрытия («луженое» железо – покрытое оловом) коррозия железа ускоряется.

Электрохимическая защита

1. Протекторная защита.



2. Электрозащита.



отрицательный полюс (-) внешнего источника играет роль анода гальванической пары A (-), то есть является поставщиком электронов

катодный процесс:
 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$