

## Лекция № 20

### Химические свойства металлов

Перечень умений: оценивать активность и устойчивость металлов в разных средах; составлять уравнения взаимодействия металлов с водой, растворами кислот, щелочей и солей; производить расчеты по этим уравнениям.

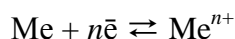
Большинство химических реакций с участием металлов являются окислительно-восстановительными, в которых роль восстановителя играет металл. Естественно, окислителем является вещество, с которым реагирует данный металл. С оценки окислительно-восстановительной активности металла (восстановителя) и реагента (окислителя) и необходимо начинать анализ возможности взаимодействия между ними.

#### Оценка активности металлов в разных средах

Восстановительная активность металла зависит не только от его природы, но и от той среды, в которую он помещен.

В качестве количественной характеристики окислительно-восстановительных свойств систем  $Me^{n+}/Me$  обычно рассматривают величины их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $\varphi^{\circ}$  (электродных потенциалов металлов). В соответствии с ростом значений  $\varphi^{\circ}$  строят ряд, называемый электрохимическим рядом напряжений металлов. Чем больше величина  $\varphi^{\circ}$  в этом ряду, тем более активными восстановителями в паре  $Me^{n+}/Me$  являются атомы металла, а их катионы – более активными окислителями. Однако не во всех случаях стандартный электрохимический ряд позволяет правильно сравнивать ОВ-активность металлов.

Величина стандартного электродного потенциала соответствует равновесию процесса



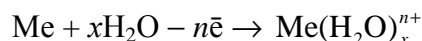
на границе металл – раствор при стандартной концентрации катионов металла, равной 1 моль/л. При отклонении этой концентрации от стандартной величина ОВ-потенциала  $\varphi$  изменяется в соответствии с уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]$$

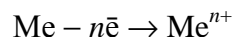
Как видно, увеличение  $[Me^{n+}]$  приводит к повышению потенциала, а уменьшение – к его понижению.

Учитывая это, при оценке восстановительной активности металлов необходимо обращать внимание на состав реакционной системы. Если она содержит частицы, способные значительно изменить концентрацию катионов металла, то это может привести к существенному изменению ОВ-потенциала и ОВ-активности металла.

Кислая среда (pH < 7). В кислой среде металл, дающий растворимую соль, находится в виде гидратированных ионов  $Me(H_2O)_x^{n+}$ . Уравнение полуреакции окисления имеет вид

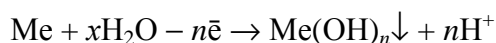


или упрощенно



Стандартный электрохимический ряд (табл.1) в этом случае достаточно хорошо отражает сравнительную ОВ-активность металлов.

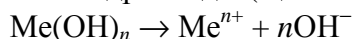
Нейтральная среда (pH = 7). В области  $pH \approx 7$  окисленной формой многих металлов является нерастворимый или мало растворимый в воде гидроксид  $Me(OH)_n$  (для некоторых металлов, имеющих непрочный гидроксид, – оксид). В этом случае уравнение полуреакции окисления металла имеет вид



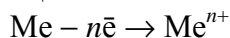
В результате связывания катионов металла гидроксид-ионами  $OH^-$  концентрация  $Me^{n+}$  значительно снижается – тем значительно, чем менее растворимым и более слабым является

гидроксид  $\text{Me}(\text{OH})_n$ . Поэтому такие металлы имеют в нейтральной среде более низкие потенциалы и являются более активными восстановителями, чем в кислой среде.

Щелочные и щелочно-земельные металлы образуют хорошо растворимые в воде и практически полностью диссоциированные гидроксиды (щелочи)

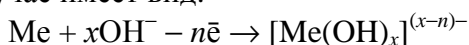


и для них суммарное уравнение полуреакции окисления



такое же, как и в кислой среде (объясните, почему этот вывод справедлив и для щелочной среды). Следовательно, восстановительная активность щелочных и щелочно-земельных металлов во всех средах – кислой, нейтральной и щелочной – может быть охарактеризована значениями их ОВ-потенциалов в стандартном электрохимическом ряду (табл. 1).

Щелочная среда ( $\text{pH} > 7$ ). Высокая концентрация ионов  $\text{OH}^-$  щелочной среде способствует образованию комплексных анионов  $[\text{Me}(\text{OH})_x]^{(x-n)-}$ , где  $x$  – число  $\text{OH}^-$ -ионов,  $n$  – степень окисления металла. Насыщенные гидроксиокомплексы характерны для металлов, гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства (Be, Al, Zn, Sn, Pb и другие). Полуреакция окисления в этом случае имеет вид:

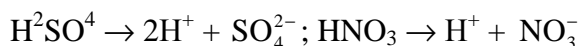
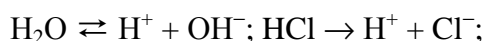


Влияние комплексообразования на величину электродного потенциала металла.

Образование гидроксиокомплексов является частным случаем комплексообразования. Понижение электродного потенциала металла происходит и в случаях, когда раствор содержит другие лиганды (не только  $\text{OH}^-$ ), способные с катионом металла образовать устойчивый комплекс. Такими лигандами являются анионы  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ , молекулы  $\text{NH}_3$  и др.

Оценка активности окислителей

Ниже указаны ионы, являющиеся потенциальными окислителями (Ох) в следующих реагентах



Как видно, окислительные свойства воды и соляной кислоты обусловлены только ионами водорода  $\text{H}^+$ . Активность этого окислителя зависит от величины  $\text{pH}$  раствора

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$$

(При  $\text{pH} = 0$ , т.е. в сильнокислом растворе,  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}$ , в нейтральной среде ( $\text{pH} = 7$ )

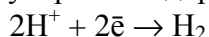
$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}$ , а в сильнощелочной ( $\text{pH} = 14$ ) потенциал понижается до  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,83 \text{ В}$ .

Серная и азотная кислоты содержат по два потенциально возможных окислителя: катионы водорода и анионы кислотных остатков. Последние проявляют окислительные свойства за счет серы и азота, имеющих высшие степени окисления ( $\text{S}^{+6}$  и  $\text{N}^{+5}$ ).

В серной кислоте в зависимости от условий окислителем может быть либо  $\text{H}^+$  (разбавленная кислота), либо кислотный остаток (концентрированная). В азотной кислоте окислительная активность  $\text{NO}_3^-$  значительно выше, чем  $\text{H}^+$ . Поэтому и разбавленная, и концентрированная  $\text{HNO}_3$  окисляет металлы анионом  $\text{NO}_3^-$ .

Из этого следуют такие выводы:

а) В реакциях металлов с водой, растворами соляной и разбавленной серной кислот одним из продуктов реакции является молекулярный водород:



б) При взаимодействии металлов с азотной (разбавленной и концентрированной) и концентрированной серной кислотами свободный водород, как правило, не выделяется. Катионы водорода в этих реакциях переходят в молекулы воды.

Оценка активности металла (восстановителя) и реагента (окислителя) необходима для выяснения термодинамической возможности взаимодействия между ними, условием которого является убыль энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Для ОВР это равнозначно положительному значению эдс реакции  $E$ :  $E > 0$  или, что то же, условию:  $\varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}}$ .

Однако, термодинамическая возможность реакции сама по себе еще не означает, что она будет протекать с достаточной скоростью. Все рассматриваемые реакции являются гетерогенными и протекают на поверхности металла. От того, накапливаются ли продукты реакции на этой поверхности, зависит наличие контакта между металлом и реагентом, что и определяет в конечном счете скорость процесса. Если поверхность металла покрывается плотными пленками продуктов реакции (оксидными, гидроксидными, солевыми и другими), то подвод реагента к металлу затрудняется и реакция затормаживается или практически прекращается. О таких реакциях говорят, что они протекают в первый момент.