

Đại cương về kim loại

Biên soạn Hồ Chí Tuấn - ĐHY Hà Nội

MỤC TIÊU CỦA CHƯƠNG

1. Kiến thức

Biết:

- Vị trí của các nguyên tố kim loại trong bảng tuần hoàn
- Tính chất và ứng dụng của hợp kim
- Một số khái niệm trong chương: cặp oxi hóa – khử, pin điện hóa, suất điện động chuẩn của pin điện hóa, thế điện cực chuẩn của kim loại, sự điện phân (các phản ứng hóa học xảy ra ở các điện cực)

Hiểu:

- Giải thích được những tính chất vật lý, tính chất hóa học chung của kim loại. Dẫn ra được những ví dụ minh họa và viết các PTHH
- Ý nghĩa của dãy điện hóa chuẩn của kim loại:
 - + Xác định chiều của phản ứng giữa chất oxi hóa và chất khử trong hai cặp oxi hóa – khử
 - + Xác định suất điện động chuẩn của pin điện hóa
- Các phản ứng hóa học xảy ra trên các điện cực của pin điện hóa khi hoạt động và của quá trình điện phân chất điện li
- Điều kiện, bản chất của sự ăn mòn điện hóa và các biện pháp phòng, chống ăn mòn kim loại
- Hiểu được các phương pháp điều chế những kim loại cụ thể (kim loại có tính khử mạnh, trung bình, yếu)

2. Kỹ năng

- Biết vận dụng dãy điện hóa chuẩn của kim loại để:
 - + Xét chiều của phản ứng hóa học giữa chất oxi hóa và chất khử trong hai cặp oxi hóa – khử của kim loại
 - + So sánh tính khử, tính oxi hóa của các cặp oxi – khử
 - + Tính suất điện động chuẩn của pin điện hóa
- Biết tính toán khối lượng, lượng chất liên quan với quá trình điện phân (tính toán theo phương trình điện phân và tính toán theo sự vận dụng định luật Faraday)
- Thực hiện được những thí nghiệm chứng minh tính chất của kim loại, thí nghiệm về pin điện hóa và sự điện phân, những thí nghiệm về ăn mòn kim loại và chống ăn mòn kim loại

KIM LOẠI VÀ HỢP KIM

A – KIM LOẠI

I – VỊ TRÍ CỦA KIM LOẠI TRONG BẢNG TUẦN HOÀN

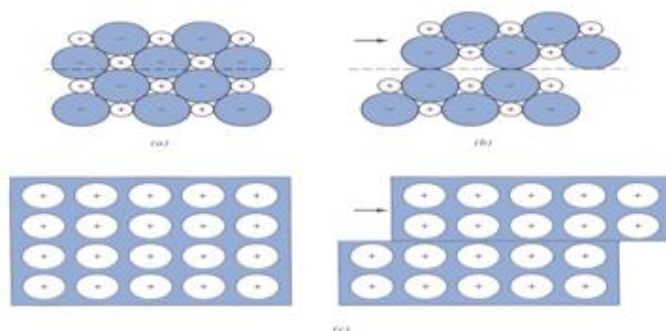
- Nhóm IA (trừ H), nhóm IIA: các kim loại này là những nguyên tố s
- Nhóm IIIA (trừ B), một phần của các nhóm IVA, VA, VIA: các kim loại này là những nguyên tố p
- Các nhóm B (từ IB đến VIIIB): các kim loại chuyển tiếp, chúng là những nguyên tố d
- Họ lantan và actini (xếp riêng thành hai hàng ở cuối bảng): các kim loại thuộc hai họ này là những nguyên tố f

* **Nhận xét:** đa số các nguyên tố hóa học đã biết là nguyên tố kim loại (trên 80 %)

1. Tính chất chung

Kim loại có những tính chất vật lý chung là: tính dẻo, tính dẫn điện, tính dẫn nhiệt và ánh kim

a) *Tính dẻo*: các lớp mạng tinh thể kim loại khi trượt lên nhau vẫn liên kết được với nhau nhờ lực hút tĩnh điện của các electron tự do với các cation kim loại. Những kim loại có tính dẻo cao là Au, Ag, Al, Cu, Zn...



b) *Tính dẫn điện*: nhờ các electron tự do có thể chuyển dời thành dòng có hướng dưới tác dụng của điện trường. Nói chung nhiệt độ của kim loại càng cao thì tính dẫn điện của kim loại càng giảm.

Kim loại dẫn điện tốt nhất là Ag, tiếp sau là Cu, Au, Al, Fe...

c) *Tính dẫn nhiệt*: nhờ sự chuyển động của các electron tự do mang năng lượng (động năng) từ vùng có nhiệt độ cao đến vùng có nhiệt độ thấp của kim loại. Nói chung kim loại nào dẫn điện tốt thì dẫn nhiệt tốt

d) *Ánh kim*: nhờ các electron tự do có khả năng phản xạ tốt ánh sáng khả kiến (ánh sáng nhìn thấy)

Tóm lại: những tính chất vật lý chung của kim loại như trên chủ yếu do các electron tự do trong kim loại gây ra

2. Tính chất riêng

a) *Khối lượng riêng*: phụ thuộc vào khối lượng nguyên tử, bán kính nguyên tử và kiểu cấu trúc mạng tinh thể. Li là kim loại có khối lượng riêng nhỏ nhất ($d = 0,5 \text{ g/cm}^3$) và osimi (Os) có khối lượng riêng lớn nhất ($d = 22,6 \text{ g/cm}^3$). Các kim loại có khối lượng riêng nhỏ hơn 5 g/cm^3 được gọi là kim loại nhẹ (như Na, K, Mg, Al...) và lớn hơn 5 g/cm^3 được gọi là kim loại nặng (như Fe, Zn, Pb, Cu, Ag, Au...)

b) *Nhiệt độ nóng chảy*: phụ thuộc chủ yếu vào độ bền liên kết kim loại. Kim loại có nhiệt độ nóng chảy thấp nhất là Hg (-39°C , điều kiện thường tồn tại ở trạng thái lỏng) và kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao nhất là W (vonfam, 3410°C)

c) *Tính cứng*: phụ thuộc chủ yếu vào độ bền liên kết kim loại. Kim loại mềm nhất là nhóm kim loại kiềm (như Na, K...do bán kính lớn, cấu trúc rỗng nên liên kết kim loại kém bền) và có những kim loại rất cứng không thể dũa được (như W, Cr...)

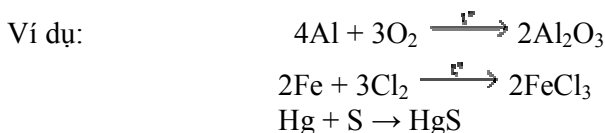
IV – TÍNH CHẤT HÓA HỌC CHUNG CỦA KIM LOẠI

Tính chất đặc trưng của kim loại là tính khử (nguyên tử kim loại dễ bị oxi hóa thành ion dương):



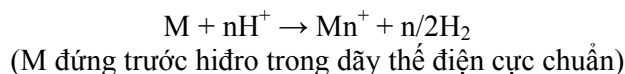
1. Tác dụng với phi kim

Hầu hết các kim loại khử được phi kim điển hình thành ion âm



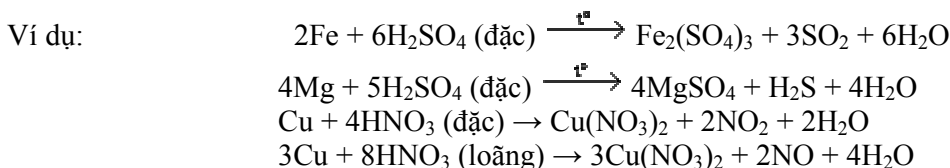
2. Tác dụng với axit

a) Đối với dung dịch HCl, H₂SO₄ loãng:



b) Đối với H₂SO₄ đặc, HNO₃ (axit có tính oxi hóa mạnh):

- Kim loại thể hiện nhiều số oxi hóa khác nhau khi phản ứng với H₂SO₄ đặc, HNO₃ sẽ đạt số oxi hóa cao nhất
- Hầu hết các kim loại phản ứng được với H₂SO₄ đặc nóng (trừ Pt, Au) và H₂SO₄ đặc nguội (trừ Pt, Au, Fe, Al, Cr...), khi đó S⁺⁶ trong H₂SO₄ bị khử thành S⁺⁴ (SO₂) ; S⁰ hoặc S⁻² (H₂S)
- Hầu hết các kim loại phản ứng được với HNO₃ đặc nóng (trừ Pt, Au) và HNO₃ đặc nguội (trừ Pt, Au, Fe, Al, Cr...), khi đó N⁺⁵ trong HNO₃ bị khử thành N⁺⁴ (NO₂)
- Hầu hết các kim loại phản ứng được với HNO₃ loãng (trừ Pt, Au), khi đó N⁺⁵ trong HNO₃ bị khử thành N⁺² (NO) ; N⁺¹ (N₂O) ; N⁰ (N₂) hoặc N⁻³ (NH₄⁺)
- Các kim loại có tính khử càng mạnh thường cho sản phẩm khử có số oxi hóa càng thấp. Các kim loại như Na, K... sẽ gây nổ khi tiếp xúc với các dung dịch axit



3. Tác dụng với dung dịch muối

- Điều kiện để kim loại M đẩy được kim loại X ra khỏi dung dịch muối của nó:
- + M đứng trước X trong dãy thế điện cực chuẩn
- + Cả M và X đều không tác dụng được với nước ở điều kiện thường
- + Muối tham gia phản ứng và muối tạo thành phải là muối tan: $x\text{M} (\text{r}) + n\text{X}^{x+} (\text{dd}) \rightarrow x\text{M}^{n+} (\text{dd}) + n\text{X} (\text{r})$
- Khối lượng chất rắn tăng: $\Delta m_{\uparrow} = m_{\text{X tạo ra}} - m_{\text{M tan}}$
- Khối lượng chất rắn giảm: $\Delta m_{\downarrow} = m_{\text{M tan}} - m_{\text{X tạo ra}}$
- Hỗn hợp các kim loại phản ứng với hỗn hợp dung dịch muối theo thứ tự ưu tiên: kim loại khử mạnh nhất tác dụng với cation oxi hóa mạnh nhất để tạo ra kim loại khử yếu nhất và cation oxi hóa yếu nhất
- Với nhiều anion có tính oxi hóa mạnh như NO₃⁻, MnO₄⁻,... thì kim loại M sẽ khử các anion trong môi trường axit (hoặc bazơ)

Ví dụ: - Khi cho Zn vào dung dịch CuSO₄ ta thấy lớp bề mặt thanh kẽm dần chuyển qua màu đỏ và màu xanh của dung dịch bị nhạt dần do phản ứng: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu} \downarrow$

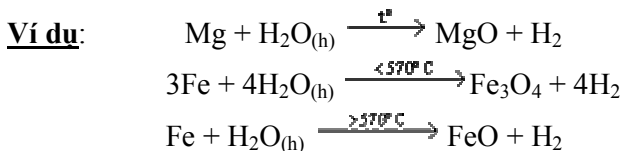
- Khi cho kim loại kiềm Na vào dung dịch CuSO₄ ta thấy có sủi bọt khí không màu và xuất hiện kết tủa keo xanh do các phản ứng: $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2$ và $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

- Khi cho bột Cu vào dung dịch Cu(NO₃)₂ có vài giọt HCl ta thấy có khí không màu thoát ra và hóa nâu trong không khí do phản ứng: $3\text{Cu} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{HCl} \rightarrow 4\text{CuCl}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

4. Tác dụng với nước

- Các kim loại mạnh như Li, Na, K, Ca, Sr, Ba...khử nước dễ dàng ở nhiệt độ thường theo phản ứng: $M + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + n/2H_2$. Kim loại Mg tan rất chậm và Al chỉ tan khi ở dạng hỗn hống (hợp kim của Al và Hg)

- Các kim loại trung bình như Mg, Al, Zn, Fe...phản ứng được với hơi nước ở nhiệt độ cao tạo oxit kim loại và hiđro

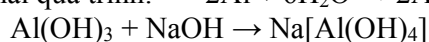


- Các kim loại có tính khử yếu như Cu, Ag, Hg...không khử được nước dù ở nhiệt độ cao

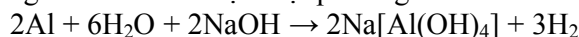
5. Tác dụng với dung dịch kiềm

Các kim loại mà hiđroxit của chúng có tính lưỡng tính như Al, Zn, Be, Sn, Pb...tác dụng được với dung dịch kiềm (đặc). Trong các phản ứng này, kim loại đóng vai trò là chất khử, H₂O là chất oxi hóa và bazơ làm môi trường cho phản ứng

Ví dụ: phản ứng của Al với dung dịch NaOH được hiểu là phản ứng của Al với nước trong môi trường kiềm và gồm hai quá trình:

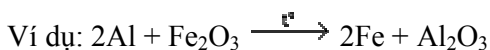


Cộng hai phương trình trên ta được một phương trình:



6. Tác dụng với oxit kim loại

Các kim loại mạnh khử được các oxit kim loại yếu hơn ở nhiệt độ cao thành kim loại



B – HỢP KIM

I – ĐỊNH NGHĨA, CẤU TẠO TINH THỂ CỦA HỢP KIM

1. Định nghĩa

Hợp kim là vật liệu kim loại có chứa một kim loại cơ bản và một số kim loại hoặc phi kim khác

Ví dụ: Thép là hợp kim của sắt với cacbon và một số nguyên tố khác. Đuylra là hợp kim của nhôm với đồng, magie, mangan, silic

2. Cấu tạo tinh thể của hợp kim

Hợp kim có cấu tạo tinh thể. Có các loại tinh thể sau: tinh thể hỗn hợp, tinh thể dung dịch rắn và tinh thể hợp chất hóa học

a) *Tinh thể hỗn hợp:*

- Có nguồn gốc từ khi hỗn hợp các đơn chất trong hợp kim ở trạng thái lỏng. Ở trạng thái này, các đơn chất không tan vào nhau và cũng không tác dụng hóa học với nhau

- Các đơn chất tham gia hợp kim có tính chất hóa học và kiểu mạng tinh thể không khác nhau nhiều, nhưng kích thước các ion khác nhau.

Ví dụ: hợp kim Cd – Bi, hợp kim Sn – Pb...

- Kiểu liên kết hóa học chủ yếu là liên kết kim loại

- Thường có nhiệt độ nóng chảy thấp

b) Tinh thể dung dịch rắn:

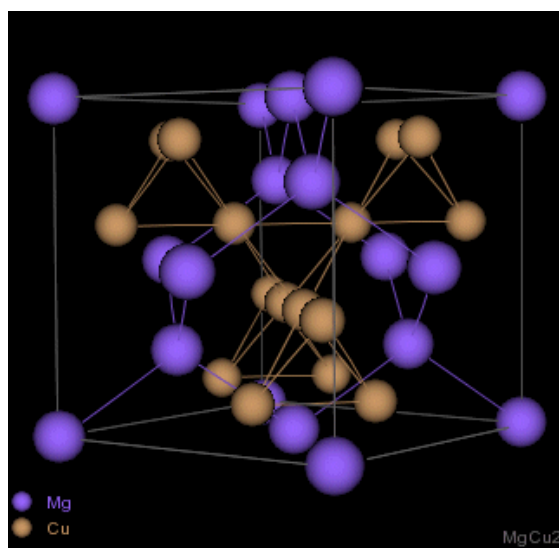
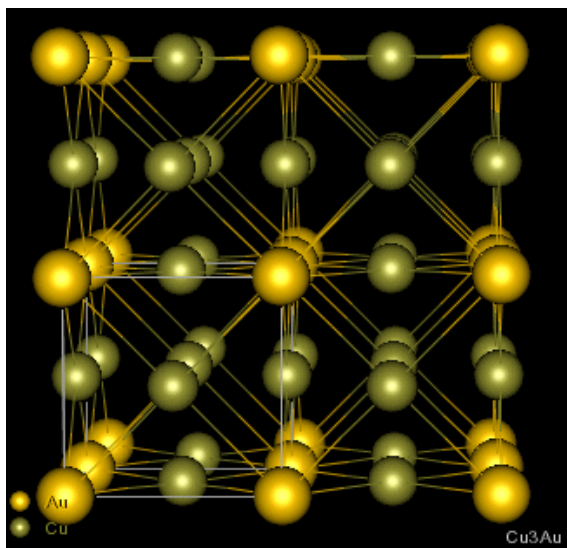
- Có nguồn gốc từ hỗn hợp các đơn chất trong hợp kim ở trạng thái lỏng. Ở trạng thái này, các đơn chất trong hỗn hợp tan vào nhau không theo một tỉ lệ nào nhất định, ta có dung dịch lỏng. Ở nhiệt độ thấp hơn, dung dịch lỏng chuyển thành dung dịch rắn
- Các đơn chất tham gia hợp kim có kiểu mạng tinh thể giống nhau, tính chất hóa học tương tự và kích thước các ion không khác nhau nhiều.

Ví dụ: hợp kim Au – Ag, hợp kim Fe – Mn...

- Kiểu liên kết hóa học chủ yếu là liên kết kim loại

c) Tinh thể hợp chất hóa học:

- Có nguồn gốc từ khi hợp kim ở trạng thái lỏng. Ở trạng thái này, nếu các đơn chất tham gia hợp kim có kiểu mạng tinh thể khác nhau, tính chất hóa học khác nhau và kích thước các ion khác nhau rõ rệt thì giữa những đơn chất này sẽ tạo ra hợp chất hóa học
- Khi hợp kim chuyển sang trạng thái rắn, ta có những tinh thể hợp chất hóa học. Ví dụ tinh thể hợp chất hóa học Mg_2Pb , $AuZn$, $AuZn_3$, $AuZn_5$, Al_4C_3 ...
- Kiểu liên kết hóa học là liên kết cộng hóa trị



II – TÍNH CHẤT CỦA HỢP KIM

1. Tính chất hóa học

Có tính chất hóa học tương tự của các đơn chất tham gia tạo thành hợp kim

2. Tính chất vật lí

- Tính chất vật lí và tính chất cơ học của hợp kim khác nhiều so với tính chất của các đơn chất
- Có tính dẫn điện, dẫn nhiệt, tính dẻo và ánh kim do trong hợp kim có các electron tự do
- Tính dẫn điện, dẫn nhiệt của hợp kim giảm so với kim loại thành phần do mật độ electron tự do trong hợp kim giảm đi rõ rệt
- Có độ cứng cao hơn so với các kim loại thành phần do có sự thay đổi về cấu tạo mạng tinh thể, thay đổi về thành phần của ion trong mạng tinh thể
- Có rất nhiều hợp kim khác nhau được chế tạo có hóa tính, cơ tính và lí tính ưu thế như không gỉ, độ cứng cao, chịu nhiệt tốt, chịu ma sát tốt...

Ví dụ:

- Hợp kim không bị ăn mòn: Fe–Cr–Mn (thép inoc)...

- Hợp kim siêu cứng: W-Co, Co-Cr-W-Fe,...
- Hợp kim có nhiệt độ nóng chảy thấp: Sn - Pb (thiếc hàn nóng chảy ở 210°C),...
- Hợp kim nhẹ, cứng và bền: Al-Si, Al-Cu-Mn-Mg

III - ỨNG DỤNG CỦA HỢP KIM

- Do có tính chất hóa học, vật lí, cơ học rất quý nên hợp kim được sử dụng rộng rãi trong các ngành kinh tế quốc dân
- Có những hợp kim trơ với axit, bazơ và các hóa chất khác dùng chế tạo các máy móc, thiết bị dùng trong nhà máy sản xuất hóa chất
- Có hợp kim chịu nhiệt cao, chịu ma sát mạnh dùng làm ống xả trong động cơ phản lực
- Có hợp kim có nhiệt độ nóng chảy rất thấp dùng chế tạo giàn ống dẫn nước chữa cháy tự động...

Sự ăn mòn kim loại

I – KHÁI NIỆM

Ăn mòn kim loại là sự phá hủy kim loại hoặc hợp kim do tác dụng của các chất trong môi trường

$$M \rightarrow M^{n+} + ne$$

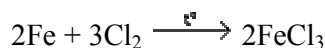
II – HAI DẠNG ĂN MÒN KIM LOẠI

Căn cứ vào môi trường và cơ chế của sự ăn mòn kim loại, người ta phân thành hai dạng chính: ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa

1. Ăn mòn hóa học



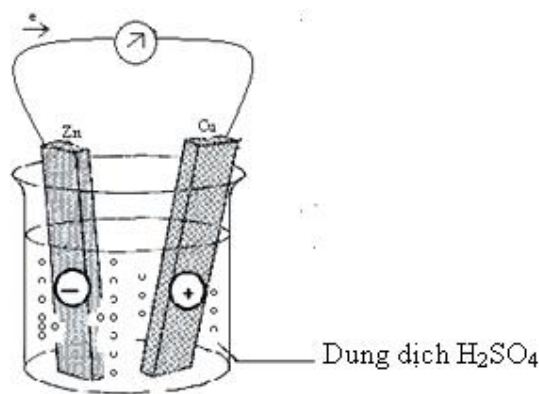
- Ăn mòn hóa học là quá trình oxi hóa – khử, trong đó kim loại phản ứng trực tiếp với các chất oxi hóa trong môi trường (các electron của kim loại được chuyển trực tiếp đến các chất trong môi trường) và không có xuất hiện dòng điện
- Ăn mòn hóa học thường xảy ra ở những bộ phận của thiết bị lò đốt hoặc những thiết bị thường xuyên tiếp xúc với hơi nước và khí oxi... Ví dụ:



2. Ăn mòn điện hóa học

Ăn mòn điện hóa học là loại ăn mòn kim loại phổ biến và nghiêm trọng nhất trong tự nhiên

a) **Khái niệm về ăn mòn điện hóa học:** Rót dung dịch H_2SO_4 loãng vào cốc thủy tinh rồi cắm hai thanh kim loại khác nhau, ví dụ một thanh Zn và một thanh Cu vào cốc. Nối hai thanh kim loại bằng một dây dẫn có mắc nối tiếp với một điện kế



Hiện tượng:

- Khi chưa nối dây dẫn, thanh Zn bị hòa tan và bọt Hydro thoát ra ở bề mặt thanh Zn
- Khi nối dây dẫn, thanh Zn bị ăn mòn nhanh chóng trong dung dịch điện li, kim điện kế bị lệch, bọt khí H_2 thoát ra ở cả thanh Cu

Giải thích:

- Khi chưa nối dây dẫn, Zn bị ăn mòn hóa học do phản ứng: $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ nên bọt khí H_2 sinh ra trên bề mặt thanh Zn
- Khi nối hai thanh Cu và Zn bằng một dây dẫn, một pin điện hóa Zn – Cu được hình thành (pin Vôn-ta), trong đó Zn đóng vai trò cực âm. Các electron đã di chuyển từ cực âm (Zn) đến cực dương (Cu) tạo ra dòng điện một chiều làm kim điện kế bị lệch và làm tăng mật độ electron trên thanh Cu. Nhờ đó một phần H^+ đến nhận electron trên thanh Cu và bị khử thành H_2 làm sủi bọt khí trên thanh Cu: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

- Phản ứng điện hóa chung xảy ra trong pin: $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

Vậy ăn mòn điện hóa học là quá trình oxi hóa – khử, trong đó kim loại bị ăn mòn do tác dụng của dung dịch chất điện li và có sự xuất hiện dòng điện

b) **Điều kiện xảy ra ăn mòn điện hóa học:** đồng thời cả 3 điều kiện sau:

- Các điện cực phải khác nhau về bản chất. Có thể là cặp hai kim loại khác nhau, kim loại – phi kim hay kim loại – hợp chất. Kim loại có thế điện cực chuẩn nhỏ hơn là cực âm
- Các điện cực phải tiếp xúc trực tiếp hoặc gián tiếp với nhau qua dây dẫn
- Các điện cực cùng tiếp xúc với dung dịch chất điện li

c) **Ăn mòn điện hóa học hợp kim của sắt (gang, thép) trong không khí ẩm**

- Gang, thép là hợp kim Fe – C gồm những tinh thể Fe tiếp xúc trực tiếp với tinh thể C (graphit)
- Không khí ẩm có chứa H_2O , CO_2 , O_2 ... tạo ra lớp dung dịch chất điện li phủ lên bề mặt gang, thép làm xuất hiện vô số pin điện hóa mà Fe là cực âm, C là cực dương



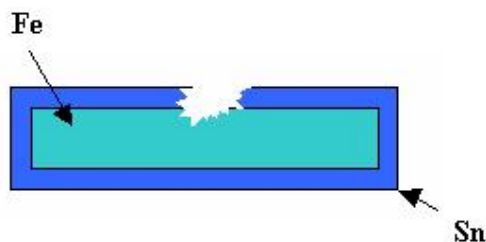
- Ở cực âm xảy ra sự oxi hóa: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$
- Ở cực dương xảy ra sự khử: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ và $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$
- Tiếp theo: $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$
 $4Fe(OH)_2 + O_{2(kk)} + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$
- Theo thời gian $Fe(OH)_3$ sẽ bị mất nước tạo ra gỉ sắt có thành phần chủ yếu là $Fe_2O_3.xH_2O$

III – CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI

1. Phương pháp bảo vệ bề mặt

Phương pháp bảo vệ bề mặt là phủ lên bề mặt kim loại một lớp sơn, dầu mỡ, chất dẻo hoặc tráng, mạ bằng một kim loại khác. Nếu lớp bảo vệ bị hư, kim loại sẽ bị ăn mòn

Ví dụ: Sắt tây là sắt tráng thiếc dùng làm hộp đựng thực phẩm vì thiếc là kim loại khó bị oxi hóa ở nhiệt độ thường, màng oxit thiếc mỏng và mịn cũng có tác dụng bảo vệ thiếc và thiếc oxit không độc lại có màu trắng bạc khá đẹp. Thiếc là kim loại mềm, dễ bị xây sát. Nếu vết xây sát sâu tới lớp sắt bên trong thì sẽ xảy ra ăn mòn điện hóa học, kết quả là sắt bị ăn mòn nhanh



2. Phương pháp điện hóa

Phương pháp bảo vệ điện hóa là dùng một kim loại có tính khử mạnh hơn làm vật hi sinh để bảo vệ vật liệu kim loại. Vật hi sinh và kim loại cần bảo vệ hình thành một pin điện, trong đó vật hi sinh đóng vai trò cực âm và bị ăn mòn

Ví dụ: Để bảo vệ vỏ tàu biển bằng thép, người ta gắn chặt những tấm kẽm vào phần vỏ tàu ngâm trong nước biển. Vì khi gắn miếng Zn lên vỏ tàu bằng thép sẽ hình thành một pin điện, phần vỏ tàu bằng thép là cực dương, các lá Zn là cực âm và bị ăn mòn theo cơ chế:

- Ở anot (cực âm): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

- Ở catot (cực dương): $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Kết quả là vỏ tàu được bảo vệ, Zn là vật hi sinh, nó bị ăn mòn