

PGS. NGUYỄN ĐỨC VẬN

HOÁ HỌC VÔ CƠ

TẬP 2

(CÁC KIM LOẠI ĐIỀN HÌNH)

(In lần thứ ba)

*Dùng cho sinh viên các trường đại học, cao đẳng và
giáo viên trung học chuyên ngành Hóa*



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT HÀ NỘI

Lời nói đầu

"HÓA HỌC VÔ CƠ"- Tập 2 (Các kim loại điển hình) đã được biên soạn theo chương trình Hóa học Vô cơ - Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, dựa trên cơ sở các bài giảng mà tác giả đã giảng dạy trong nhiều năm cho sinh viên Khoa Hóa học tại Trường Đại học Sư phạm và Nội.

Nội dung cuốn sách đã đề cập đến một số kiến thức cơ bản về kim loại ; về trạng thái thiên nhiên, về phương pháp điều chế, tính chất lý, hóa học của các đơn chất và hợp chất của các kim loại điển hình, đồng thời cũng là nội dung thường được giảng dạy trong chương trình Hóa học Vô cơ ở các Trường Đại học và một phần ở Trường Trung học phổ thông Những kim loại còn lại không đề cập đến trong sách, tác giả sẽ trình bày trong tập 3 "Các kim loại chuyển tiếp".

Vì vậy nội dung sách không chỉ được sử dụng cho sinh viên ngành Hóa học - Trường Đại học Sư phạm, mà còn hỗ trợ cho giáo viên môn Hóa học ở các Trường Trung học phổ thông làm tài liệu tham khảo trong quá trình giảng dạy. Ngoài ra còn có thể giúp ích cho sinh viên học môn Hóa học Vô cơ ở các Trường Đại học khác và ở các Trường Cao đẳng.

Chắc chắn rằng cuốn sách không tránh khỏi thiếu sót, tác giả xin trân trọng cảm ơn những nhận xét đóng góp của bạn đọc.

Tác giả

CHƯƠNG 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ KIM LOẠI

1. 1. Sự phân bố kim loại trong thiên nhiên. Vị trí kim loại trong bảng tuần hoàn

(1) Một trong những đặc tính quan trọng của các nguyên tố hóa học là tính phổ biến trong thiên nhiên. Hầu hết các kim loại đều có trong thành phần vỏ quả đất, có trong nước đại dương, trong cơ thể sống với mức độ nhiều ít khác nhau.

• Trong vỏ quả đất (phần thạch quyển) các kim loại Al, Na, Fe, Ca, Mg, K, Ti, Mn và một số phi kim khác... là những nguyên tố có độ phổ biến lớn nhất. Trong bảng 1 dưới đây là thành phần phần trăm về số nguyên tử và phần trăm về khối lượng của các nguyên tố đó:

Bảng 1. Thành phần các nguyên tố có độ phổ biến cao trong thạch quyển

Nguyên tố	% nguyên tử	% khối lượng	Nguyên tố	% nguyên tử	% khối lượng
O	58	47,20	H	3,0	(0.15)
Si	20	27,60	Al	6,6	8,80
Na	2,4	2,64	Fe	2,0	5,10
Ca	2,0	3,60	Mg	2,0	2,10
K	1,4	2,60	Ti	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$
C	$(1,5 \cdot 10^{-1})$	$(1 \cdot 10^{-1})$	P	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
Mn	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	N	$(2,5 \cdot 10^{-2})$	$(1 \cdot 10^{-2})$
S	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$			

• Trong nước đại dương, các kim loại có hàm lượng cao nhất là Na, Mg, K, Ca ứng với thành phần như sau:

Na : chiếm 1,0354% (khối lượng); 10,354 mg/l.

Mg : chiếm 0,1297% (khối lượng); 1,297mg/l.

K : chiếm 0,0388% (khối lượng); 387,5 mg/l.

Ca : chiếm 0,0408% (khối lượng); 408,0 mg/l.

• Những kim loại chiếm thành phần cao trong các cơ thể sống, có thành phần phần trăm về khối lượng như sau :

Ca : $5 \cdot 10^{-1}\%$

K : $3 \cdot 10^{-1}\%$

Mg : $4 \cdot 10^{-2}\%$

Na : $2 \cdot 10^{-2}\%$

Fe: $1 \cdot 10^{-2}\%$

Al: $5 \cdot 10^{-3}\%$

Ba : $3 \cdot 10^{-3}\%$

Sr: $2 \cdot 10^{-3}\%$

Mn: $1 \cdot 10^{-3}\%$

Zn: $5 \cdot 10^{-4}\%$

Cu: $2 \cdot 10^{-4}\%$

(2) Hầu hết các nguyên tố hóa học là kim loại, chiếm hơn 80% tổng số nguyên tố. Trong bảng tuần hoàn các kim loại được xếp phần bên trái và phía dưới của bảng và có thể coi Be, Al, Ge, Sr, Po là nguyên tố giới hạn. Còn phần bên phải phía trên của bảng là các nguyên tố phi kim và giới hạn là B, Si, As và Te. Vậy giữa kim loại và phi kim có một ranh giới gần đúng là đường thẳng nằm

giữa hai dãy nguyên tố nêu trên. Các nguyên tố giới hạn nằm cạnh đường ranh giới đó được xem là các nguyên tố bán kim.

Tóm lại, các nguyên tố chuyển tiếp, các nguyên tố nhóm Ia và IIA, các nguyên tố nặng nhóm IIIA, IVA, VA đều là kim loại.

Bảng 2. Vị trí của kim loại, bán kim loại và phi kim loại trong bảng tuần hoàn

1 H								2 He
3 Li	4 Be	5 B		6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	13 Al		14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 - 30 Sc - Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 - 48 Y - Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 - 80 La - Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra							

(3) Xét về cấu trúc lớp vỏ electron thì hầu hết các kim loại có từ 1 đến 3 electron ở lớp vỏ ngoài cùng:

Các kim loại nhóm Ia và IIA có số electron lớp vỏ ngoài cùng là ns^{1-2} (n là số thứ tự chu kỳ). Ví dụ với Na ($3s^1$); Ca ($4s^2$).

- Các kim loại từ nhóm IIIA đến VIIA có số electron lớp vỏ ngoài cùng là ns^2np^{1-5} . Ví dụ Al ($3s^2 3p^1$); At($6s^2 6p^5$)

- Trong chu kỳ 4, sau khi xây dựng xong lớp 4s, các nguyên tố từ ô 21 ở nhóm IIIB (Sc) đến ô 30 ở nhóm IIB (Zn) hợp thành dãy kim loại chuyển tiếp thứ nhất, có cấu hình electron ngoài cùng là $3d^{1-10} 4s^{1-2}$. Ví dụ :



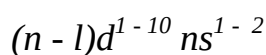
Trong dãy này có hai sai lệch là Cr có cấu hình $3d^5 4s^1$ không phải là $3d^4 4s^2$; ở Cu có cấu hình $3d^{10} 4s^1$ không phải là $3d^9 4s^2$. Hiện tượng sai lệch đó là do sự khác nhau rất ít về năng lượng các phân mức năng lượng $(n-1)d$ và ns ở các nguyên tố chuyển tiếp gây ra.

- Trong chu kỳ 5, có 10 kim loại chuyển tiếp từ ô 39 ở nhóm IIIB(Y) đến ô 48 ở nhóm IIB (Cd) có cấu hình ở lớp ngoài cùng là $4d^{1-10} 5s^{1-2}$. Ví dụ



Những sự sai lệch về cấu hình electron trong chu kỳ này cũng có một nguồn gốc như trên.

Như vậy, cấu hình electron của các kim loại thuộc hai dãy chuyển tiếp trên có dạng chung là:



• Trong chu kỳ 6, ngoài 10 kim loại họ *d* có cấu hình như trên, còn có 14 nguyên tố kim loại họ *f* từ ô 58 (Ce) đến ô 71 (Lu). Dãy nguyên tố này không ứng với dãy nguyên tố nào ở các chu kỳ trên, được gọi là các nguyên tố (kim loại) đất hiếm hay còn gọi là các nguyên tố họ lantan (lantanoit). Lớp vỏ electron các lớp ngoài cùng là :

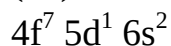


Ví dụ:

(58) Ce



(64) Gd



(71) Lu

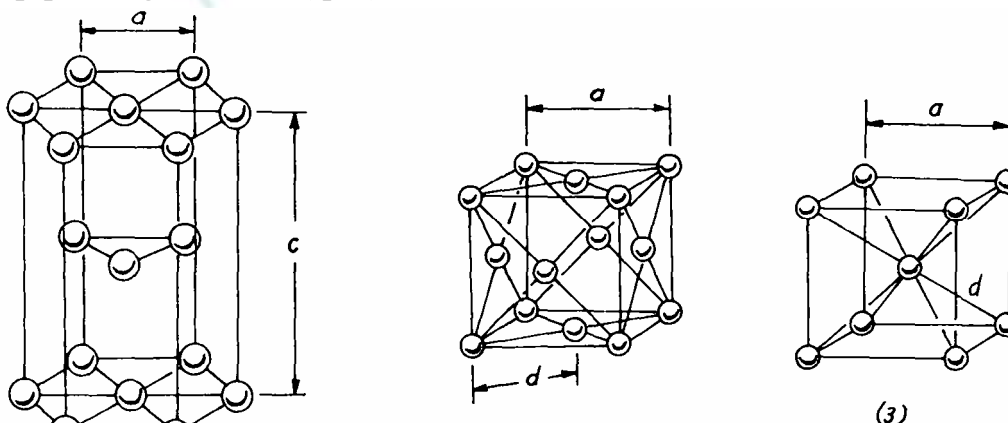


Những sai lệch trong dãy này là do sự khác nhau rất ít về năng lượng của các phân mức $(n-1)d$ và ns ; $(n-2)f$ và $(n-1)d$ gây ra.

Trong chu kỳ 7, có 14 nguyên tố kim loại thuộc họ *f* từ ô 90 (Th) đến ô 103 (Lr) cũng có lớp vỏ tương tự.

1.2. Cấu trúc tinh thể của kim loại

• Ở trạng thái rắn, hầu hết các kim loại đều kết tinh theo ba dạng mạng tinh thể chính là: mạng lục phương (lp), mạng lập phương tâm diện (lptd) và mạng lập phương tâm khối (lpth).



Hình 1. Ba dạng mạng tinh thể của kim loại :

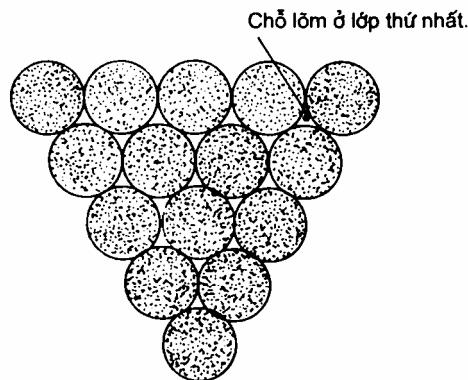
(1) mạng lục phương; (2) mạng lập phương tâm diện;

(3) mạng lập phương tâm khối.

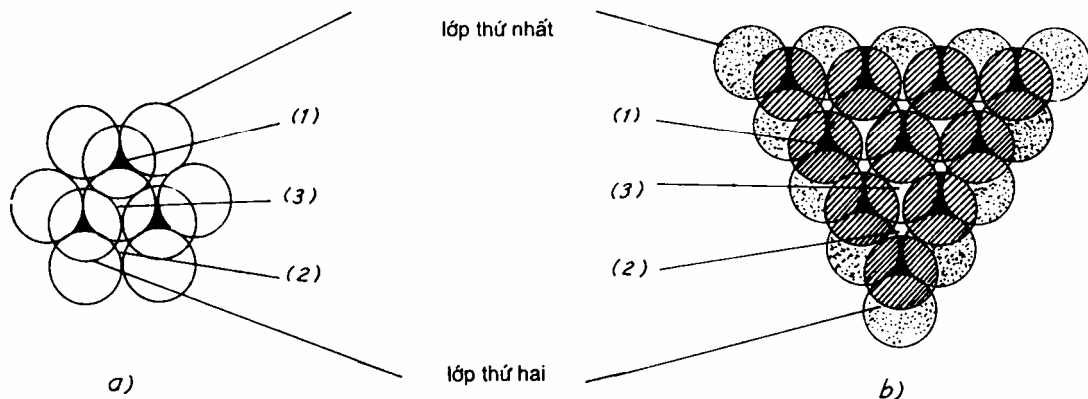
Một số kim loại kết tinh mạng hỗn hợp ; một số kim loại tùy theo nhiệt độ mà có dạng khác nhau. Ví dụ coban kết tinh theo mạng hỗn hợp lục phương và lập phương; scandi ở 250C tinh thể có mạng lập phương tâm diện, nhưng ở nhiệt độ cao lại có mạng lục phương (hình 1). Trong các kiểu mạng tinh thể, các nguyên tử của cùng kim loại được xem là những hạt cầu có kích thước như nhau và xếp đặc sít vào nhau thành từng lớp, mỗi hạt cầu được bao quanh bởi 6 hạt khác, và nếu nối tâm của các hạt cầu đó bằng các đoạn thẳng sẽ được những hình tam giác đều dính sát hình này với hình kia (hình 2).

Nếu xếp một lớp hạt cầu thứ hai lên lớp thứ nhất, để cho cách xếp đặc khít nhất các hạt cầu lớp thứ hai phải xếp vào chỗ lõm của lớp thứ nhất, lúc đó một

phần số chỗ lõm này được che khuất (1) số chỗ lõm còn lại không bị che khuất (2) bởi lớp thứ hai (hình 3).



Hình 2. Cách sắp xếp lớp hạt cầu thứ nhất.

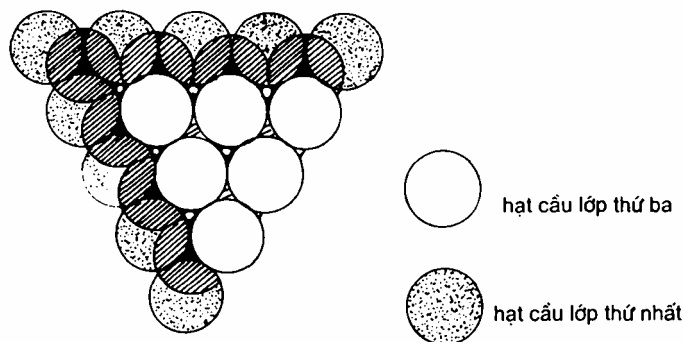


Hình 3. Cách xếp lớp hạt cầu thứ hai lên lớp thứ nhất:.

- (1) lõm đã bị che bởi lớp thứ hai :
- (2) lõm chưa bị che bởi lớp thứ hai;
- (3) lõm của lớp thứ hai.

- Khi xếp lớp thứ ba lên lớp thứ hai xảy ra theo hai cách khác nhau.

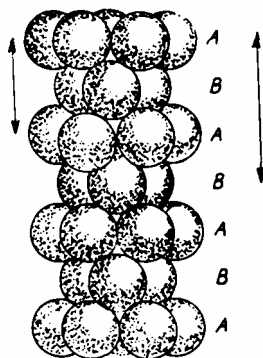
Cách thứ nhất : Xếp các hạt cầu lớp thứ ba vào các lõm (3) của lớp thứ hai, lúc đó các hạt cầu lớp thứ ba ở đúng trên các hạt cầu của lớp thứ nhất và hạt cầu lớp thứ tư ở đúng trên lớp thứ hai (hình 4).



Hình 4. Cách xếp lớp hạt cầu thứ ba lên lớp thứ hai.

- Như vậy, lớp thứ nhất và lớp thứ ba tương ứng với nhau và được kí hiệu là

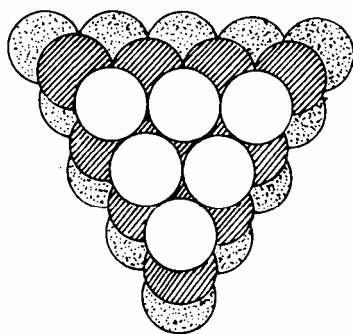
ABA. Nếu tiếp tục chồng thêm, lớp thứ hai tương ứng lớp thứ tư, lớp thứ ba tương ứng lớp thứ sáu... và được dãy ABABAB. Cách sắp xếp này tạo ra mạng tinh thể lục phương.



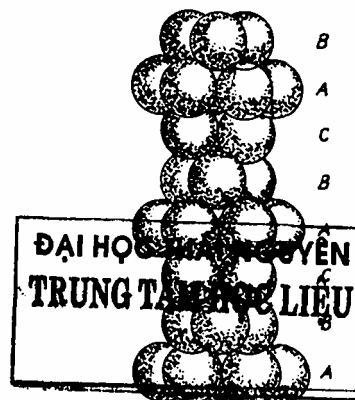
Hình 5 . Cách sắp xếp lục phương.

Trong mạng lục phương (hình 1 và hình 5) các hạt cầu chiếm 74% thể tích của kim loại, mỗi nguyên tử kim loại được bao quanh bởi 12 nguyên tử kim loại khác (6 nguyên tử ở cùng lớp, 3 nguyên tử ở lớp trên và 3 nguyên tử ở lớp dưới), vì vậy trong tinh thể mạng lục phương, nguyên tử kim loại có số phối trí là 12.

- Cách thứ hai : các hạt cầu lớp thứ ba xếp vào các lõm của lớp thứ hai, che khuất các lõm(2) (hình 3), lúc đó lớp này không tương ứng với hai lớp trước và cách sắp xếp đó được kí hiệu là ABC, nghĩa là hạt cầu lớp thứ ba không ở đúng trên lớp thứ nhất (hình 6).



Hình 6. Xếp lớp hạt cầu thứ ba lên lớp thứ hai.

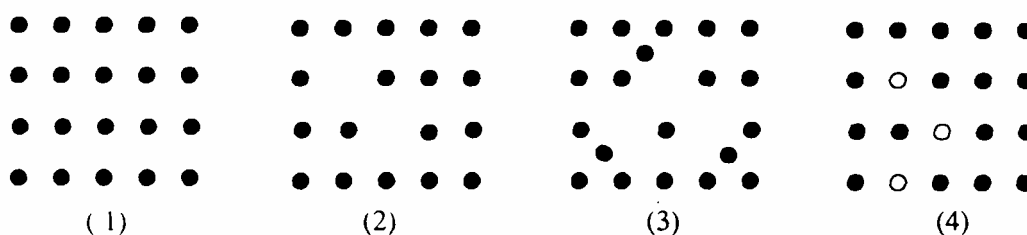


Hình 7 . Cách sắp xếp lập phương tâm diện

Khi thêm lớp thứ tư, thứ năm... hạt cầu lớp thứ tư chồng đúng trên hạt cầu lớp thứ nhất, thứ năm trên lớp thứ hai...(hình 7) và tạo ra dãy ABCABC... cách sắp xếp này tạo ra mạng lập phương tâm diện, các hạt cầu chiếm 74% thể tích của kim loại. Cũng như trong mạng lục phương, trong mạng này mỗi nguyên tử kim loại cũng được bao quanh bởi 12 nguyên tử kim loại khác, nên nguyên tử kim loại có số phối trí là 12.

ba chiều trong toàn bộ tinh thể, chỉ có thể xảy ra trong trường hợp lý tưởng, khi mà điều kiện kết tinh không gây ra sự biến đổi nào trong cấu tạo của nó. Thực tế, đa số trường hợp, do sự hình thành tinh thể luôn luôn diễn ra trong những điều kiện làm cho hình dạng bên ngoài của tinh thể bị biến đổi, hoặc đã làm cho cấu trúc bên trong của tinh thể có sự sai lệch nào đó về sự phân bố hình học hoặc thành phần của tiểu phân. Có thể có những trường hợp sau:

Mạng tinh thể có thể thiếu một số nguyên tử kim loại ở nút nào của mạng [gọi là mạng khuyết Sôtky (Schottky)] cũng có thể có những nguyên tử kim loại nằm ở khoảng giữa các nút nào đó 1 [gọi là mạng khuyết Phorenken (Frenkel)]; ngoài ra cũng có thể nút bị thay thế bởi một nguyên tử kim loại khác (hình 10).



Hình 10. Một số điểm khuyết của mạng lưới :

(1) mạng lý tưởng;

(2) mạng khuyết Sôtky ;

(3) mạng khuyết Phorenken;

(4) nút thay thế.

1.3. Thành phần và cấu trúc tinh thể của hợp kim

(1) Hợp kim là vật liệu có tính chất của kim loại mà thành phần gồm một kim loại cơ bản và một kim loại khác hoặc một phi kim nào đó. Ví dụ : loại hợp kim thép không gỉ có thành phần 80,6% Fe, 18% Cr, 1% Ni và 0,4% C; hợp kim Wood có 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd...

Dựa vào thành phần và cấu trúc của tinh thể người ta chia hợp kim thành các loại là hợp kim dung dịch, hợp kim dị thể và hợp chất giữa các kim loại (các metalit).

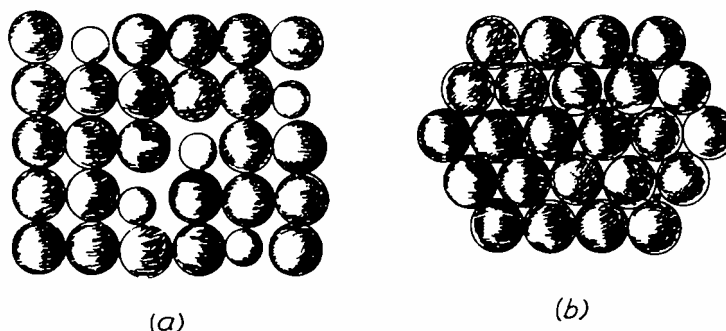
(2) • Hợp kim dung dịch hay còn gọi là dung dịch rắn là một hỗn hợp đồng thể mà các cấu tử phân bố đồng đều như khi nóng chảy. Nguyên tử chất tan có thể chiếm vị trí của kim loại dung môi (nút của mạng lưới) hình thành mạng tinh thể hỗn tạp kiểu thay thế, hoặc có thể xâm nhập khoảng giữa các nút của mạng lưới hình thành mạng tinh thể hỗn tạp kiểu xâm nhập.

• Hợp kim kiểu thay thế được hình thành khi hai nguyên tử kim loại có bán kính tương tự nhau và có bản chất liên kết hóa học giống nhau. Ví dụ Ag và Au đều có bán kính nguyên tử là 1,44 Å ; Cu và Ni có bán kính tương ứng là 1,24 Å và 1,28 Å đều có thể tạo ra hợp kim có mạng tinh thể dạng thay thế (hình 11a).

Khi hai kim loại có bán kính khác nhau vào khoảng 15% thì độ hòa tan của kim loại này trong kim loại kia sẽ bị hạn chế. Trong kiểu hợp kim này các cấu tử thâm nhập có bán kính cộng hóa trị bé hơn nhiều so với bán kính của nguyên tử dung môi. Điển hình cho loại cấu tử xâm nhập này là các phi kim. Ví dụ, cacbon

có bán kính cộng hóa trị là $0,77 \text{ \AA}$ có thể xâm nhập vào mạng tinh thể của sắt có bán kính là $1,27 \text{ \AA}$, tạo thành thép cacbon. Thép cacbon có mạng tinh thể hỗn tạp kiểu xâm nhập làm cho hợp kim cứng hơn, bền hơn và dẻo hơn (hình 11b).

(3) Trong các hợp kim dị thể các cấu tử đều không phân tán đồng đều. Chẳng hạn trong quá trình luyện thép tạo ra hỗn hợp peclit có chứa hai pha riêng biệt là Fe - α và xementit Fe_3C trộn lẫn mật thiết vào nhau và hợp chất ostenit là hỗn hợp gồm Fe - γ và Fe_3C . Các hỗn hợp đó đều là hợp kim dị thể.



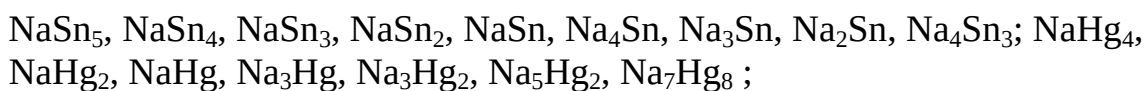
Hình 11. Mạng tinh thể hợp kim :

- (a) mạng tinh thể hỗn tạp kiểu thay thế;
(b) mạng tinh thể hỗn tạp kiểu xâm nhập .

(4) • Bên cạnh các loại hợp kim trên, một số kim loại có khả năng tương tác với nhau, hình thành tinh thể hợp kim kiểu hợp chất giữa các kim loại. Thành phần và cấu trúc của loại hợp kim này có thể xác định bằng cách dựa vào nồng độ electron trong mạng tinh thể. Như đã biết, nồng độ electron trong hợp kim có mạng lập phương tâm khối là 1,5 ; còn trong mạng lục phương là 1,75. Chẳng hạn, hai kim loại Cu và Zn khi tạo ra hợp kim mạng lập phương tâm khối thì có thành phần đơn giản là CuZn , còn nếu tạo ra mạng lục phương thì có thành phần là Cu_3Zn , vì Cu có một electron hóa trị (s^1), còn Zn có 2 electron hóa trị (s^2).

Bằng cách đó có thể cho thấy các metalit AgZn , AgMg , Cu_3Al , Cu_5Zn đều có cấu trúc lập phương tâm khối ; còn các hợp kim Ag_5Al_3 , $\text{Ag}_{13}\text{Sb}_3$, Cd_3Li , Cu_3Si đều có cấu trúc lục phương.

• Tuy nhiên trong đa số các metalit đặc biệt là các kim loại *d* có phần phức tạp hơn, do đó thành phần và cấu trúc của chúng không thể áp dụng qui tắc trên mà được xác định bằng phương pháp thực nghiệm. Chẳng hạn trong mạng tinh thể của Cu và Au, các nguyên tử Au chiếm đỉnh của hình lập phương, còn các nguyên tử Cu lại phân bố ở tâm của mặt giới hạn; mỗi nguyên tử Au được phối trí bởi 12 nguyên tử Cu, còn một nguyên tử Cu được phối trí bởi 4 nguyên tử Au, do đó công thức đơn giản của hợp chất tạo thành là Cu_3Au (hình 12). Thành phần của các hợp chất giữa các kim loại phần lớn không phù hợp rõ rệt với hóa trị của nguyên tố, vì mỗi cặp nguyên tố tạo thành không phải một mà một số hợp chất giữa kim loại. Thí dụ Na tạo nên với Sn và Hg các hợp chất sau:



trong số đó chỉ có Na_2Sn và Na_4Sn là phù hợp với hóa trị bình thường của