

CHUYÊN ĐỀ 19: ĐẠI CƯƠNG VỀ KIM LOẠI

Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

1. Cấu tạo của nguyên tử kim loại. Tinh thể kim loại. Liên kết kim loại

1.1. Cấu hình electron, vị trí trong bảng tuần hoàn

a) Vị trí

Trong bảng tuần hoàn, các nguyên tố kim loại có mặt ở:

- Nhóm IA (trừ nguyên tố hydro) và IIA. Các kim loại này là những nguyên tố s.
- Nhóm IIIA (trừ nguyên tố bo), một phần của các nhóm IVA, VA, VIA. Các kim loại này là những nguyên tố p.
- Các nhóm B (từ IB đến VIII B). Các kim loại nhóm B được gọi là những kim loại chuyển tiếp, chúng là những nguyên tố d.
- Họ Lanthanides và Actinides. Các kim loại thuộc hai họ này là những nguyên tố f. Chúng được xếp riêng thành hai hàng ở cuối bảng.

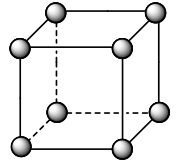
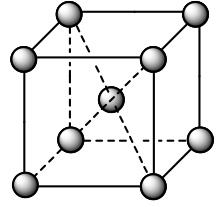
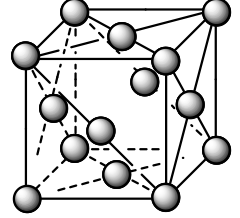
b) Cấu hình electron nguyên tử

- Cấu hình electron hoá trị của nguyên tử kim loại ở trạng thái cơ bản:
(n-1)d ns np (n: STT của lớp ngoài cùng).
- Đối với các kim loại nhóm A, lớp electron ngoài cùng có 1, 2 hoặc 3 electron, riêng nhóm IVA thì các nguyên tố ở chu kỳ lớn là kim loại (Sn, Pb).
- Lớp ngoài cùng của các nguyên tố chuyển tiếp đều có 1 hoặc 2 electron nên tất cả đều là kim loại. Ngoài ra, khi xây dựng vỏ nguyên tử, các electron cuối cùng được sắp xếp vào lớp bên trong, do đó các nguyên tố chuyển tiếp có tính chất tương tự nhau.

1.2. Tinh thể kim loại

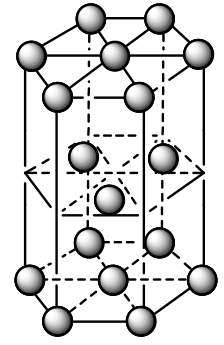
1.2.1. Một số loại mạng tinh thể kim loại:

Trong mạng tinh thể kim loại tồn tại các nguyên tử kim loại và các electron tự do nên lực liên kết chủ yếu là lực tương tác tĩnh điện giữa ion kim loại và electron tự do. Một số loại mạng tinh thể kim loại thường gặp:

<p>(1) Mạng lập phương đơn giản:</p> <ul style="list-style-type: none">- Đỉnh là các nguyên tử kim loại hay ion dương kim loại.- Số phối trí = 6.- Số đơn vị cấu trúc: 1	
<p>(2) Mạng lập phương tâm khối:</p> <ul style="list-style-type: none">- Đỉnh và tâm khối hộp lập phương là nguyên tử hay ion dương kim loại.- Số phối trí = 8.- Số đơn vị cấu trúc: 2- Số quả cầu trong một ô cơ sở : $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$- Độ đặt khít = 68%	
<p>(3) Mạng lập phương tâm diện:</p> <ul style="list-style-type: none">- Đỉnh và tâm các mặt của khối hộp lập phương là các nguyên tử hoặc ion dương kim loại.- Số phối trí = 12.- Số đơn vị cấu trúc: 4- Hốc tứ diện là 8- Hốc bát diện là: $1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4$- Số quả cầu trong một ô cơ sở : $6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$- Độ đặt khít = 74%	

(4) Mạng sáu phương đặc khít (mạng lục phương):

- Khối lăng trụ lục giác gồm 3 ô mạng cơ sở. Mỗi ô mạng cơ sở là một khối hộp hình thoi. Các đỉnh và tâm khối hộp hình thoi là nguyên tử hay ion kim loại.
- Số phối trí = 12.
- Số đơn vị cấu trúc: 2
- Hóc tứ diện là 4
- Hóc bát diện là: $1 + 12 \cdot 1/4 = 2$
- Số quả cầu trong một ô cơ sở: $4 \cdot 1/6 + 4 \cdot 1/12 + 1 = 2$
- Độ đặc khít = 74%

**Bảng tổng quát các đặc điểm của các mạng tinh thể kim loại**

Cấu trúc	Hạng số mạng	Số hạt (n)	Số phối trí	Số hóc T	Số hóc O	Độ đặc khít (%)	Kim loại
Lập phương tâm khối (lptk: bcc)	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b=c$	2	8	-	-	68	Kim loại kiềm, Ba, Fe α , V, Cr, ...
Lập phương tâm diện (lptd: fcc)	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b=c$	4	12	8	4	74	Au, Ag, Cu, Ni, Pb, Pd, Pt, ...
Lục phương đặc khít (hpc)	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ $a \neq b \neq c$	2	12	4	2	74	Be, Mg, Zn, Tl, Ti, ...

1.2.2. Khối lượng riêng của kim loại

Công thức tính khối lượng riêng của kim loại

$$D = \frac{3 \cdot M \cdot P}{4\pi r^3 \cdot N_A} \quad (*) \quad \text{hoặc} \quad D = (n \cdot M) / (N_A \cdot V_{1\text{ ô}})$$

M : Khối lượng kim loại (g) ; N_A : Số Avogadro, n: số nguyên tử trong 1 ô cơ sở.

P : Độ đặc khít

(mạng lập phương tâm khối P = 68%; mạng lập phương tâm diện, lục phương đặc khít P = 74%)

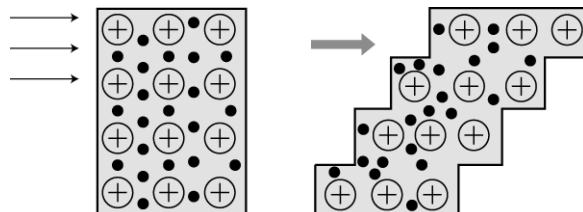
r : Bán kính nguyên tử (cm), $V_{1\text{ ô}}$: thể tích của 1 ô mạng.

2. Tính chất của kim loại**2.1. Tính chất vật lí của kim loại**

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

a) Tính dẻo

Khi tác dụng một lực cơ học đủ mạnh lên miếng kim loại, nó bị biến dạng. Sự biến dạng này là do các lớp trong tinh thể kim loại trượt lên nhau, nhưng không tách rời nhau, mà vẫn liên kết với nhau nhờ lực hút tĩnh điện của các electron tự do với các cation kim loại trong mạng tinh thể. Do vậy kim loại có tính dẻo.



● : Electron tự do ; ⊕ : Ion dương kim loại

Hình 1. Sự trượt của các lớp mạng tinh thể trong kim loại

Những kim loại có tính dẻo cao là Au, Ag, Al, Cu, Sn,... Người ta có thể dát được những lá vàng mỏng tới 1/20 micron (1 micron bằng 1/1000mm), ánh sáng có thể đi qua được.

b) Tính dẫn điện

Nói một đoạn dây kim loại với nguồn điện, các electron tự do đang chuyển động hỗn loạn trở nên chuyển động thành dòng trong kim loại. Đó là sự dẫn điện của kim loại. Nói chung, nhiệt độ của kim loại

càng cao thì tính dẫn điện của kim loại càng giảm. Hiện tượng này được giải thích như sau: khi tăng nhiệt độ, sự dao động của các ion kim loại tăng lên, làm cản trở sự chuyển động của dòng electron tự do trong kim loại.

Những kim loại khác nhau có tính dẫn điện khác nhau chủ yếu là do mật độ electron tự do của chúng không giống nhau. Kim loại dẫn điện tốt nhất là Ag, sau đó đến Cu, Au, Al, Fe,...

Nếu quy ước độ dẫn điện của Hg là đơn vị, thì độ dẫn điện của Ag là 49, của Cu là 46, của Au là 35,5, của Al là 26.

c) Tính dẫn nhiệt

Đốt nóng một đầu dây kim loại, những electron tự do ở vùng nhiệt độ cao có động năng lớn hơn, chúng chuyển động đến vùng có nhiệt độ thấp hơn của kim loại và truyền năng lượng cho các ion dương ở đây. Vì vậy, kim loại có tính dẫn nhiệt.

Nói chung, những kim loại nào dẫn điện tốt thì cũng dẫn nhiệt tốt. Tính dẫn nhiệt của kim loại giảm dần theo thứ tự Ag, Cu, Al, Fe,...

d) Ánh kim

Vẻ sáng của kim loại gọi là ánh kim. Hầu hết kim loại đều có ánh kim. Sở dĩ kim loại có ánh kim là do các electron tự do trong kim loại phản xạ tốt những tia sáng có bước sóng mà mắt ta có thể nhận thấy được.

Tóm lại, những tính chất vật lý chung của kim loại như trên là do các electron tự do trong kim loại gây ra.

2.1.2. Tính chất riêng

Ngoài ra, kim loại còn có một số tính chất vật lý riêng biệt. Quan trọng hơn cả là : khối lượng riêng, nhiệt độ nóng chảy, tính cứng của kim loại,...

a) Khối lượng riêng

Những kim loại khác nhau có khối lượng riêng khác nhau rõ rệt. Li là kim loại có khối lượng riêng nhỏ nhất, $D = 0,5\text{g/cm}^3$. Kim loại có khối lượng riêng lớn nhất là osimi (Os), $D = 22,6\text{g/cm}^3$.

Người ta quy ước, những kim loại có khối lượng riêng nhỏ hơn 5g/cm^3 là những kim loại nhẹ, như : Na, K, Mg, Al,... Những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn 5g/cm^3 là những kim loại nặng, như : Fe, Zn, Pb, Cu, Ag, Hg,...

b) Nhiệt độ nóng chảy

Những kim loại khác nhau có nhiệt độ nóng chảy rất khác nhau. Có kim loại nóng chảy ở nhiệt độ thấp, như Hg nóng chảy ở -39°C , nhưng có kim loại nóng chảy ở nhiệt độ cao, như W (vonfam) nóng chảy 3410°C .

c) Tính cứng

Những kim loại khác nhau có tính cứng rất khác nhau. Có kim loại mềm như sáp, dùng dao cắt được dễ dàng như Na, K,... Ngược lại có kim loại rất cứng, không thể dũa được, như W, Cr,...

Nếu chia độ cứng của chất rắn thành 10 bậc và quy ước độ cứng của kim cương là 10, thì độ cứng của một số kim loại như sau : Cr là 9, W là 7, Fe là 4,5, Cu và Al là 3. Kim loại có độ cứng thấp nhất là các kim loại thuộc nhóm IA, Ví dụ: Cs có độ cứng là 0,2.

Nhìn chung, một số tính chất vật lý của kim loại như khối lượng riêng, nhiệt độ nóng chảy, tính cứng phụ thuộc vào độ bền của liên kết kim loại, khối lượng nguyên tử, kiểu mạng tinh thể,... của kim loại.

2.1.3. Sự biến đổi tính chất vật lý của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp d

a) So với các kim loại không chuyển tiếp thì hầu hết các kim loại chuyển tiếp đều cứng hơn, kém dẻo hơn, có tỉ khối lớn hơn, có nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy cao hơn, có năng lượng ion hóa lớn hơn, có thế điện cực chuẩn dương hơn, hoạt động hóa học kém hơn.

b) Tính chất của các kim loại chuyển tiếp biến đổi tùy theo vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn và nói chung sự biến đổi đó diễn ra không mạnh mẽ và đều đặn như đối với các kim loại không chuyển tiếp

c) Khối lượng riêng

- Do bán kính nguyên tử của kim loại chuyển tiếp trong cùng một chu kỳ giảm từ đầu đến cuối chu kỳ nên khối lượng riêng tăng từ đầu đến cuối chu kỳ.

- Trong cùng một nhóm B, theo chiều từ trên xuống dưới khối lượng riêng cũng tăng.

d) Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy

- Từ đầu dãy đến giữa dãy kim loại chuyển tiếp, số electron chưa ghép đôi tăng (đặc biệt là các electron d), làm cho độ mạnh của liên kết kim loại tăng → nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi tăng dần từ đầu đến giữa dãy kim loại chuyển tiếp. Và sau đó do các electron tiếp tục ghép đôi nên nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy giảm.

- Riêng các kim loại chuyển tiếp nhóm IIB (Zn, Cd, Hg) lại tương đối mềm, có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi thấp, do nguyên tử của chúng có cấu hình electron “giả trơ” và không có electron độc thân.

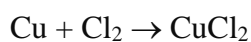
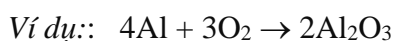
2.2. Tính chất hoá học của kim loại

Từ những đặc điểm về cấu hình electron, độ âm điện, năng lượng ion hoá của nguyên tử kim loại, ta nhận thấy tính chất hoá học đặc trưng của kim loại là *tính khử*. Nói cách khác, nguyên tử kim loại dễ bị oxi hoá thành ion dương:



2.2.1. Tác dụng với phi kim

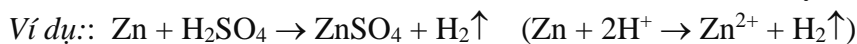
Hầu hết các kim loại khử được phi kim thành ion âm.



2.2.2. Tác dụng với acid

a) Đối với dung dịch HCl, H₂SO₄ loãng

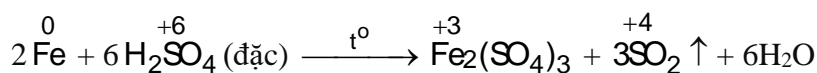
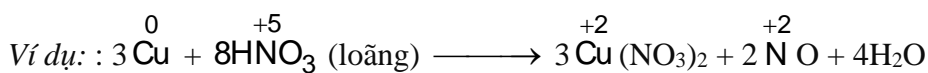
Nhiều kim loại có thể khử được ion H⁺ (H₃O⁺) của các axit này thành H₂.



Những kim loại có tính khử mạnh như K, Na, ... sẽ gây nổ khi tiếp xúc với các dung dịch axit.

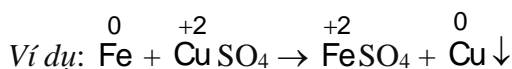
b) Đối với H₂SO₄ (đặc, nóng) HNO₃

Hầu hết các kim loại (trừ Pt, Au) khử được N và S trong các axit này xuống số oxi hoá thấp hơn: N (+4 (NO₂); +2 (NO); +1 (N₂O); 0 (N₂); -3 (NH₄⁺)); S (+6 (SO₂); +4 (S); -2 (H₂S)).



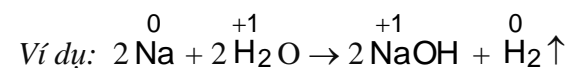
2.2.3. Tác dụng với dung dịch muối

Kim loại hoạt động khử được ion kim loại kém hoạt động hơn trong dung dịch muối thành kim loại tự do.

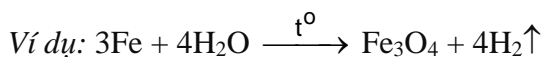


2.2.4. Tác dụng với nước

- Những kim loại có tính khử mạnh như Na, K, Ca, ... khử H₂O dễ dàng ở nhiệt độ thường.



- Một số kim loại có tính khử trung bình, như Zn, Fe..., khử được hơi nước ở nhiệt độ cao.



- Những kim loại có tính khử yếu như Cu, Ag, Hg, ... không khử được H₂O, dù ở nhiệt độ cao.

3. Các phương pháp tách kim loại

Sản xuất kim loại bắt đầu bằng việc xử lý quặng để chiết xuất kim loại, và bao gồm hỗn hợp kim loại để tạo ra hợp kim. Hợp kim kim loại thường là sự pha trộn của ít nhất hai nguyên tố kim loại khác nhau. Tuy nhiên, các yếu tố phi kim thường được thêm vào hợp kim để đạt được các tính chất phù hợp cho một ứng dụng. Nghiên cứu về sản xuất kim loại được chia thành luyện kim sắt (còn được gọi là *luyện kim đen*) và luyện kim không sắt (còn gọi là *luyện kim màu*). Luyện kim sắt bao gồm các quá trình và hợp kim dựa trên sắt trong

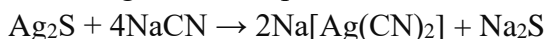
khi luyện kim màu bao gồm các quá trình và hợp kim dựa trên các kim loại khác. Việc sản xuất kim loại sắt chiếm 95% sản lượng kim loại thế giới.

3.1. Phương pháp thủy luyện

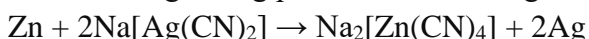
- Phương pháp thủy luyện còn gọi là phương pháp ướt, được dùng để điều chế những kim loại có độ hoạt động hóa học thấp như Au, Ag, Hg, Cu...

- Cơ sở của phương pháp này là dùng những dung dịch thích hợp, như dung dịch H_2SO_4 , NaOH, NaCN... để hòa tan kim loại hoặc hợp chất của kim loại và tách ra khỏi phần không tan có trong quặng. Sau đó các ion kim loại trong dung dịch được khử bằng kim loại có tính khử mạnh hơn, như Fe, Zn...

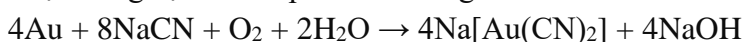
Ví dụ 1: Người ta điều chế Ag bằng cách nghiền nhỏ quặng Ag_2S , xử lí bằng dung dịch NaCN, rồi lọc để thu được dung dịch muối phức bạc:



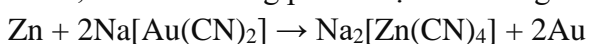
Sau đó, ion Ag^+ trong phức được khử bằng kim loại Zn:



Ví dụ 2: Vàng (gold) lẫn trong đất đá có thể hòa tan dần trong dung dịch NaCN cùng với oxygen của không khí, được dung dịch muối phức của vàng:



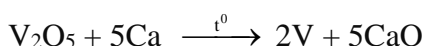
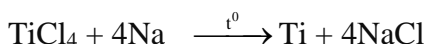
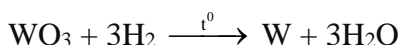
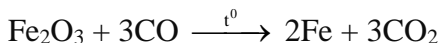
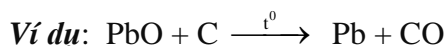
Sau đó, ion Au^{3+} trong phức được khử bằng kim loại Zn:



3.2. Phương pháp nhiệt luyện

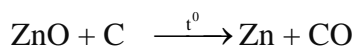
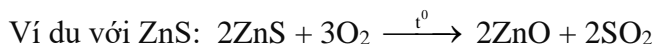
- Phương pháp nhiệt luyện được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp để điều chế những kim loại có độ hoạt động hóa học trung bình như Zn, Cr, Fe, Sn, Pb, ...

- Cơ sở của phương pháp này là khử những ion kim loại trong các hợp chất ở nhiệt độ cao bằng các chất khử mạnh như C, CO, H_2 hoặc Al, kim loại kiềm hoặc kiềm thổ.

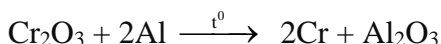


Các phản ứng dùng kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ làm chất khử đều phải thực hiện trong môi trường khí trơ hoặc chân không.

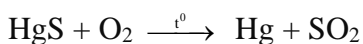
- Trường hợp quặng là sunfua kim loại như Cu_2S , ZnS, FeS_2 ... thì phải chuyển sunfua kim loại thành oxide kim loại. Sau đó khử oxide kim loại bằng chất khử thích hợp.



- Đối với kim loại khó nóng chảy như Cr, người ta dùng Al làm chất khử (phản ứng nhiệt nhôm (aluminium)). Phản ứng nhiệt nhôm (aluminium) tỏa nhiệt mạnh, lượng nhiệt tạo ra được sử dụng để đun nóng chảy Cr_2O_3 , nhờ vậy giảm được chi phí cho nhiên liệu:



- Đối với những kim loại kém hoạt động như Hg, Ag chỉ cần đốt cháy quặng cũng thu được kim loại mà không cần dùng chất khử



3.3. Phương pháp điện phân

- Phương pháp điện phân là phương pháp vụn năng, được dùng để điều chế hầu hết các kim loại, từ những kim loại có độ hoạt động hóa học cao đến trung bình và thấp.