

ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ МЕТАЛІЧНИЙ СТАН

Будова електронних оболонок атомів і розташування металів у періодичній системі

Із 110 відомих на сьогоднішній день елементів металічні властивості мають понад 80

До металів належать всі s-(за винятком H і He), всі d- і f-, деякі p-елементи (Al, Ga, Pb та ін.)

s- елементи

валентним є підрівень ns (ns^1 або ns^2)

d- елементи

валентними є $(n-1)d$ та ns-підрівні (найчастіше ns^2 , рідше ns^1 або ns^0)

f- елементи

ns^2

Атоми металів називають електронодефіцитними, тому що число електронів атома металу, що беруть участь в утворенні хімічних зв'язків, менше, ніж число валентних орбіталей.

Загальна характеристика

Фізичні властивості

Окрім Hg, за звичайних умов метали представляють собою тверді речовини з густиною від

0,53 г/см³ в Li до 22,48 г/см³ в Os

Залежно від густини їх поділяють на

Легкі ($\rho < 5$ г/см³) і важкі ($\rho > 5$ г/см³)

У широких межах змінюється й температури плавлення металів, від -35°C (Hg) до 3420°C (W).

Легкоплавкими вважають метали з температурою плавлення до 1000°C , понад 1500°C – тугоплавкими.

K 4s ¹ 64	Ca 4s ² 842	Sc 3d ¹ 4s ² 1541	Ti 3d ² 4s ² 1668	V 3d ³ 4s ² 1920	Cr 3d ⁵ 4s ¹ 1890	Mn 3d ⁵ 4s ² 1245
Fe 3d ⁶ 4s ² 1539	Co 3d ⁷ 4s ² 1492	Ni 3d ⁸ 4s ² 1455	Cu 3d ¹⁰ 4s ¹ 1084	Zn 3d ¹⁰ 4s ² 420	Ga 4s ² 4p ¹ 30	

Металам притаманні певні властивості, що відрізняють їх від неметалів:

- яскравий, блискучий вигляд поверхні, що зумовлено високою здатністю до відбивання сонячного проміння;
- високі електро- і теплопровідність;
- висока пластичність (ковкість)

Речовина	Тип кристалів	Ел.пров., 1/(Ом·см)
Срібло	металічний	$6 \cdot 10^5$
Хлорид натрію	йонний	10^{-7}
Алмаз	ковалентний	10^{-14}

Висока електрична провідність металів свідчить про наявність в їх структурі електронів, здатних вільно переміщуватись по всьому кристалу, тобто ці електрони не зв'язані з окремими атомами, а є спільними для всіх атомів даного зразка металу(“електронний газ”).

Висока теплопровідність також пояснюється наявністю спільних електронів, що швидко рухаються і можуть передавати коливальну енергію від одного шару атомів до іншого.

Наявністю спільних електронів
пояснюється і висока
пластичність(ковкість) металів.

Якщо під час деформації один шар атомів
(йонів) зміщується відносно іншого, це
мало впливає на енергію взаємодії
спільних електронів з позитивними йонами
металу, оскільки, внаслідок високої
рухливості спільних електронів, катіони
металів весь час оточені електронами і
сили притягання між ними майже не
змінюються.

Зв'язок у металах не можна віднести до йонного, оскільки мали б утворитися тільки однаково заряджені іони.

Цей зв'язок не можна також вважати ковалентним, бо останній утворюється за рахунок локалізованих електронних пар.

У металічних кристалах особливий тип зв'язку – **металічний** зв'язок.

Кристалічна структура металів

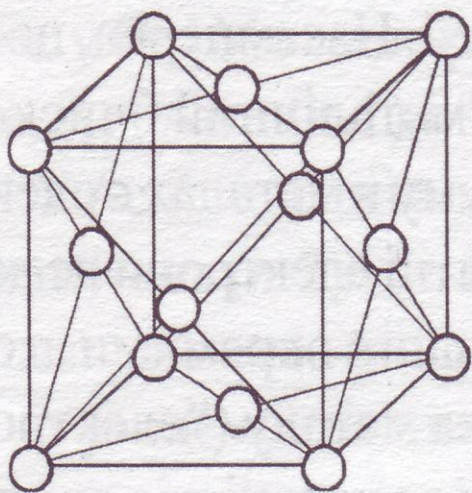
Кристалічна структура металів
характеризується високими
координаційними числами (8; 12)

Найбільш типовими для металів є структури
трьох типів:

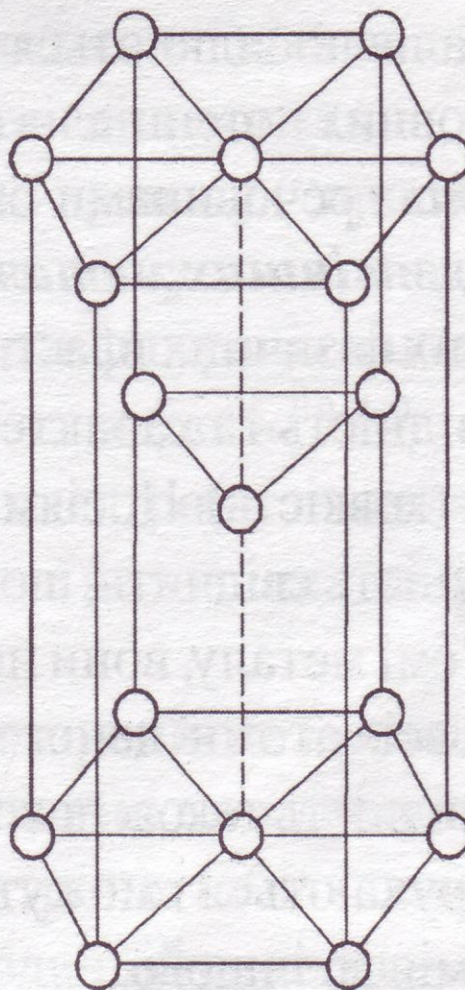
Кубічна об'ємноцентрована,
к.ч.=8 (лужні метали, d-метали V
групи);

Кубічна гранецентрована, к.ч.=12
(d-метали I і VIII груп);

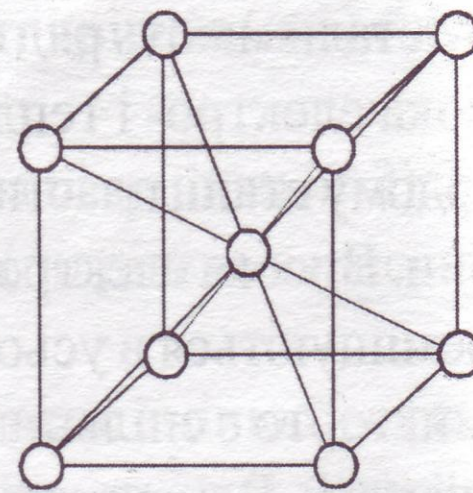
Гексагональна, к.ч.=12 (Be, Mg,
Tc, Re та ін.).



Гранецентрована
кубічна решітка



Гексагональна решітка



Об'ємноцентрована
кубічна решітка

Природа металічного зв'язку

Природу металічного зв'язку пояснює зонна теорія кристалів

В її основі лежить ММО

Суть теорії – це уявлення, що ізольовані атоми
одного елемента конденсуються з газового
стану в тверду кристалічну фазу.

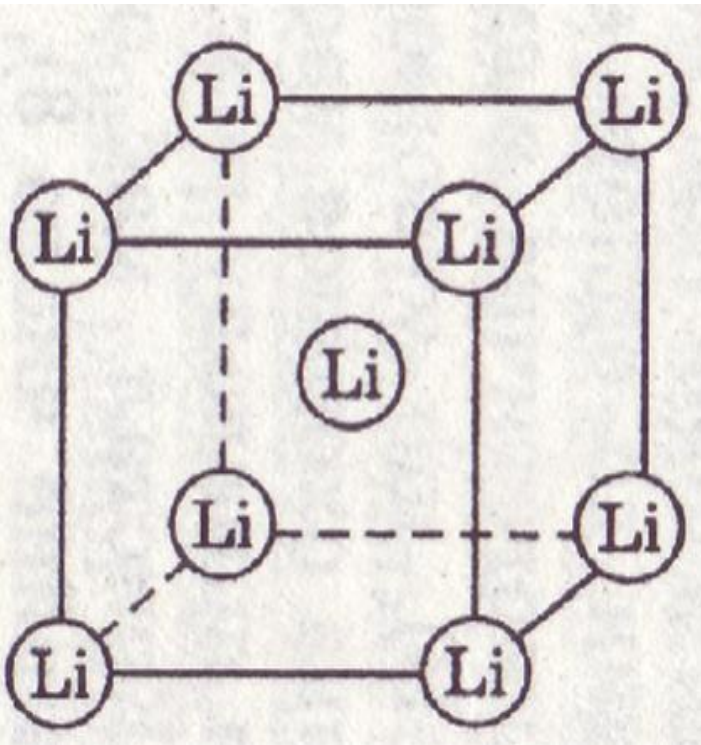
На великих відстанях електронні конфігурації
атомів мають однакову будову.

Із зближенням між ними зростає взаємодія, яка супроводжується перекриванням між собою подібних атомних орбіталей.

За умови, що кількість взаємодіючих атомів велика (близько 10^{23}), у кристалі створюється сукупність енергетично надзвичайно близьких один до одного молекулярних орбіталей.

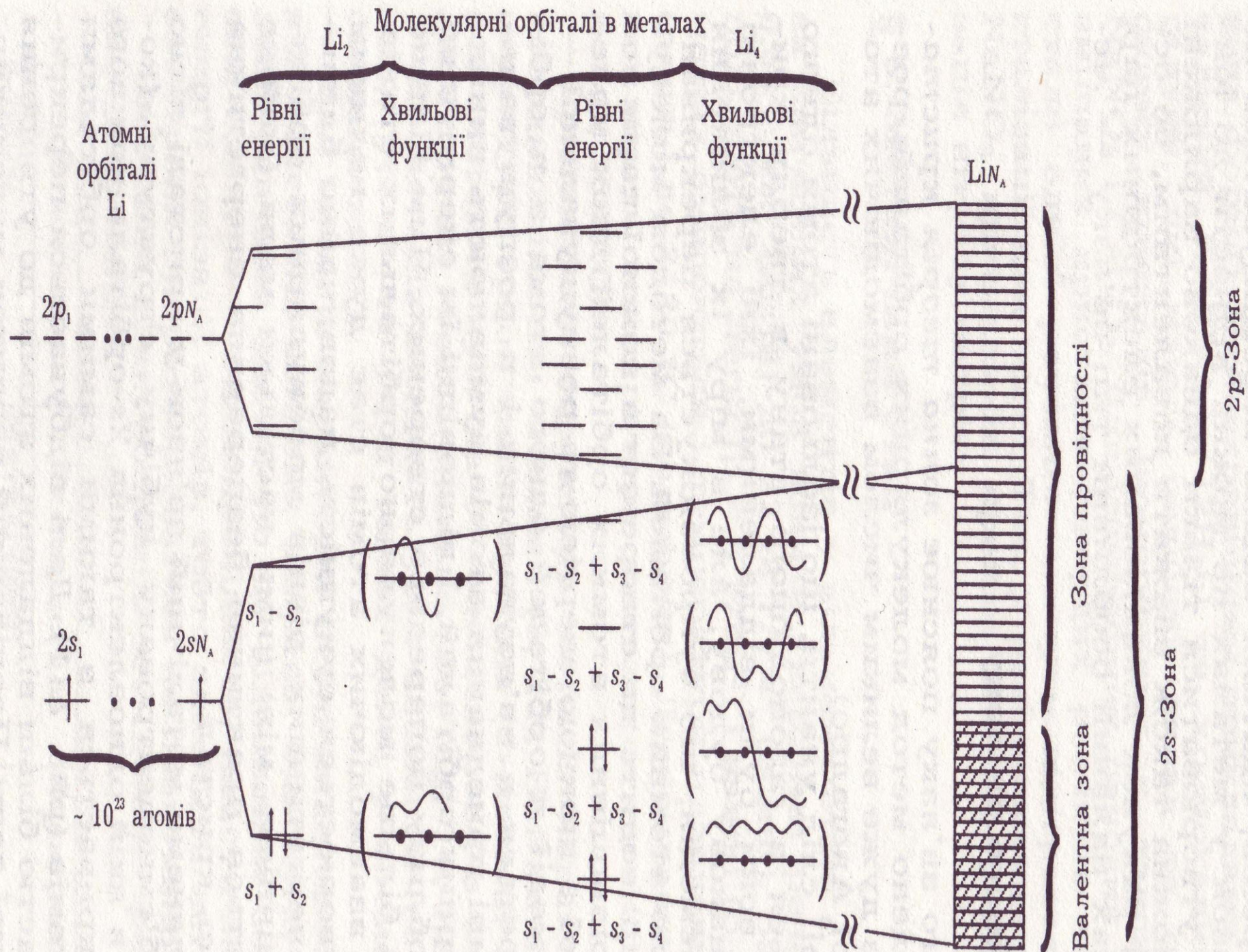
Енергетична відмінність між ними настільки мала, що утворюється практично неперервна енергетична зона, яка простягається по всьому кристалу.

Металічний зв'язок у кристалі літію



Кристал має об'ємноцентровану кубічну структуру (к.ч.= 8), в якій одноелектронна 2s-орбіталь перекривається з 2s-орбіталями восьми найближчих атомів.

Орбіталі більш віддалених атомів також приймають участь в перекриванні, що обумовлює утворення в просторі суцільної енергетичної зони.



Зона, яку займають електрони зв'язку,
називається валентною.

Вільна зона, що розміщується
енергетично вище – зона провідності.

Енергетична зона має дві особливості, від
яких залежать властивості металічного
стану:

- Вона охоплює в просторі всі атоми й
делокалізована по всьому кристалу.

- В енергетичній зоні металів немає
щілини між заповненими і незаповненими
молекулярними орбіталями.

**Тому невелике збурення
енергетичним полем
(різниця потенціалів, нагрівання,
освітлення, опромінення)**

**веде до переміщення електронів з
валентної зони в зону провідності і
виникнення електричного струму.**

Be

BeN_A

2p

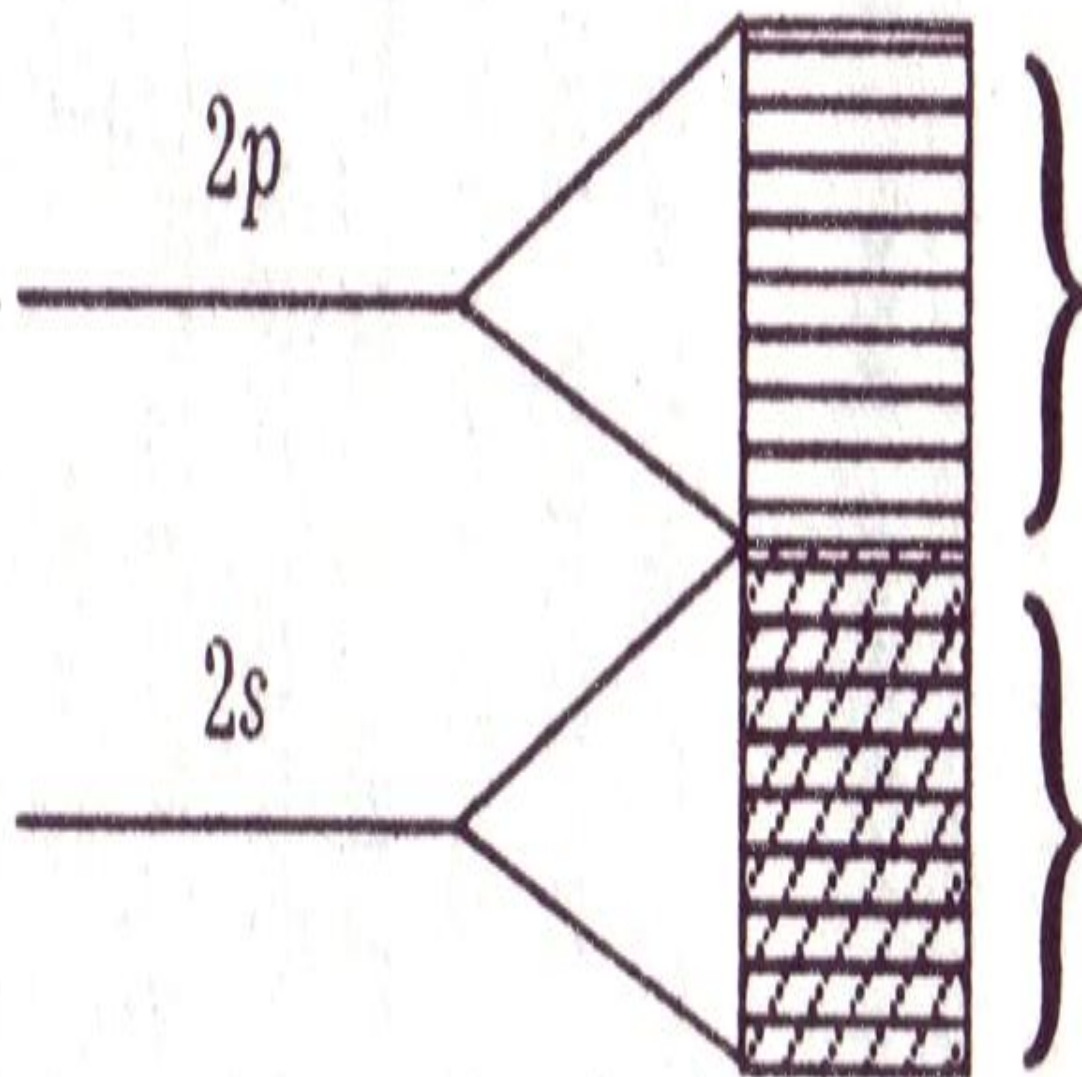
2s

2p-Зона

Зона провідності

2s-Зона

Валентна зона



Електрична провідність металів відносно мало залежить від температури, оскільки збільшення наповненості їх зони провідності при підвищенні температури компенсується посиленням коливань кристалічної ґратки, які заважають руху електронів.

Зонна теорія дозволяє пояснити також ***походження металічного блиску.***

**Електрони металічного кристала
можуть поглинати енергію світла,
переходячи на вищі рівні в
енергетичній зоні, після чого відразу
ж випромінюють, повертаючись на
більш низькі за енергією рівні.**

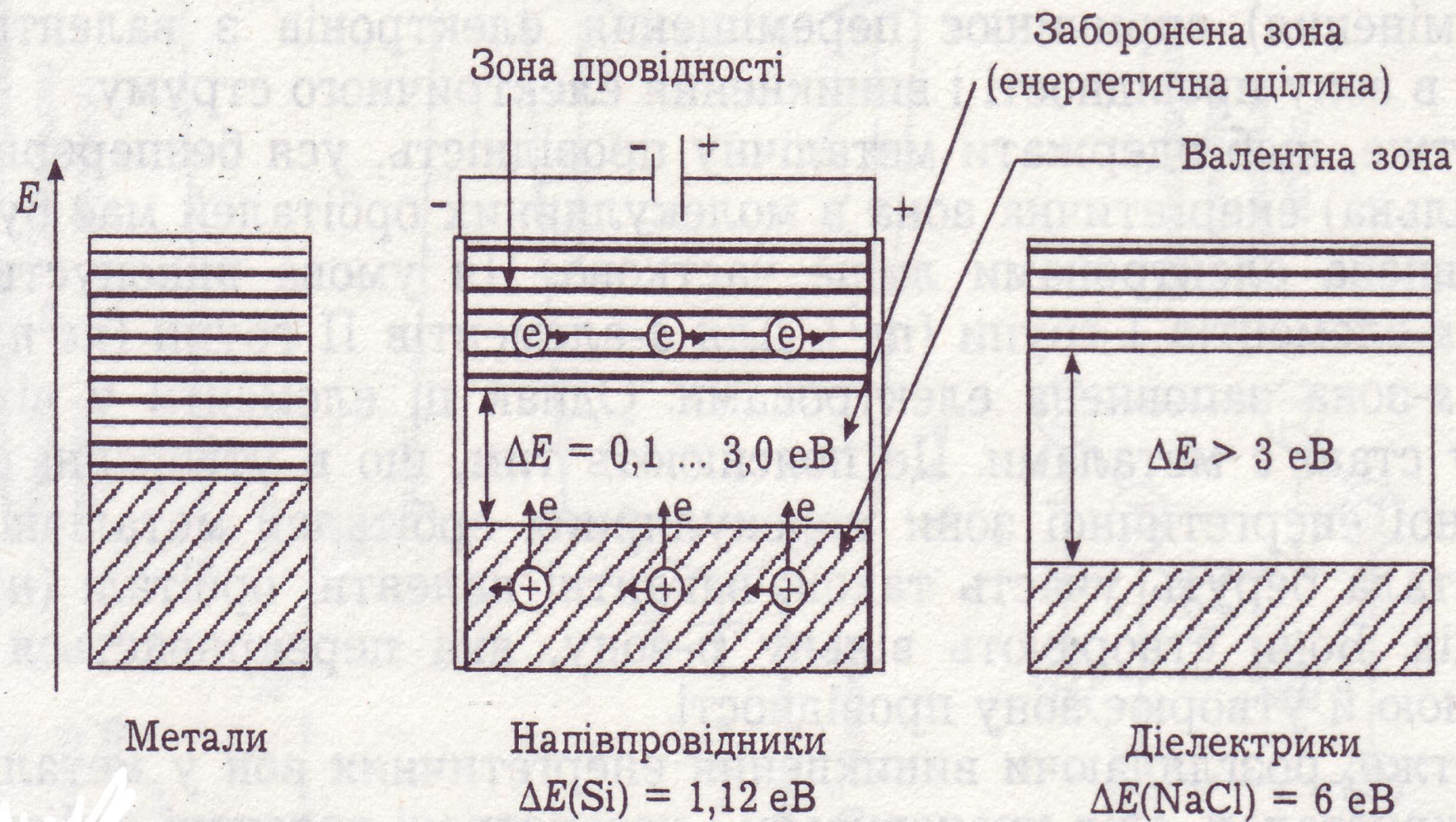
**Наявність великої кількості
надзвичайно близьких енергетичних
рівнів призводить до того, що світло,
попадаючи на кристал, практично
повністю відбивається**

Валентна зона й зона провідності можуть перекриватись або не перекриватись.

В твердих речовинах з іонним чи ковалентним зв'язками валентні зони повністю заповнені електронами, а зони провідності мають набагато більшу енергію, ніж валентна зона. Між цими зонами виникає значна енергетична щілина – заборонена зона (ΔE).

Для її подолання потрібна затрата значної кількості енергії (нагрівання, напруга), тому за звичайних умов зона провідності залишається незаповненою, і такі тверді речовини не проводять електричний струм.

Вони є ***діелектриками*** ($\Delta E > 3 \text{ eV}$).



Схеми розміщення валентної зони і зони провідності в металах, напівпровідниках і діелектриках

Проміжний стан між провідниками й діелектриками займають напівпровідники,

в яких також заповнені всі підрівні ковалентної зони, але величина забороненої зони порівняно невелика ($\Delta E = 0,1 \dots 3 \text{ eV}$).

Тому при незначному нагріванні або опроміненні електрони можуть подолати заборонену зону і переміщуватись у зону провідності.

При цьому зв'язок, створений електронною парою, розривається, і один з електронів переходить у зону провідності, а на його місці в валентній зоні виникає вакансія – позитивно заряджена "дірка".

Прикладання до напівпровідника різниці потенціалів призводить до переміщення електронів, які перескочили в зону провідності до аноду.

У валентній зоні сусідні електрони швидко заповнюють “дірки”, переміщуючи їх до катоду.

Таким чином електричний струм у напівпровідниках переноситься носіями зарядів двох протилежних знаків:

електронами – провідність n –типу
(від лат. *negative*)

“дірками” – провідність p –типу
(від лат. *positive*)

Електрони і дірки в напівпровідниках –
носії струму.

На відміну від металів, електрична
провідність напівпровідників
збільшується при нагріванні, опроміненні
тощо.

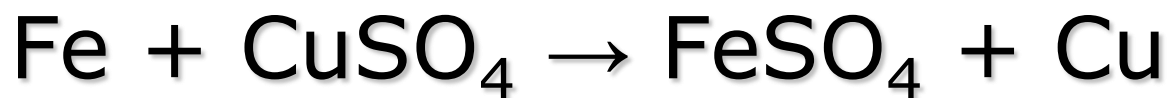
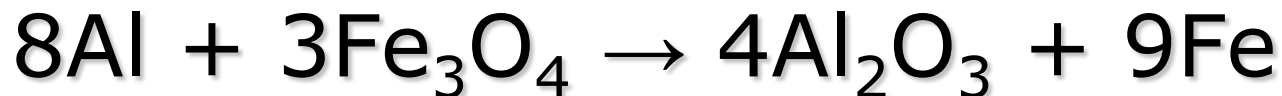
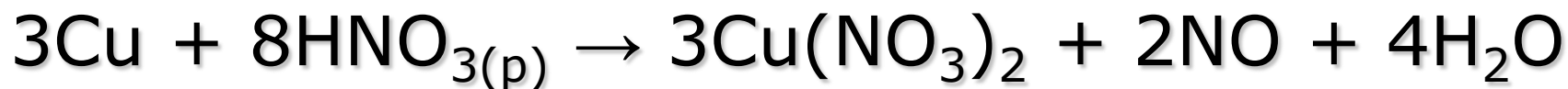
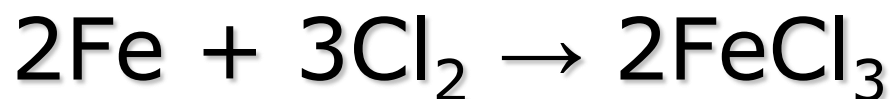
Хімічні властивості металів

Для металів характерні невеликі значення електронегативностей, порівняно низькі енергії іонізації атомів, тобто здатність легко віддавати валентні електрони і перетворюватись у позитивно заряджені іони:



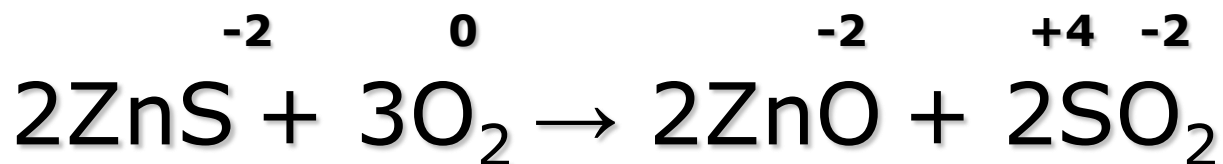
Відовні властивості металів посилюються зі зміщенням у негативну область значень окисно-відновних потенціалів.

Як типові відновники, метали реагують з речовинами-окисниками: неметалами, кислотами, оксидами, солями інших металів тощо.

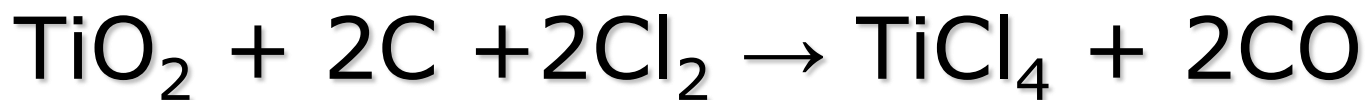


Загальні способи добування металів

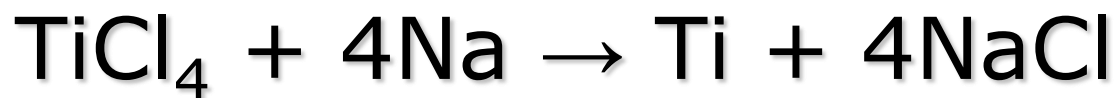
Способи хімічної переробки залежать від хімічного складу руди та вимог до властивостей і чистоти сполуки, з якої буде відновлюватися метал. Якщо метал знаходиться в руді у вигляді сульфідів (цинк, кадмій, ртуть, свинець, стибій, бісмут), то його, як правило, перетворюють на оксид дією кисню повітря за високих температур (реакція випалювання):



Ряд металів (титан, цирконій, берилій, уран та ін.), які містяться в рудах у вигляді оксидів, силікатів та інших оксигеновмісних сполук, переводять у галогеніди.



TiCl_4 леткий, легко відокремлюється від домішок і сполук інших металів і, на відміну від TiO_2 , реагує з активними металами (натрієм, магнієм), утворюючи вільний титан

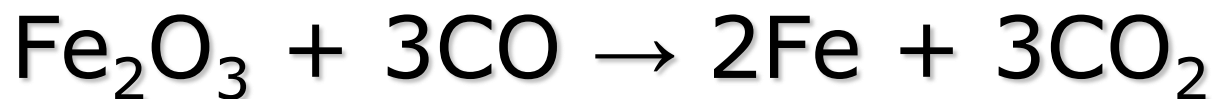
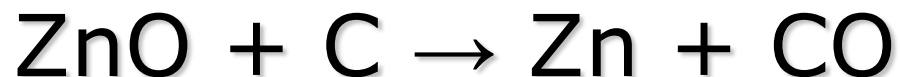


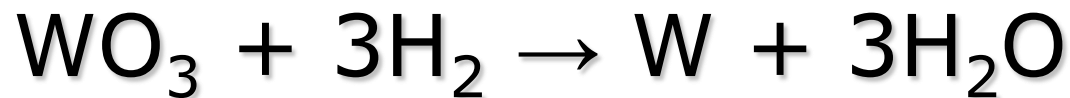
Відновлення металів здійснюють різними методами

- пірометалургійними
- гідрометалургійними
- електрометалургійними

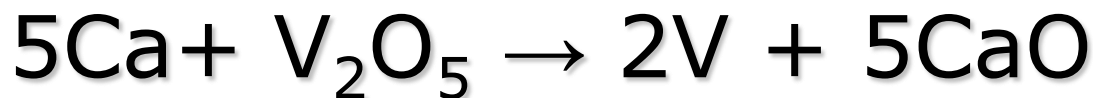
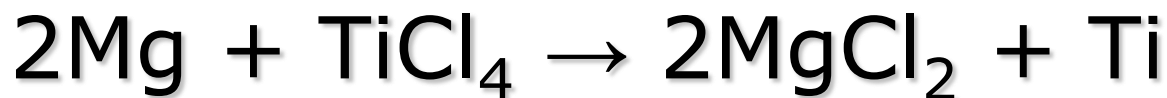
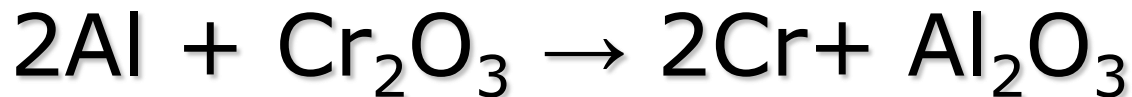
Найбільш поширені пірометалургійні методи, тобто відновлення металів за високих температур.

Як відновник найчастіше використовують вугілля (кокс), оксид карбону (II) або водень

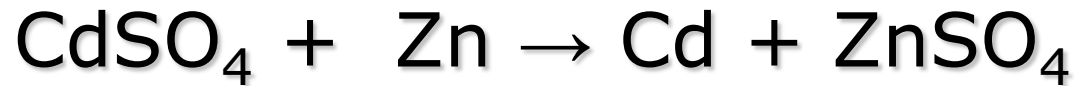




Іноді для одержання деяких металів, використовують як відновники інші метали. Цей метод називають металотермічним



Гідрометалургійні методи – це відновлення металів з водних розчинів солей та комплексних полук.



Електрометалургійні методи ґрунтуються на процесах добування металів за допомогою електролізу

гідроелектрометалургійні, коли метали відновлюють на катоді з водних розчинів, якщо потенціал, що відповідає процесу відновлення ($\text{Me}^+ + e \rightarrow \text{Me}$), не нижче -1,1 В

електротермічні – добування
найбільш активних металів
електролізом розплавів їх сполук

Електролізом водних розчинів солей
добувають Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn,

електролізом розплавів – лужні,
лужноземельні метали, Al та ін.

Очищення (рафінування) металів

Переплавлення в вакуумі

При цьому використовують різницю температур кипіння металу і домішок, що містяться в ньому. Внаслідок нагрівання металу у вакуумі з нього видаляються леткі домішки. В процесі перегонки у вакуумі спочатку випаровують більш леткі домішки, потім перегнають метал, що очищують.

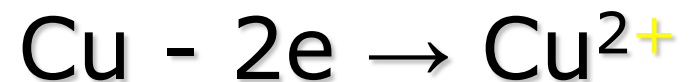
Електрохімічне рафінування металів

Базується на різниці окисно-відовних потенціалів металу, що очищують, та домішок

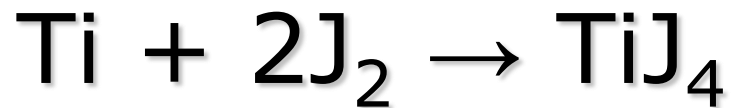
K(-)



A(+)



Термічний розклад летких сполук
Як приклад може слугувати процес
очищення титану, що базується на реак-
ції розкладу леткого йодиду титану (IV).
При дії йоду на зразок титану за 300⁰C
відбувається процес



За температури 1300-1500⁰C іде зворот-
ний процес

