

МЕТАЛИ

Зонна теория на металната връзка.

Строеж, физични и химични свойства на металите.

1. Същност и разпределение на металите в периодичната система на елементите

Около 80% от химичните елементи в периодичната система са метали, т.е. това е типично състояние на веществата. Изхождайки от структурата на най-външния електронен слой от обвивката на атома, към групата на металите се отнасят :

- всички s-елементи (без H и He) ;
- p-елементите под линията В-Ат ;
- всички d-елементи ;
- всички f-елементи.

I												VII															
II												III		IV	V	VI	VII										
												B	C														
												Al	Si	P													
												Ga	Ge	As													
													Sn	Sb	Te	I											
														Bi	Po	At	Rn										

Всички метали и метални сплави представляват кристални тела, в които атомите са разположени закономерно, по характерен за отделните метали ограничен брой начини. Металите са поликристални тела, съставени от голям брой малки (10^{-1} - 10^{-5} cm²), различно ориентирани помежду си кристали, наречени зърна или кристалисти.

2. Метална кристална решетка

Металната кристална решетка е с висока плътност, дължаща се на плътното подреждане на атомите. Металите най-често образуват кристали със следните типове решетки :

- кубична обемноцентрирана решетка – характерна за Fe, Pd, K, Na, Li, Ta, β -Ti, W, V, Cr, Nb
% запълненост от пространството на една елементарна клетка = коефициент на компактност 68%
- стенноцентрирана кубична решетка – атомите заемат върховете и средите на стените на куба. Характерна е за следните метали: Al, Ca, Sr, Ni, Cu, Ag, Au
Коефициент на компактност 74%
- хексагонална плътнопакетована решетка – коефициент на компактност 74% . Характерна за Mg, Cd, Zn, Co, α -Ti .

3. Метална връзка

Стабилността на металната кристална решетка не може да се обясни с класическите теории за ковалентната или йонната връзка. Предположението за една ковалентна молекулярна структура е в противоречие с най-често изключително високата температура на топене на металите и с тяхната електронна проводимост. Идеята за йонна връзка също изглежда още по-малко вероятна, защото няма никаква причина напълно еднакви атоми (от един елемент) да станат йони с противоположни заряди след трансфер на електрони.

Един твърде опростен модел на металната връзка се основава на идеята за обединяване на всички валентни електрони от всички атоми в обема на металния образец. В този случай металната кристална решетка може да се разглежда като изградена от положително заредени йони, получени от атомите на метала след отдаване на валентните им електрони. Тези валентни електрони се движат практически безпрепятствено в кристалната решетка и образуват т.нар. електронен газ. Той е причината за високата електро- и топлопроводност на металите, за тяхната пластичност и други характерни само за металите свойства.

Особености на металната връзка :

- електроните осъществяващи връзката са делокализирани;
- металната връзка е неориентирана – всички изграждащи кристалната решетка йони са положително заредени;
- и ненаситена - в кристала металният катион има обикновено 8 или 12 най-близки съседа, но той няма достатъчно валентни електрони, за да осъществи с всеки от тях обща електронна двойка. Връзките между двойка съседни атоми не са постоянни – в даден момент те са свързани, а в следващият се разкъсват.

Според съвременните квантовомеханични представи целият кристал на метала се разглежда като една квантовомеханична система, в която поведението на всички валентни електрони се описва от едно общо уравнение на Шрьодингер. В рамките на целия кристал се осъществява една обща делокализирана химична връзка, наречена метална. Тя се описва най-добре чрез ММО приложен за целия кристал. По-късно този метод е разширен и за други вещества в твърдо състояние и е прераснал в зонна теория за твърдото тяло.

4. Зонна теория на твърдото тяло :

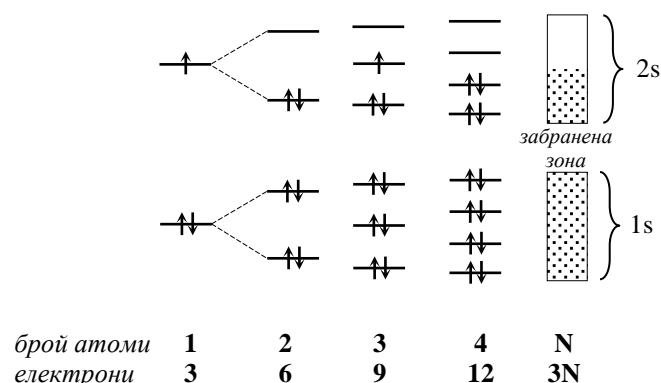
Зонната теория е описателен модел на електронната структура на подредените и непрекъснати твърди вещества, т.е. на такива които не съдържат междинно ниво на организация между това на атомите и това на кристала. Следователно теорията може да се приложи за атомните ковалентни твърди вещества (от типа на диаманта напр.), както и за металите в твърдо състояние.

а) електронна “приемаща структура”

ако N е броят атоми изграждащи твърдото тяло, припокриването на техните N атомни орбитали на определено ниво ($1s$, $2s$, ...) позволява да се получат N броя “молекулни” орбитали, където “молекулата” представлява целият кристал.

Броят N е винаги изключително голям. Броят на частиците в 1 mol независимо от кое и да е вещество (23g Na , 56g Fe , ...) е равен на числото на Авогадро или по-точно на $6,02 \cdot 10^{23}$. На всяко ниво от атомни орбитали, съответства изключително голям брой “молекулни” орбитали, чиито енергии са разположени между две близки стойности. Тяхното обединяване образува една “енергетична зона”. Поради близостта на нивата образуващи зоната, може да се приеме, че енергията на електроните се изменя по квази-непрекъснат начин. Принципът за квантуване на електроните не се пренебрегва, но енергетичния квант, който е необходим за преминаване на електрон от една МО на друга в една и съща енергетична зона е изключително малък.

Схематичен модел на енергетичните зони на литий:



Първата колона показва електронната конфигурация на атом литий. Втората дава схемата на молекулните орбитали на молекула литий Li_2 , която съществува в газова фаза. Следващите колонки съответстват на структура “къс” твърд литий, който може да е образуван от 3 или 4 атома. Схемата показва прогресията, която води до формиране на зони $1s$ и $2s$ за образец от N атома литий. Зоната $1s$, заета от $2N$ броя електрона е пълна (с по $2e^-$ на всяка от МО N на брой, които изграждат зоната). Зоната $2s$ е запълнена само от N електрона. Тя е запълнена наполовина.

Зоните са разделени от енергетични интервали, в които не съществува енергетично ниво, което електроните да могат да заемат. Тези интервали образуват т.нар. “забранени зони”,

които могат да са с различна ширина. В някои случаи, забранена зона не съществува и енергетичните зони могат частично да се припокриват.

б) разположение на електроните в енергетичните зони :

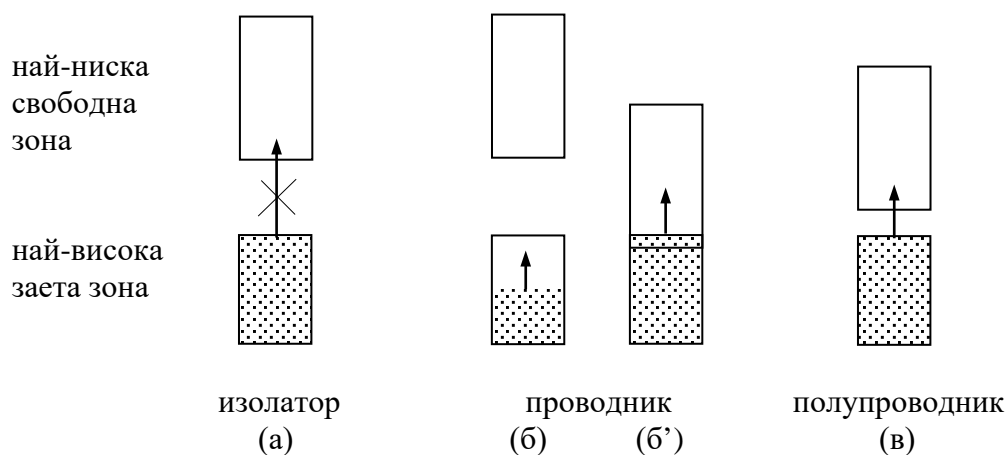
Разпределението на електроните в енергетичните нива в един кристал става по същите принципи, както в случаите на изграждане на връзка само между два атома. Ограничаващият принцип е “капацитетът” на всяка зона : $2N$ броя e^- за зона s , $6N$ броя e^- за зона p и т.н. От друга страна зоните се запълват от “долу на горе” – електроните заемат нивата в реда на нарастване на тяхната енергия.

Ако изходните атомни орбитали на една зона са заети само от един електрон, ансамбълът от N електрони на това ниво се обединяват по два и заемат само половината, най-ниските нива в зоната. Те всичките са свързващи нива. Това се наблюдава при алкалните метали (например при лития това е зоната $2s$).

Ако атомните орбитали комбинирани, за да се образува дадена зона са заети от 2 електрона, то $2N$ броя e^- се обединяват по двойки и всички нива в тази зона са заети. Те не са всичките свързващи.

в) интерпретация на проводимостта :

Един електрон, който участва в преноса на електричен ток, има допълнителна енергия, под формата на кинетична енергия. Следователно проводимост има само, ако някакъв минимален брой електрони могат да направят преход към енергетично ниво по-високо от това, на което се намират за осъществяване на връзка. Това предполага, че необходимата за отместването на по-високото енергетично ниво енергия не трябва да бъде много голяма. В противен случай приложеното върху метала електрично поле няма да е достатъчно, за да се извърши движение на електроните.



Структура на зоните и електричната проводимост.

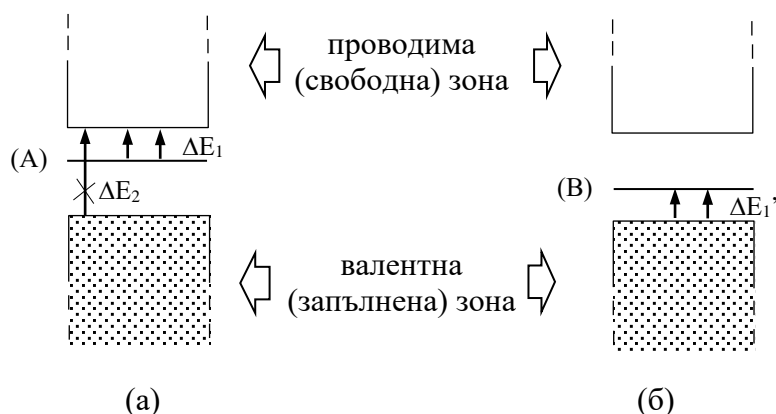
- твърди **изолатори** – в един изолатор всички заети зони са запълнени и първата свободна зона се намира над широка забранена зона. Енергетичната разлика между най-високото заето ниво и най-ниското свободно ниво е твърде голяма, за да може електрон да премине от едното на другото. В този случай следователно проводимост не е възможна. Такъв е случаят на твърд хелий, диамант и др.
- твърди **проводници** – проводимостта може да се осъществи по два начина :
 - ако най-високата заета зона не е запълнена, тези електрони могат лесно да минават на свободните нива, които са енергетично много близки до тяхното. Такъв случай има при лития и други метали.
 - ако най-високата заета зона е запълнена, но най-ниската свободна зона я “припокрива”, като при магнезия например, електроните имат възможност да преминат на незаетите нива от свободната зона, които са енергетично много близки до тях.

- твърди **полупроводници** – един полупроводник е много слаб проводник при ниски температури (при 0 °K той е изолатор), но проводимостта му нараства с температурата, обратно на тази при металите, при които в този случай проводимостта намалява. (Термопроводимостта се използва при термисторите.) Пример за полупроводникови елементи са силиций и германий, разположени на границата между металите и неметалите в периодичната система.

При полупроводниците, диаграмата на зоните е от типа на изолаторите, но енергетичната разлика между най-високата запълнена и първата свободна зона е малка (50-100 kJ/mol), поради което електроните могат да прескачат от едната зона в другата. Този преход се благоприятства от повишаване на температурата, която повишава енергията и подвижността на електроните. Преходът може също така да бъде предизвикан и от облъчване в резултат на абсорбиране на фотон от електрон (ефекта фотопроводимост).

Вътрешната (свойствената) полупроводимост, която е резултат от този механизъм, е най-често слаба, но тя може да бъде силно изменена от присъствието на други елементи в кристала, дори в много малки количества (от порядъка на 0,01%). Това е така наречената външна полупроводимост. Така проводимостта на силиция (с 4 валентни електрона) силно се повишава при присъствие на фосфор или арсен (от 5 група). Тези елементи притежават 5 валентни електрона. Те използват 4 за образуване на връзки на мястото на атома силиций, който заместват, като единият електрон остава незает. Тези неизползвани електрони (които са в повече) заемат енергетично ниво от забранената за силиция зона (фиг. 4-а), но близо до най-ниските нива от проводимата свободна зона. Следователно те могат лесно (трябва им много малко енергия) да преминат в проводимата зона и да осигурят проводимостта. По този начин силиций стимулиран от фосфора или арсена става n-полупроводник (n идва от "negative", проводимостта се осигурява от излишните електрони).

Проводимостта на силиция може да се увеличи и чрез въвеждане в състава на силициевия кристал на малко количество бор или алуминий (от трета група на периодичната система, т.е. с 3 валентни електрона). В този случай в твърдото тяло има недостиг на електрони, които се наричат "положителни дупки". Тези празни места съответстват на енергетични нива, разположени малко по-високо от валентната зона на силиция (фиг. 4 – б) и следователно електроните могат лесно да отидат на тях и да ги заемат. По този начин се освобождават места във валентната зона, която вече не е изцяло запълнена и е възможна известна подвижност на електроните, които я заемат. В този случай силиций става p-полупроводник (p="positive", проводимостта се осигурява от съществуването на положителни "дупки").



фиг.4. Механизми за външна проводимост на полупроводниците:

- (а) n-полупроводник – електроните в излишък от външния елемент имат ниво (А) близко до проводимата зона, на която лесно могат да преминат.
- (б) p-полупроводник – незаетото ниво (В) на чуждия елемент е близо до най-високото ниво от валентната зона. Електроните могат да го заемат, освобождавайки положителни дупки.

В двата случая, енергията ΔE_1 или $\Delta E_1'$ необходима за проводимостта е много по-малка от ширината на забранената зона ΔE_2 .

Добавяйки чужди елементи в много малко, но точно определено количество към предварително пречистен силиций или към германий, може да се изменят контролирано проводимите свойства. Това има много важно практическо приложение – транзистори, слънчеви батерии и др.

В зависимост от природата на токоносителите и стойността на електропроводимостта материалите се разделят на следните пет групи:

- 1) **Непроводящи тела или изолатори** – $R > 10^6 \Omega \cdot m$
- 2) **Полупроводници** – преходни елементи, интерметални съединения, соли, органични съединения
 - токът се пренася от електрони и дупки;
 - $10^{-7} < R < 10^3 \Omega \cdot m$ – между метали и изолатори;
 - температурен коефициент на проводимост – положителен.
- 3) **Проводници I род** – метали, някои оксиди и въглеродни материали;
 - $10^{-8} < R < 10^{-5} \Omega \cdot m$
 - токоносител – електрони;
 - температурен коефициент на проводимост – отрицателна.
- 4) **Проводници II род или йонни проводници** – много твърди соли ($10^1 < R < 10^6 \Omega \cdot m$),
 - йонни стопилки ($10^{-3} < R < 10^{-1} \Omega \cdot m$)
 - **разтвори на електролити** ($10^{-2} < R < 10^{-4} \Omega \cdot m$)
 - температурен коефициент на проводимост – положителна.
- 5) **Смесени проводници** – тела съчетаващи електронна и йонна проводимост (разтвори на алкални и алкалоземни метали в течен амоняк, някои твърди соли);
 - електропроводимостта и знакът на температурния коефициент зависи от състава на проводника, температурата и се изменя от стойности характерни за чисто йонните проводници, до стойности присъщи за металите.

5. Общи физични и химични свойства на металите :

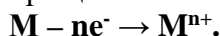
- а) **полиморфизъм** – съществуване на едно вещество в повече от една кристална форма. Различните форми се наричат полиморфни. Някои метали при определени условия преминават от една в друга полиморфна форма, което е свързано с изменение на механичните и на физичните им свойства. Полиморфните превръщания при металите, оказват голямо влияние на процесите при формоването на метални детайли и тяхното използване при различни условия. С тях се обяснява различието във физико-механичните свойства на незакалените и закалените стомани.
- б) **цвят и метален блясък** – Металите са непрозрачни понеже слабосвързаните електрони гасят светлинните трептения (поглъщат светлинните лъчи и ги превръщат в топлина). В компактно състояние имат метален блясък (Алуминият запазва металният си блясък и в прахообразно състояние). Най-ярко блестят среброто и паладия. Ако метал поглъща част от светлинния спектър (с определена дължина на вълната), а останалата отразява, той има цвят. Медта поглъща зелената част от светлината и има червен цвят, златото поглъща синята и има жълт цвят. Повечето метали са сребристо бели, защото отразяват в еднаква степен целия светлинен спектър. Металите отразяват и електромагнитните трептения и радиовълновия обхват.
- в) **електропроводност** – Металите са проводници от първи род – с електронна проводимост от 10^4 до $10^6 \Omega^{-1} \cdot cm^{-3}$. Повишаването на температурата, на дефектите в металната решетка и на количеството примеси намаляват електропроводността. Поради това сплавите на металите имат по-ниска електропроводност от чистите метали. При температура близка до абсолютната нула, около 24 метала проявяват свойството свръхпроводимост.
По специфичната си електропроводност металите са подредени в реда :
 $Ag > Cu > Au > Zn > Pt > Fe > Sn > Pb > Hg > \dots$
- г) **топлопроводност** – С повишаване на температурата, в който и да е участък от метала, нараства амплитудата на трептене на положителните йони във възлите на кристалната решетка. Чрез непрекъснатото движение на “свободните” електрони, тази енергия се предава от йон на йон и разликата в температурата изчезва.

д) механични свойства – Металите съчетават в себе си много добри якостни и пластични свойства, които са необходими за формоване на детайли по различни методи: леење, коване, щамповане, рязане, изтегляне, валцуване. Механичните свойства зависят от кристалната решетка, каква е концентрацията на дефектите и дислокациите, наличие и вид на примесите, структура, едрина на металните зърна.

е) магнитни свойства – металите се отнасят различно във външно магнитно поле. Едни от тях диамагнитните отблъскват, а други (парамагнитните вещества) концентрират магнитните силови линии. Тези свойства се определят от строежа на електронната обвивка на атома. Когато във валентния слой има несдвоени електрони, магнитните им полета си взаимодействат с външното и следователно проявяват парамагнитни свойства. Fe, Co, Ni имат феромагнитни свойства, т.е. съгъстват, събират магнитните силови линии, имат висок коефициент на магнитна проникваемост и запазват постоянно намагнитването си.

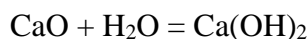
ж) контактен потенциал – при контакт на два различни метала, от този с по-висока концентрация на електронен газ преминават електрони към другия. На граничната повърхност възниква потенциална разлика, наричана контактен потенциал. При някои метали той е функция от температурата. На това свойство се залага при получаване на термодвойки, служещи за измерване на високи температури.

з) химични свойства – Металите са редуктори, т.е. при химични взаимодействия атомите на металите отдават електрони и се превръщат в положително заредени йони :

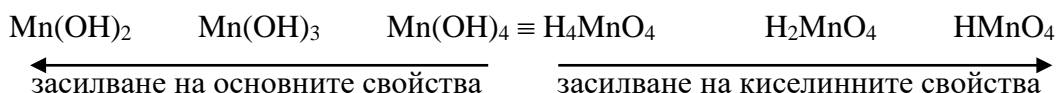


Металите реагират с окислително действащи вещества, като най-популярните им съединения са техните оксиди и хидроксиди.

Оксидите (M_xO_y) на най-активните метали (алкалните и алкалоземните) притежават силно основен характер, те са анхидриди (обезводнен хидроксид) на алкалните и алкалоземните основи.



Метални хидроксиди $M(OH)_n$ - при хидроксидите на активните метали, връзката между металния йон и кислорода е силно полярна, докато връзката кислород-водород е ковалентна слабо полярна. При електролитна дисоциация дават метален катион и хидроксилни аниони. С намаляване на химичната активност на металите, както и степента на окисление техните оксиди и хидроксиди преминават през амфотерен към киселинен характер.



При киселинните хидроксиди връзката между водородните йони и киселинния радикал е силно полярна, поради което при електролитна дисоциация дават водородни катиони и киселинен остатък. При амфотерните хидроксиди може да настъпи дисоциация, която да доведе до освобождаване на OH^- или на H^+ .

