

Лекция № 2

***Классификация металлов**

***Кристаллическое строение металлов**

***Полиморфные превращения**

Классификация металлов

В химии под металлами понимают определенную группу элементов расположенную в левой части периодической таблицы. Эти элементы, вступая в химические реакции, с элементами неметаллами отдают им свои внешние (валентные электроны). Это является следствием того, что у металлов внешние электроны слабо связаны с ядром. Кроме того, на наружных электронных орбиталях у металлов всего 1-2 электрона, тогда как у неметаллов 5-8. Из 106 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева 76 составляют металлы. Все элементы расположенные левее индия и таллия являются металлами, а правее сурьмы и висмута неметаллы.

Все металлы имеют общие характерные свойства, отличающие их от других веществ. Это обусловлено особенностями их внутриатомного строения. Валентные электроны легко отрываются и свободно перемещаются между образовавшимися положительно заряженными ионами. Слабая связь отдельных электронов с остальной частью атома и является характерной особенностью атомов металлических веществ, обуславливающей их химические, физические и механические свойства.

Общее число не связанных с определенным атомом электронов в различных металлах неодинаково. Этим объясняется довольно значительное различие в степени "металличности" отдельных металлов. Наличием электронного газа объясняют и особый тип межатомной связи, присущей металлам. Металлический тип связи характеризуется тем, что между решеткой из положительно заряженных ионов и окружающими их свободными валентными электронами возникает электростатическое притяжение.

В технике под металлами понимают вещества, обладающие определенными металлическими свойствами: пластичностью, высокой тепло- и электропроводностью, термоэлектронной эмиссией (т. е. способность испускать электроны при нагреве), хорошей отражательной способностью (т.е. обладают «металлическим блеском и непрозрачны), имеют положительный температурный коэффициент электросопротивления (т.е. с повышением температуры электросопротивление увеличивается). Этими свойствами обладают не только чистые элементы металлы, но и более сложными вещества, в состав которых может входить несколько элементов металлов и неметаллов. Сложные вещества, обладающие металлическими свойствами, называют - металлическими сплавами.

Все металлы можно разделить на две группы черные и цветные.

Черные металлы – имеют темно-серый цвет, большую плотность (кроме щелочноземельных), высокую температуру плавления (часто обладают полиморфизмом). Типичный представитель – железо (Fe).

Цветные металлы – чаще всего имеют характерную окраску. Обладают высокой пластичностью, малой твердостью, относительно низкой температурой плавления (отсутствует полиморфизм). Типичный представитель – медь (Cu).

Черные металлы делятся на:

* железные металлы (ферромагнетики) – некоторые металлы способны намагничиваться в магнитном поле. После удаления магнитного поля намагниченность остается такое явление называется – остаточным магнетизмом. Эта способность характерна всем ферромагнетикам (выше температуры «точки» Кюри все металлы становятся парамагнитными) Применяют как добавки (кобальт, никель, марганец) к сплавам железа или основы сплавов;

* тугоплавкие металлы – температура плавления выше, чем у железа (1539 °С). Применяются как легирующие добавки к сплавам или в качестве основы термостойких сплавов;

* металлы урановой группы (актиниды) – применяются в сплавах атомной энергетики;

* редкоземельные металлы (лантаноиды) – эти металлы имеют сходные химические составы но разные физические свойства. Применяются в качестве присадок к сплавам. Трудно отделяются друг от друга применяются в качестве «смешанных сплавов» *мишметалл* – 40-45% Церия (Ce) и 45-50% других редкоземельных элементов;

* щелочноземельные металлы – в свободном состоянии почти не применяются за исключением специальных случаев (применяются в качестве теплоносителей в атомных реакторах).

Цветные металлы делятся на:

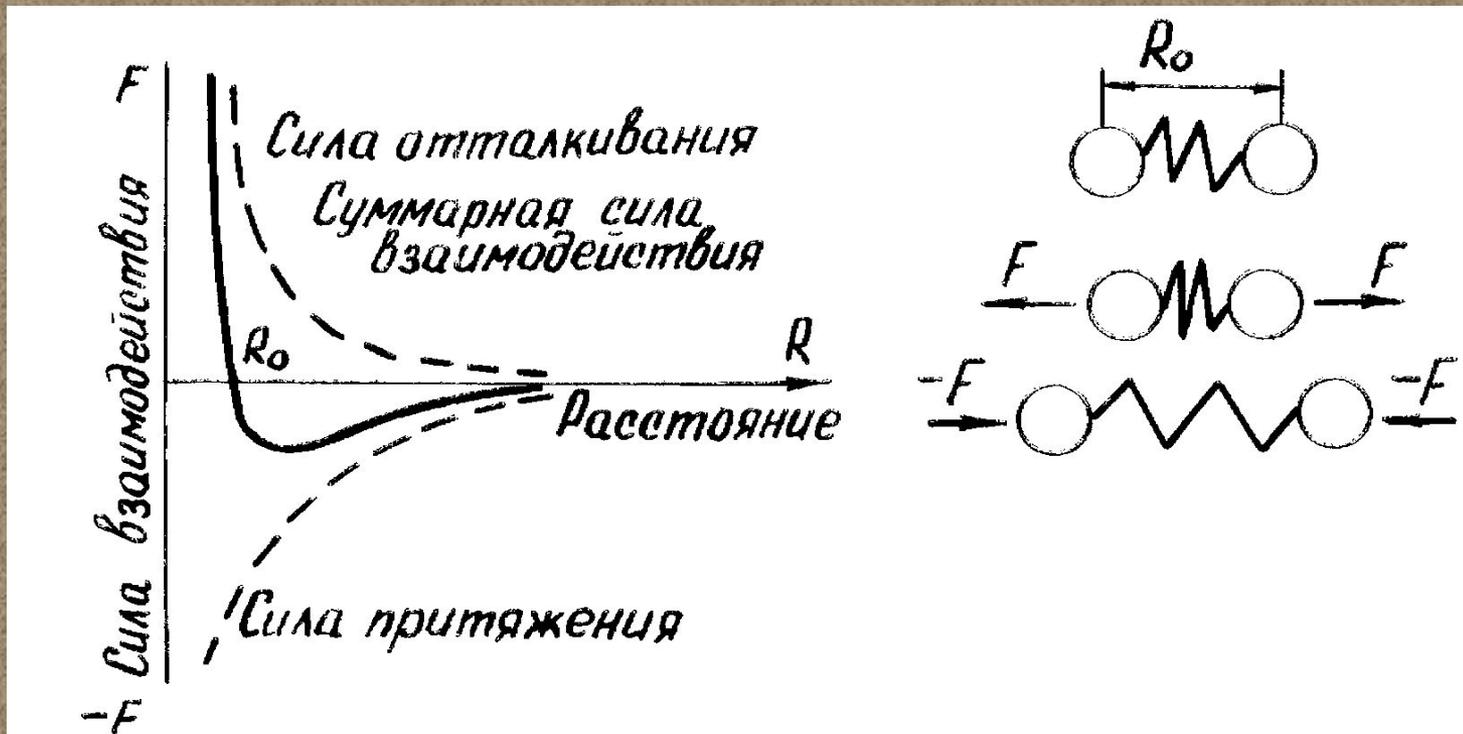
* легкие металлы – обладают низкой плотностью высокой тепло- и электропроводностью;

* благородные металлы – серебро, золото и т.д. обладают высокой стойкостью против коррозии;

* легкоплавкие металлы – цинк, кадмий, ртуть и элементы с ослабленными металлическими свойствами галлий, германий.

Кристаллическое строение металлов

Сила связи в металлах определяется соотношением между силами отталкивания и притяжения между ионами и электронами. Атомы (ионы) располагаются на таком расстоянии один от другого, чтобы энергия взаимодействия была минимальной.



Сближение атомов (ионов) на расстояние меньше R_0 или удаление их на расстояние больше R_0 осуществимо лишь при совершении определенной работы против сил отталкивания или притяжения. Если расстояние уменьшить и сжать пружину, то между шарами появится сила отталкивания (F), которая будет стремиться вернуть их в равновесное состояние. При увеличении расстояния появится сила притяжения ($-F$). В связи с этим атомы в металлах располагаются закономерно, образуя правильную кристаллическую решетку.

Элементарной кристаллической ячейкой – называется наименьший объем кристалла, дающий представление об атомной структуре металла во всем объеме.

Размеры кристаллической решетки характеризуются параметрами или периодами решетки. Расстояние между центрами соседних атомов измеряется ангстремами ($1\text{Å}^0=10^{-10}$ м), килоиксами ($1\text{кХ}=1,00202\text{Å}^0$) или нанометрами ($1\text{нм}=10^{-9}$ м). Период решетки металлов находится в пределах $1...7\text{Å}^0$.

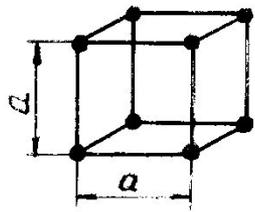
Половину наименьшего расстояния между центрами атомов называют атомным радиусом.

Число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку, называется базисом.

Плотность кристаллической решетки - характеризуется координационным числом, под которым понимают число атомов, находящихся на равном и наименьшем расстоянии от данного атома. Чем выше координационное число, тем больше плотность упаковки атомов. Для кубической ячейки координационное число обозначается буквой "К", а гексагональной - "Г".

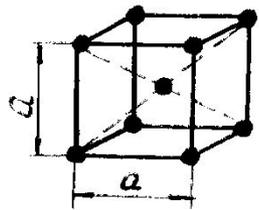
Базис решетки обозначается буквой "n". Основными видами ячеек, которые имеют металлы, являются: кубическая объемноцентрированная (ОЦК), кубическая гранецентрированная (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ).

На одну элементарную ячейку ОЦК приходится два атома ($n=2$): один в центре куба, а другой вносят атомы, располагающиеся в вершинах куба. Каждый атом в вершине куба одновременно принадлежит восьми сопряженным элементарным ячейкам и на данную ячейку приходится лишь $1/8$ часть, а на всю ячейку $(1/8) \times 8 = 1$ атом. Координационное число считается для центрального атома и соответствует К8.



Простая кубическая

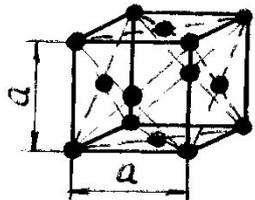
$$n = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1, \text{ КВ}$$



Объемноцентрированная
кубическая (ОЦК)

$$n = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2, \text{ КВ}$$

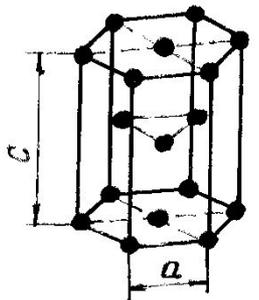
K, Na, Li, Fe_α, Ti_β, Mo, W, U, Cz и др.



Гранцентрированная
кубическая (ГЦК)

$$n = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4, \text{ К12}$$

Au, Ag, Pt, Pd, Ca_α, Ni, Fe_γ, Cu и др.



Гексогональная
плотноупакованная (ГПУ)

$$n = 12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3 = 6, \text{ Г12}$$

Ti_α, Mg, Cd, Ru, Zn, Be, Ca_β и др.
 $c/a = 1,633$

На одну элементарную ячейку ГЦК приходится четыре атома ($n=4$): из них один вносят атомы в вершинах куба, а три суммарно вносят атомы, находящиеся на середине грани, так как каждый из таких атомов принадлежит двум ячейкам: $(1/2) \times 6 = 3$. Координационное число считается для атома, расположенного в центре грани, и соответствует К12.

На одну элементарную ячейку ГПУ приходится шесть атомов ($n=6$): из них три находятся внутри ячейки. Два атома в центре граней дают один атом: $(1/2) \times 2 = 1$, а двенадцать вершинных атомов - два атома: $(1/6) \times 12 = 2$. Координационное число считается для атома, расположенного внутри ячейки, и соответствует Г12.

Полиморфные превращения

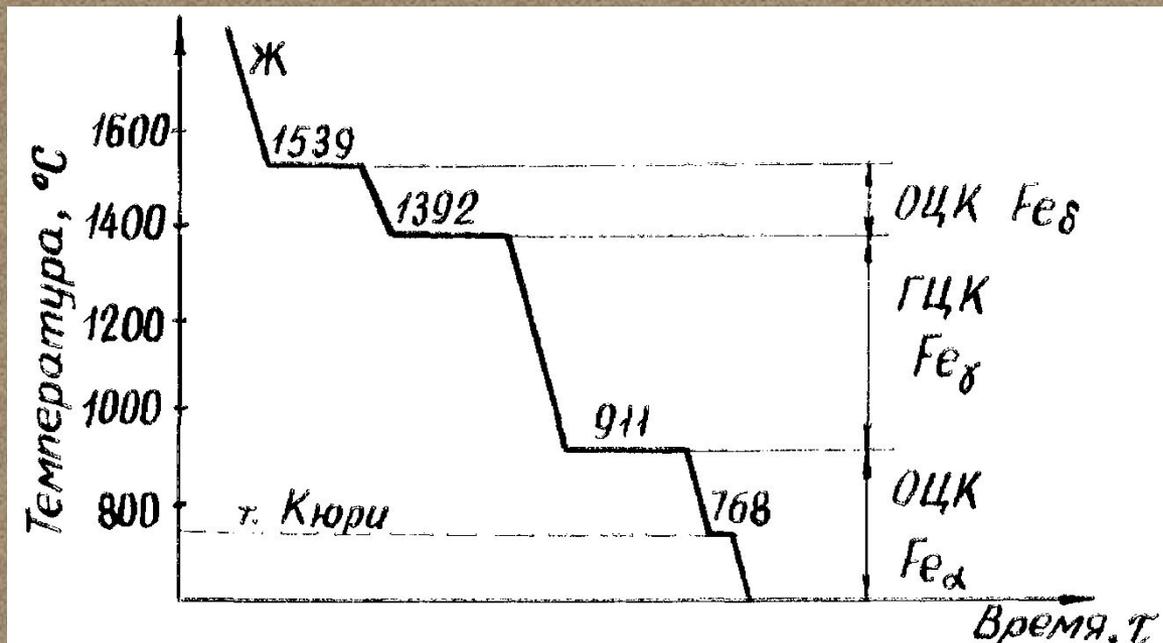
Вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях – твердое, жидкое и газообразное. В твердом состоянии атомы расположены закономерно в кристаллической решетке. Переход из твердого в жидкое происходит при определенной температуре и с изменением свойств. В жидкости атомы сохраняют «ближний порядок» закономерно расположены только небольшое количество атомов, а не атомы всего объема как в твердом состоянии. Ближний порядок неустойчив он то возникает, то разрушается. В газообразном состоянии атомы хаотично двигаются в объеме. В некоторых случаях возможен переход из твердого в газообразное состояние – сублимация.

В твердом состоянии все металлы имеют кристаллическую решетку. С повышением температуры или давления параметры решеток могут меняться. Некоторые металлы в твердом состоянии при различных температурах могут иметь разные кристаллические решетки. Это явление называется - полиморфизмом. Полиморфные модификации, начиная с низкой температуры обозначаются греческими буквами α , β , γ .

Существование одного элемента в нескольких кристаллических формах (кристаллических модификациях) называется полиморфизмом или аллотропией. Перестройка кристаллической решетки в твердом состоянии называется вторичной кристаллизацией

Каждая полиморфная модификация имеет свою область температур, при которых она устойчива. Превращение одной кристаллической формы в другую происходит при постоянной температуре с выделением значительного количества тепла при охлаждении, что связано с затратой определенной энергии на перестройку кристаллической решетки, и с поглощением тепла при нагреве.

Кристаллизационный процесс, начинается с образования зародышей (как правило, на границах зерен) и последующего их роста. В результате образуются новые кристаллические зерна, имеющие другой размер и форму. Скачкообразно изменяются все свойства: удельный объем, теплоемкость, теплопроводность, механические и химические свойства.

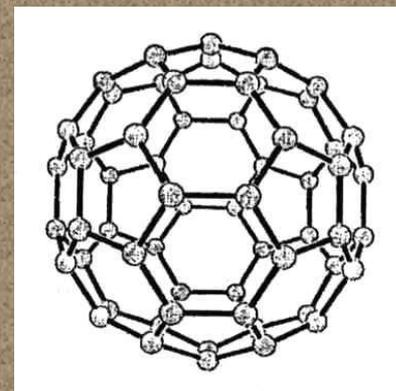
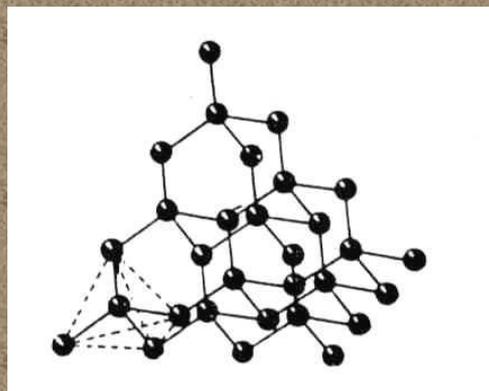
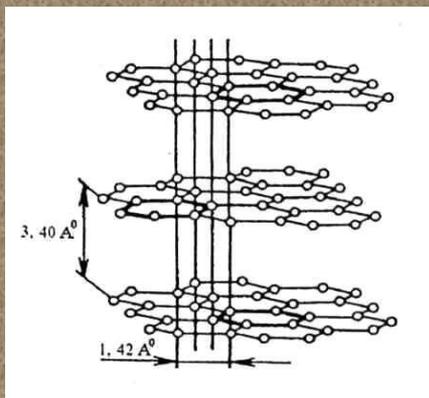


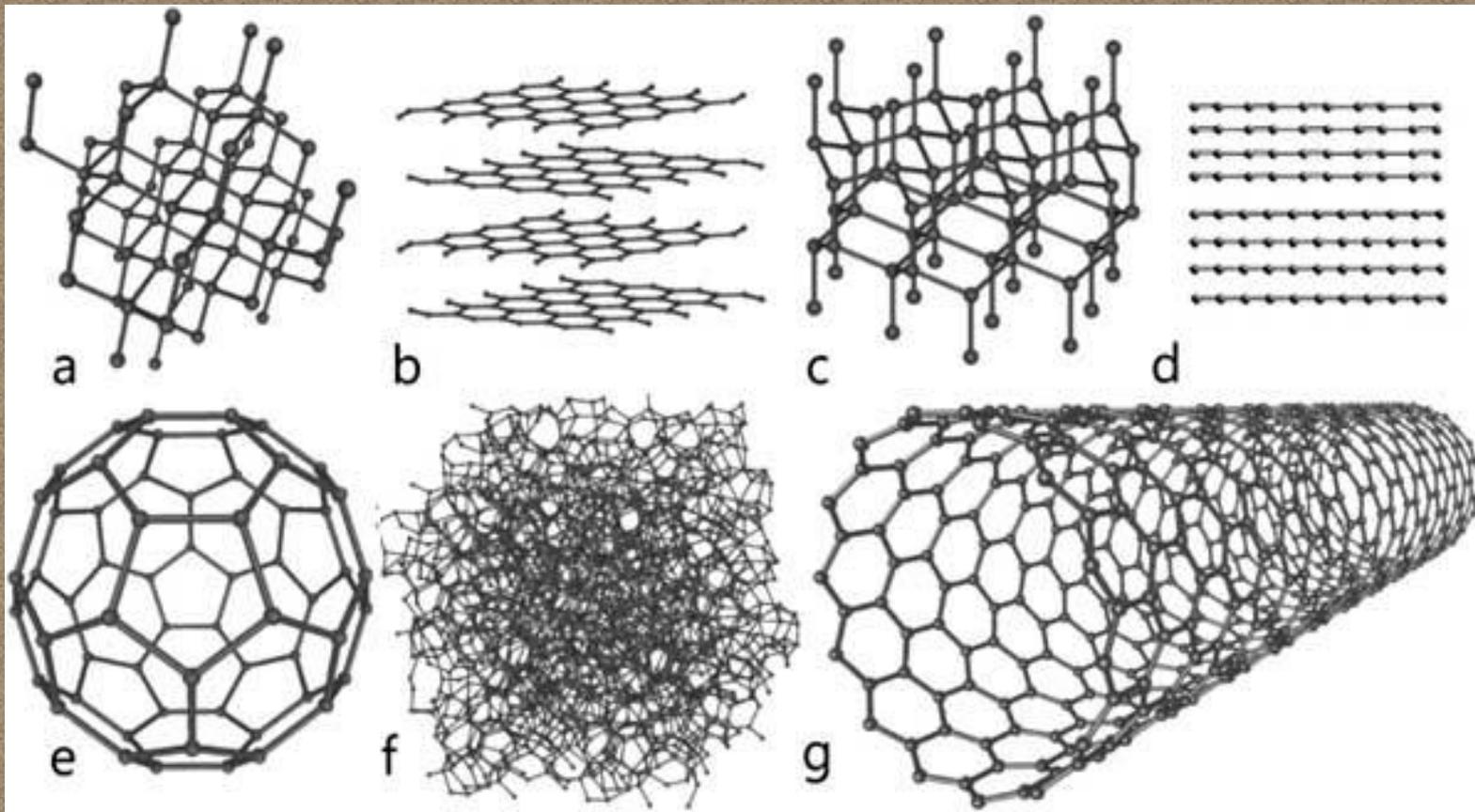
Температурным полиморфизмом обладают около тридцати металлов, например: марганец (α-Mn, β-Mn, γ-Mn, δ-Mn), титан (α-Ti, β-Ti), кобальт (α-Co, β-Co), олово (α-Sn, β-Sn) и др. Часть металлов не имеют полиморфных превращений, например: Ni (ГЦК), Au (ГЦК), Ag (ГЦК), Pt (ГЦК), Cu (ГЦК), Zn (ГПУ).

Железо имеет две температуры полиморфного превращения 911 °C и 1392 °C. При 911 °C решетка (OЦК) α-Fe перестраивается в (ГЦК) γ-Fe. При 1392 °C решетка вновь перестраивается в OЦК и модификацию δ-Fe. При 768 °C (точка Кюри) на кривой охлаждения получается площадка, связанная с изменением магнитных свойств железа. Ниже 768 °C железо магнитно, выше - парамагнитно.

Примером полиморфного превращения, обусловленного изменением температуры и давления, является изменение кристаллического строения углерода. В обычных условиях он находится в виде модификации графита, а при нагреве до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении порядка 10^{10} Па образуется модификация алмаза.

В середине восьмидесятых годов открыта третья форма углерода в виде замкнутых сферических или сфероидальных молекул, состоящих из пяти- и шестиугольников - фуллерены. В зависимости от количества объединенных атомов углерода, существуют фуллерены $\text{C}_{28}\dots\text{C}_{960}$. Наиболее стабильными являются молекулы C_{60} и C_{70} .





Кристаллические структуры аллотропных модификаций углерода:

a — алмаз, b — графит, c — лонсдейлит (гексагональный алмаз),
 d — карбин, e — фуллерен C₆₀, f — аморфный углерод,
 g — одностенная углеродная нанотрубка.

Полиморфизм углерода себя еще не исчерпал. Эксперименты, проведенные различными группами ученых, показали, что графит, находящийся при комнатной температуре, под давлением выше 14 ГПа — при так называемом холодном сжатии — испытывает необычный структурный переход, сопровождающийся изменением электрического сопротивления, оптических свойств и твердости. О том, что происходит внутренняя перестройка структуры графита, говорят также и данные рентгеноструктурного анализа. Высказывались предположения, что это может быть некая промежуточная фаза между алмазом и графитом (лонсдейлит) или даже аморфный углерод. Однако рамановская спектроскопия и дифракционное рассеяние рентгеновских лучей вскоре опровергли эти гипотезы. И лишь после этого ученые стали говорить о возможности существования новой разновидности углерода. Необходимо было только выяснить, устойчива ли данная аллотропная модификация, какова ее кристаллическая структура, механические свойства и т. п.