**ОТНОШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ К КИСЛОТАМ**

Чаще всего в химической практике используются такие сильные кислоты как серная H2SO4, соляная HCl и азотная HNO3.

**Соляная кислота (HCl)**

Соляная кислота – это техническое название хлороводородной кислоты. Получают ее путем растворения в воде газообразного хлороводорода – HCl. Ввиду невысокой его растворимости в воде, концентрация соляной кислоты при обычных условиях не превышает 38%. Поэтому независимо от концентрации соляной кислоты процесс диссоциации ее молекул в водном растворе протекает активно:

HCl http://www.chem-astu.ru/chair/study/metals/5_Metals-Acids.files/image001.gif H+ + Cl-

Образующиеся в этом процессе ионы водорода H+ выполняют роль [окислителя](http://www.chem-astu.ru/chair/study/genchem/r6_1.htm), окисляя ***металлы, расположенные в*** [***ряду***](http://www.chem-astu.ru/chair/study/metals/1_General.shtml#Activities) ***активности левее водорода***. Взаимодействие протекает по схеме:

**Me + HCl http://www.chem-astu.ru/chair/study/metals/5_Metals-Acids.files/image002.gif соль + H2↑**

При этом соль представляет собой хлорид металла (NiCl2, CaCl2, AlCl3), в котором число хлорид-ионов соответствует степени окисления металла.

***Соляная кислота является слабым окислителем, поэтому металлы с переменной валентностью окисляются ей до низших положительных степеней окисления:***

***Fe0*** → ***Fe2+***

***Co0*** → ***Co2+***

***Ni0*** → ***Ni2+***

***Cr0*** → ***Cr2+***

***Mn0*** → ***Mn2+ и др.***

Пример:

2 Al + 6 HCl → 2 AlCl3 + 3 H2↑

2│Al0 – 3*e*- → Al3+ - окисление

3│2H+ + 2*e*- → H2 – восстановление

***Соляная кислота пассивирует свинец (Pb).*** Пассивация свинца обусловлена образованием на его поверхности трудно растворимого в воде хлорида свинца (II), который защищает металл от дальнейшего воздействия кислоты:

Pb + 2 HCl → **PbCl2**↓ + H2↑

**Серная кислота (H2SO4)**

В промышленности получают серную кислоту очень высокой концентрации (до 98%). Следует учитывать различие окислительных свойств разбавленного раствора и концентрированной серной кислоты по отношению к металлам.

**Разбавленная серная кислота**

В разбавленном водном растворе серной кислоты большинство ее молекул диссоциируют:

H2SO4 http://www.chem-astu.ru/chair/study/metals/5_Metals-Acids.files/image001.gif H+ + HSO4-

HSO4- http://www.chem-astu.ru/chair/study/metals/5_Metals-Acids.files/image001.gif H+ + SO42-

Образующиеся ионы ***Н+*** выполняют функцию ***окислителя***.

Как и соляная кислота, ***разбавленный*** раствор серной кислоты взаимодействует ***только с металлами активными и*** ***средней активности*** (расположенными в ряду активности до водорода).

Химическая реакция протекает по схеме:

**Ме + H2SO4(разб.)** → **соль + H2↑**

Пример:

2 Al + 3 H2SO4(разб.) → Al2(SO4)3 + 3 H2↑

1│2Al0 – 6*e*- → 2Al3+ - окисление

3│2H+ + 2*e*- → H2 – восстановление

***Металлы с переменной валентностью окисляются разбавленным раствором серной кислоты до низших положительных степеней окисления:***

***Fe0*** → ***Fe2+***

***Co0*** → ***Co2+***

***Ni0*** → ***Ni2+***

***Cr0*** → ***Cr2+***

***Mn0*** → ***Mn2+ и др.***

***Свинец (Pb) не растворяется в серной кислоте (если ее концентрация ниже 80%)***, так как образующаяся соль PbSO4 нерастворима и создает на поверхности металла защитную пленку.

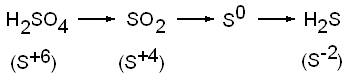
**Концентрированная серная кислота**

В концентрированном растворе серной кислоты (выше 68%) большинство молекул находятся в ***недиссоциированном*** состоянии, поэтому ***функцию окислителя выполняет сера***, находящаяся в высшей степени окисления (S+6). Концентрированная H2SO4 окисляет все металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше потенциала окислителя – сульфат-иона SO42- (0,36 В). В связи с этим, с ***концентрированной*** серной кислотой реагируют и ***некоторые малоактивные металлы***.

Процесс взаимодействия металлов с концентрированной серной кислотой в большинстве случаев протекает по схеме:

**Me + H2SO4 (конц.) http://www.chem-astu.ru/chair/study/metals/5_Metals-Acids.files/image002.gif соль + вода + продукт восстановления H2SO4**

***Продуктами восстановления*** серной кислоты могут быть следующие соединения серы:



Практика показала, что при взаимодействии металла с концентрированной серной кислотой выделяется смесь продуктов восстановления, состоящая из H2S, S и SO2. Однако, один из этих продуктов образуется в преобладающем количестве. Природа основного продукта определяется ***активностью металла***: чем выше активность, тем глубже процесс восстановления серы в серной кислоте.

Взаимодействие металлов различной активности с концентрированной серной кислотой можно представить схемой:



***Алюминий*** (Al) и ***железо*** (Fe) не реагируют с ***холодной*** концентрированной H2SO4, покрываясь плотными оксидными пленками, однако при нагревании реакция протекает.

***Ag, Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt*** не реагируют с серной кислотой.

***Концентрированная*** серная кислота является ***сильным окислителем***, поэтому при взаимодействии с ней металлов, обладающих переменной валентностью, последние окисляются ***до более высоких степеней окисления***, чем в случае с разбавленным раствором кислоты:

**Fe0** →**Fe3+,**

**Cr0** →**Cr3+,**

**Mn0** → **Mn4+**,

**Sn0** →**Sn4+**

***Свинец (Pb)*** окисляется до ***двухвалентного*** состояния с образованием растворимого гидросульфата свинца ***Pb(HSO4)2***.

Примеры:

Активный металл

8 A1 + 15 H2SO4(конц.)→4A12(SO4)3 + 12H2O + 3H2S

4│2Al0 – 6*e*- → 2Al3+ - окисление

3│ S6+ + 8e → S2-– восстановление

Металл средней активности

2Cr + 4 H2SO4(конц.)→ Cr2(SO4)3 + 4 H2O + S

1│ 2Cr0 – 6e →2Cr3+- окисление

1│ S6+ + 6e → S0 - восстановление

Металл малоактивный

2Bi + 6H2SO4(конц.)→ Bi2(SO4)3 + 6H2O + 3SO2

1│ 2Bi0 – 6e → 2Bi3+ – окисление

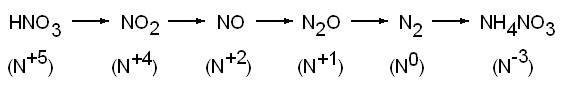
3│ S6+ + 2e →S4+ - восстановление

**Азотная кислота (HNO3)**

Особенностью азотной кислоты является то, что азот, входящий в состав NO3- имеет высшую степень окисления +5 и поэтому обладает сильными окислительными свойствами. Максимальное значение электродного потенциала для нитрат-иона равно 0,96 В, поэтому азотная кислота – более сильный окислитель, чем серная. Роль окислителя в реакциях взаимодействия металлов с азотной кислотой выполняет N5+. Следовательно, ***водород H2 никогда не выделяется*** при взаимодействии металлов с азотной кислотой (***независимо от концентрации***). Процесс протекает по схеме:

**Me + HNO3 http://www.chem-astu.ru/chair/study/metals/5_Metals-Acids.files/image002.gif соль + вода + продукт восстановления HNO3**

***Продукты восстановления HNO3:***



Обычно при взаимодействии азотной кислоты с металлом образуется смесь продуктов восстановления, но как правило, один из них является преобладающим. ***Какой из продуктов будет основным, зависит от концентрации кислоты и активности металла.***

**Концентрированная азотная кислота**

Концентрированным считают раствор кислоты плотностью ρ > 1,25 кг/м3, что соответствует   
концентрации > 40%. Независимо от активности металла реакция взаимодействия с HNO3 (конц.) протекает по схеме:

**Me + HNO3(конц.)** → **соль + вода + NO2**

С концентрированной азотной кислотой не взаимодействуют благородные металлы (***Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt***), а ряд металлов (***Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni***) при ***низкой температуре*** пассивируются концентрированной азотной кислотой. Реакция возможна при повышении температуры, она протекает по схеме, представленной выше.

Примеры

Активный металл

         Al + 6HNO3(конц.) → Al(NO3)3 + 3H2O + 3NO2↑

1│ Al0 – 3e → Al3+ - окисление

3│ N5+ + e → N4+ - восстановление

Металл средней активности

Fe + 6HNO3(конц.) → Fe(NO3)3 + 3H2O + 3NO↑

1│ Fe0 – 3e → Fe3+ - окисление

3│ N5+ + e → N4+ - восстановление

Металл малоактивный

Ag + 2HNO3(конц.) → AgNO3 + H2O + NO2↑

1│ Ag0 – e →Ag+ - окисление

1│ N5+ + e → N4+ - восстановление

**Разбавленная азотная кислота**

***Продукт восстановления*** азотной кислоты в разбавленном растворе зависит от ***активности металла***, участвующего в реакции:



Примеры:

Активный металл

         8Al + 30HNO3(разб.) → 8Al(NO3)3 + 9H2O + 3NH4NO3

8│ Al0 – 3e → Al3+ - окисление

3│ N5+ + 8e → N3- - восстановление

         Выделяющийся в процессе восстановления азотной кислоты аммиак сразу взаимодействует с избытком азотной кислоты, образуя соль – нитрат аммония NH4NO3:

         NH3 + HNO3 → NH4NO3.

Металл средней активности

10Cr + 36HNO3(разб.) → 10Cr(NO3)3 + 18H2O + 3N2

10│ Cr0 – 3e → Cr3+ - окисление

  3│ 2N5+ + 10e → N20 - восстановление

         Кроме ***молекулярного азота*** (N2) при взаимодействии металлов средней активности с разбавленной азотной кислотой образуется в равном количестве ***оксид азота*** (I) – N2O. В уравнении реакции нужно писать ***одно из этих веществ***.

Металл малоактивный

3Ag + 4HNO3(разб.) → 3AgNO3 + 2H2O + NO

3│ Ag0 – e →Ag+ - окисление

1│ N5+ + 3e → N2+ - восстановление

**«Царская водка»**

«Царская водка» (ранее кислоты называли водками) представляет собой смесь одного объема азотной кислоты и трех-четырех объемов концентрированной соляной кислоты, обладающую очень высокой окислительной активностью. Такая смесь способна растворять некоторые малоактивные металлы, не взаимодействующие с азотной кислотой. Среди них и «царь металлов» - золото. Такое действие «царской водки» объясняется тем, что азотная кислота  окисляет соляную с выделением свободного хлора и образованием хлороксида азота (III), или хлорида нитрозила – NOCl:

HNO3 + 3 HCl → Cl2 + 2 H2O + NOCl

Хлорид нитрозила далее разлагается по схеме:

2 NOCl → 2 NO + Cl2

Хлор в момент выделения состоит из атомов. Атомарный хлор является сильнейшим окислителем, что и позволяет «царской водке» воздействовать даже на самые инертные «благородные металлы».

Реакции окисления золота и платины протекают согласно следующим уравнениям:

Au + HNO3 + 4 HCl → H[AuCl4] + NO + 2H2O

3Pt + 4HNO3 + 18HCl → 3H2[PtCl6] + 4NO + 8H2O

На Ru, Os, Rh и Ir «царская водка» не действует.