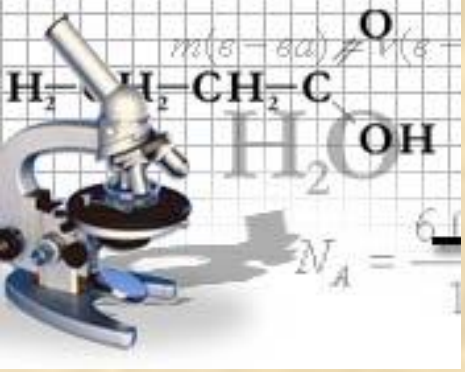
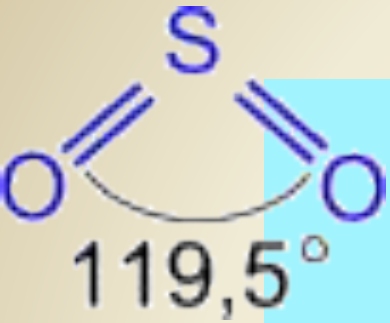


Кислородные соединения серы

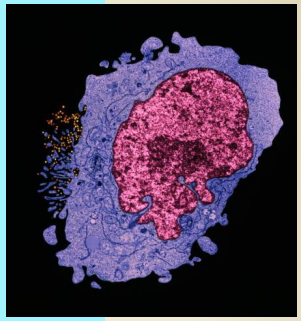
Оксид серы IV

SO_2

(сернистый ангидрид; сернистый газ)



Бесцветный газ с резким запахом; хорошо растворим в воде (в 1V H_2O растворяется 40V SO_2 при н.у.); t°пл. = -75,5°C; t°кип. = -10°C. Обесцвечивает многие красители, убивает микроорганизмы.



Химические свойства:

кислотный оксид

→ $SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3$

Реакции **окисления** ($S^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow S^{+6}$)

$SO_2 + O_2 \leftrightarrow SO_3$

Реакции **восстановления** ($S^{+4} + 4\bar{e} \rightarrow S^0$)

$SO_2 + C \xrightarrow{t^\circ} S + CO_2$

Получение

$S + O_2 \rightarrow SO_2$

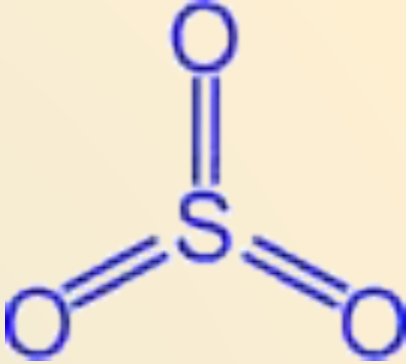
$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$

$Cu + 2H_2SO_4(конц) \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

Оксиды серы

Оксид серы VI

SO_3 (серный ангидрид)



Бесцветная летучая жидкость,
t°пл. = 17°C; t°кип. = 66°C;
на воздухе "дымит", сильно поглощает влагу
(хранят в запаянных сосудах).

Химические свойства

- кислотный оксид
  - $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
    $\updownarrow$
    $H^+ + HSO_4^-$
    $\updownarrow$
    $2H^+ + SO_4^{2-}$
  - солеобразующий
    $SO_3 + MeOH\ (MeO) \rightarrow Me\ SO_4$
  - $SO_3 + O_2 \not\rightarrow$
- SO_3 - сильный окислитель

Получение

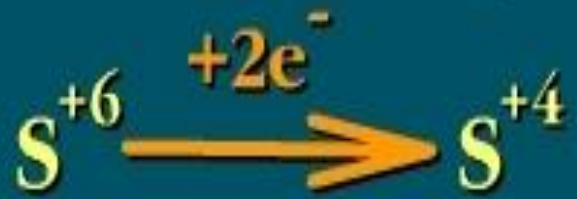
- $2SO_2 + O_2 \leftarrow^{кат;450°C} \rightarrow 2SO_3$
- $Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3SO_3\uparrow$

Свойства SO_2

$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$

$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$

Свойства SO_3



$3SO_3 + H_2S = 4SO_2 + H_2O$

Получение оксидов

Лабораторные способы	
SO_2	$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SO_3 \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$
SO_2	$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$
Промышленные способы	
SO_2	$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$
SO_3	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ катализатор V_2O_5

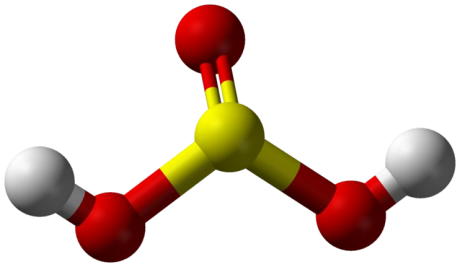
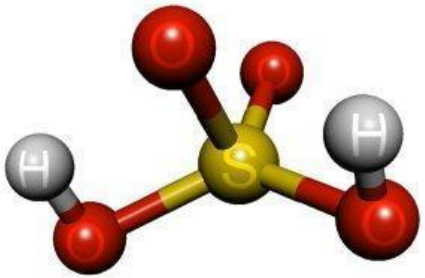
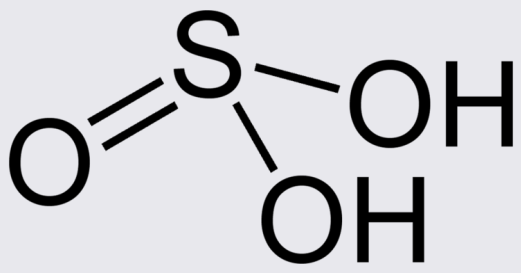
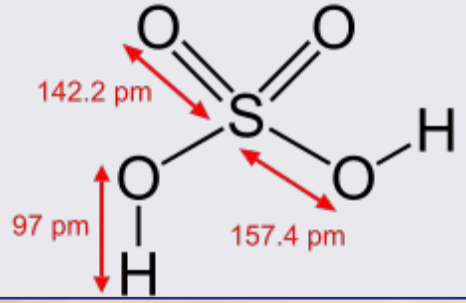
H_2SO_4

Физические свойства

Тяжелая маслянистая жидкость ("купоросное масло");
ρ= 1,84 г/см3; t°пл. = 10,3°С, t°кип. = 296°С
нелетучая, хорошо растворима в воде
– с сильным нагревом!;
очень гигроскопична,
обладает водоотнимающими свойствами
(обугливание бумаги, дерева, сахара).

Кислоту вливать малыми порциями в воду, а не наоборот!

Сернистая и серная кислоты

Параметр сравнения	Сернистая кислота	Серная кислота
Отношение к воде	Существует только в растворах	Смешивается с водой в любых соотношениях, поглощает воду с выделением большого количества теплоты
Модель молекулы		
Структурная формула		

Химические свойства

H_2SO_4 - сильная двухосновная кислота

$$H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^- \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

гидросульфаты

сульфаты

с основными оксидами

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

с гидроксидами

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$H_2SO_4 + Cu(OH)_2 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O$$

обменные реакции с солями:

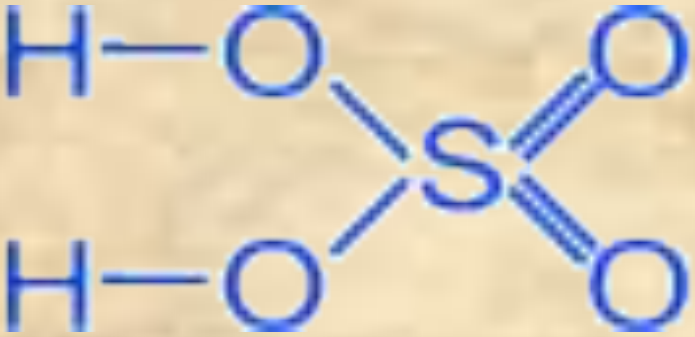
$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

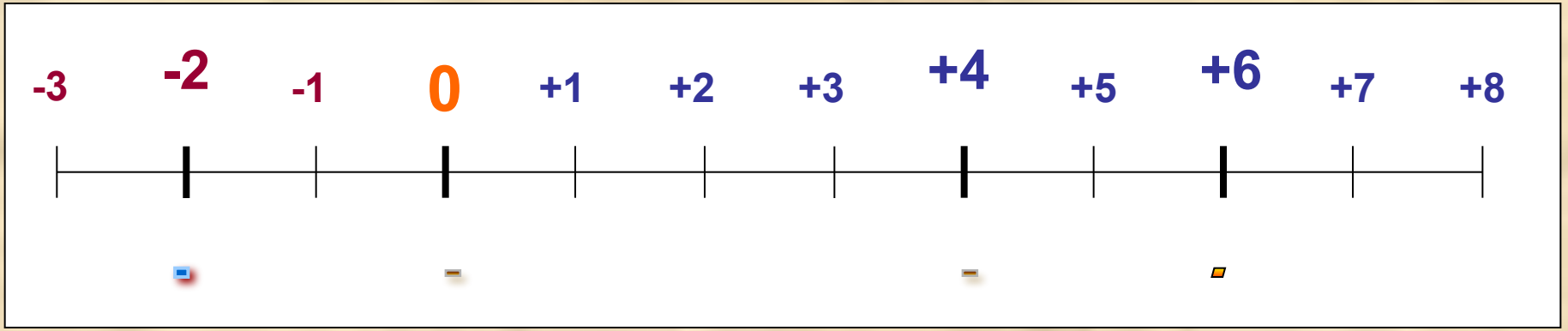
Обугливание органических веществ (сахар, бумага, дерево, волокна)

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4(_к) = 12C + \text{гидраты } H_2SO_4$$

СЕРНАЯ КИСЛОТА

$H_2S^{+6}O_4$





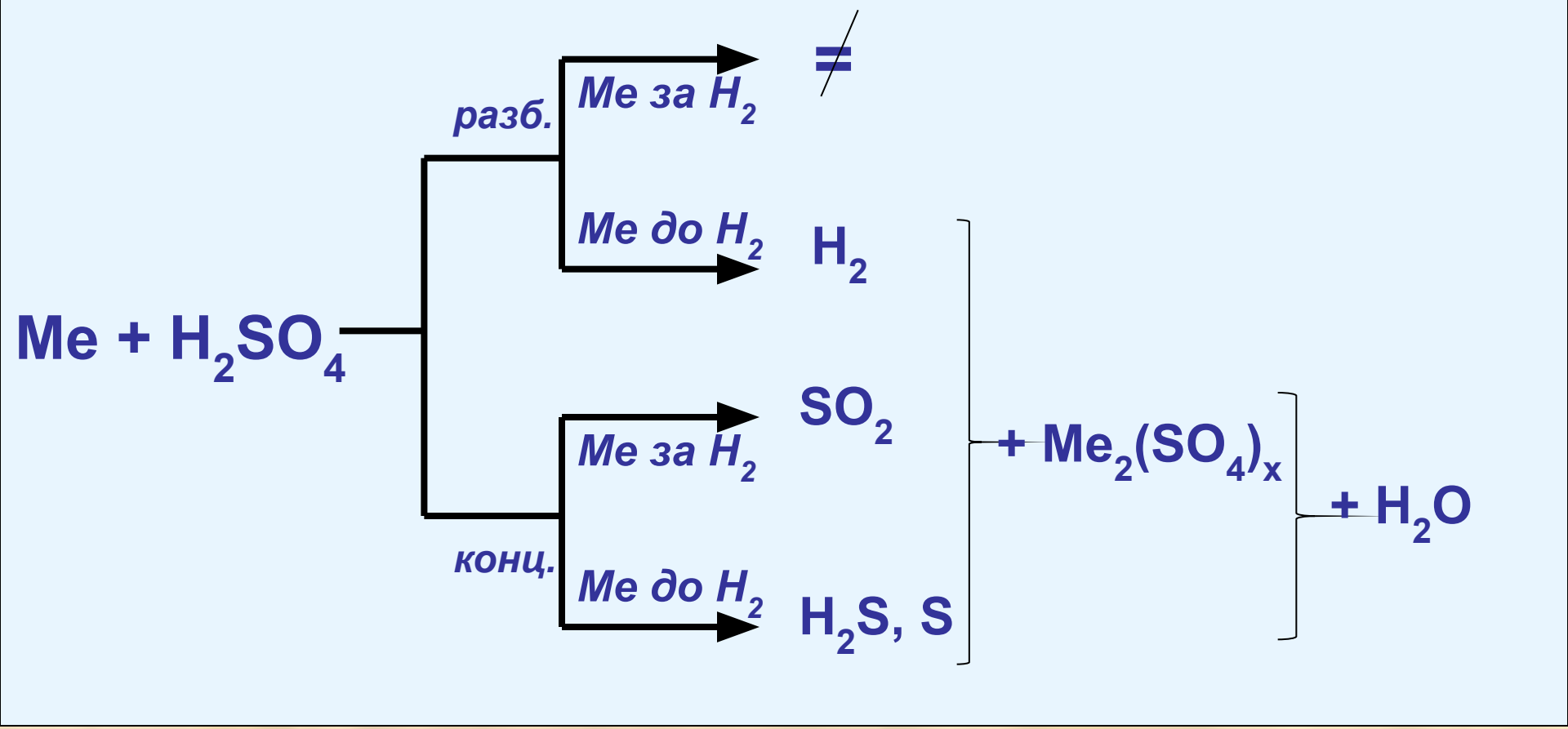
$S^{+6} + 2e$

$S^{+6} + 6e$

$S^{+6} + 8e$

ОКИСЛИТЕЛЬ

Окислительные свойства



$HeMe + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + HeMe$

(в форме к-ты или оксида с В↑)

H_2SO_4

Взаимодействие с металлами

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H_2) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au

активность металлов уменьшается

$$H_2SO_{4\ разб} + Zn = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

$$H_2SO_{4\ разб} + Cu \not\rightarrow$$

H_2SO_4 (конц.) +

- Me (активный) → H_2S + соль + вода
- Me (средней активности) → S + соль + вода
- Me (малоактивный) → SO_2 + соль + вода

Отношение **концентрированной** серной кислоты к простым веществам-металлам

а) металлы активные восстанавливают серную кислоту до **сероводорода**:

IA

$$8Me^{0} + 5H_2S^{+6}O_{4\ концентрированная} \rightarrow 4Me_2^{+1}SO_4 + \mathbf{H_2S^{-2}}\uparrow + 4H_2O$$

IA

$$8Na^{0} + 5H_2S^{+6}O_{4\ концентрированная} \rightarrow 4Na_2^{+1}SO_4 + \mathbf{H_2S^{-2}}\uparrow + 4H_2O$$

IIA

$$4Me^{0} + 5H_2S^{+6}O_{4\ концентрированная} \rightarrow 4Me^{+2}SO_4 + \mathbf{H_2S^{-2}}\uparrow + 4H_2O$$

IIA

$$4Mg^{0} + 5H_2S^{+6}O_{4\ концентрированная} \rightarrow 4Mg^{+2}SO_4 + \mathbf{H_2S^{-2}}\uparrow + 4H_2O$$

Отношение **концентрированной** серной кислоты к простым веществам-металлам

б) металлы средней активности восстанавливают серную кислоту до сернистого газа на холоду:

$$Zn^0 + 2H_2S^{+6}O_{4\ концентрированная} \rightarrow Zn^{+2}SO_4 + S^{+4}O_2\uparrow + 2H_2O$$

некоторые **металлы средней активности** **пассивируются** в **холодной** концентрированной серной кислоте

$$Al^0 + H_2S^{+6}O_{4\ концентрированная\ \ холодная} \neq$$

$$Fe^0 + H_2S^{+6}O_{4\ концентрированная\ \ холодная} \neq$$

$$Cr^0 + H_2S^{+6}O_{4\ концентрированная\ \ холодная} \neq$$

Отношение **концентрированной** серной кислоты к простым веществам-металлам

б) металлы средней активности восстанавливают серную кислоту до **сероводорода** при нагревании:

$$4Zn^{0} + 5H_2S^{+6}O_{4\ \textit{концентрированная}} \rightarrow 4Zn^{+2}SO_4 + \mathbf{H_2S^{-2}}\uparrow + 4H_2O$$

некоторые **металлы средней активности** реагируют с **горячей** концентрированной серной кислотой

$$2Al^{0} + 6H_2S^{+6}O_{4\ \textit{конц.}\ \textit{горячая}} \rightarrow Al^{+3}{}_2(SO_4)_3 + 3\mathbf{S^{+4}O_2}\uparrow + 6H_2O$$

$$2Fe^{0} + 6H_2S^{+6}O_{4\ \textit{конц.}\ \textit{горячая}} \rightarrow Fe^{+3}{}_2(SO_4)_3 + 3\mathbf{S^{+4}O_2}\uparrow + 6H_2O$$

$$2Cr^{0} + 6H_2S^{+6}O_{4\ \textit{конц.}\ \textit{горячая}} \rightarrow Cr^{+3}{}_2(SO_4)_3 + 3\mathbf{S^{+4}O_2}\uparrow + 6H_2O$$

Отношение **концентрированной** серной кислоты к простым веществам-металлам

в) некоторые неактивные металлы (Cu, Hg, Ag) восстанавливают серную кислоту до **сернистого газа**:

$Cu^0 + 2H_2S^{+6}O_{4\ конце.} \rightarrow Cu^{+2}SO_4 + \mathbf{S^{+4}O_2}\uparrow + 2H_2O$

$Hg^0 + 2H_2S^{+6}O_{4\ конц.} \rightarrow Hg^{+2}SO_4 + \mathbf{S^{+4}O_2}\uparrow + 2H_2O$

$2Ag^0 + 2H_2S^{+6}O_{4\ конц.} \rightarrow Ag_2^{+1}SO_4 + \mathbf{S^{+4}O_2}\uparrow + 2H_2O$

другие неактивные металлы не реагируют с концентрированной серной кислотой ни на холоду, ни при нагревании

Au, Pt, Pd, Rh, Ta, Ir, W

Взаимодействие концентрированной серной кислоты с неметаллами S,P,C

Окисление неметаллов:

$S^0_{(тв.)} + 2H_2\mathbf{S^{+6}}O_{4\,(конц)} \rightarrow 3SO_2\uparrow + 2H_2O$

S^0 – восстановитель, $H_2SO_{4\,(конц)}$ – окислитель

$C^0_{(тв.)} + 2H_2\mathbf{S^{+6}}O_{4\,(конц)} \rightarrow 2H_2O + CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow$

C^0 – восстановитель, $H_2SO_{4\,(конц)}$ – окислитель

$2P^0_{(тв.)} + 5H_2\mathbf{S^{+6}}O_{4\,(конц)} \rightarrow 2H_3PO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O$

P^0 – восстановитель, $H_2SO_{4\,(конц)}$ - окислитель

Взаимодействие серной кислоты разбавленной с сульфидами металлов CuS, Cu_2S, FeS, пиритом FeS_2

$$Cu^{+1}{}_2S^{-2} + H_2SO_{4(разб.)} \neq$$

$$Cu^{+2}S^{-2} + H_2SO_{4(разб.)} \neq$$

$$Fe^{+2}S^{-1}{}_2 + H_2SO_{4(разб.)} \neq$$

$$Fe^{+2}S^{-2} + H_2SO_{4(разб.)} \rightarrow Fe^{+2}SO_4 + H_2S^{-2} \uparrow$$

Взаимодействие серной кислоты **концентрированной** с сульфидами металлов CuS, Cu_2S, FeS, пиритом FeS_2

$Cu^{+2}S^{-2} + 4H_2\mathbf{S^{+6}}O_{4(конц.)} \rightarrow Cu^{+2}SO_4 + 4S^{+4}O_2\uparrow + 4H_2O\ (t^\circ)$ (1)

$Cu^{+1}{}_2S^{-2} + 6H_2\mathbf{S^{+6}}O_{4(конц.)} \rightarrow 2Cu^{+2}SO_4 + 5S^{+4}O_2\uparrow + 6H_2O\ (t^\circ)$ (2)

$2Fe^{+2}S^{-2} + 10H_2\mathbf{S^{+6}}O_{4(конц.)} \rightarrow Fe_2{}^{+3}(SO_4)_3 + 9S^{+4}O_2\uparrow + 10\ H_2O$ (3)

$2Fe^{+2}S^{-1}{}_2 + 14H_2\mathbf{S^{+6}}O_{4(конц.)} \rightarrow Fe_2{}^{+3}(SO_4)_3 + 15S^{+4}O_2\uparrow + 14H_2O$ (4)

В реакциях (3) и (4) **не** образуется ~~$FeSO_4$~~

Токсическое действие

Серная кислота и олеум

ПДК аэрозоля серной кислоты в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м³, в атмосферном воздухе 0,3 мг/м³ (максимальная разовая) и 0,1 мг/м³ (среднесуточная).

Поражающая концентрация паров серной кислоты 0,008 мг/л (60 мин), смертельная 0,18 мг/л (60 мин).

Класс опасности 2.

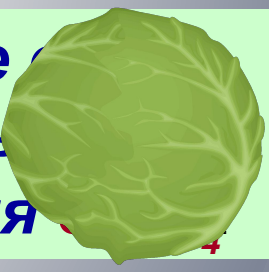
Чеснок выделяет вещество – альбуцид

Сера – основа мазей для лечения грибковых заболеваний кожи.

Это вещество предотвращает раковые заболевания, замедляет старение, предупреждает сердечные заболевания.

Знаете ли вы, что…

Крестоцветные усваивают из почвы столько же серы, сколько фосфора. Поэтому при недостатке серы в почве вносят удобрения в виде сульфата кальция $CaSO_4$



Тысячелистник обладает повышенной способностью извлекать из почвы серу и стимулировать поглощение этого элемента соседними растениями.

В организме человека массой 70 кг – 140 г серы.

В сутки человеку необходим 1 г серы

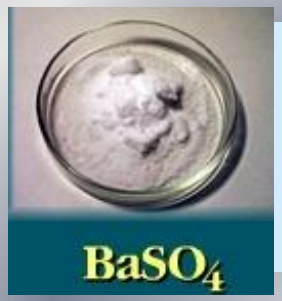
Серой богаты горох, фасоль, овсяные хлопья, пшеница, мясо, рыба, плоды и сок манго.

Знаете ли вы, что...

Сера входит в состав гормонов, витаминов, она есть в хрящевой ткани, волосах, ногтях

При недостатке серы в организме наблюдается хрупкость ногтей и костей, выпадение волос

Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ используют при анемии.



$BaSO_4$ применяют при рентгенографическом исследовании желудка и кишечника.

Знаете ли вы, что…

Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – кровоостанавливающее средство при порезах

$ZnSO4 \cdot 7H2O$ и $CuSO4 \cdot 5H2O$ - купоросы. Их применяют как антисептические средства для опрыскивания растений и протравливания зерна в борьбе с вредителями сельского хозяйства.