

Серный ангидрид и серная кислота

Из всех, прошедших этот трудный
путь,
Вернулся ли назад хоть кто-нибудь?
В дороге ничего не оставляйте –
Обратно не удастся повернуть

Серный ангидрид и серная кислота

- **1.** Что такое ангидрид?
- **Ангидриды** в неорганической химии – солеобразующие оксиды, проявляющие кислотные свойства.
- При взаимодействии с водой (гидратации) ангидриды образуют соответствующие кислоты. Некоторые ангидриды реагируют с водой столь энергично, что используются как осушающие средства (например, фосфорный ангидрид P_2O_5).
- **2.** Установите соответствие:

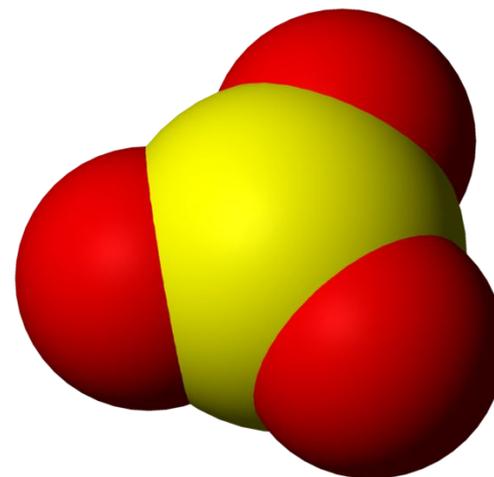
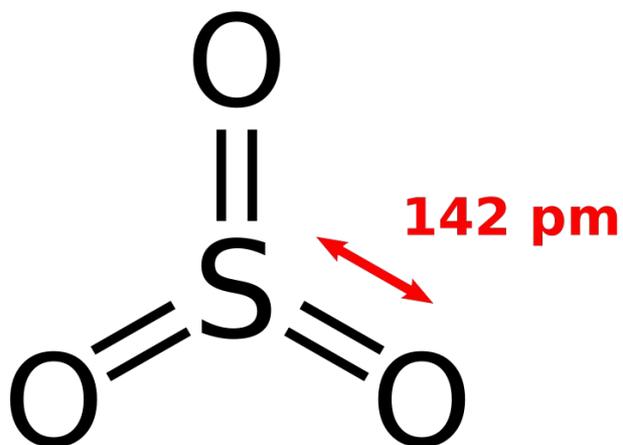
Ангидрид	Кислота
SO_2	H_2SO_4
CO_2	H_3PO_4
N_2O_5	$HClO_4$
SO_3	HNO_3
Cl_2O_7	H_2CO_3
P_2O_5	H_2SO_3

Серный ангидрид и серная кислота

- **3.** Что такое правило Полинга?
- В гидроксидах $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$ с $\uparrow m$ и $\downarrow n$ усиливаются кислотные свойства. Это объясняется наличием в полярных молекулах кислот индукционного эффекта: смещение электронной плотности со связи O–H на атомы кислорода облегчает отрыв протона (диссоциацию), и, как следствие, силу кислоты.
- **4.** Сравните с помощью правила Полинга силу кислот H_2SO_3 и H_2SO_4 .

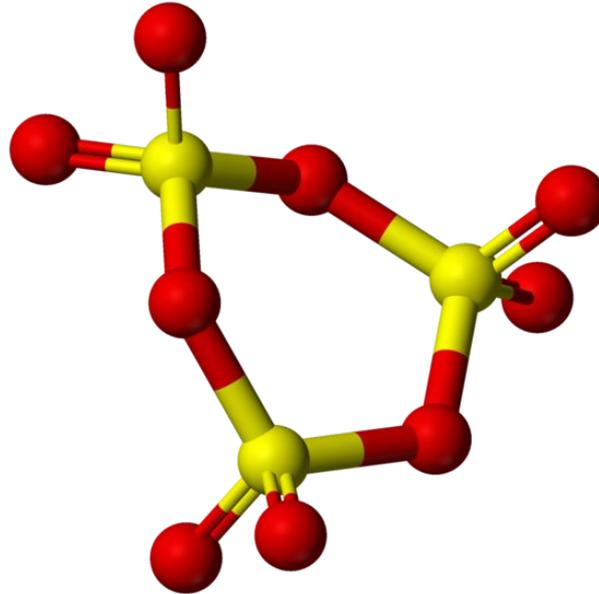
Серный ангидрид и серная кислота

- **Серный ангидрид SO_3 (ангидрид серной кислоты, оксид серы (VI), триоксид серы)**
- В обычных условиях легколетучая бесцветная жидкость с удушающим запахом. При температурах ниже $16,9^\circ\text{C}$ застывает с образованием смеси различных кристаллических модификаций твёрдого SO_3 .
- В газовой фазе SO_3 мономерен – молекулы имеют **плоскую треугольную** структуру.

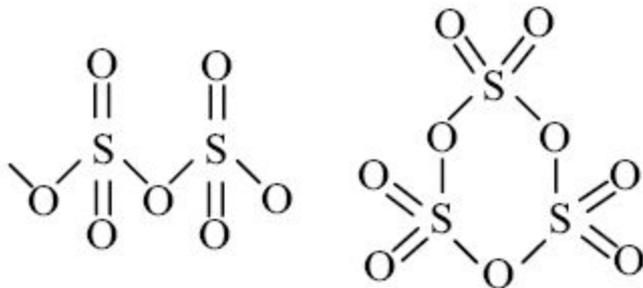


Серный ангидрид и серная кислота

- В **жидкой** фазе мономерные частицы находятся в равновесии с тримерными S_3O_9 .
- В **твердой** фазе серный ангидрид имеет несколько кристаллических модификаций с разными $T_{пл}$.



SO_3 , крист., бел. шелковистые, т. пл. 17–145 (разные формы); $\Delta H = -395$ (г.); -462 (β). В стр. – циклические тримеры или цепи тетраэдров $[\text{SO}_4]$ (sp^3)



т. пл.

В стр.

α -, 17

$(\text{SO}_3)_3$, стекло

β -, 32

изолированные цепи

γ -, 62(p)

слои из цепей

δ -, 95(p)

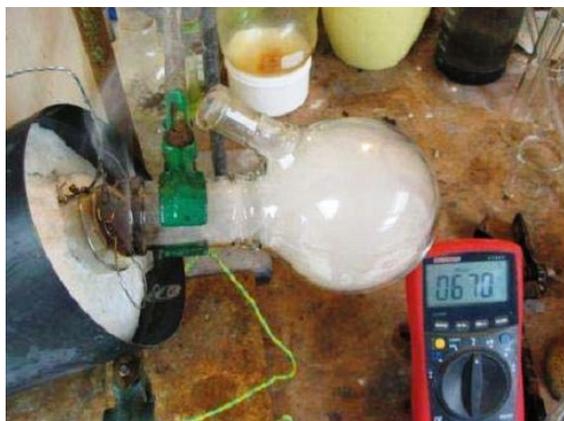
трехмерные сетки

+ $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow$ переохл. распл., т. к. 43, состоит из $(\text{SO}_3)_3 + \text{SO}_3$.

В г. – мол. SO_3 – плоский тр-к, $\text{S}=\text{O}$ 1.41, $\angle\text{OSO}$ 120 (sp^2);

СИЛЬН. ОКИСЛ.

· $n\text{Pu}$



Серный ангидрид и серная кислота



Оксид серы (VI) лед



Оксид серы (VI) асбест

Серный ангидрид и серная кислота

- **Химические свойства**
- **1. Кислотно-основные:** SO_3 – типичный **кислотный** оксид, ангидрид серной кислоты.
- Химическая активность очень велика.
- При взаимодействии с водой образует серную кислоту:
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$.
- Взаимодействует с основаниями:
- $2\text{KOH} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
- основными оксидами:
- $\text{CaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$,
- с амфотерными оксидами:
- $3\text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
- SO_3 растворяется в 100%-й серной кислоте, образуя **олеум**:
- $\text{H}_2\text{SO}_4 (100\%) + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$

Серный ангидрид и серная кислота

- **Химические свойства**

- **2. Окислительные:**

- Серный ангидрид – одно из самых реакционноспособных соединений.
- Он проявляет **окислительные** свойства, например превращает уголь в углекислый газ:
 - $2\text{SO}_3 + \text{C} = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$
 - $5\text{SO}_3 + 2\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{SO}_2$
 - $3\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 4\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{SO}_3 + 2\text{KI} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.
- Особенности взаимодействия SO_3 с галогенводородами связаны с ростом восстановительных свойств в ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. Окислительные свойства SO_3 усиливаются с ростом температуры. При слабом нагревании SO_3 реагирует с газообразным HCl , образуя хлорсульфоновую кислоту HSO_3Cl :
 - $\text{SO}_3 + \text{HCl} = \text{HO}(\text{Cl})\text{SO}_2$
- При повышении температуры HCl восстанавливает SO_3 до SO_2 с одновременным образованием Cl_2 .
- При действии на HBr триоксида серы при 0°C выделяются SO_2 и свободный бром:
 - $2\text{SO}_3 + 2\text{HBr} = \text{SO}_2\uparrow + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- Иодоводородом SO_3 восстанавливается до H_2S даже при охлаждении ниже 0°C :
 - $\text{SO}_3 + 8\text{HI} = \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Серный ангидрид и серная кислота

- **Химические свойства**
- Серный ангидрид термически неустойчив.
- Его термическая диссоциация на SO_2 и O_2 начинается при 450°C , а при 1200°C в газовой фазе полностью отсутствуют молекулы SO_3 .

Серный ангидрид и серная кислота

- **Получение:**

- **Промышленное получение**

- Окисление оксида серы(IV) кислородом воздуха при нагревании, в присутствии катализатора (V_2O_5 , Pt или Na_2VO_3):



- Реакция получения серного ангидрида экзотермическая (97 кДж/моль), поэтому она должна идти самопроизвольно, без дополнительного подогрева. Нагревание будет смещать равновесие влево, уменьшая выход нужного продукта.
- Действительно, при стехиометрическом соотношении объемов SO_2 и $O_2 = 2:1$ с ростом температуры (400, 600, 700°C) выход SO_3 падает: 98,1; 76,3 и 16,0% соответственно.
- Таким образом, **высокая температура** для синтеза SO_3 (в равновесных условиях) **нежелательна**.
- Для увеличения выхода можно **повысить долю O_2** , например, вдвое (принцип Ле Шателье, закон действующих масс). Тогда при тех же значениях температуры выход SO_3 повышается, но не слишком сильно: 99,7; 88,5 и 22,0% соответственно, т.е. повышение концентрации кислорода в смеси реагентов слабо смещает равновесие в нужную сторону.

Серный ангидрид и серная кислота

- **Получение:**
- **Промышленное получение**
- Поэтому выгоднее вести синтез SO_3 при **низкой температуре** (в равновесных условиях).
- Но **понижение температуры ведет к резкому снижению скорости реакции**, что влечет за собой и **понижение выхода SO_3** .
- Чтобы при относительно низкой температуре синтеза равновесие устанавливалось быстрее, необходимо использовать **катализатор** («контактный» метод синтеза SO_3).
- Кроме наиболее активного, но дорогого катализатора – мелкодробленой платины, применяют и соединения ванадия – ванадат кальция $\text{Ca}(\text{VO}_2)_2$, оксид ванадия V_2O_5 , а также самый дешевый катализатор – оксид железа (III).
- Все катализаторы позволяют получить SO_3 при 500–550°C с прекрасным выходом (**~99%**). При этом быстро достигается равновесие.
- В обычных технологических условиях только 1% SO_2 остается не переведенным в SO_3 .

Серный ангидрид и серная кислота

- **Лабораторные способы получения**

- 1. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$
- В лабораторных условиях контактное окисление SO_2 до SO_3 проводят, используя в качестве катализатора платинированным асбест.
- 2. Термическое разложение сульфатов:
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$.
- 3. Взаимодействие SO_2 с озоном:
- $\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$.

Серный ангидрид и серная кислота

- **Лабораторные способы получения**

- 4. Окисление SO_2 оксидом азота (IV) NO_2 :
- $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$.

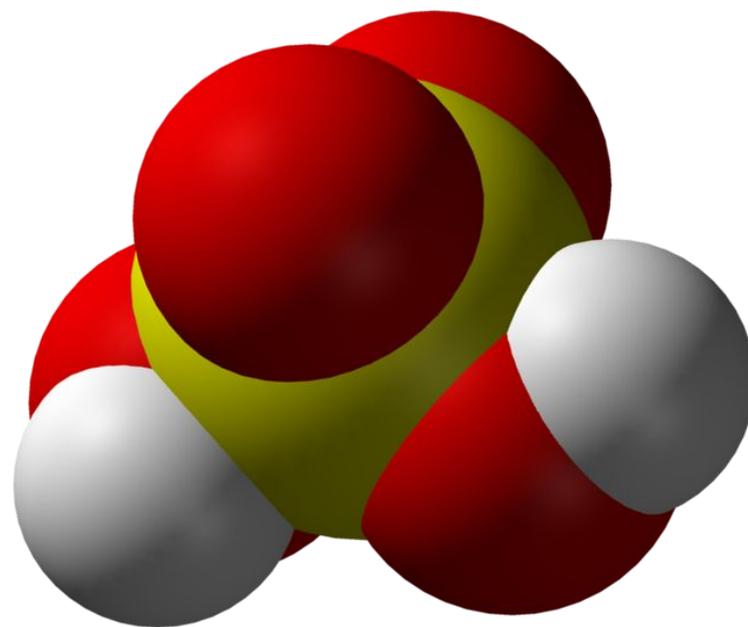
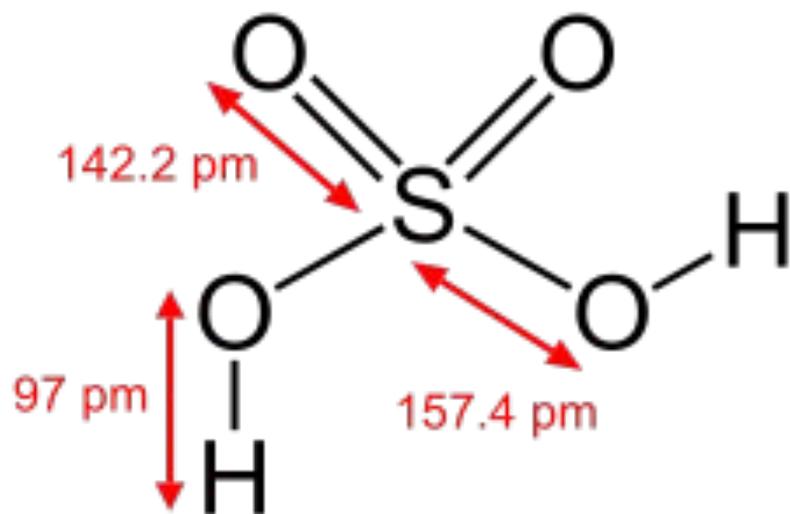
- Транспортируя жидкий SO_3 , его полимеризацию предотвращают введением P_2O_5 , V_2O_3 и др.
- Перевозят SO_3 в цистернах из малоуглеродистой стали.

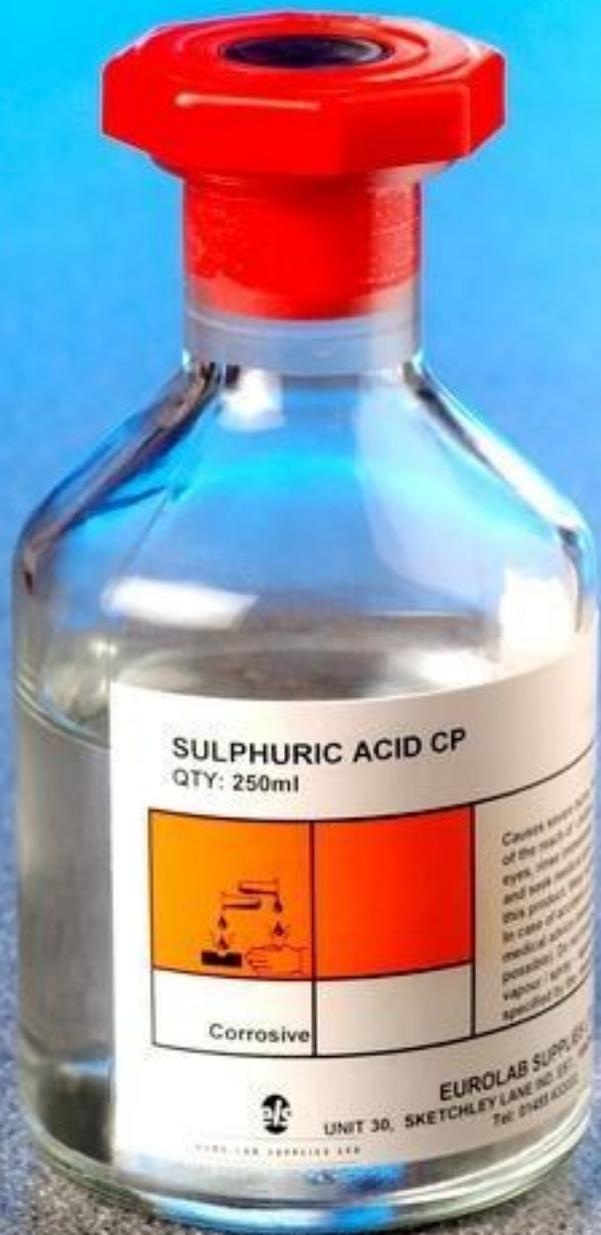
- SO_3 – промежуточный продукт в производстве серной кислоты и олеума. Его используют также для получения HSO_3Cl , SeO_3 , SO_2Cl_2 и др., как сульфлирующий агент, для дегидратации при получении безводной азотной кислоты.

- SO_3 токсичен, поражает слизистые оболочки и дыхательные пути, вызывает тяжелые ожоги кожи, ПДК в воздухе рабочей зоны 1 мг/м^3 .

Серный ангидрид и серная кислота

- **Серная кислота** H_2SO_4 – сильная двухосновная кислота, отвечающая высшей степени окисления серы (+6).
- При обычных условиях концентрированная серная кислота – тяжёлая маслянистая жидкость без цвета и запаха. В технике серной кислотой называют её смеси как с водой, так и с серным ангидридом SO_3 . Если молярное отношение $\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O} < 1$, то это водный раствор серной кислоты, если > 1 , – раствор SO_3 в серной кислоте (олеум).





Серный ангидрид и серная кислота

- При обычных условиях 100%-я H_2SO_4 – довольно тяжелая жидкость (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$), поэтому серная кислота не сразу смешивается с водой. Постепенно взаимодействуя с H_2O , серная кислота может закипеть, раствор разбрызгаться и, попав на кожу экспериментатора, вызвать ожоги.
- Поэтому **приливать нужно только H_2SO_4 к воде**, а не наоборот: H_2O легче, чем H_2SO_4 , и при неправильном порядке смешения будет верхним слоем. От разогревания вследствие гидратации H_2SO_4 вода будет вскипать на поверхности слоя серной кислоты, и раствор H_2SO_4 будет разбрызгиваться.
- **Безводная H_2SO_4** при охлаждении легко затвердевает, так как имеет $T_{\text{пл}} = 10,4^\circ\text{C}$.
- Чтобы при транспортировке зимой H_2SO_4 не затвердела, в цистернах устраивают змеевики, по которым пропускают горячий водяной пар для обогрева H_2SO_4 .
- Бесцветные, похожие на лед кристаллы H_2SO_4 имеют слоистую структуру, $T_{\text{пл}} = 10,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 300^\circ\text{C}$ с разложением.
- В условиях атмосферного давления H_2SO_4 кипит при $\sim 338^\circ\text{C}$, разлагаясь при этом на SO_3 , H_2O , SO_2 и O_2 .



SCIENCEPHOTOLIBRARY

Серный ангидрид и серная кислота

- **Получение**
- **Промышленный синтез H_2SO_4**
- **Сырье.** Сырьем в производстве серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых может быть получена сера или оксид серы (IV).
- Природные залежи самородной серы невелики. Чаще всего сера находится в природе в форме сульфидов металлов и сульфатов металлов, а также входит в состав нефти, каменного угля, природного и попутного газов.
- Значительные количества серы содержатся в виде оксида серы в топочных газах и газах цветной металлургии и в виде сероводорода, выделяющегося при очистке горючих газов.
- Таким образом, сырьевые источники производства серной кислоты достаточно многообразны, хотя до сих пор в качестве сырья используют преимущественно элементарную серу и железный колчедан.
- Ограниченное использование таких видов сырья, как топочные газы тепловых электростанций и газы медеплавильного производства, объясняется низкой концентрацией в них оксида серы (IV).
- При этом доля колчедана в балансе сырья уменьшается, а доля серы возрастает.

История промышленного производства:

- Известна очень давно (более 1000 лет);
- С XV века – сухая перегонка железного купороса;
- Первый завод – 1740 г. (Англия) – нагревание смеси серы и селитры в присутствии воды;
- С конца XIX века – окисление SO_2 оксидами азота



- 1831 г. (Англия) – окисление SO_2 на Pt катализаторе;
- 1931 г. (СССР) – ванадиевые катализаторы окисления диоксида серы.



Рис. VIII-23. Получение серной кислоты в XVI веке.

Серный ангидрид и серная кислота

- **Получение**
- **Промышленный синтез H_2SO_4**
- В общей схеме сернокислотного производства существенное значение имеют две первые стадии – подготовка сырья и его сжигание или обжиг. Их содержание и аппаратное оформление существенно зависят от природы сырья, которая в значительной степени, определяет сложность технологического производства серной кислоты.
- **Сырье:** пирит, FeS_2 .
- **Обжиг пирита.** Пирит подвергают обжигу. Специальные печи – печи кипящего слоя обладают высокой производительностью. В печь непрерывно ленточным транспортером подается измельченный пирит, а компрессорами вдувается воздух. Образующийся диоксид серы автоматически отводится для дальнейшей переработки. Заданный технологический режим (температура, подача воздуха и пирита) регулируется автоматически. Получающаяся газовая смесь содержит 1–15% SO_2 , остальное – воздух.
- Побочный продукт, который образуется при обжиге пирита, Fe_2O_3 – так называемый огарок, оксид железа (III), поставляется на металлургический завод, а там из него путем восстановления получают железо (принцип комплексного использования сырья, безотходного интегрированного производства)

Серный ангидрид и серная кислота

- **Получение**

- **Обжиг пирита**

- Уравнение реакции первой стадии:



- Измельчённый очищенный влажный (после флотации) пирит сверху засыпают в печь для обжига в «*кипящем слое*». Снизу (принцип противотока) пропускают воздух, обогащённый кислородом, для более полного обжига пирита. Температура в печи для обжига достигает 800° С. Пирит раскаляется до красна и находится в «подвешенном состоянии» из-за продуваемого снизу воздуха. Похоже это всё на кипящую жидкость раскалённо-красного цвета.
- За счёт выделяющейся теплоты в результате реакции поддерживается температура в печи.
- Избыточное количество теплоты отводят: по периметру печи проходят трубы с водой, которая нагревается.
- Горячую воду используют дальше для центрального отопления рядом стоящих помещений.

Серный ангидрид и серная кислота

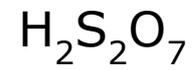
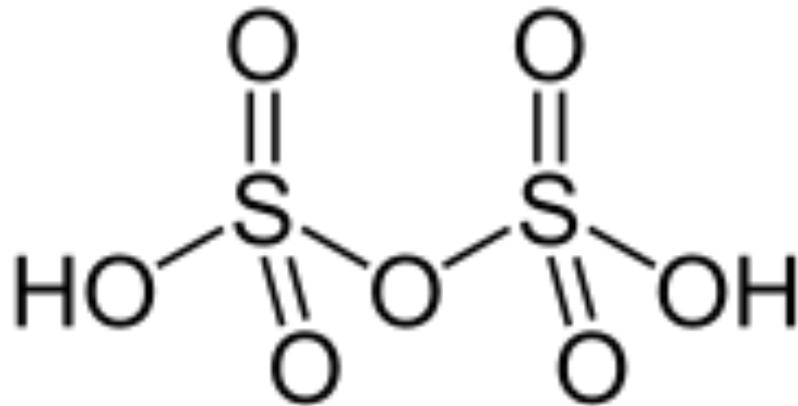
- **Получение**
- **Очистка сернистого газа.** Для очистки SO_2 пропускают через специальные башни, где его промывают 24%-й H_2SO_4 (так называемое орошение). На орошение газ поступает горячим ($\sim 300^\circ\text{C}$), поэтому разбавленная H_2SO_4 концентрируется (вследствие испарения воды), хотя и загрязняется примесями, содержащимися в SO_2 .
- Сернистый газ, промытый разбавленной H_2SO_4 , поступает на электрофильтры для освобождения от капелек воды и смоченных твердых примесей. После этого происходит осушение газовой смеси SO_2 и O_2 в башнях, здесь же идет и дополнительная очистка.
- **Контактное окисление сернистого газа.** После того, как газ прошел все эти устройства, из 200–300 г пыли на 1 м³ газа в нем остается всего 10–20 г. Сухой очищенный газ ($\text{SO}_2 + \text{O}_2$) пропускают через раствор чистой H_2SO_4 и только после этого подают в контактный аппарат. Тщательная очистка газов необходима, чтобы не отравлять катализатор. В целях экономии электроэнергии смесь SO_2 и O_2 пропускают через теплообменник, где газ, идущий в контактный аппарат, проходит по внутренней трубе, а газ, выходящий из него и разогретый за счет экзоэффекта реакции окисления SO_2 до SO_3 – по внешней. Таким образом, смесь SO_2 и O_2 , поступающая на катализ, предварительно нагревается отходящими газами, а на катализаторе за счет экзоэффекта газы окончательно разогреваются до 550°C .

Серный ангидрид и серная кислота

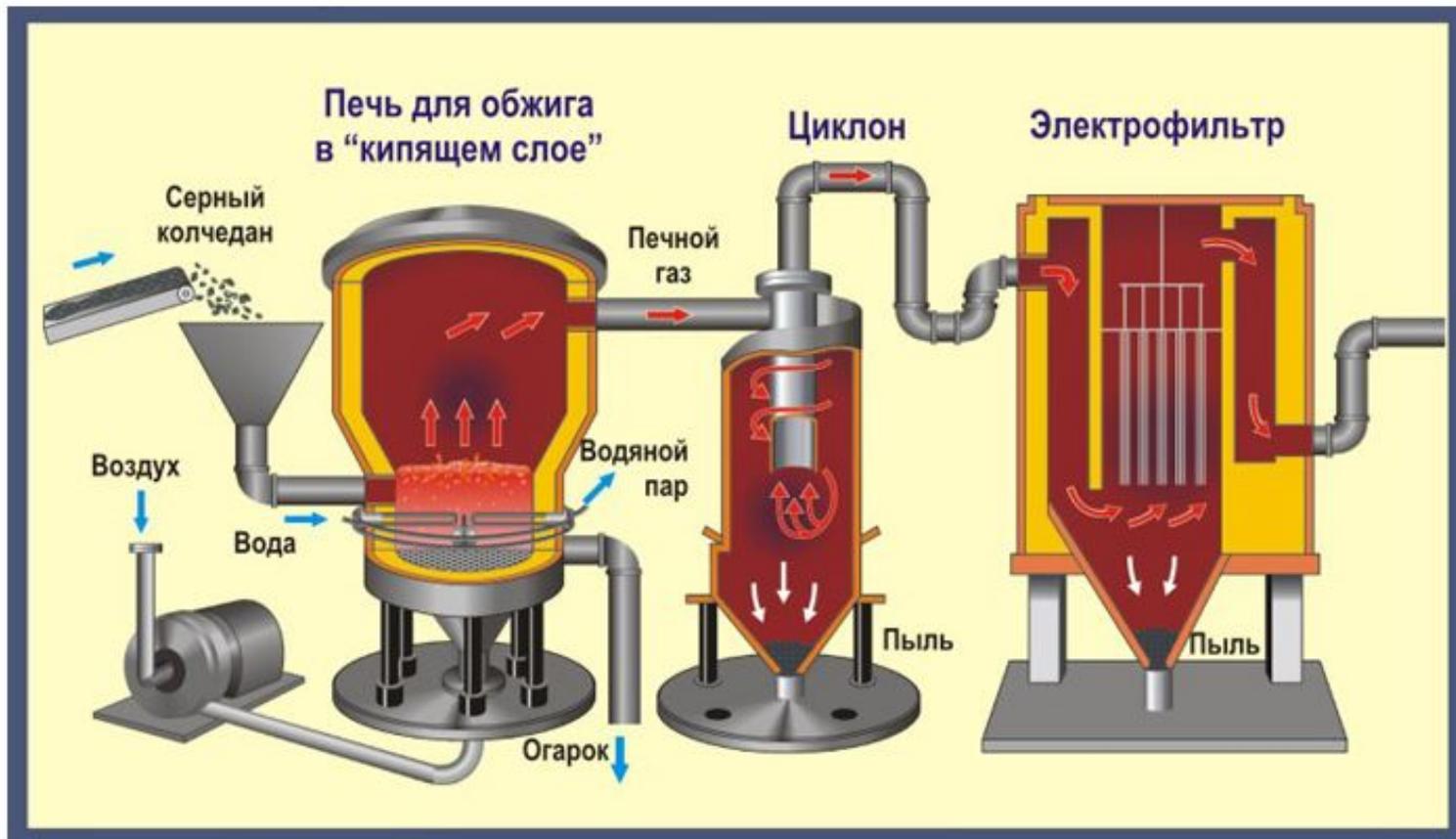
• **Получение**

- Промышленный синтез H_2SO_4 включает стадию растворения серного ангидрида, полученного контактном способом, не в воде, а в серной кислоте: при этом образуется олеум.
- Получившийся в контактном аппарате SO_3 растворяют в H_2SO_4 , а не в H_2O потому, что при растворении в воде из-за выделения очень большого количества энергии образуются устойчивые дымы – аэрозоли, т.е. теряется (в виде дыма H_2SO_4) много SO_3 .
- При мольном соотношении $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{SO}_3 = 1:1$ образуются бесцветные кристаллы пиросерной кислоты, строение которой передает формула $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH}$.
- При взаимодействии с водой $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ дает 2 моль H_2SO_4 .
- Название «пиросерная» кислота объясняется просто: пиросульфаты – соли пиросерной кислоты можно получить пиролизом гидросульфатов («пирос» по-гречески «огонь»), например:
- $2\text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.
- Соответствующая кислота и называется пиросерной, хотя сама она получается вовсе не при нагревании, а наоборот, при повышенной температуре она разлагается с выделением SO_3 .

Серный ангидрид и серная кислота



Серный ангидрид и серная кислота



Катализаторы



Активный компонент – расплав $V_2O_5 + K_2S_2O_7$

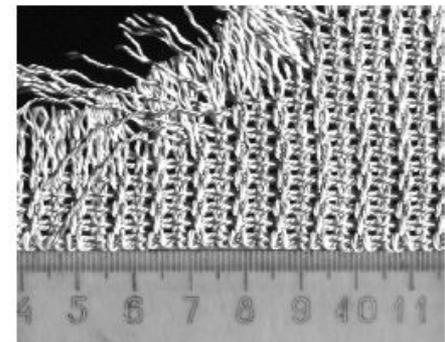


Новые катализаторы

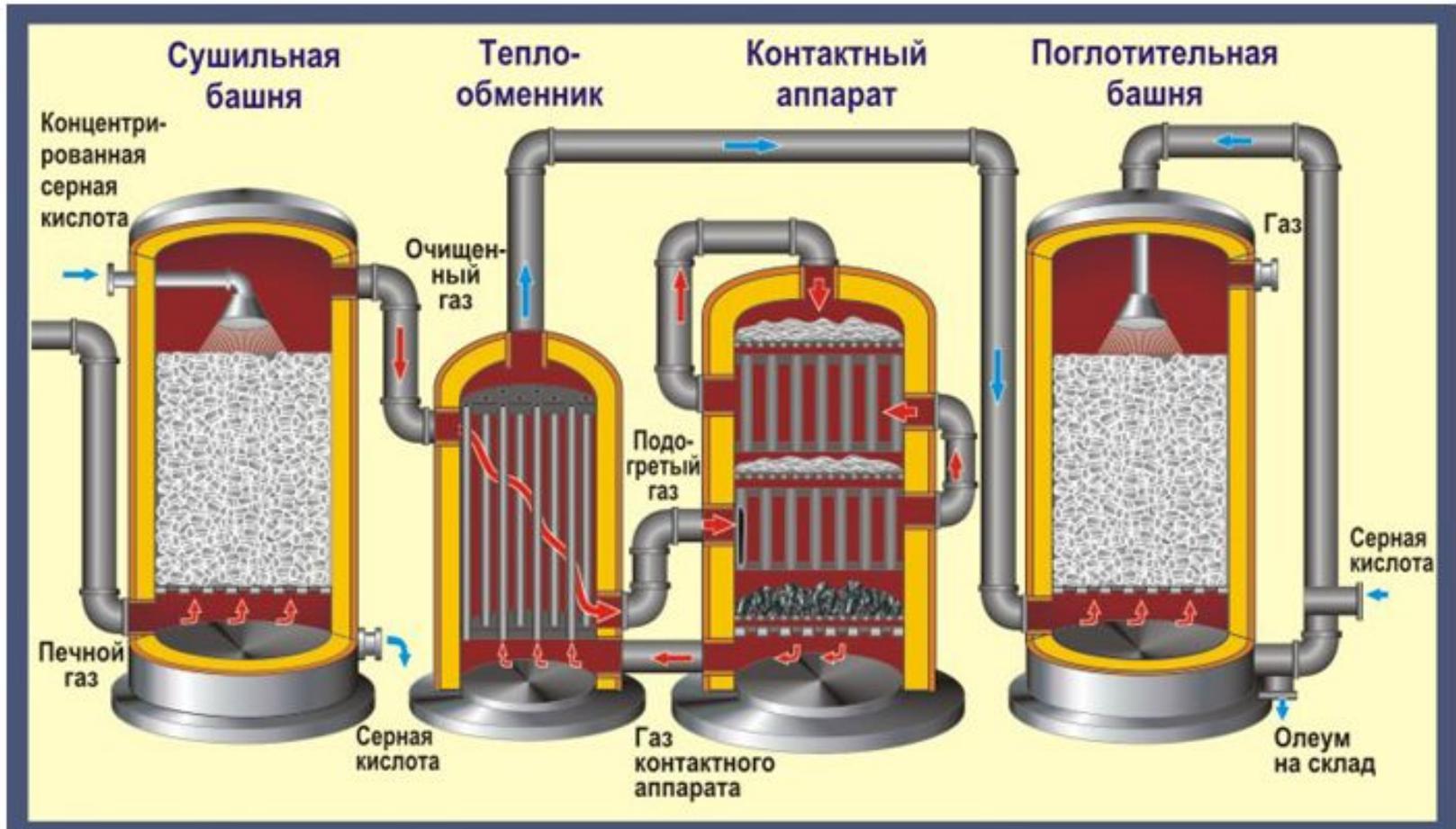
Перспективные направления разработок:

- Снижение минимальной рабочей температуры (сейчас – 360 С) ⇒ повышение конверсии
- Повышение предела термостойкости катализатора (сейчас – не более 650 С) ⇒ повышение производительности установок за счет роста максимально допустимой исходной концентрации SO_2 (сейчас 12-14%)

Pt-содержащие катализаторы
на стекловолоконной основе
(ИК СО РАН)



Серный ангидрид и серная кислота





Серный ангидрид и серная кислота



Серный ангидрид и серная кислота

- **Концентрированная H_2SO_4** проявляет свойства **окислителя**, восстанавливаясь обычно до сернистого газа. Примером может быть реакция
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}_{(\text{ГАЗ})} = \text{S}\downarrow + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Сера в этой реакции выделяется на поверхности пузырьков газа, если H_2S барботируют через слой H_2SO_4 (реакция идет преимущественно в пленке). Образующаяся при этом пена – белая от содержащейся в ней серы, а жидкость – почти прозрачная.
- Концентрированная H_2SO_4 при комнатной температуре не взаимодействует с некоторыми металлами. Это позволяет перевозить кислоту ($\geq 75\%$) в стальных цистернах.
- При нагревании $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{КОНЦ})}$ действует почти на все металлы до Ag включительно (кроме Pt, Au и некоторых других). В этом случае водород не выделяется, а образуются продукты восстановления S^{+6} : SO_2 , H_2S , S, а также соль и вода. Продукты зависят от активности металла и условий реакции (температура, концентрация H_2SO_4)

Серный ангидрид и серная кислота

Состав продуктов восстановления серной кислоты металлами**

Концентрация серной кислоты	Активность металлов			
	Активные металлы Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al*	Металлы средней активности Mn, Zn, Cr*, Fe*, Cd, Co*, Ni*, Sn, Pb*	Малоактивные металлы Cu*, Ag, Hg	Инертные металлы Au, Pt
Концентрированная кислота	H₂S	S, SO₂	SO₂	-
Разбавленная кислота	H₂	H₂	H₂	-

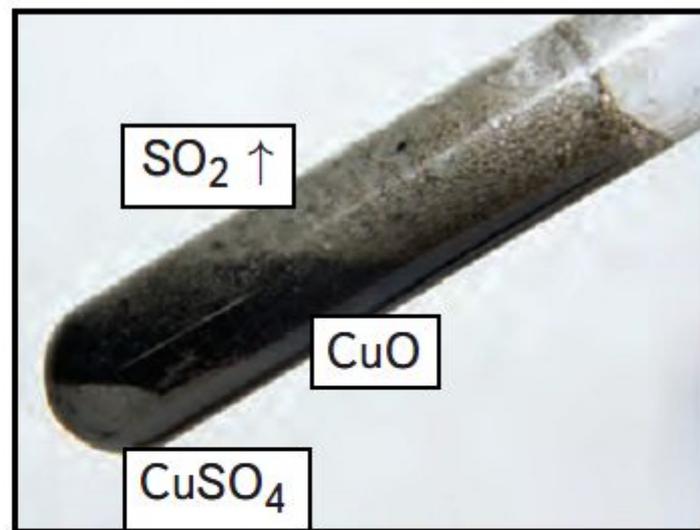
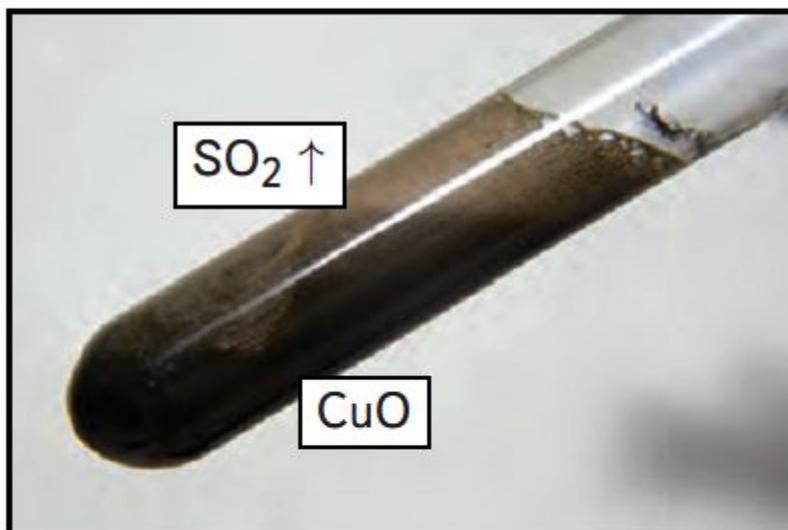
* Металлы, пассивирующиеся в концентрированных растворах серной кислоты.

** При повышении температуры степень окисления серы в продуктах восстановления уменьшается.

Серный ангидрид и серная кислота

- H_2SO_4 (конц., хол.) + $\text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- H_2SO_4 (конц., хол.) + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- H_2SO_4 (конц.) + NaCl (т) = $\text{NaHSO}_4 + \text{HCl}\uparrow$ (30–50°C).
- H_2SO_4 (конц.) + 2NaCl (т) = $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$ (кип.).
- H_2SO_4 (конц.) + $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4$ (40°C).
- $5\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + $4\text{Zn} = 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (примеси S, SO_2).
- $2\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + $\text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,
- $2\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + $2\text{Ag} = \text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.
- $2\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + $2\text{Hg} = \text{Hg}_2\text{SO}_4\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.
- $2\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + $\text{S} = 3\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (кип).
- $2\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + C (графит) = $2\text{SO}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.
- $3\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + 2KBr (т) = $\text{SO}_2\uparrow + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KHSO}_4$ (40–60°C, примесь S).
- $5\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + 8KI (т) = $\text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{I}_2\downarrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{K}_2\text{SO}_4$ (кип., примеси S, SO_2).

Серный ангидрид и серная кислота



Продукты реакции меди с 96%-й (слева) и 90%-й (справа) серной кислотой (справа) при нагревании. Видно, что голубой раствор образуется только с относительно разбавленной серной кислотой. В концентрированной серной кислоте образуется чёрный CuO

Серный ангидрид и серная кислота

- **Разбавленная серная кислота** не является окислителем за счет атома S^{+6} , ведет себя как типичная кислота-неокислитель.
- H_2SO_4 (разб.) + $2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$.
- H_2SO_4 (разб., гор.) + $2(NH_3 \cdot H_2O) = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.
- H_2SO_4 (разб.) + $CaO = CaSO_4 \downarrow + H_2O$,
- H_2SO_4 (разб.) + $Ca(OH)_2 = CaSO_4 \downarrow + 2H_2O$,
- $H_2SO_4 + Ba(NO_2)_2 = 2HNO_2 + BaSO_4 \downarrow$.
- H_2SO_4 (разб.) + $Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow + H_2O$,
- H_2SO_4 (разб.) + $CaCO_3 = CaSO_4 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$.
- H_2SO_4 (разб.) + $Zn = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$.

Сульфур(VI) оксид і сульфатна кислота

- **Применение.** Серную кислоту применяют в производстве минеральных удобрений, как электролит в свинцовых аккумуляторах, для получения различных минеральных кислот и солей, химических волокон, красителей, дымообразующих веществ и ВВ, в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и др. отраслях промышленности. Ее используют в промышленном органическом синтезе в реакциях дегидратации (получение диэтилового эфира, сложных эфиров), гидратации (этанол из этилена), сульфирования (синтетические моющие средства и промежуточные продукты в производстве красителей), алкилирования (получение изооктана, полиэтиленгликоля, капролактама) и др.
- Серная кислота – наиболее крупнотоннажный неорганический продукт, широко используемый в производстве. Объем производства и потребления серной кислоты в каждой стране определяет уровень развития как химической отрасли, так и всей промышленности в целом.
- Самый крупный потребитель серной кислоты – производство минеральных удобрений. Поэтому сернокислотные заводы стремятся строить в комплексе с заводами по производству минеральных удобрений.

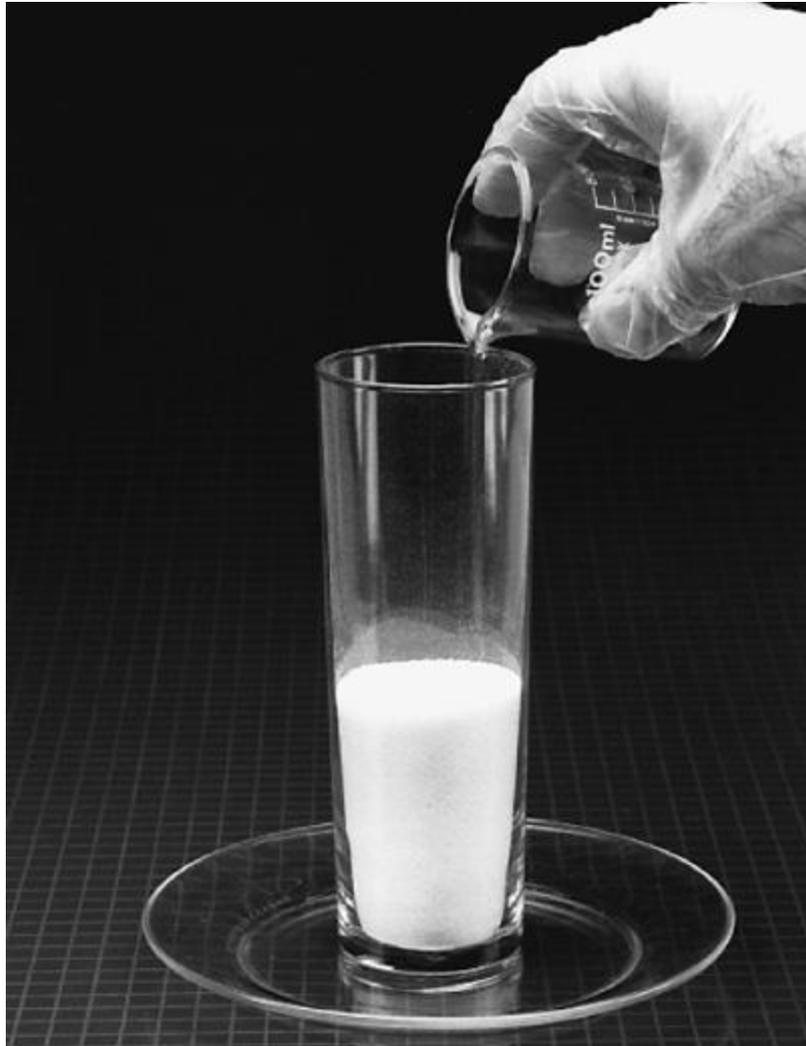
Серный ангидрид и серная кислота

- Серная кислота и олеум – чрезвычайно агрессивные вещества, поражают дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки, вызывают затруднение дыхания, кашель, нередко – ларингит, трахеит, бронхит и т.д. ПДК аэрозоля серной кислоты в воздухе рабочей зоны $1,0 \text{ мг/м}^3$, в атм. воздухе $0,3 \text{ мг/м}^3$ (макс. разовая) и $0,1 \text{ мг/м}^3$ (среднесуточная).
- Поражающая концентрация паров серной кислоты $0,008 \text{ мг/л}$ (экспозиция 60 мин), смертельная $0,18 \text{ мг/л}$ (60 мин).
- Аэрозоль серной кислоты может образовываться в атмосфере в результате выбросов химических и металлургических производств, содержащих оксиды S, и выпадать в виде кислотных дождей.

Серный ангидрид и серная кислота

- **Дегидратирующие свойства** – характерная черта H_2SO_4 . Присоединение воды атомами серы серной кислоты происходит за счет неподеленных электронных пар атома кислорода H_2O и сопровождается большим выделением энергии.
- Смешиваясь с водой в любых соотношениях, серная кислота образует многочисленные гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \div 6$).
- Твердые гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют ионное строение $\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$ и $(\text{H}_3\text{O}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$ соответственно.
- Сродство серной кислоты к воде так велико, что $\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц.}}$ может не только связывать «свободную» воду, но и отнимать ее от сложных соединений, например, от углеводов. Так, если в концентрированную H_2SO_4 опустить лучинку клетчатка ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_5$), то она почернеет: выделяется «свободный» углерод из-за обезвоживания древесины.
- Аналогично протекает взаимодействие с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ другого углевода – сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).
- $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Серный ангидрид и серная кислота



(a)

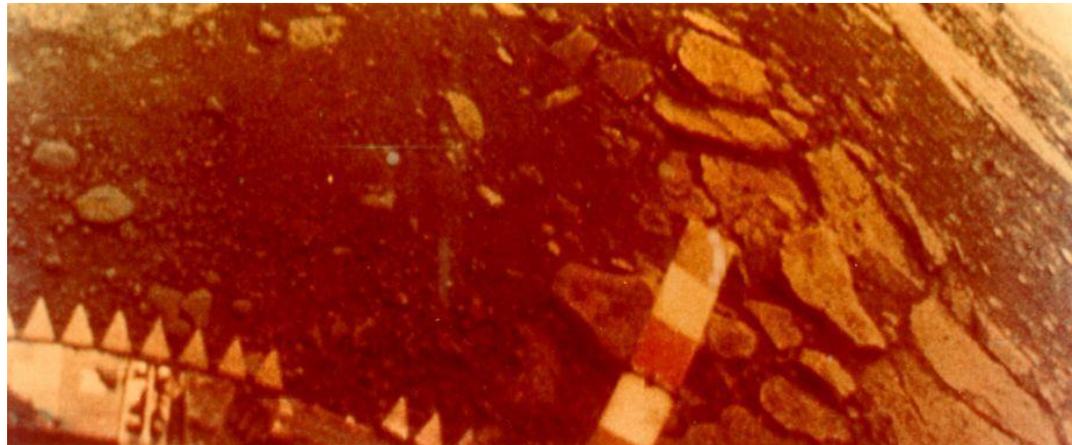
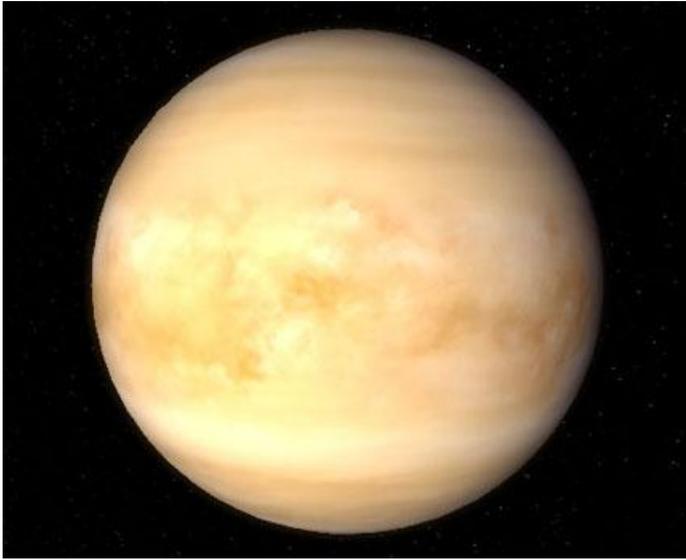


(b)

Серный ангидрид и серная кислота

- **Серная кислота в природе**
- Мельчайшие капельки серной кислоты могут образовываться в средних и верхних слоях атмосферы в результате реакции водяного пара и вулканического пепла, содержащего большие количества серы. Получившаяся взвесь, из-за высокого альбедо облаков серной кислоты, затрудняет доступ солнечных лучей к поверхности планеты. Поэтому (а также в результате большого количества мельчайших частиц вулканического пепла в верхних слоях атмосферы, также затрудняющих доступ солнечному свету к планете) после особо сильных вулканических извержений могут произойти значительные изменения климата.
- Например, в результате извержения вулкана Ксудач (п-ов Камчатка, 1907 г.) повышенная концентрация пыли в атмосфере держалась около 2 лет, а характерные серебристые облака серной кислоты наблюдались даже в Париже.
- Взрыв вулкана Пинатубо в 1991 году, отправивший в атмосферу $3 \cdot 10^7$ тонн серы, привёл к тому, что 1992 и 1993 года были значительно холоднее, чем 1991 и 1994.
- Облака серной кислоты, предположительно, составляют значительную часть облачного покрова Венеры.

Серный ангидрид и серная кислота



СЕРНАЯ КИСЛОТА



Тяжелая
маслянистая
жидкость,
растворимая
в воде
 $\rho = 1,838 \text{ г/мл}$

**НЕ ЛЕЙ
ВОДУ
В КИСЛОТУ!**

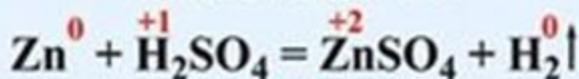


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПРОСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

РАЗБАВЛЕННАЯ

СЕРНАЯ КИСЛОТА (20% р-р)

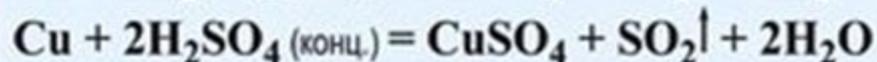
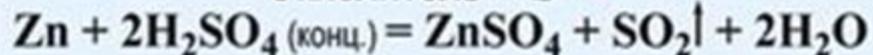
Окислитель – H^{+1}



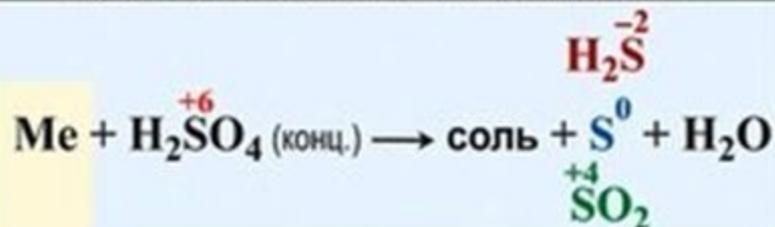
КОНЦЕНТРИРОВАННАЯ

СЕРНАЯ КИСЛОТА (96% р-р)

Окислитель – S^{+6}



ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С МЕТАЛЛАМИ



щелочные
и щелочно-
земельные **Me**

Me средней
активности

малоактивные
Me после H_2 ,
Fe при нагревании

не реагируют **Me**:
Au, Pt, Al,
Cr, Fe

**ЧЕМ РАЗБАВЛЕННЕЕ КИСЛОТА,
ТЕМ ГЛУБЖЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЫ**