**Окислительные свойства концентрированной серной кислоты.**

**1) *Концентрированная****серная кислота окисляет* ***металлы.*** **Концентрированная** серная кислота является ***сильным окислителем***; при взаимодействии с металлами (кроме Au, Pt, Be, Co, Ru, Rh, Os, Ir) способна восстанавливаться до SO2, S или H2S, в зависимости от активности металла.

Без нагревания не реагирует с металлами Fe, Al, Cr, у которых происходит пассивация поверхности устойчивой оксидной плёнкой.

При взаимодействии с металлами, обладающими переменной валентностью, последние окисляются ***до более высоких степеней окисления***, чем в случае с разбавленным раствором кислоты: **Fe0**→**Fe+3, Cr0**→**Cr+3, Mn0**→**Mn+4**, **Sn0**→**Sn+4.**

Окисление металлов концентрированной серной кислотой происходит стандартно и может быть описано схемой:

**H2SO4(конц.) + Me = соль (сульфат металла) + Х + H2O**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|     | Щелочные и щелочноземельные | Fe, Cr, Al | Металлыдо водорода Сd-Pb | Металлы послеводорода (при t) |  Au, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Co |
|  X | **H2S↑**могут S↓ или SO2↑ | 1) **пассивируются на холоде**;2) при нагревании → SO2↑ |  **S**↓могут H2S или SO2 | **SO2↑** | - |



***Сера****в****концентрированной серной кислоте****– окислитель,*

- значит, сама будет восстанавливаться;

- то, до какой степени окисления будет восстанавливаться сера, зависит от металла.

Рассмотрим **диаграмму степеней окисления серы**:



 1) До степени окисления -2 серу могут восстановить только очень **активные металлы** - в ряду напряжений от **лития** до **алюминия** включительно.

8 Al + 15 H2SO4 (конц.) → 4Al2(SO4)3+ 3H2S↑ + 12H2O
8│Al0 – 3e → Al+3 – восстановитель
3│S+6 + 8e → S–2 – окислитель

8Li + 5H2SO4 (конц.) → 4Li2SO4 + H2S↑ + 4H2O

4Mg + 5H2SO4 (конц.) → 4MgSO4 + H2S↑ + 4H2O

 2) До степени окисления 0 серу могут восстановить только **металлы средней активности** - в ряду напряжений от **титана** до **галлия** включительно.

2Cr + 4 H2SO4 (конц.) → Cr2(SO4)3 + S↓ + 4 H2O
2│Cr0 – 3e → Cr+3 – восстановитель
1│S+6 + 6e → S0– окислитель

3Mn + 4H2SO4 (конц.) → 3MnSO4 + S↓ + 4H2O

3Zn + 4H2SO4 (конц.) → 3ZnSO4 + S↓ + 4H2O

3) Все остальные металлы, начиная с **железа** в ряду напряжений и заканчивая **серебром** (кроме Au, Pt, Be, Co, Ru, Rh, Os, Ir) могут восстановить серу только до степени окисления +4. Так как это **малоактивные металлы**:

2Fe + 6H2SO4 (конц.) → Fe2(SO4)3 + 3SO2↑ + 6H2O

2│Fe0 – 3e → Fe+3 – восстановитель
3│S+6 + 2e → S+4 – окислитель

(обратите внимание, что железо окисляется до степени окисления +3, до максимально возможной, высшей степени окисления, так как оно имеет дело с сильным окислителем).

2Ag + 2H2SO4 (конц.) → Ag2SO4 + SO2­↑+ 2H2O

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

Cu + 2H2SO4 (конц.) → CuSO4 + SO2↑ + 2H2O

Конечно, все относительно. Глубина восстановления будет зависеть от многих факторов: концентрации кислоты (90%, 80%, 60%), температуры и т.д. Поэтому совсем уж точно предсказать продукты нельзя. Приведенная выше таблица тоже имеет свой процент приблизительности, но пользоваться ей можно.

Еще необходимо помнить, что **в ЕГЭ, когда продукт восстановленной серы не указан, и металл не отличается особой активностью, то, скорее всего, составители имеют в виду SO2.** Нужно смотреть по ситуации и искать зацепки в условиях.

**SO2**– это вообще очень частый продукт ОВР с участием концентрированной серной кислоты.

**2)*****Концентрированная*** *серная кислота окисляет некоторые* ***неметаллы*** (которые проявляют восстановительные свойства), как правило, до максимальной - высшей степени окисления (образуется оксид этого неметалла). Сера при этом восстанавливается до SO2:

С + 2H2SO4 (конц) → CO2↑­ + 2SO2↑­ + 2H2O

2P + 5H2SO4 (конц) → 5SO2­↑ + P2O5 + 5H2O

Свежеполученный оксид фосфора (V) мгновенно реагирует с водой, образуя ортофосфорную кислоту. Поэтому реакцию записывают сразу:

2P + 5H2SO4 (конц) → 5SO2↑ + 2H3PO4 + 2H2O

То же самое происходит и с бором, он превращается в ортоборную кислоту:

2B + 3H2SO4 (конц) → 2H3BO3 + 3SO2↑

Очень интересны взаимодействие серы со степенью окисления +6 (находящейся в серной кислоте) с серой, имеющей иную степень окисления, находящейся в другом соединении. В рамках ЕГЭ рассматривается взаимодействие H2SO4 (конц) **с серой (простым веществом) и сероводородом**.

Рассмотрим взаимодействие **простого вещества серы** с **концентрированной серной кислотой**. В простом веществе степень окисления серы 0, в кислоте +6. В этой ОВР сера +6 будет окислять серу 0.

Посмотрим на диаграмму степеней окисления серы:



Сера со степенью окисления 0 будет окисляться, а сера +6 будет восстанавливаться, то есть понижать степень окисления.  Будет выделяться сернистый газ:

2H2SO4 (конц.) + S → 3SO2↑ + 2H2O

Но в случае **с сероводородом:**



 Образуется и сера (простое вещество), и сернистый газ:

 H2SO4 (конц.) + H2S → S↓ + SO2↑ + 2H2O

*Этот принцип часто может помочь в определении продукта ОВР, где окислитель и восстановитель – один и тот же элемент, в разных степенях окисления. Окислитель и восстановитель «идут навстречу друг другу» по диаграмме степеней окисления.*

**3)*****Концентрированная*** *серная кислота окисляет некоторые* ***сложные вещества.***

**Концентрированная** серная кислота так или иначе, **взаимодействует с галогенидами**. Только вот тут надо понимать, что фтор и хлор – одни из наиболее сильных окислителей, поэтому **с фторидами и хлоридами ОВР не протекает**, проходит обычный ионно-обменный процесс, в ходе которого образуется газообразный галогеноводород:

CaCl2 + H2SO4 конц.) → CaSO4 + 2HCl↑

CaF2 + H2SO4 (конц.) → CaSO4 + 2HF↑

А вот галогены в составе бромидов и иодидов (как и в составе соответствующих галогеноводородов) окисляются концентрированной серной кислотой до свободных галогенов. Только вот сера восстанавливается по-разному: иодид является более сильным восстановителем, чем бромид. Поэтому иодид восстанавливает серу до сероводорода, а бромид до сернистого газа:

2H2SO4 (конц.) + 2NaBr → Na2SO4 + SO2↑ + Br2 + 2H2O

H2SO4 (конц.) + 2HBr → SO2↑ + Br2 + 2H2O

5H2SO4 (конц.) + 8NaI → 4Na2SO4 + H2S↑ + 4I2↓ + 4H2O

H2SO4 (конц.) + 8HI → H2S↑ + 4I2↓ + 4H2O

**И, наконец, последнее:** концентрированная серная кислота отнимает химически связанную воду от органических соединений, содержащих гидроксильные группы.

Во-первых, дегидратация (отщепление воды) этанола или этилового спирта в присутствии концентрированной серной кислоты приводит к получению этилена:

H3C–CH2–OH (H2SO4 (конц.)) → H2C=CH2 + H2O

Во-вторых, концентрированная серная кислота является катализатором в других реакциях, в которых отщепляется вода (например, этерификация – образование сложных эфиров):

H3C–COOH + HO–CH3 (H2SO4 (конц.)) → H3C–C(O)–O–CH3 + H2O

Обугливание сахара, целлюлозы, крахмала и других углеводов при контакте с серной кислотой объясняется также их обезвоживанием:

C6H12O6 + 12H2SO4 = 18H2O + 12SO2↑ + 6CO2↑