

1Лес8. Окислительно-восстановительные реакции соединений

элементов V и VI групп.

V группа N, P, As, Sb, Bi

VI группа O, S, Se, Te, Po

pH = 0

+0,80В +1,07В +1,00В +1,59В +1,77В -3,09В -1,26В

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{HN}_3 \rightarrow$

NH_3OH^+

+1,41В +1,28В

$\rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

9 полуреакций (9! 9 + 8 + 7 + 6 + 5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 45)

окисленная форма	$E^\circ, \text{ в } (1 \text{ M H}^+)$								
	NH_4^+	N_2H_5^+	NH_3OH^+	HN_3	N_2	N_2O	NO	HNO_2	N_2O_4
NO_3^-	+0,88	+0,83	+0,73	+0,10	+1,25	+1,11	+0,96	+0,94	+0,80
N_2O_4	+0,89	+0,83	+0,71	+1,01	+1,35	+1,02	+1,03	+1,07	
HNO_2	+0,86	+0,78	+0,62	+1,00	+1,45	+1,29	+1,00		
NO	+0,84	+0,73	+0,50	+1,00	+1,69	+1,59			
N_2O	+0,65	+0,44	-0,05	+0,56	+1,77				
N_2	+0,27	-0,23	-1,87	-3,09					
HN_3	+0,69	+0,34	-1,26						
NH_3OH^+	+1,36	+1,41							
N_2H_5^+	+1,28								



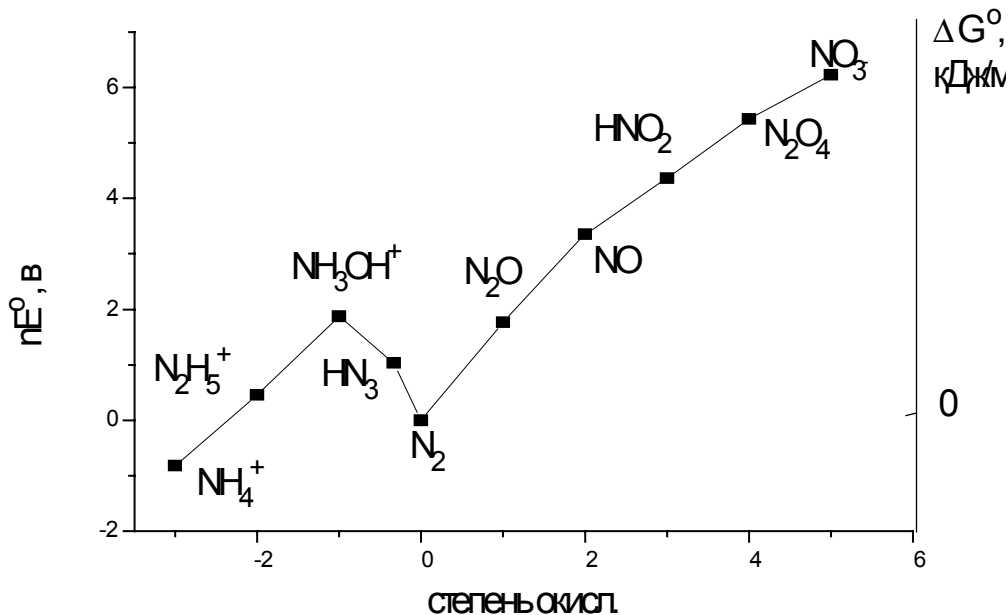
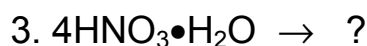
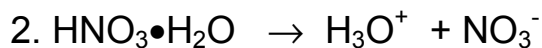
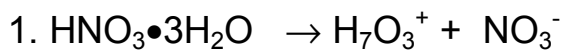
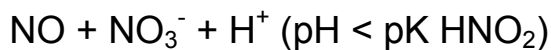
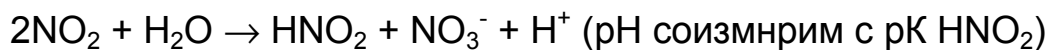
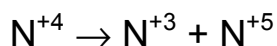


Рис.1. Диаграмма Фроста для азота.

1. Неравновесность процессов.

2. Окислительно-восстановительное диспропорционирование.



$$T_{пл.} = -41,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\chi(20^\circ) \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 3,72 \cdot 10^{-2}$$

$$\epsilon(14^\circ) = 50 \pm 10$$

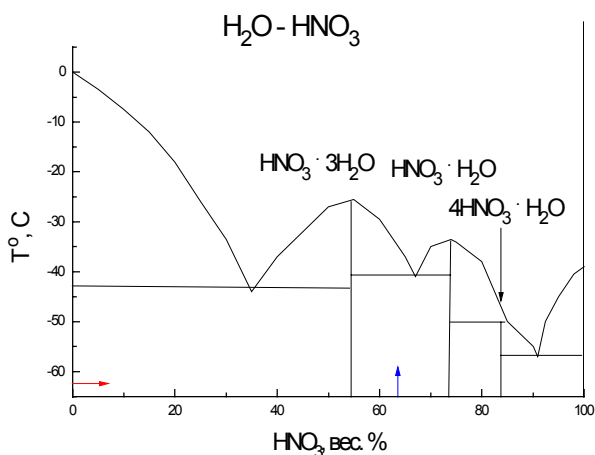
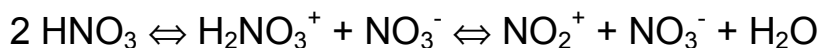
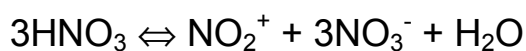


Рис.2. Т - х диаграмма H₂O - HNO₃

Составы соединений, свойства HNO₃.

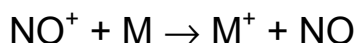
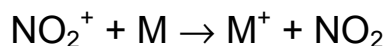


или



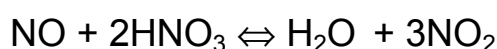
3. Участие катионных форм в окислительно-восстановительных

процессах (NO_2^+ , NO^+). (Реакции с малоактивными металлами: Cu, Ag, Hg.)



Взаимодействие металлов с HNO_3 .

1. Водород (как правило) не выделяется: исключение - активные металлы с малым перенапряжением (Mg, Mn).
2. В концентрированной азотной кислоте основной продукт восстановления - NO_2 :



3. Чем меньше концентрация азотной кислоты, тем выше степень восстановления азота.

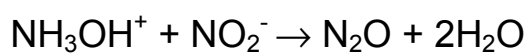
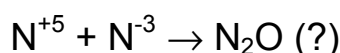
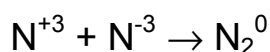
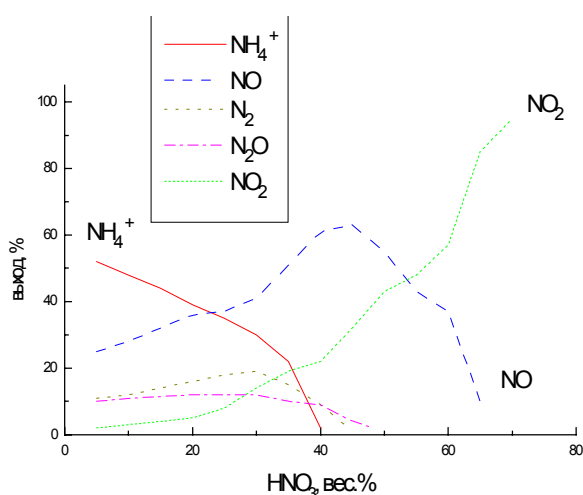
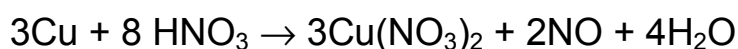
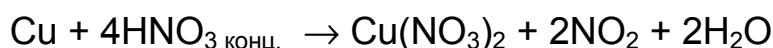


Рис.3. Выход продуктов восстановления (Fe) от концентрации кислоты. Возможные пути образования продуктов восстановления.

Реакции с участием радикалов NO , NO_2 .

4. Малоактивные металлы образуют только NO или NO_2 .



Аналогично для Ag, Hg.

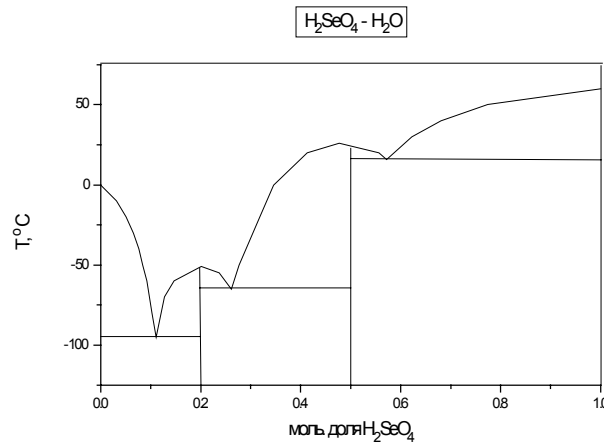
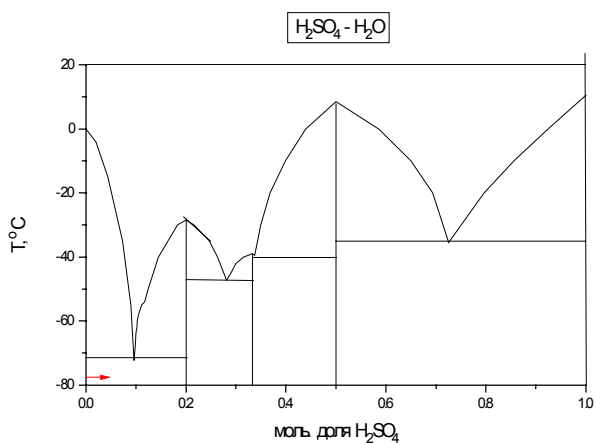
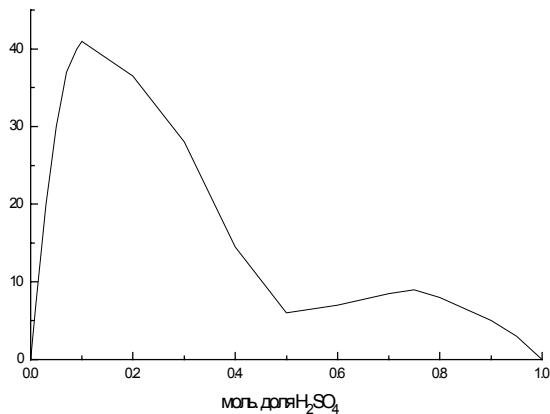
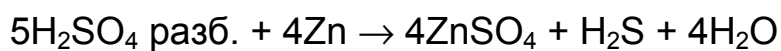
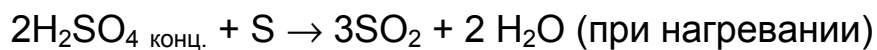
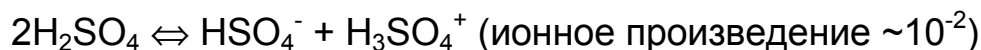


Рис.4. Т - х диаграмма $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ и Рис.5. Т - х диаграмма $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SeO}_4$
 относительная электропроводность
 растворов H_2SO_4 .



(Cu_7S_4 - черный осадок в продуктах реакции)



Взаимодействие HNO_3 с неметаллами.

