**Лекція 6**

**Перетворення речовин у навколишньому середовищі за окисно-відновним механізмом**

Якщо неорганічна або органічна речовина приймає електрони, то вона відновлюється, якщо вона віддає електрони, то вона окислюється. Це важливо для аналізу поводження речовини у довкіллі з двох причин:

* По-перше, окисні і відновні форми даної речовини можуть суттєво відрізнятися за біологічними і екологічними властивостями;
* По-друге, існують досить значні варіації в окисних і відновних умовах в навколишньому середовищі, що впливає на трансформацію речовин.

Наприклад, ртуть може існувати у вигляді двозарядного катіона Hg2+, спроможного утворювати осади з рядом аніонів, або може перетворюватися організмами в похідні метилртуті:

СН3 – Нg – CH3 метилртуть

СН3 – Нg – Cl хлорметилртуть

Відновлена до елементарної форми ртуть Hg має цілком інші реакційні властивості і, крім того, стає досить леткою. Щоб зрозуміти, як ртуть буде поводитися в природних умовах, дуже важливо вміти визначати, в яких умовах двовалентний іон ртуті перетвориться в елементарну ртуть і навпаки:

Hg2++2e↔Hg

Окисно-відновна здатність конкретного навколишнього середовища характеризується розміром *окиснювального потенціалу*, або, точніше, *електронного показника* pε

pε – електронний показник (окиснювальний потенціал)

Ця характеристика дозволяє встановити, чи може речовина існувати в даному середовищі в окисній чи відновній формі

Розглянемо просту окисно-відновну реакцію на прикладі заліза (ферума):

Fe3+ + ē ↔ Fe2+, E0=+0.771 B (6.1)

Окиснена відновлена

форма форма

У результаті

Процес окиснення:

Fe2+ - ē =Fe3+  (6.1а)

Відновник окисник

H+ + ē ↔ ½H2,  E0=0 В (6.2)

Потенціали напівелементів визначаються при селективності S=1, температурі t=25°С, і тиску газоподібних компонентів р=1 атм.

Залежність електродного потенціалу від концентрації (активності) компонентів у системі описується рівнянням Нернста:

*R* – універсальна газова стала; *T* – температура, °К; n – кількість електронів;

*F* – число Фарадея (*F*=96500 Кл).

Хоча вільні електрони не існують, можна умовно визначити константу рівноваги для рівняння (6.1)

З рівняння (6.4) можна умовно визначити концентрацію електронів:

Візьмемо від’ємний логарифм від (6.5):

де для переносу одного електрона (*п*=1).

Визначимо з рівняння (6.3) *Е*0, враховуючи що ln=2,3lg:

то можна показати, що (при 25°С). Тому

16,92\*0.771=13

(6.8)

Приклад: ,

= 13+ lg=13-2=11 (6.9)

можна провести аналогію між рН як показником активності протонів і pε як показником активності електронів (табл. 6.1)

Таблиця 6.1

|  |  |
| --- | --- |
| pH | pε |
| pH=-lg[H+] | pε=-lg[e-] |
| Високий рН відповідає низькій активності Н+ іонів. Сполука дисоціює | Високий pε відповідає низькій активності електронів. Сполука знаходиться в «збідненій електронами» або окисненій формі |
| Низький рН відповідає високій активності Н+ іонів. Сполука не дисоціює | Низький pε відповідає високій активності електронів. Сполука «збагачена електронами» або відновлена |
| рН=рКА+  рН=рКА і [A-]=[HA] | рε= pε0 +  рε= pε0 і  [окислювач]=[відновник] |

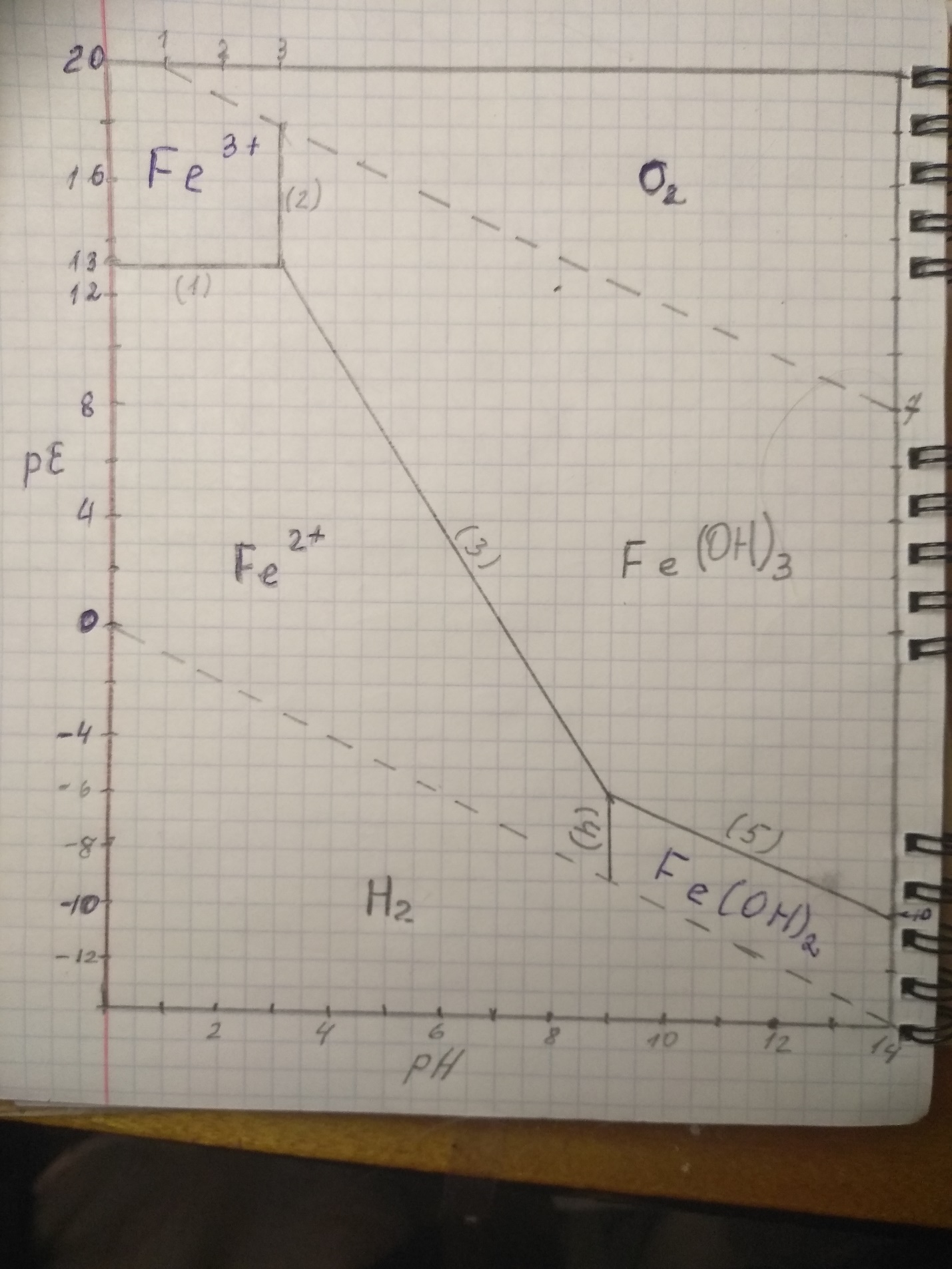


рис. 6.1. Спрощена рН - рԑ діаграма для заліза у воді

пунктирні лінії - границі стійкості води до окислення-відновлення;

1. Рівновага між Fe3+ i Fe2+ Fe3+ + ē ↔ Fe2+
2. Відповідає тенденції Fe3+ осаджуватися у вигляді гідроокису Fe(OH)3 Fe3+ + 3OH- = Fe(OH)3тв
3. Відображення спроможності Fe2+ окиснюватися до Fe3+ при наявності гідроксид-іонів з утворенням гідроксида тривалентного заліза Fe(OH)3 Fe2+ - ē + 3 ОН- = Fe(OH)3тв
4. Відповідає тенденції Fe2+ осаджуватися у вигляді гідроксиду Fe(OH)2 Fe2+ + 2 ОН- = Fe(OH)2тв
5. Описує рівновагу Fe(OH)3тв + ē = Fe(OH)2тв

Діаграма є приблизною, оскільки не враховує присутність інших іонів, але дозволяє визначити співвідношення між різними формами заліза. Це пояснює, наприклад, чому вода з деяких криниць спочатку відносно безбарвна, а потім жовтіє. Її могли взяти із середовища з відновними умовами, де вона містила Fe2+. Після витягнення на поверхню і насичення її повітрям рԑ зростає, залізо переходить у нерозчинний гідроокис Fe(OH)3тв і вода жовтіє. Всебічний аналіз неорганічних систем показав, що окисно-відновні характеристики можуть вплинути на їх поводження в природному середовищі.

**Особливості окисно-відновних процесів для органічних сполук**

ДДТ 4,4’-дихлордифенілтрихлорметилметан – інсектицид, що викликає загибель комах у грунті через 14-24 год. Причому швидкість деструкції підвищувалася при зменшенні відновних спроможностей грунту.

Додавання Fe2+ до ґрунту сприяло збільшенню деструкції ДДТ. Для пояснення цього факту були запропоновані такі реакції:

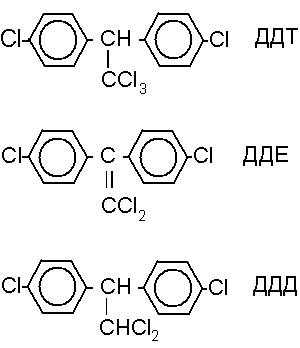
*Відновлена органічна речовина* →*окиснена органічна речовина* + ē

Fe3+ + ē → Fe2+

Fe2+ + RCl →Cl- +R\* + Fe3+

Залізо рециркулює в системі діючи як каталізатор., а вільний радикал приймає протон від деякої донорної системи. Така послідовність реакцій призводить до перетворення ДДТ у ДДД (дихлордифенілдихлорметилметан).

ДДЕ – дихлордифенілдихлоретилен



Потенціали відновлення для хлорованих вуглеводнів

|  |  |
| --- | --- |
| Назва | Потенціал відновлення рԑ, В |
| Ліндан | -1,52 |
| ДДТ | -1,24 |
| ДДД | -2,068 |
| 2-хлорбіфеніл | -2,097 |

*Чим більшу від’ємну величину має потенціал, тим більше середовище повинно мати відновні властивості для проходження хімічної реакції.*

Експериментальні значення потенціалів можна використовувати як показник відносної спроможності речовини руйнуватися за відновним механізмом.