

**OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL
OF THE SYSTEM
OF PERPXPMONOSULPHANE/SULPHATE
AND ITS DEPENDENCE
ON THE PH MEDIUM**

M. Blazheyevskiy, Doctor of Chemistry, Professor
O. Koretnik, postgraduate student
National University of Pharmacy, Ukraine

The electrochemical generalized equation of the protonic particles interaction of the oxidized and reduced forms of peroxomonosulphate/sulphate system was derived and the theoretical interpretation of the oxidation-reduction potential dependence on pH medium was given. It is shown that at the change in pH value the nature of chemical particles changes, consequently, the form of the electrochemical generalized equation transforms that brings to the dependence of the oxidation-reduction potential on medium pH. The numerical calculation of the dependence of E on pH was performed.

Keywords: peroxomonosulphate, oxidation-reduction potential, dependence on pH medium.

Conference participants, National championship
in scientific analytics, Open European and Asian
research analytics championship

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
СИСТЕМЫ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТ/
СУЛЬФАТ И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ
ОТ pH СРЕДЫ**

Блажеевский Н.Е., д-р хим. наук, проф.
Коретник О.И., аспирант
Национальный фармацевтический университет, Украина

Выведено обобщенное электрохимическое уравнение взаимодействия протонированных частиц окисленной и восстановленной форм системы пероксомоносульфат/сульфат и дана теоретическая интерпретация зависимости окислительно-восстановительного потенциала от pH среды. Показано, что при изменении pH изменяется природа химических частиц, а следовательно изменяется и вид обобщенного электрохимического уравнения взаимодействия, что ведет к зависимости окислительно-восстановительного потенциала от pH среды.

Ключевые слова: пероксомоносульфат, окислительно-восстановительный потенциал, зависимость от pH.

Участники конференции, Национального первенства
по научной аналитике, Открытого Европейско-Азиатского
первенства по научной аналитике

Известно, что стандартные потенциалы применимы для расчета равновесий в идеальных системах, когда можно пренебречь электростатическими взаимодействиями и конкурирующими химическими реакциями с участием окисленной и/или восстановленной формы. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал электрода предусматривает потенциал системы при условии, когда активности окисленной и восстановленной форм равны между собой и равны 1 моль/л, при чем имеется в виду гипотетичный стандартный 1 моль/л раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1.

Для уменьшения ошибок в расчетах, осуществляемых для реальных условий, преимущество предоставляют *формальным потенциалам*. Формальным потенциалом (φ^o) принято называть потенциал полуреакции при условии, когда концентрации (а не активности) окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л, а концентрации чужеродных электролитов известны [1]. В отличие от стандартного формальный потенциал включает в себе коэффициенты активности, то есть зависит от ионной силы раствора, а также величины pH. Если коэффициент активности равен 1 (например, в сильно разбавленных растворах при отсутствии конкурирующих равновесий), то формальный потенциал совпадает со стандартным потенциалом:

$$\varphi^o = \varphi^o + (0,059/n) \cdot \lg(\gamma_{Ox} / \gamma_{Red}) = \varphi^o.$$

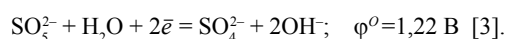
Точность такого приближения для многих расчетов оказывается достаточной.

Если константы конкурирующих равновесий и концентрации чужеродных электролитов (в том числе и ионов водорода, то есть pH раствора) известны, а ионная сила не слишком высока и ее влиянием можно пренебречь, то по данным величины стандартного потенциала полуреакции

можно рассчитать *формальный потенциал* и использовать его для дальнейших расчетов. Но при этом следует быть осторожным, так как пренебрежение каким-либо равновесием в системе может привести к большим (значимым) ошибкам [2].

При использовании достаточно разбавленных растворов ($c < 0,001$ моль/л) для расчетов можно воспользоваться отношением аналитических концентраций ионов в растворе.

Рассмотрим изменение окислительно-восстановительного потенциала полуреакции восстановления пероксомоносульфат-иона SO_5^{2-} до сульфат-иона SO_4^{2-} в щелочной среде при изменении pH среды:



Уравнение Нернста для этой системы имеет вид:

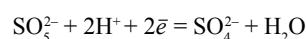
$$\varphi = \varphi^o - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[SO_5^{2-}]}{[SO_4^{2-}] \cdot [OH^-]^2}.$$

Пусть $c(SO_5^{2-}) = c(SO_4^{2-}) = 1$ моль/л. Для расчета окислительно-восстановительного потенциала любой реакции с участием протонов или гидроксид-ионов уравнение Нернста можно представить в виде:

$$\varphi = \varphi_{pH=0}^o - \frac{h}{n} 0,0592 \text{ pH} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}.$$

где h – количество протонов в полуреакции восстановления, записанной для кислой среды (pH = 0).

С другой стороны, полуреакция восстановления для кислой среды имеет вид:



(для этого достаточно условно добавить $2H^+$ к обеим частям уравнения полуреакции для щелочной среды и учесть реакцию нейтрализации). Видно, что $h = n = 2$. Теперь,

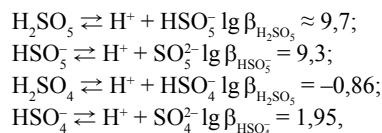
воспользовавшись значением стандартного потенциала для щелочной среды ($\text{pH} = 14$), найдем $\varphi_{\text{pH}=0}^0$:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{pH}=0}^0 &= \varphi_{\text{pH}=14}^0 + \frac{h}{n} \cdot 0,0592 \text{pH} = \\ &= 1,22 + 0,0592 \cdot 14 = 2,05 \text{ В.}\end{aligned}$$

Таким образом, из полученных данных видно, что пероксомоносульфат-ион в кислой среде является достаточно сильным окислителем. В целом можно сделать также вывод, что повышение кислотности среды усиливает окислительные свойства пероксомоносульфата.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от pH среды системы пероксомоносульфат/сульфат

Окисленная HSO_5^- и восстановленная HSO_4^- формы системы являются слабой и сильной кислотами соответственно, поэтому наряду с реакциями окисления-восстановления протекают реакции депротонирования:



где $\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}$ и $\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – общие константы образования (устойчивости) протонированных частиц окисленной H_2SO_5 и восстановленной H_2SO_4 форм системы.

Обобщенное электрохимическое уравнение взаимодействия для системы пероксомоносульфат/сульфат имеет вид (здесь заряды частиц и в дальнейшем опущены, кроме некоторых принципиальных случаев):

$$\begin{aligned}\sum_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot \text{H}_2\text{SO}_5 + \left(2 + \sum_{i=1}^2 i \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \sum_{i=1}^2 i \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} \right) \cdot \text{H}^+ + 2\bar{e} = \\ = \sum_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.\end{aligned}$$

Необходимость введения в это уравнение молекул воды объясняется тем, что окисленная и восстановленная формы содержат разное количество атомов кислорода. Это уравнение представляет собой линейную комбинацию более простых химических и электрохимических уравнений, причем функции $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}$ и $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ выражают не только парциальные мольные частицы химических уравнений депротонирования и образование этих частиц в обобщенном электрохимическом уравнении взаимодействий

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} &= \frac{[\text{H}_2\text{SO}_5]}{\sum_{i=0}^p [\text{H}_2\text{SO}_5]} = \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^i}{1 + \sum_{i=1}^p \beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^i}, \\ \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{\sum_{i=0}^p [\text{H}_2\text{SO}_4]} = \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^i}{1 + \sum_{i=1}^p \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^i}.\end{aligned}$$

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от pH для этой системы относительно стандартного водородного электрода может быть выражена уравнением:

$$E = E_{\text{SO}_5^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{1 + \sum_{i=1}^p \beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^i}{1 + \sum_{i=1}^q \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^i} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

или

$$\begin{aligned}E = E_{\text{SO}_5^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\prod_{i=1}^2 \beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}^{\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}}}{1 + \sum_{i=1}^2 \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^i} + \\ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\prod_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}^{\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}}}{\prod_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^{2+\bar{q}-\bar{p}} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)}.\end{aligned}$$

Тут

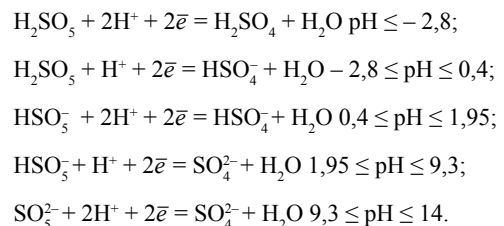
$$\bar{p} = \sum_{i=1}^p i \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = \frac{\beta_{\text{HSO}_5^-} + 2\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^2}{1 + \beta_{\text{HSO}_5^-} \cdot [\text{H}^+] + \beta_{\text{H}_2\text{SO}_5} \cdot [\text{H}^+]^2},$$

$$\bar{q} = \sum_{i=1}^p i \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\beta_{\text{HSO}_4^-} + 2\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^2}{1 + \beta_{\text{HSO}_4^-} \cdot [\text{H}^+] + \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^2}.$$

Это уравнение аналогично полученному нами в [4–6]. Для приблизительного расчета зависимости $E=f(\text{pH})$ следует сначала определить участки доминирования частиц в растворе в зависимости от pH. Последнее определяется константами депротонирования (диссоциации) частиц окисленной и восстановленной форм. Далее непрерывные функции $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}$, $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, \bar{p} и \bar{q} заменяются на кусочно-линейные функции. Для системы пероксомоносульфат/сульфат имеем:

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{SO}_5 - 2,8 \leq \text{pH} \leq 0,4; \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = 1; \alpha_{\text{HSO}_5^-} = \alpha_{\text{SO}_5^{2-}} = 0; \bar{p} = 2; \\ \text{HSO}_5^- - 0,4 \leq \text{pH} \leq 9,3; \alpha_{\text{HSO}_5^-} = 1; \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = \alpha_{\text{SO}_5^{2-}} = 0; \bar{p} = 1; \\ \text{SO}_5^{2-} - 9,3 \leq \text{pH} \leq 14; \alpha_{\text{SO}_5^{2-}} = 1; \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = \alpha_{\text{HSO}_5^-} = 0; \bar{p} = 0; \\ \text{HSO}_4^- - 2,8 \leq \text{pH} \leq 1,95; \alpha_{\text{HSO}_4^-} = 1; \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0; \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 0; \bar{q} = 1; \\ \text{SO}_4^{2-} - 1,95 \leq \text{pH} \leq 14; \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 1; \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0; \alpha_{\text{HSO}_4^-} = 0; \bar{q} = 0.\end{aligned}$$

На основании этих данных система электрохимических уравнений взаимодействия частиц окисленной и восстановленной форм, участки доминирования которых перекрываются, имеет вид:



Согласно вышеприведенному уравнению зависимости E от pH с учетом значений функций образования Бьерума \bar{p} и \bar{q} , а также молярных долей $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}$ и $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ этим уравнениям соответствуют такие линейные функции $E=f(\text{pH})$:

$$\begin{aligned}E = E_{\text{SO}_5^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}}{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 + \\ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \text{ pH} \leq -2,8;\end{aligned}$$

$$E = E_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{\beta_{\text{HSO}_3^-}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} - 2,8 \leq \text{pH} \leq 0,4;$$

$$E = E_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\beta_{\text{HSO}_3^-}}{\beta_{\text{HSO}_4^-}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{H}^+]^2 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} 0,4 \leq \text{pH} \leq 1,95;$$

$$E = E_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \beta_{\text{HSO}_3^-} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} 1,95 \leq \text{pH} \leq 9,3;$$

$$E = E_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{H}^+]^2 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} 9,3 \leq \text{pH} \leq 14.$$

Результаты расчета E зависимости от pH по этим формулам представлены на рис. ($c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ моль/л). Были также проведены расчеты составляющих уравнения окислительно-восстановительного потенциала: первые два члена в уравнении выражают зависимость эффективного (формального) стандартного потенциала от pH. Расчеты показали также, что третьим слагаемым можно пренебречь.

Таким образом, обобщенное электрохимическое уравнение взаимодействия позволяет учесть вклад всех частиц в процесс равновесия.

При изменении pH раствора изменяется природа химических частиц, а, следовательно, изменяется и вид обобщенного электрохимического уравнения взаимодействия, что и приводит к зависимости E от pH как это показано на рисунке.

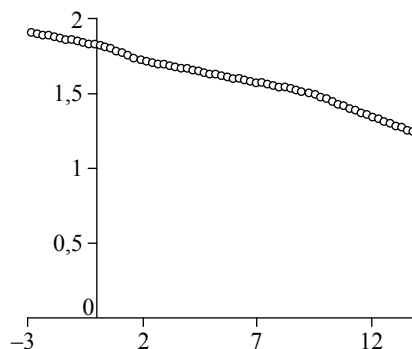
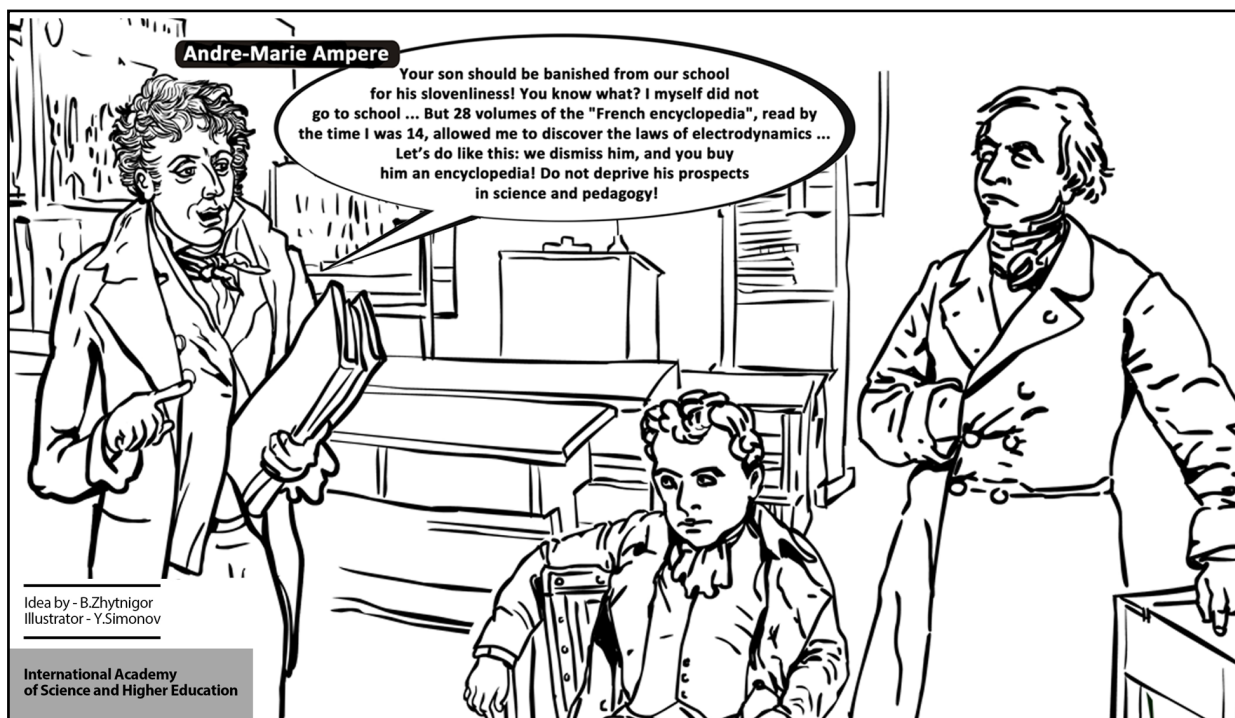


Рис. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от pH среды системы пероксомоносульфат/сульфат

References:

1. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
2. Окредметрия / Под ред. Б.П. Никольского, В.В. Пальчевского. – Л.: Химия, 1975. – 304 с.
3. Spiro M. The standard potential of the peroxosulphate/sulphate couple // *Electrochem. Acta.* – 1979. – V. 24. – P. 313-314.
4. Блажеевский Н.Е., Зинчук В.К. Окислительно-восстановительный потенциал растворов пероксикарбоновых кислот // *Журн. физ. химии.* – 1990. – Т.64, №2. – С. 499-501.
5. Блажеевський М. Окисно-відновний потенціал аліфатичних пероксикарбонових кислот // *Вісн. Львів. у-ту. Серія. хім.* – 2002. – Вип. 42, Ч. 2. – С. 122-125.
6. Блажеевський М. Рівняння окисно-відновного потенціалу пероксикарбонових кислот у загальному вигляді // *Вісн. Львів. у-ту. Серія. хім.* – 2002. – Вип. 42, Ч. 2. – С. 118-121.



Idea by - B.Zhytnigor
Illustrator - Y.Simonov

International Academy
of Science and Higher Education