

УДК 543.224-324+543.544.4

Микола БЛАЖЕВСЬКИЙ, Оксана КОРЕТНИК

ОКИСНО-ВІДНОВНИЙ ПОТЕНЦІАЛ СИСТЕМИ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТ/СУЛЬФАТ ТА ЙОГО ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА

*Національний фармацевтичний університет,
вул. Блюхера, 4, 61168 Харків, Україна,
e-mail: blazejowski@ukr.net*

Виведено узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії протонуваних частинок окисненої та відновленої форм системи пероксомоносульфат/сульфат та виконано теоретичну інтерпретацію залежності окисно-відновного потенціалу її як функції pH середовища. З'ясовано, що зі зміною pH змінюється природа хімічних частинок, а відтак змінюється і вигляд узагальненого електрохімічного рівняння взаємодії, що призводить до залежності окисно-відновного потенціалу від pH середовища. Виконано числове обчислення залежності E від pH.

Ключові слова: пероксомоносульфат, окисно-відновний потенціал, залежність від pH.

Відомо, що стандартні потенціали придатні для обчислення рівноваг у ідеальних системах, коли можна знехтувати електростатичними взаємодіями та конкуруючими хімічними реакціями за участю окисненої і/або відновленої форми. Стандартний окисно-відновний потенціал електрода передбачає потенціал системи за умов, коли активності окисненої та відновленої форм рівні між собою і дорівнюють 1 моль/л, йдеться про гіпотетичний стандартний 1 моль/л розчин, в якому коефіцієнт активності кожної розчиненої речовини дорівнює 1.

Для зменшення похибок в обчисленнях, які проводять для реальних умов, перевагу надають *формальним потенціалам*. Формальним потенціалом (φ°) прийнято називати потенціал напівреакції за умов, коли концентрації (а не активності) окисненої та відновленої форм дорівнюють 1 моль/л, а концентрації сторонніх електролітів достеменно відомі [1]. На відміну від стандартного формальний потенціал враховує коефіцієнти активності, тобто залежить від йонної сили розчину, а також величини pH. Якщо коефіцієнт активності дорівнює 1 (наприклад, у сильно розбавлених розчинах за відсутності конкуруючих рівноваг), то формальний потенціал збігається зі стандартним потенціалом

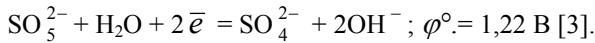
$$\varphi^{\circ'} = \varphi^\circ + (0,059/n) \cdot \lg(\gamma_{\text{ox}}/\gamma_{\text{red}}) = \varphi^\circ.$$

Точність такого наближення для багатьох обчислень виявляється достатньою.

Якщо константи конкуруючих рівноваг і концентрації сторонніх електролітів (у тому числі і йонів гідрогену, тобто рН розчину) достеменно відомі, а йонна сила не надто висока і її впливом можна знехтувати, то за даними величини стандартного потенціалу напівреакції можна обчислити *формальний потенціал* і використати його для подальших обчислень. Треба бути обережним, оскільки неврахування якої-небудь рівноваги у системі може призвести до великих (значних) помилок [2].

У разі використання достатньо розбавлених розчинів ($c < 0,001$ моль/л) для обчислень можна використати відношення аналітичних концентрацій йонів у розчині.

Розглянемо зміну окисно-відновного потенціалу напівреакції відновлення пероксомоносульфат-йону SO_5^{2-} до сульфат-йону SO_4^{2-} в лужному середовищі зі зміною рН середовища



Рівняння Нернста для цієї системи набуває вигляду

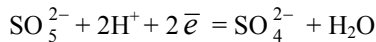
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{SO}_5^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]^2}.$$

Прийmemo, що $c(\text{SO}_5^{2-}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 1$ моль/л. Для обчислення окисно-відновного потенціалу будь-якої реакції за участю протонів або гідроксид-йонів рівнянню Нернста можна надати такого вигляду:

$$\varphi = \varphi_{pH=0}^\circ - \frac{h}{n} \cdot 0,0592 pH + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{c_{\text{ок}}}{c_{\text{ред}}},$$

де h – кількість протонів у напівреакції відновлення, записаній для кислотного середовища (рН=0).

З іншого боку, напівреакція відновлення для кислотного середовища набула вигляду



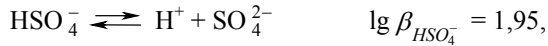
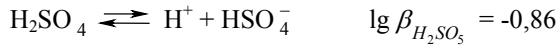
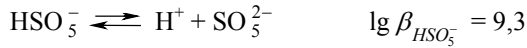
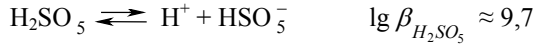
(для цього достатньо умовно додати 2H^+ до обох частин рівняння напівреакції для лужного середовища та врахувати реакцію нейтралізації). Видно, що $h = n = 2$. Тепер скориставшись значенням стандартного потенціалу для лужного середовища (рН = 14), знайдемо $\varphi_{pH=0}^\circ$

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

Отже, з одержаних даних видно, що пероксомоносульфат-йон у кислому середовищі досить сильний окисник. Загалом можна зробити висновок, що підвищення кислотності середовища посилює окисдаційні властивості пероксомоносульфату.

Залежність окисно-відновного потенціалу від рН середовища системи пероксомоносульфат/сульфат

Окиснена HSO_5^- та відновлена HSO_4^- форми є слабкою та сильною кислотами відповідно, тому поряд з реакціями окиснення-відновлення відбуваються реакції депротонування



де $\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}$ та $\beta_{\text{HSO}_4^-}$ – загальні константи утворення (стійкості) протонованих частинок окисненої H_2SO_5 та відновленої H_2SO_4 форм системи.

Узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії для системи пероксомоносульфат/сульфат набуло вигляду (тут заряди частинок та в надалі опущені, крім деяких принципових випадків)

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

Необхідність уведення в це рівняння молекул води пояснюється тим, що окиснена та відновлена форми містять різну кількість атомів кисню. Це рівняння становить лінійну комбінацію більш простіших хімічних та електрохімічних рівнянь, причому функції $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}$ та $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ виражають не лише парціальні мольні частки хімічних рівнянь депротонізації та утворення цих частинок в узагальненому електрохімічному рівнянні взаємодії.

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

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

Залежність окисно-відновного потенціалу від рН для цієї системи стосовно стандартного водневого електрода можна бути виразити рівнянням:

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

або

$$E = E^{\circ}_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\prod_{i=1}^2 \beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}^{\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}}}{1 + \sum_{i=1}^2 \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot [\text{H}^+]^i} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\prod_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}^{\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}}}{\prod_{i=0}^2 \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}}} +$$

$$\frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^{2+\bar{q}-\bar{p}} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

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

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

Це рівняння аналогічне до того, яке ми вивели у праці [4–6]. Для наближеного обчислення залежності $E = f(\text{pH})$ треба спочатку визначити ділянки домінування частинок у розчині залежно від pH. pH визначають константи депротонування (дисоціації) частинок окисненої та відновленої форм. Далі неперервні функції $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}$, $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, \bar{p} і \bar{q} замінюють на відріzkово-лінійні функції. Для системи пероксомоносульфат/сульфат отримаємо

$$\text{H}_2\text{SO}_5 \quad -2,8 \leq \text{pH} \leq 0,4 \quad \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = 1; \quad \alpha_{\text{HSO}_5^-} = \alpha_{\text{SO}_3^{2-}} = 0; \quad \bar{p} = 2;$$

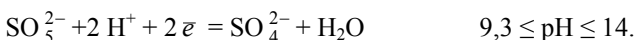
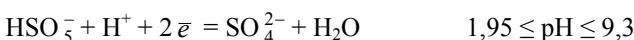
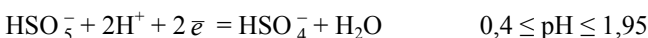
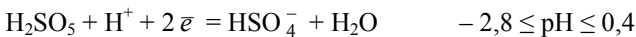
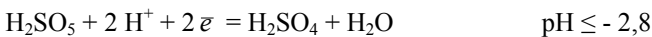
$$\text{HSO}_5^- \quad 0,4 \leq \text{pH} \leq 9,3 \quad \alpha_{\text{HSO}_5^-} = 1; \quad \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = \alpha_{\text{SO}_3^{2-}} = 0; \quad \bar{p} = 1;$$

$$\text{SO}_3^{2-} \quad 9,3 \leq \text{pH} \leq 14 \quad \alpha_{\text{SO}_3^{2-}} = 1; \quad \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5} = \alpha_{\text{HSO}_5^-} = 0; \quad \bar{p} = 0;$$

$$\text{HSO}_4^- \quad -2,8 \leq \text{pH} \leq 1,95 \quad \alpha_{\text{HSO}_4^-} = 1; \quad \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0; \quad \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 0; \quad \bar{q} = 1;$$

$$\text{SO}_4^{2-} \quad 1,95 \leq \text{pH} \leq 14 \quad \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 1; \quad \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0; \quad \alpha_{\text{HSO}_4^-} = 0; \quad \bar{q} = 0.$$

На підставі цих даних система електрохімічних рівнянь взаємодій частинок окисненої та відновленої форм, ділянки домінування яких перебиваються набуває вигляду



Згідно з наведеним рівнянням залежності E від pH з врахуванням значень функцій утворення Б'єрруму \bar{p} та \bar{q} , а також молярних часток $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_5}$ та $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ цим рівнянням відповідають такі лінійні функції $E = f(\text{pH})$

$$E = E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}}{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad \text{pH} \leq -2,8$$

$$E = E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\beta_{\text{H}_2\text{SO}_5}}{\beta_{\text{HSO}_4^-}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad -2,8 \leq \text{pH} \leq 0,4$$

$$E = E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{\beta_{\text{HSO}_5^-}}{\beta_{\text{HSO}_4^-}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad 0,4 \leq \text{pH} \leq 1,95$$

$$E = E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \beta_{\text{HSO}_5^-} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad 1,95 \leq \text{pH} \leq 9,3$$

$$E = E^{\circ}_{\text{SO}_5^{2-}, 2\text{H}^+ / \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_5)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad 9,3 \leq \text{pH} \leq 14.$$

Результати обчислення E залежно від pH за цими формулами зображені на рисунку ($c_{\text{H}_2\text{SO}_5} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ моль/л). Виконали обчислення складових рівняння окисно-відновного потенціалу: перші два члена у рівнянні виражають залежність ефективного (формального) стандартного потенціалу від pH . Обчислення виявили також, що третім доданком можна знехтувати. Зауважимо, що отримані результати добре пояснюють характер експериментально одержаної залежності формального окисно-відновного потенціалу досліджуваної системи в інтервалі pH 1,8–11,5 у праці [9].

Отже, узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії дає змогу врахувати у явному вигляді вклад усіх частинок у процес рівноваги.

Зі зміною pH розчину змінюється природа хімічних частинок, а відтак змінюється і вигляд узагальненого електрохімічного рівняння взаємодії, що і призводить до залежності E від pH , як це показано на рисунку.

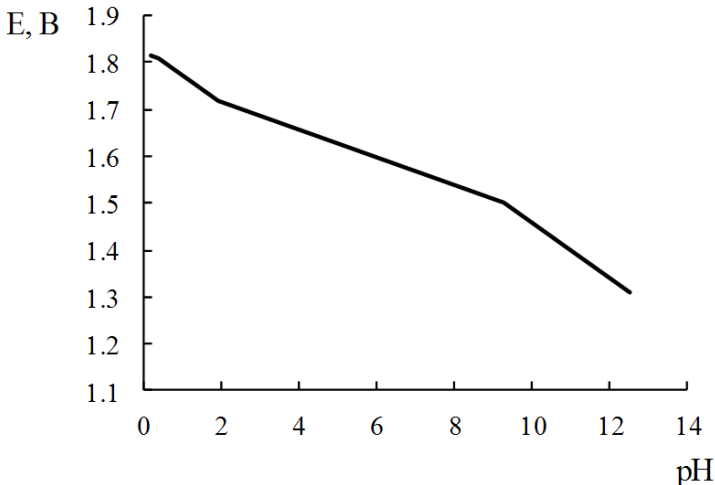


Рис. Залежність окисно-відновного потенціалу від pH середовища системи перексомоносультат/сульфат.

Висновок

Виведене узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії протонуваних частинок окисненої та відновленої форм системи пероксомоносультат/сультат та виконано теоретичну інтерпретацію залежності окисно-відновного потенціалу системи від рН середовища.

З'ясовано, що залежність Е від рН зумовлена головню двома причинами: поперше, зі зміною рН змінюється кислотно-основна форма (природа) реагуючих частинок внаслідок перебігу реакцій протонування, по-друге: змінюється активність у розчині самих іонів гідрогену, які беруть безпосередню участь в окисно-відновній реакції.

ЛІТЕРАТУРА

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. – Vol. 24. – P. 313–314.
4. *Elias H., Göts U., Wannowins K.J.* Kinetic and mechanism of the oxidation of sulfur(IV) by peroxomonosulfuric acid anion // *Atmosph. Environ.* – 1994. – V. 28, № 3. – P. 439–448.
5. *Surhone L.M., Timpledon M.T., Marseken S.F.* Peroxymonosulfuric acid – OOO “Книга по требованию”, – 2010. – 96 p.
6. *Блажевський Н.Е., Зинчук В.К.* Окислительно-восстановительный потенциал растворов пероксикарбоновых кислот // *Журн. физ. химии.* – 1990. – Т.64, №2. – С. 499–501.
7. *Блажевський М.* Окисно-відновний потенціал аліфатичних пероксикарбонових кислот // *Вісн. Львів. у-ту. Серія. хім.* – 2002. – Вип. 42, Ч. 2. – С. 122–125.
8. *Блажевський М.* Рівняння окисно-відновного потенціалу пероксикарбонових кислот у загальному вигляді // *Вісн. Львів. у-ту. Серія. хім.* – 2002. – Вип. 42, Ч. 2. – С. 118–121.
9. *Федишин О., Параняк Т., Тимощук О., Тимощук С.* Формальні редокс потенціали кислоти Каро у водних розчинах // *Вісн. Львів. у-ту. Серія. хім.* – 2011. – Вип. 52. – С. 211–216.

SUMMARY

Mykola BLAZHEEVSKIY, Oksana KORETNIK

OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL OF PEROXOMONOSULPHATE/SULPHATE SYSTEM AND ITS DEPENDENCE ON pH MEDIUM

*National University of Pharmacy,
Bluher Str., 4, 61168 Kharkiv, Ukraine,
e-mail: blazejowski@ukr.net*

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.

РЕЗЮМЕ

Николай БЛАЖЕВСКИЙ, Оксана КОРЕТНИК

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

*Национальный фармацевтический университет,
ул. Блюхера, 4, 61168 Харьков, Украина
e-mail: blazejowski@ukr.net*

Выведено обобщенное электрохимическое уравнение взаимодействия протонированных частиц окисленной и восстановленной форм системы пероксомоносльфат/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. Проведен численный расчет зависимости E от pH.

Ключевые слова: пероксомоносльфат, окислительно-восстановительный потенциал, зависимость от pH

Надійшла 05.09.2012.
Після доопрацювання 29.11.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.