

Е. Б. Годунов (преп.), И. Г. Горичев (д.х.н., проф.), М. Г. Беренгартен (к.х.н., проф.),
И. В. Артамонова (к.х.н., доц.), С. М. Крамер (к.х.н., доц.)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ МАРГАНЦА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Московский политехнический университет, кафедра «ХимБиотех»
107023, г. Москва, ул. Б.Семеновская, д. 38; e-mail: gen225@mail.ru

E. B. Godunov, I. G. Gorichev, M. G. Berengarten, I. V. Artamonova, S. M. Kramer

THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF THE PROCESSES OF DISSOLUTION OF MANGANESE OXIDES IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

Moscow Polytechnic University
38, B. Semenovskaya Str., 107023, Moscow, Russia; e-mail: gen225@mail.ru

Для выяснения механизма растворения оксидов марганца разного состава (x) в растворах серной кислоты проведены термодинамические расчеты, в частности расчеты энергии Гиббса образования оксидов, а также электрохимического потенциала с учетом состава оксида марганца. Установлено, что скачок электрохимического потенциала на границе раздела фаз « MnO_x –электролит» зависит от величины pH раствора и концентрации ионов Mn^{2+} . Показано, что зависимость величины свободной энергии Гиббса диспропорционирования оксида марганца от состава (x) имеет линейный характер. Приведены результаты термодинамических расчетов, а также выведена зависимость величины электрохимического потенциала от энергии Гиббса образования оксидов марганца разного состава.

Ключевые слова: диспропорционирование; оксид марганца; процесс растворения; серная кислота; состав; термодинамические расчеты; энергия Гиббса.

Величина электрохимического потенциала влияет как на кинетику процесса растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты, так и на его термодинамические характеристики. В работах ^{1,2} показано и доказано влияние состава оксидов марганца на кинетику процесса растворения в растворах серной кислоты. Попытки изучить влияние состава оксида на термодинамические характеристики предпринимались ^{3–5}, но связь между разными термодинамическими параметрами и составом оксида не была установлена. Целью настоящей работы было исследование зависимости свободной энергии от механизмов процессов растворения.

Дата поступления 21.11.22

To elucidate the mechanism of dissolution of manganese oxides of different composition (x) in sulfuric acid solutions, thermodynamic calculations were carried out, in particular, calculations of oxide formation Gibbs energy, as well as the electrochemical potential, taking into account the composition of manganese oxide. It has been established that the jump in the electrochemical potential at the interface « MnO_x –electrolyte» depends on the pH value of the solution and the concentration of Mn^{2+} ions. It is shown that the dependence of manganese oxide disproportionation Gibbs free energy on the composition (x) is linear. The results of thermodynamic calculations are presented, and the dependence of the electrochemical potential on the Gibbs energy of various compositions manganese oxides formation also derived.

Key words: composition; disproportionation; dissolution process; Gibbs energy; manganese oxide; sulfuric acid; thermodynamic calculations.

Термодинамические расчеты процессов растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты проводились по формуле, которая позволяет производить расчет энергии Гиббса образования вещества, а также электрохимического потенциала, с учетом состава оксида марганца.

Результаты и их обсуждение

Известно, что термодинамическая устойчивость оксидов металлов сильно увеличивается, если эти соединения находятся в растворах электролитов. С этой целью был проведен анализ термодинамических данных образования оксидов марганца от состава (x^*), на основе которого уста-

новлена зависимость между энергией Гиббса образования оксидов марганца из простых веществ и их составом x (1), что позволяет рассчитать (табл. 1), правильность которой подтверждена в работах 6, 7. Под составом оксида марганца (x) понимают отношение числа атомов кислорода, приходящееся на 1 атом марганца.

$$\frac{\Delta G_f^\circ(x)}{x} = \frac{\Delta G_f^\circ(a)}{b} - \frac{\Delta G_f^\circ(a)/a + \Delta G_f^\circ(b)/b}{(a-b)}(a-x), \quad (1)$$

$$= -496,38 + 132,68 \cdot x \frac{\text{кДж}}{\text{г-ат.О}}$$

где $\Delta G_f^\circ(a)$, $\Delta G_f^\circ(b)$ – табличные значения энергии Гиббса образования оксидов марганца известного состава MnO_a и MnO_b (табл. 1);
 a и b – отношение О/Мп в оксиде марганца.

Выявленная в работе квадратичная зависимость энергии Гиббса образования оксидов марганца от состава на основе анализа данных табл. 1 описывается уравнением:

$$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x) = -496,38 \cdot x + 132,68 \cdot x^2. \quad (2)$$

Таблица 1

Значения энергии Гиббса образования оксидов марганца разного состава (x)

$-\Delta G_f^\circ(x)/x$, кДж·моль ⁻¹	Значение x в MnO_x					
	MnO 1.00	Mn ₃ O ₄ 1.33	Mn ₂ O ₃ 1.50	MnO ₂ 2.00	Mn ₂ O ₅ 2.50	MnO ₃ 3.00
Рассчитанные значения по уравнению (1)	363.68	319.51	297.36	231.04	164.67	98.31
Справочные данные ⁸	363.33	321.53	293.29	233.33	–	–

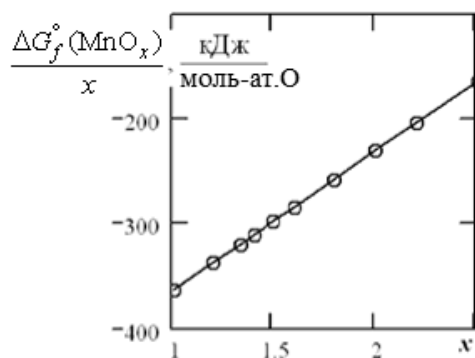
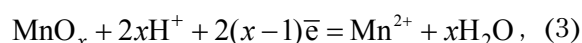


Рис. 1. Зависимость $\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)/x$ от x

Из линейной зависимости (рис. 1) установлено, что с увеличением содержания числа атомов кислорода в MnO_x термодинамическая устойчивость оксидов в ряду $\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$ уменьшается.

Найденные в уравнении (1) закономерности позволяют рассчитывать окислительно-восстановительные потенциалы, возникающие на границе раздела фаз оксид–электролит.

Вывод зависимости величины электрохимического потенциала (E) для потенциалопределяющей реакции (согласно уравнению Феттера⁹), протекающей на границе раздела фаз оксид–электролит и описываемой реакцией:



основан на уравнении:

$$E = \frac{\Delta G_x^\circ}{(2x-2)F}, \quad (4)$$

где $\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)$.

Подставив значение из уравнения (1), получим (5).

$$\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - x\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a + , \quad (5)$$

$$+ \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)}(a-x)x$$

$$\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x \left(\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a + \right. \quad (6)$$

$$\left. + \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(j-i)}a \right) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)}x^2$$

Сделав ряд преобразований, найдем:

$$\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) - x\Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) +$$

$$+ x \left(\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i)}{a} + , \quad (7)$$

$$+ \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)}a \right) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)}x^2$$

$$\Delta G_f^\circ(x) = (1-x) \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) +$$

$$+ x \left(\Delta G^\circ + \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} a + \right. \quad (8)$$

$$+ \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} b +$$

$$\left. + \frac{ab(\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a)}{(b-a)} \right) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} x^2$$

$$\Delta G_f^\circ(x) = -(x-1) \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) +$$

$$+ x \left(\Delta G^\circ - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} + \right. \quad (9)$$

$$+ \frac{ab(\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a)}{(b-a)} \left. \right) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} x^2$$

После преобразований получим выражение электрохимического потенциала E_x° :

$$E_x^\circ = \frac{\Delta G_f^\circ(x)}{(2x-2) \cdot F} = -(x-1) \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)_{\text{MnO}_b} / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a) / a}{(b-a) \cdot (2x-2) F} \times$$

$$\times \left(x^2 - \frac{\Delta G^\circ(b-a)}{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a} - \right.$$

$$\left. -(b-a) + ab \right) x \quad (10)$$

Для реальных условий установлено, что скачок электрохимического потенциала (E) на границе раздела фаз оксид–электролит определяется реакцией (3), учитывающей зависимость химического потенциала (E) от величины рН раствора и $\lg[\text{Mn}^{2+}]$ и описывается уравнением:

$$E = -1.198 + 0.687 \cdot \frac{x^2 - 0.211x}{x-1} -$$

$$- \frac{x}{x-1} \cdot 0.59 \cdot \text{pH} - \frac{0.0295}{x-1} \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}] \quad (11)$$

На основе уравнения (11) могут быть выведены соотношения:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}} \right)_{C(\text{Mn}^{2+})} = \frac{0.059x}{x-1} \text{ В} ; \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg C(\text{Mn}^{2+})} \right)_{\text{pH}} = \frac{0.0295}{x-1} \text{ В}.$$

и рассчитаны значения x для поверхностного состава оксида марганца, при изменении концентраций H^+ и Mn^{2+} в растворе.

Проверка уравнения (11) осуществлена при сопоставлении теоретической (в виде линий) и экспериментальной (в виде точек) зависимости значений химического потенциала (E) от состава оксидов марганца (x), представленной на рис. 2 и в работе⁷.

Анализ данных рис. 2 показывает, что оксид марганца относительно раствора может принимать минимальное значение электрохимического потенциала (E) (линия 6 на рис. 2). Найденная зависимость приводит к тому, что нестехиометрический состав принимает такое значение, чтобы возник минимальный потенциал $E_{\min}$ на границе раздела фаз оксид–электролит, который соответствует строго заданному составу оксида марганца при постоянной величине рН раствора и концентрации Mn^{2+} 0.2 н⁹.

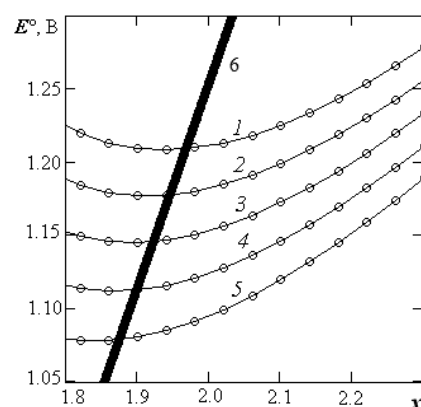


Рис. 2. Зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала E от состава оксида марганца x при концентрации Mn^{2+} 0.2 н и постоянном значении рН раствора: 1 – 0; 2 – 5.0; 3 – 6.0; 4 – 7.0; 5 – 8.0; 6 – минимальное значение химического потенциала при разных концентрациях

С использованием значений энергии Гиббса образования оксидов марганца разного состава MnO_x (табл. 1), проведен расчет вероятности протекания процессов диспропорционирования

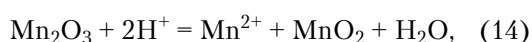
Результаты расчета энергии Гиббса процесса диспропорционирования оксидов марганца разного состава (x) в растворах серной кислоты, рассчитанные по уравнениям (13) и (15)

Значение x_1 в реакции (15)	Значение x в реакции (15)	$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_{\text{диспропорц.}}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x) / x$, кДж·моль ⁻¹
1.0	2.0	-363.699	—	-363.699
1.2	2.0	-404.596	-537.048	-337.163
1.33	2.0	-425.487	-58.030	-319.915
1.4	2.0	-434.879	-46.659	-310.628
1.5	2.0	-446.040	-35.020	-297.360
1.6	2.0	-454.548	-21.933	-284.092
1.8	2.0	-463.602	-4.602	-257.557
2.0	2.0	-462.042	0.000	-231.021

MnO_x в растворах серной кислоты по формуле (13):

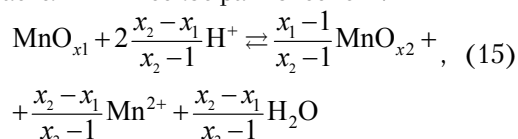
$$\Delta G^\circ = \frac{x_1 - 1}{x_2 - 1} \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_{x_2}) + \frac{x_2 - x_1}{x_2 - 1} \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + \frac{x_2 - x_1}{x_2 - 1} \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_{x_1}) \quad (13)$$

с использованием уравнения реакции (14), результаты представлены в табл. 2.



При преобразовании уравнения (13) с использованием уравнения (15) получаем уравнение (1).

В разбавленных растворах серной кислоты устанавливается химическое равновесие ¹⁰:



из которого можно вывести зависимость α от состава оксида ¹⁰:

$$\alpha = \frac{x_2 - 1}{x_2 - x_1} - \frac{(x_2 - 1) \cdot (1 - x_1)}{(x_2 - x_1) \cdot (1 - x)}, \quad (16)$$

где x_1 – исходный;

x_2 – конечный;

x – текущий состав оксида марганца.

Литература

- Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. Reactions of manganese oxides with sulfuric acid solutions studied by kinetic and electrochemical methods // *Inorganic Materials*. – 2017. – V.53, №8. – Pp.831-837.
- Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. Dissolution of Manganese Oxides of Various Compositions in Sulfuric Acid Solutions Studied by Kinetic Methods // *Inorganic Materials*. – 2018. – V.54, №1. – Pp.66-71.

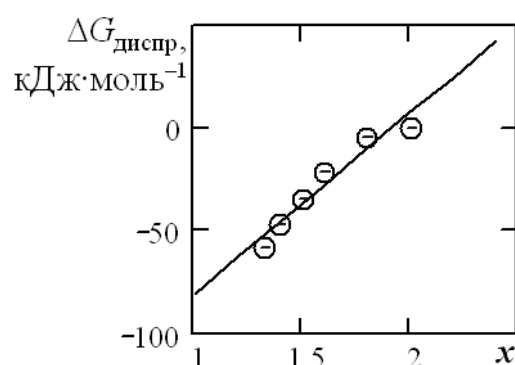


Рис. 3. График зависимости энергии Гиббса процесса диспропорционирования оксидов марганца от состава (x) при взаимодействии с сернокислыми растворами (до 10 н)

Построенные по уравнениям (2) и (13) графики представлены на рис. 1 и 3 (соответственно) и выражают зависимость величины свободной энергии Гиббса диспропорционирования оксида марганца от состава (x) и имеют линейный характер. Результаты расчета свободной энергии Гиббса диспропорционирования оксидов марганца от состава (x) графически представлены на рис. 3.

References

- Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. [Reactions of manganese oxides with sulfuric acid solutions studied by kinetic and electrochemical methods]. *Inorganic Materials*, 2017, vol.53, no.8, pp.831-837.
- Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. [Dissolution of Manganese Oxides of Various Compositions in Sulfuric Acid Solutions Studied by Kinetic Methods]. *Inorganic Materials*, 2018, vol.54, no.1, pp.66-71.

3. Gmelin L. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System №56. Mn. Manganese. – Weinheim/Bergstr. Vlg Chemie, 1973. – 404 p.
4. Горичев И.Г., Ключников Н.Г. Зависимость стандартных изобарно-изотермических потенциалов некоторых оксидов от их стехиометрического состава // ЖФХ. – 1971. – Т.45, №5. – С.1099-1101.
5. Гаммет Л. Основы физической органической химии: Скорости, равновесия и механизмы реакций. – М.: Мир, 1972. – 534 с.
6. Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. Effect of Ethanedioic Acid Additives on the Dissolution of Manganese Oxides in Sulfuric Acid Solution // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Т.63, №3. – Рр.314-318
7. Годунов Е.Б., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Мартынова Т.В. Изучение кинетики взаимодействия Mn_2O_3 и Mn_3O_4 с разбавленными растворами серной кислоты // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2013. – Вып.16. – С.116-124.
8. Медведев В. А., Бергман Г. А., Алексеев В. И. Термические константы веществ. Вып. 7: (Mn, Tc, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf). Ч.1. Таблицы принятых значений. – М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1974. – 341 с.
9. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
10. Artamonova I.V., Gorichev I.G., Godunov E.B. Kinetics of manganese oxides dissolution in sulphuric acid solutions Containing Oxalic Acid // Engineering. – 2013. – V.5, №9. – Рр.714-719.
3. Gmelin L. [Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System №56. Mn. Manganese]. Weinheim/Bergstr. Vlg Chemie Publ., 1973, 404 p.
4. Gorichev I.G., Klyuchnikov N.G. *Zavisimost' standartnykh izobarno-izotermicheskikh potentsialov nekotorykh oksidov ot ikh stekhiometricheskogo sostava* [Dependence of the standard isobaric-isothermal potentials of some oxides on their stoichiometric composition]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1971, vol.45, no.5, pp.1099-1101.
5. Gammet L. *Osnovy fizicheskoy organicheskoy khimii: Skorosti, ravnovesiya i mekhanizmy reaktsiy* [Fundamentals of Physical Organic Chemistry: Rates, Equilibria and Reaction Mechanisms]. Moscow, Mir Publ., 1972, 534 p.
6. Godunov, E.B., Izotov, A.D., Gorichev, I.G. [Effect of Ethanedioic Acid Additives on the Dissolution of Manganese Oxides in Sulfuric Acid Solution]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, vol.63, no.3, pp.314-318
7. Godunov E.B., Gorichev I.G., Artamonova I.V., Martinova T.V. *Izuchenie kinetiki vzaimodeistviya Mn_2O_3 i Mn_3O_4 s razbavlennimi rastvorami sernoi kisloti* [Study of the Kinetics of the Interaction of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 with Dilute Sulfuric Acid Solutions]. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Khimiya»* [Bulletin of the Tver State University. Series «Chemistry»], 2013, is.16, pp.116-124.
8. Medvedev V. A., Bergman G. A., Alekseev V. I. *Constantes scelerisque substantiarum: reference book: in 10 no. Soboles. 7: (Mn, Tc, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf). Pars I. Tabulae valorum receptarum* [Thermal constants of substances. Issue. 7: (Mn, Tc, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf). Part 1. Tables of accepted values]. Moscow, VINITI IVT AN SSSR Publ., 1974, 341 p.
9. Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow, Khimiya Publ., 1967, 856 p.
10. Artamonova I.V., Gorichev I.G., Godunov E.B. [Kinetics of Manganese Oxides Dissolution in Sulphuric Acid Solutions Containing Oxalic Acid]. *Engineering*, 2013, vol.5, no.9, pp.714-719.