**Термодинамический анализ процессов ионного обмена оксидов марганца при растворении в кислых растворах сильных электролитов.**

**И. Г. Горичев, Д. В. Панкратов**

Московский педагогический государственный университет, РФ, 119991, г. Москва, ул. М. Пироговская, д.1, nir86@mail.ru

Суммарный процесс реакции ионного обмена на границе оксид марганца/раствор можно представить в виде следующей реакции:

$\frac{1-x\_{2}}{x\_{1}-x\_{2}}MnO\_{x\_{1}}+2H^{+}=\frac{1-x\_{1}}{x\_{1}-x\_{2}}MnO\_{2}+Mn^{2+}+H\_{2}O$ (1)

При (x1-x2)→0 процесс характеризуется константой равновесия: $K\_{p}=\left[Mn^{2+}\right]/\left[H^{+}\right]^{2}$.

Найдено, что величина Кр включает вклад, характеризующий отклонение от стехиометрии:

$f\left(x\right)={({∆G\_{i}^{0}}/{i}-{∆G\_{j}^{0}}/{j})(x-1)^{2}}/{(i-j)RT}$ (2)

где x=[O]/[Mn] в оксидной фазе, ∆G0i и ∆G0j – известные значения свободной энергии Гиббса образования оксидов марганца MnOi и MnOj.

Константа равновесия включает величину, учитывающую скачок потенциала (φ) на границе оксид/электролит:

$f\left(φ\right)=2F\left(x-1\right)(φ-(2,3RT/F)(pH-pH\_{0}))/2,3RT$ (3)

Из анализа экспериментальных данных найдено численное значение f(x) и f(φ):

$lgK\_{p}=lgK\_{p}^{0}+f\left(x\right)+f\left(φ\right)=20,264-23,272(x-1)^{2}-\frac{2\left(x-1\right)}{0,059}\left(φ-0,059\left(pH\_{0}-pH\right)\right),$ (4)

где рН0 = 1,18

Предложенные закономерности позволяют рассчитывать конечный нестехиометрический состав (x2) оксидной фазы при различных рН, φ, [Mn2+] и намечают пути его регулирования.