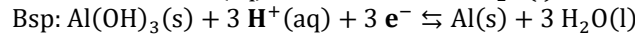
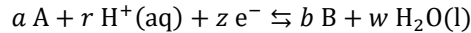


Typ 3 der Gleichgewichtslinien stellt eine gekoppelte Protonen- und Elektronenübertragung dar, bei der es sich nach Konvention bei Spezies A auf der Eduktseite um die oxidierte Spezies handelt. Hierbei werden ebenfalls alle Reaktionen als Reduktionsreaktion mit der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung beschrieben.

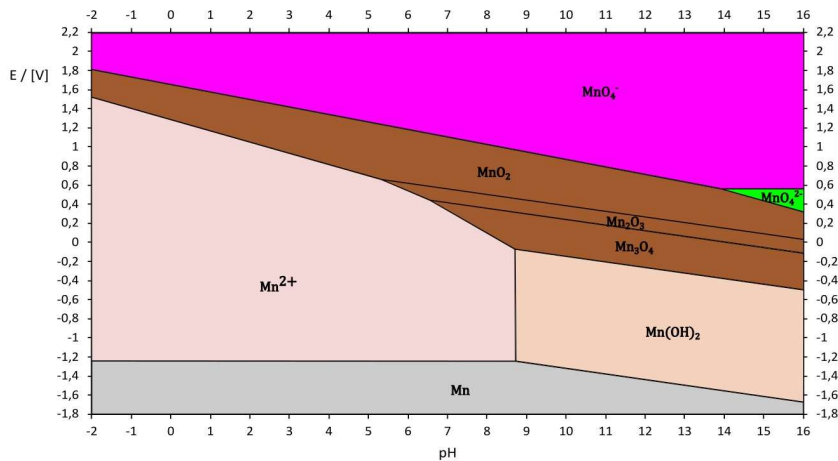


In einem Pourbaix-Diagramm wird dies mittels einer diagonalen Gleichgewichtslinie graphisch dargestellt, die anhand der Nernst'schen Gleichung in der Form einer Geradengleichung beschrieben werden kann. Für nicht gelöste feste und gasförmige Stoffe sowie für das Lösungsmittel Wasser gilt $\{c\}=1$.

Allgemein:
$$E = -\frac{0,059 V \cdot r}{z} \cdot pH + E^0 + \frac{0,059 V}{z} \lg \left(\frac{\{c^a(A)\}}{\{c^b(B)\}} \right)$$

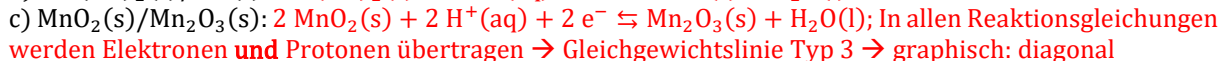
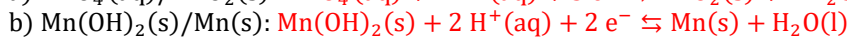
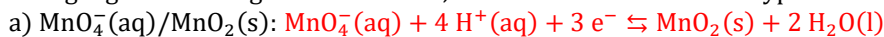
Bsp:
$$\begin{cases} E = -\frac{0,059 V \cdot 3}{3} \cdot pH + -1,47 V + \frac{0,059 V}{3} \lg \left(\frac{\{c(Al(OH)_3)\}}{\{c(Al)\}} \right) \\ y = -0,059 V \cdot x + -1,47 V \end{cases}$$

Die Umformung in die Geradengleichung bietet sich insbesondere dafür an, um einzelne Gleichgewichtslinien in ein entsprechendes Diagramm einzuzichnen.



M1: Pourbaix-Diagramm für das Element Mangan bei einer Ionenkonzentration von $c = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

1.) Geben Sie anhand des abgebildeten Pourbaix-Diagramms (**M1**) die Reaktionsgleichungen der folgenden Übergänge an und begründen Sie kurz, dass es sich bei ihnen um Typ 3 der Gleichgewichtslinien handelt.



2.) Für den Übergang $MnO_4^-(aq)/MnO_2(s)$ beträgt das Standardredoxpotential. $E^0 = 1,679 V$.

a) Formulieren Sie mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung einen Ausdruck für das pH-abhängige Redoxpotential in Form einer Geradengleichung für eine Ionenkonzentration von $c = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Vergleichen Sie die Geradengleichung mit der entsprechenden im Pourbaix-Diagramm (**M1**).

$$E = -\frac{0,059 V \cdot r}{z} \cdot pH + E^0 + \frac{0,059 V}{z} \lg \left(\frac{\{c(MnO_4^-)\}}{\{c(MnO_2)\}} \right) = -\frac{0,059 V \cdot 4}{3} \cdot pH + 1,68 V + \frac{0,059 V}{3} \lg \left(\frac{\{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\}}{\{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\}} \right)$$

$$E = -0,079 V \cdot pH + 1,64 V; \text{ Der Ordinatenachsenabschnitt und die Steigung sind identisch.}$$

b) Berechnen Sie das Redoxpotential dieser Gleichgewichtslinie bei $pH = 0$ und bei $pH = 14$.

$$pH = 0: E = -0,079 V \cdot 0 + 1,64 V = 1,64 V; pH = 14: E = -0,079 V \cdot 14 + 1,64 V = 0,534 V$$

c) Die Gleichgewichtslinien bei den Übergängen $Mn(OH)_2(s)/Mn(s)$ und $MnO_2(s)/Mn_2O_3(s)$ scheinen parallel zu sein. Begründen Sie anhand der angegebenen Formeln diesen Sachverhalt.

Für die Steigung beider Übergänge gilt $m = -\frac{0,059 V \cdot r}{z} = -\frac{0,059 V \cdot 2}{2} = -0,059 V$. Sie ist damit gleich, denn das Verhältnis aus übertragenen Protonen und Elektronen $\frac{r}{z}$ ist identisch. \rightarrow Parallelität.