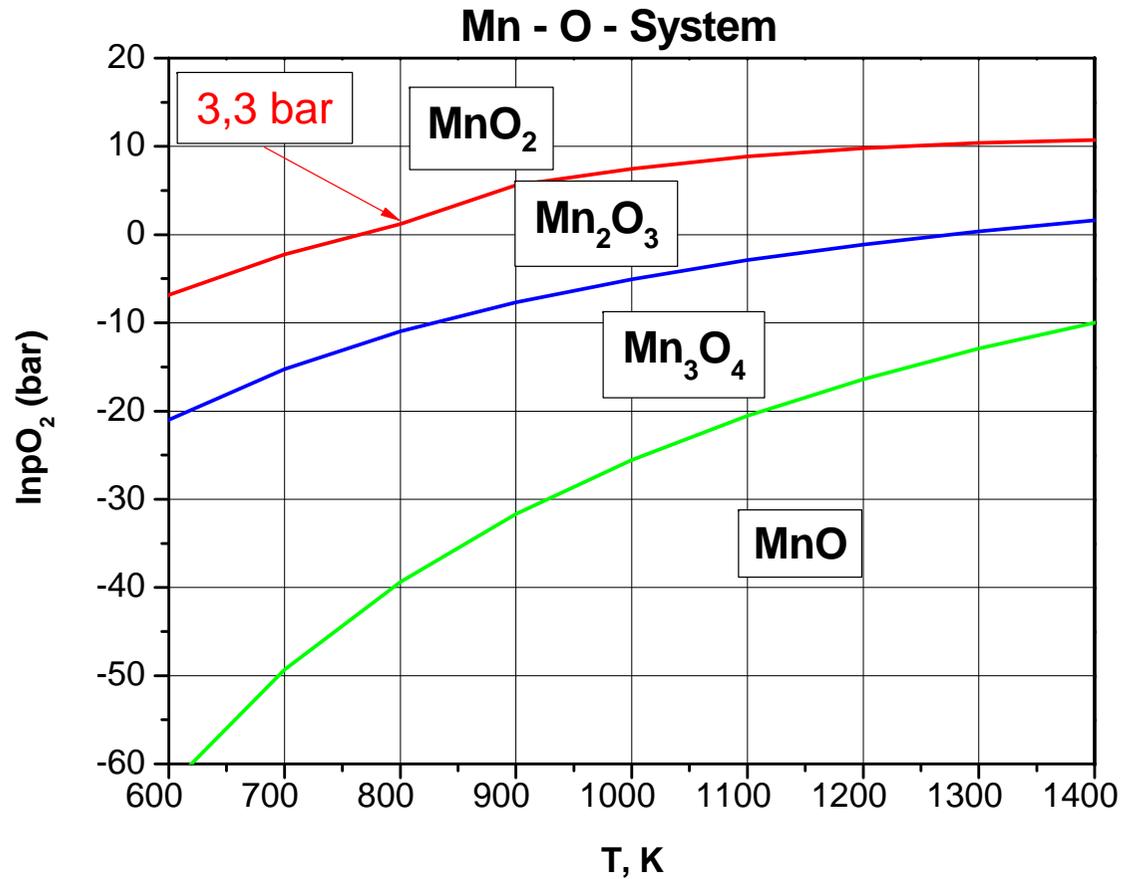


# **Thermodynamik des Systems Mn-O**

# Das Mn-O-System

Wertigkeit	Oxide	Ionen
II	MnO (Mn <sub>1-Δ</sub> O)	Mn <sup>2+</sup>
II, III	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
III	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sup>3+</sup>
IV	MnO <sub>2</sub>	
V		MnO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
VI		MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> HMnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
VII		MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

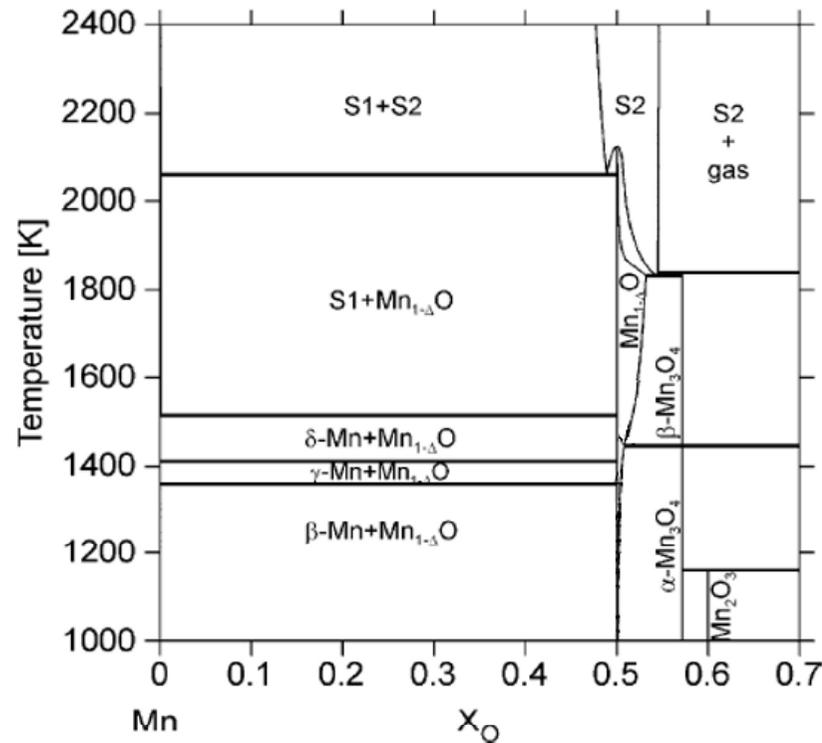
# Das Mn-O-System



Stabilitätsbereiche der Manganoxide

T. Jüstel & J. Plewa

# Das Mn-O-System

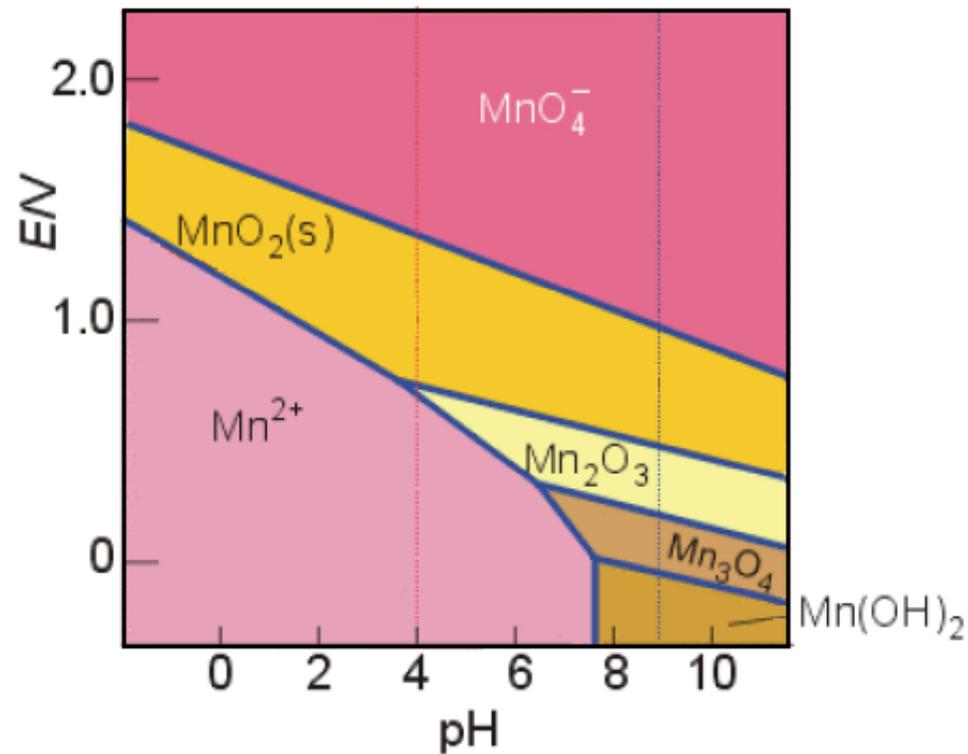


Phase diagram of the system Mn-O calculated for a total pressure of 0.21 bar.

B. E. F. Fender, F. D. Riley, in: Chem. Extended Defects Non-Metal Solids, Hrsg. L. E. Institute for Advanced Studies, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1970) 55-61

M. Keller, R. Dieckmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89** (1985) 883-893, 1095-1104

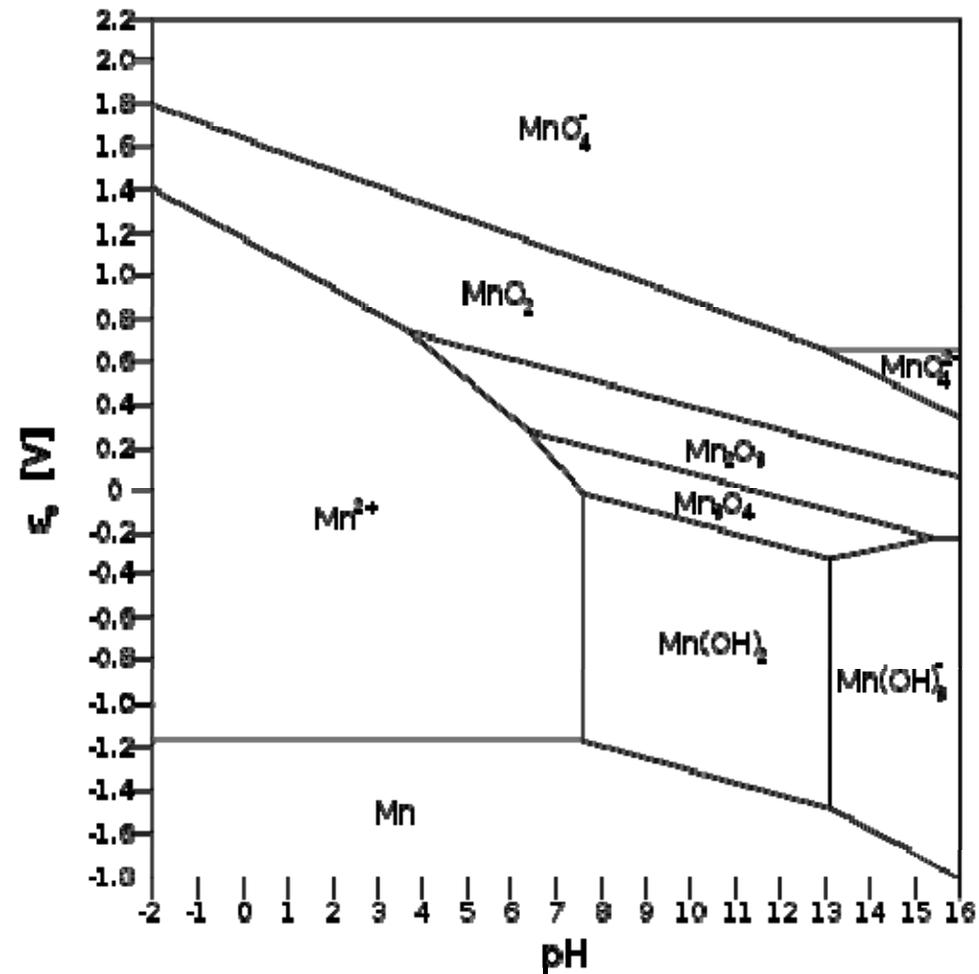
# Das Mn-O-System



*Pourbaix diagram*

**Nur das Permanganat existiert sowohl  
in basischen wie auch in sauren Lösungen**

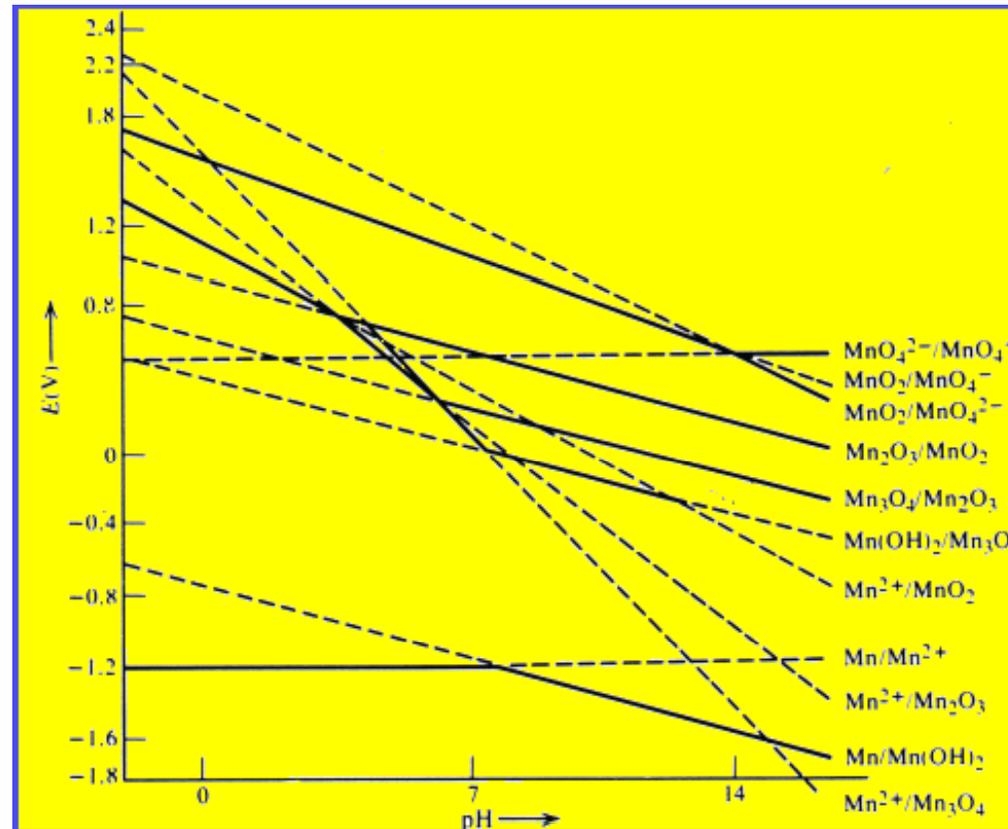
# Das Mn-O-System



Pourbaix-Diagramm für Mangan;  $c(Mn) = 1 \text{ mol/l}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$

T. Jüstel & J. Plewa

# Das Mn-O-System



**Einfluss des pH-Wertes auf das  
elektrochemische Potential**

<http://www.wou.edu/las/phisci/ch462/redox.htm>

T. Jüstel & J. Plewa

# Thermodynamische Analyse der Reaktion



Die Gleichgewichtskonstante

Änderung der Freie Enthalpie

$$K_{p(4)} = \frac{a_{\text{Mn}_2\text{O}_3} * p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{MnO}_2}^2}$$

$$-RT \ln K_{p(4)} = \Delta_R G_{T(4)}^o$$

**1. reine Phasen:**  $a_i = 1$

$$a_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = a_{\text{MnO}_2} = 1$$

$$\ln p_{\text{O}_2(4)} = -\frac{2\Delta_R G_{T(4)}^o}{RT}$$

$$\ln p_{\text{O}_2(4)} = -91,606 + 0,2132T - 1,1904 * 10^{-4} T^2$$

gültig für  $298 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$

# Thermodynamische Analyse der Reaktion



**2. ideale Lösung:  $a_i = x_i$**  (formell, physikalisch schwer erklärbar)

*Annahme: 3 Komponente bilden eine Lösung*

$\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und WG (Wirtsgitter des Leuchtstoffes)

Molenbrüche von Komponenten  $x_{\text{MnO}_2} + x_{\text{Mn}_2\text{O}_3} + x_{\text{WG}} = 1$

in WG wird  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gelöst, wobei

$x_{\text{MnO}_2} \rightarrow \text{const}$        $x_{\text{Mn}_2\text{O}_3} \rightarrow 0$        $x_{\text{WG}} \rightarrow 1$

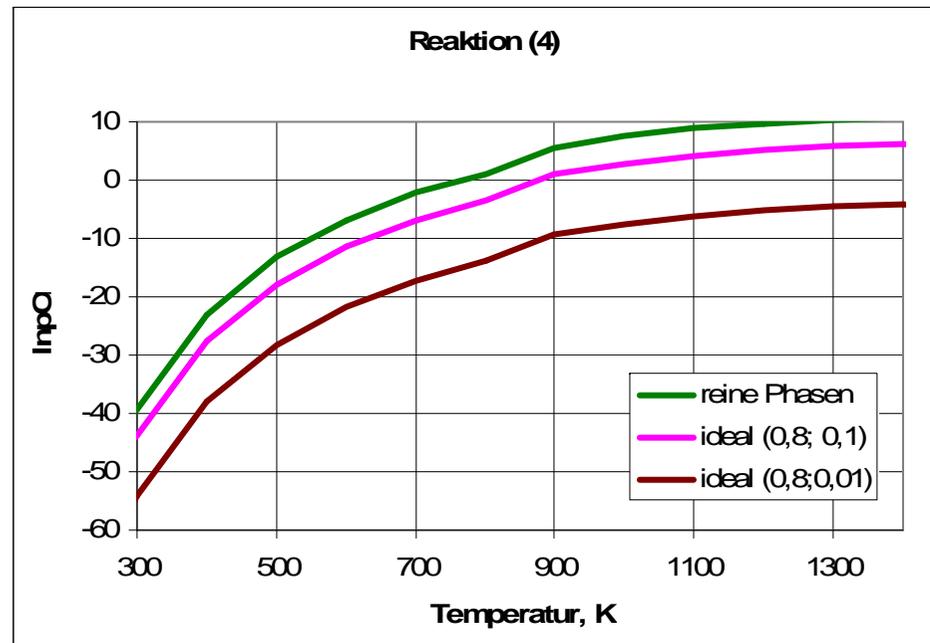
$$\ln p_{\text{O}_2(4)} = -\frac{\Delta_R G_{T(4)}^o}{RT} - 2 \ln x_{\text{Mn}_2\text{O}_3} + 4 \ln x_{\text{MnO}_2}$$

# Thermodynamische Analyse der Reaktion



## 2. ideale Lösung

$$\ln p_{\text{O}_2(4)} = -\frac{\Delta_R G_{T(4)}^o}{RT} - 2\ln(1 - x_{\text{WG}} - x_{\text{MnO}_2}) + 4\ln x_{\text{MnO}_2}$$



$$x_{\text{WG}} = 0,8$$

$$x_{\text{MnO}_2} = 0,1 \text{ o. } 0,01$$

# Thermodynamische Analyse der Reaktion



**2. reale Lösung:  $a_i = x_i \cdot \gamma_i$**        $\gamma_i$  Aktivitätskoeffizient (Wechselwirkung mit WG)

(formell, physikalisch schwer erklärbar)

$$\gamma_i = f(x_i, T)$$

$$\ln p_{\text{O}_2(4)} = -\frac{\Delta_R G_{T(4)}^o}{RT} - 2 \ln a_{\text{Mn}_2\text{O}_3} + 4 \ln a_{\text{MnO}_2}$$

$$\ln p_{\text{O}_2(4)} = -\frac{\Delta_R G_{T(4)}^o}{RT} - 2 \ln(1 - x_{\text{WG}} - x_{\text{MnO}_2}) + 4 \ln x_{\text{MnO}_2} - \ln \frac{\gamma_{\text{Mn}_2\text{O}_3}^2}{\gamma_{\text{MnO}_2}^4}$$

# Thermodynamische Analyse der Reaktion



$$\ln p_{\text{O}_2(4)} = -\frac{\Delta_R G_{T(4)}^o}{RT} - 2 \ln(1 - x_{\text{WG}} - x_{\text{MnO}_2}) + 4 \ln x_{\text{MnO}_2} - \ln \frac{\gamma_{\text{Mn}_2\text{O}_3}^2}{\gamma_{\text{MnO}_2}^4}$$

Eine analytische Funktion  $\gamma = f(T, x)$  ist für die festen Phasen unbekannt

In diesem Fall, um die Stabilität der  $\text{MnO}_2$  für höhere Temperaturen zu erweitern, muss der Wert von Quotient sehr groß sein

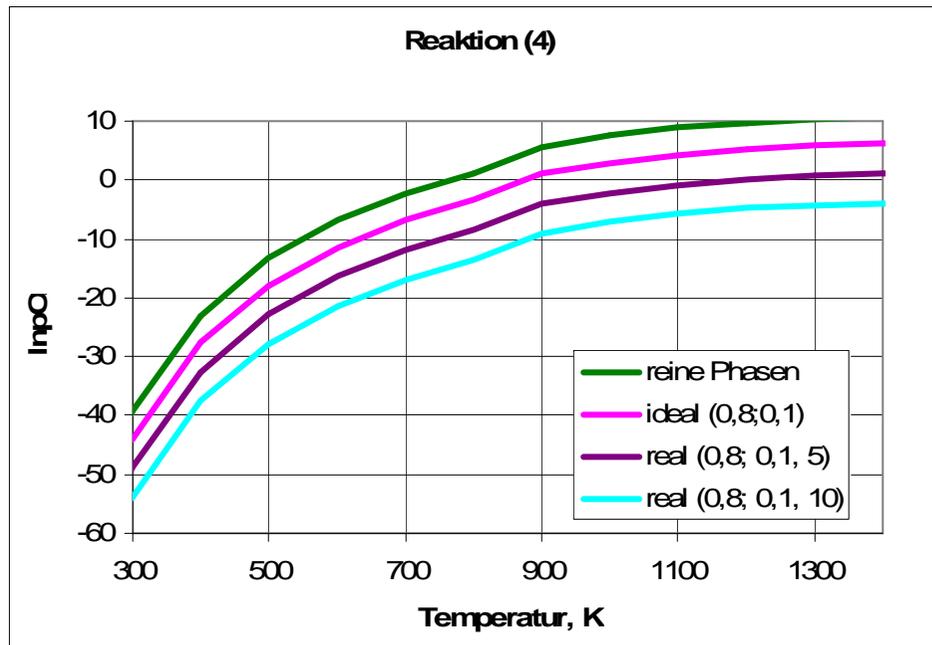
$$\left( \frac{\gamma_{\text{Mn}_2\text{O}_3}^2}{\gamma_{\text{MnO}_2}^4} \right)$$

Fazit: der Aktivierungskoeffizient von  $\text{MnO}_2$  muss sehr klein sein, was durch eine starke Wechselwirkung mit Wirtsgitter (WG) und auch durch eine niedrige Konzentration von  $\text{MnO}_2$  verursacht sein könnte

# Thermodynamische Analyse der Reaktion



$$\ln p_{\text{O}_2(4)} = -\frac{\Delta_R G_{T(4)}^o}{RT} - 2 \ln(1 - x_{\text{WG}} - x_{\text{MnO}_2}) + 4 \ln x_{\text{MnO}_2} - \ln \frac{\gamma_{\text{Mn}_2\text{O}_3}^2}{\gamma_{\text{MnO}_2}^4}$$



$$\left( \frac{\gamma_{\text{Mn}_2\text{O}_3}^2}{\gamma_{\text{MnO}_2}^4} \right) = Q$$

$$x_{\text{WG}} = 0,8, x_{\text{MnO}_2} = 0,1$$

$$Q = 5 \text{ o. } 10$$