



Ladislav Cemič

Thermodynamik in der Mineralogie

Eine Einführung

Mit 75 Abbildungen

Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York
London Paris Tokyo

Dr. Ladislav Cemič
TU Berlin
Institut für Mineralogie und Kristallographie
Ernst-Reuter Platz 1
1000 Berlin 12

ISBN-13:978-3-540-18717-2 e-ISBN-13:978-3-642-73296-6
DOI: 10.1007/978-3-642-73296-6

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek. Cemič, Ladislav:
Thermodynamik in der Mineralogie : e. Einf. / Ladislav Cemič. – Berlin ; Heidelberg ;
New York ; London ; Paris ; Tokyo : Springer, 1988
ISBN-13:978-3-540-18717-2(Berlin ...) brosch.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Die Vergütungsansprüche des §54 Abs. 2 UrhG werden durch die „Verwertungsgesellschaft Wort“, München, wahrgenommen.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1988

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

2132/3130-543210

Vorwort

Die Bedeutung der Thermodynamik als Mittel zur Interpretation von Beobachtungen an natürlichen Vorkommen und an synthetischen Proben aus dem Laboratorium kann nicht hoch genug eingeschätzt werden. Experimentelle Ergebnisse mit ihrem Modellcharakter können nur mit Hilfe dieses Wissenschaftszweiges wirklich sinnvoll genutzt werden. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den Fachpublikationen wider. Ohne solide Kenntnisse thermodynamischer Zusammenhänge können sie kaum oder überhaupt nicht verstanden werden. Die Studienkommission der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft hat dieser Tatsache Rechnung getragen und empfahl das Fach Physikalisch-Chemische Mineralogie in das Curriculum für den Studiengang der Mineralogen aufzunehmen. Dadurch wurde der Bedarf nach einem geeigneten Lehrbuch geweckt. Sieht man sich auf dem Büchermarkt um, so muß man feststellen, daß es zwar englischsprachige, jedoch so gut wie keine deutschsprachigen Lehrbücher gibt, in denen die Thermodynamik speziell für eine Anwendung auf den Gebieten der Geowissenschaften aufbereitet wird. Ziel des Buches ist es, diese Lücke soweit wie möglich zu schließen. Es ist in erster Linie als Wegweiser für Studierende der Mineralogie gedacht. Darüberhinaus dürfte es aber auch interessant sein für Geologen, Geophysiker und Materialwissenschaftler. Das Buch ist so konzipiert, daß es ohne Vorkenntnisse in Physikalischer Chemie lesbar ist. Damit soll insbesondere auf jene Interessenten Rücksicht genommen werden, die in ihrem Studiengang keine Vorlesungen in Physikalischer Chemie belegen mußten und erst durch ihre wissenschaftliche Arbeiten den Bedarf nach thermodynamischen Grundkenntnissen verspürten.

Die Auswahl des Stoffes ist durch die spezielle geowissenschaftliche Problematik bestimmt. Ausführlich behandelt wird die Thermodynamik fester und gasförmiger Phasen. Dagegen konnte die Thermodynamik der Schmelzen und die der wäßrigen Lösungen nur kurz angerissen werden. Den beiden Themenbereichen sind zwei Kapitel gewidmet. Am Ende des Buches sind Beispiele für Geobaro- und Geothermometer angeführt. Im Zusammenhang mit der Vorstellung der Methodik, nach der thermodynamische Daten aus den Ergebnissen der Gleichgewichtsexperimente gewonnen werden können, werden auch Fehler diskutiert, die solchen Daten anhaften. Kurz angesprochen wird auch die Frage der Fehlerfortpflanzung in thermodynamischen Rechnungen.

Um eine Verbindung zwischen Theorie und ihrer Anwendung auf praktische Probleme wenigstens im Ansatz sichtbar werden zu lassen, sind jedem Kapitel Rechenbeispiele angefügt. Die dazu benötigten Zahlenwerte wurden der Fachliteratur entnommen.

Berlin, März 1988

Lado Cemič

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|---|----|
| | Verzeichnis der häufig benutzten Symbole..... | 5 |
| 1. | Einleitung..... | 8 |
| 2. | Thermodynamische Systeme..... | 10 |
| 2.1. | Phasen..... | 11 |
| 2.2. | Komponenten..... | 12 |
| 3. | Zustandsfunktionen..... | 13 |
| 3.1. | Druck..... | 15 |
| 3.2. | Temperatur..... | 15 |
| 3.3. | Chemische Zusammensetzung..... | 16 |
| 3.3.1. | Graphische Darstellungen der Zusammensetzungen..... | 18 |
| 4. | Thermische Zustandsgleichung..... | 30 |
| 4.1. | Volumen reiner Phasen..... | 30 |
| 4.1.1. | Ausdehnungs-, Kompressibilitäts- und Spannungskoeffizient..... | 32 |
| 4.1.1.1. | Rechenbeispiele zur thermischen Ausdehnung und Kompressibilität..... | 40 |
| 4.1.2. | Volumen idealer und realer Gase als Zustandsgleichung..... | 48 |
| 4.1.3. | Volumen kondensierter Stoffe..... | 49 |
| 4.1.4. | Bestimmungen der Molvolumina von Mineralen aus röntgenographischen Daten und Dichteangaben..... | 52 |
| 4.2. | Volumina der Mischphasen..... | 54 |
| 4.2.1. | Partielles Molvolumen..... | 55 |
| 4.2.2. | Mittleres Molvolumen..... | 57 |
| 4.2.3. | Volumina binärer Mischungen..... | 58 |
| 4.2.4. | Reaktionsvolumen..... | 62 |
| 4.2.5. | Mineralogische Beispiele für Volumina in Mischphasen.... | 63 |
| 5. | Kalorische Zustandsgleichungen..... | 72 |
| 5.1. | Erster Hauptsatz der Thermodynamik..... | 72 |
| 5.1.1. | Volumenarbeit..... | 73 |
| 5.1.2. | Enthalpie..... | 77 |
| 5.1.3. | Innere Energie und Enthalpie reiner Phasen..... | 79 |
| 5.1.3.1. | Molwärmern C_V und C_P | 80 |
| 5.1.3.1.1. | Temperaturabhängigkeit der Molwärmern..... | 84 |
| 5.1.3.1.2. | Temperaturabhängigkeit der Enthalpie reiner Phasen..... | 89 |
| 5.1.3.2. | Umwandlungsenthalpie reiner Stoffe..... | 91 |
| 5.1.4. | Enthalpie zusammengesetzter Systeme und Phasen | |

| | | |
|------------|--|-----|
| | (Mischphasen)..... | 95 |
| 5.1.4.1. | Beispiel für Mischungswärmen bzw. mittlere molare sowie partielle molare Enthalpien in einem binären System..... | 100 |
| 5.1.4.2. | Reaktionsenthalpie..... | 103 |
| 5.1.4.2.1. | Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie..... | 105 |
| 5.1.4.3. | Heßscher Satz..... | 107 |
| 6. | Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (Entropiesatz)..... | 109 |
| 6.1. | Definition der Entropie..... | 110 |
| 6.2. | Entropie reiner Phasen..... | 111 |
| 6.2.1. | Temperaturabhängigkeit der Entropie..... | 113 |
| 6.2.2. | Entropieänderungen bei Phasenumwandlungen..... | 117 |
| 6.2.3. | Entropieänderungen bei irreversiblen Phasentransformationen..... | 119 |
| 6.3. | Entropie zusammengesetzter Systeme..... | 124 |
| 6.3.1. | Mischungsentropie idealer Gasmischungen..... | 124 |
| 6.3.2. | Mischungsentropie idealer Mischkristalle..... | 127 |
| 6.3.3. | Reaktionsentropie und ihre Abhängigkeit von der Temperatur..... | 130 |
| 7. | Gibbs'sche Freie Energie und Freie Enthalpie..... | 133 |
| 7.1. | Chemisches Potential reiner Phasen..... | 135 |
| 7.1.1. | Chemisches Potential reiner idealer Gase..... | 136 |
| 7.1.2. | Chemisches Potential reiner realer Gase..... | 136 |
| 7.1.3. | Chemisches Potential reiner fester Phasen..... | 140 |
| 7.2. | Chemisches Potential von Komponenten in Mischphasen..... | 141 |
| 7.2.1. | Chemisches Potential eines idealen Gases in idealen Gasmischungen..... | 144 |
| 7.2.2. | Chemisches Potential realer Gase in idealen und realen Gasmischungen..... | 146 |
| 7.2.3. | Chemisches Potential der Komponenten in idealen kondensierten Mischphasen..... | 149 |
| 7.2.4. | Chemisches Potential der Komponenten in realen kondensierten Mischungen..... | 155 |
| 7.2.4.1. | Die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung der Mischphase..... | 155 |
| 7.2.4.2. | Das Standardpotential (Normierung)..... | 157 |
| 7.2.4.3. | Temperatur- und Druckabhängigkeit des | |

| | | |
|----------|---|-----|
| | Aktivitätskoeffizienten..... | 162 |
| 7.2.5. | Mittlere molare Freie Mischungsenthalpie..... | 164 |
| 7.2.5.1. | Aktivitätskoeffizienten symmetrischer und asymmetrischer Mischungen..... | 166 |
| 7.2.5.2. | Aktivitätskoeffizienten in ternären Mischungen..... | 178 |
| 7.3. | Freie Reaktionsenthalpie..... | 180 |
| 7.3.1. | Standardreaktion und Freie Standardreaktionsenthalpie.. | 181 |
| 8. | Thermisches Gleichgewicht..... | 184 |
| 8.1. | Stabilität und Phasengleichgewichte in Einstoff- systemen..... | 184 |
| 8.1.1. | Druck- und Temperaturabhängigkeit von Phasengleichgewichten in Einstoffsystemen..... | 188 |
| 8.2. | Gleichgewichtsbedingungen in reaktionsfähigen Systemen..... | 191 |
| 8.2.1. | Thermodynamisches Gleichgewicht in Reaktionen mit Beteiligung reiner fester Phasen..... | 192 |
| 8.2.2. | Fest-Festreaktionen mit Beteiligung von Mischphasen... | 200 |
| 8.2.3. | Reaktionsgleichgewichte mit Beteiligung von Gasen..... | 206 |
| 8.2.3.1. | Reaktionen unter Beteiligung idealer Gase in idealen Gasmischungen..... | 206 |
| 8.2.3.2. | Reaktionen mit realen Gasen in idealen und realen Gasmischungen..... | 211 |
| 8.3. | Druck- und Temperaturabhängigkeit der thermo- dynamischen Gleichgewichtskonstante..... | 214 |
| 8.4. | Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen bei Mischphasen..... | 217 |
| 8.4.1. | Beziehungen zwischen der mittleren molaren Freien Enthalpie bzw. mittleren molaren Freien Mischungs- enthalpie und dem Phasendiagramm in binären Systemen..... | 226 |
| 8.5. | Gibbs'sche Phasenregel..... | 230 |
| 8.6. | Verteilungskoeffizient..... | 234 |
| 8.6.1. | Temperatur- und Druckabhängigkeit des Verteilungs- koeffizienten..... | 241 |
| 9. | Thermodynamik wäßriger Lösungen und silikatischer Schmelzen..... | 244 |
| 9.1. | Wäßrige Lösungen..... | 244 |
| 9.2. | Schmelzen..... | 261 |
| 9.2.1. | Schmelzen reiner Phasen..... | 261 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 9.2.2. | Schmelzen mehrkomponentiger Systeme..... | 263 |
| 10. | Geothermometrie und Geobarometrie..... | 268 |
| 10.1. | Beispiele für Geothermo- und Geobarometer..... | 270 |
| 10.1.1. | Phasengleichgewichte in Einstoffsystemen..... | 270 |
| 10.1.1.1. | Intrakristalline Gleichgewichte..... | 272 |
| 10.1.2. | Phasengleichgewichte in einem Zweistoffsystem..... | 275 |
| 10.1.3. | Reaktionsgleichgewichte mit festen Phasen als Reaktionsteilnehmer..... | 278 |
| 10.1.4. | Reaktionsgleichgewichte mit Beteiligung gasförmiger Komponenten..... | 283 |
| 11. | Gewinnung thermodynamischer Daten aus den Gleichgewichtsuntersuchungen an Ein- und Mehrstoffsystemen..... | 288 |
| 11.1. | Fehlerfortpflanzung..... | 294 |
| 12. | Literatur..... | 297 |
| 13. | Sachverzeichnis..... | 307 |