

Chemisches Gleichgewicht

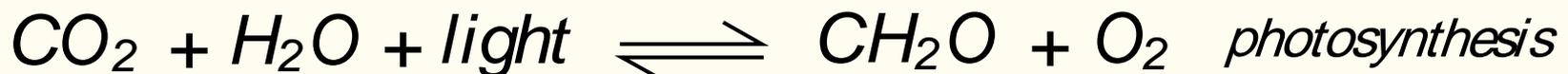
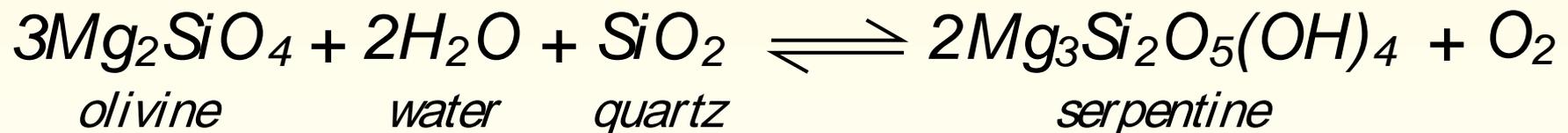
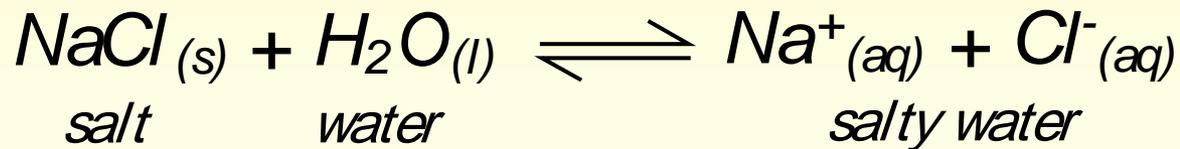
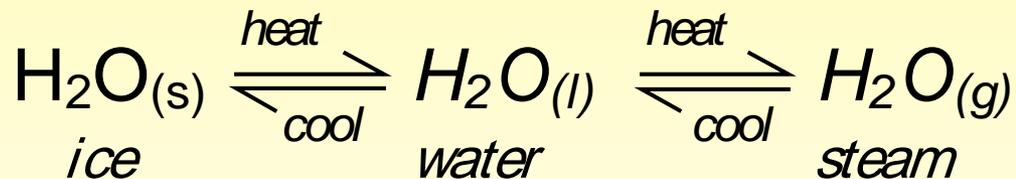
Reaktionskinetik

Lösungen & Löslichkeit

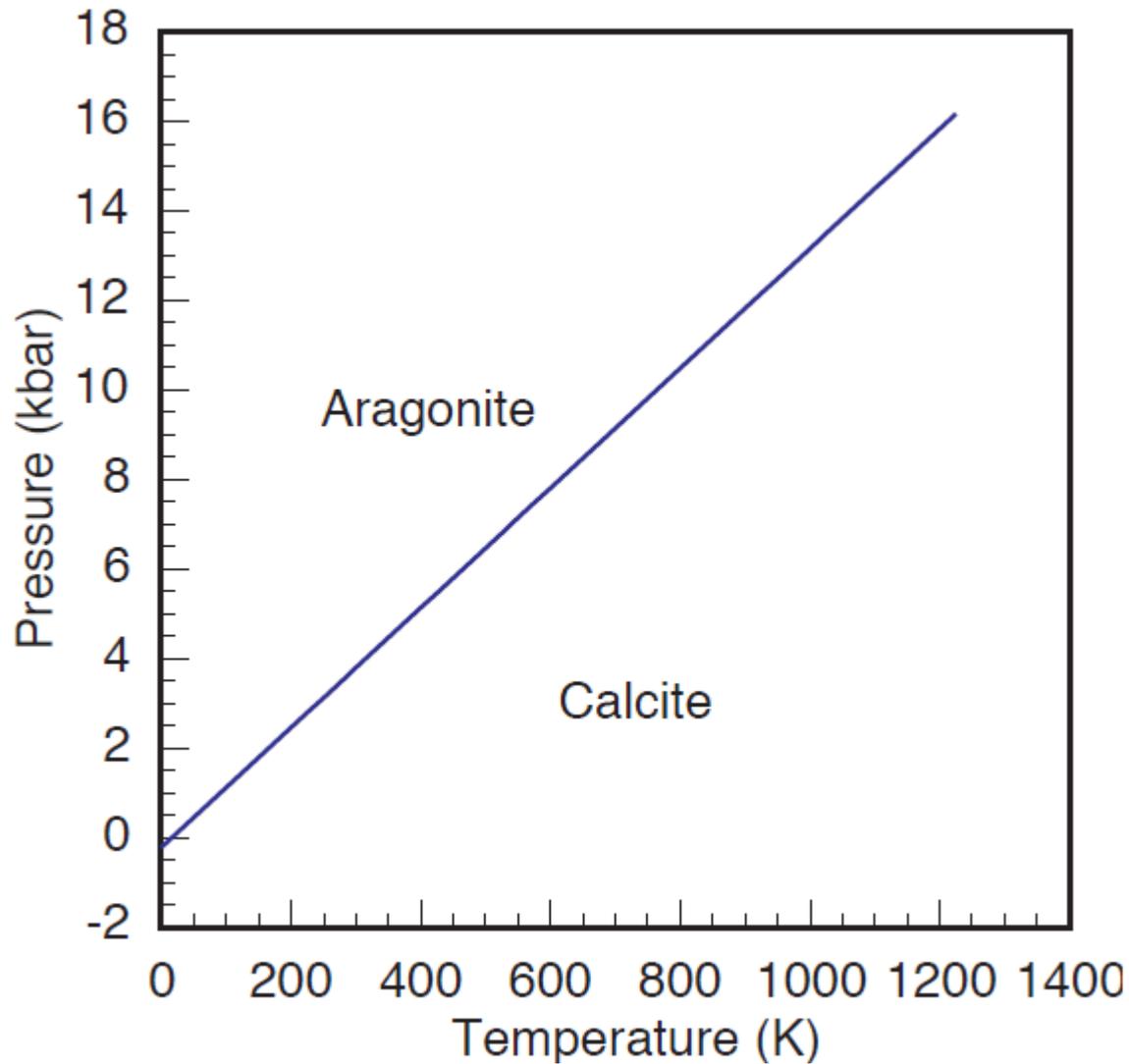
Geochemische Reaktionen und Reaktionskinetik

Chemische Reaktionen:

Umwandlung von Materie und/oder Energie



Stabilität von Calcit und Aragonit



$$\Delta G(P, T) = \Delta H(P_0, T_0) + T\Delta S(P_0, T_0) + \int_1^P \Delta V dP$$

Kinetik geowissenschaftlicher Prozesse



Beispiel einer **homogenen Reaktion**

(Mischung von Gasen)

$$\text{Geschw} = \frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = -\frac{dc_{\text{NO}}}{dt}$$

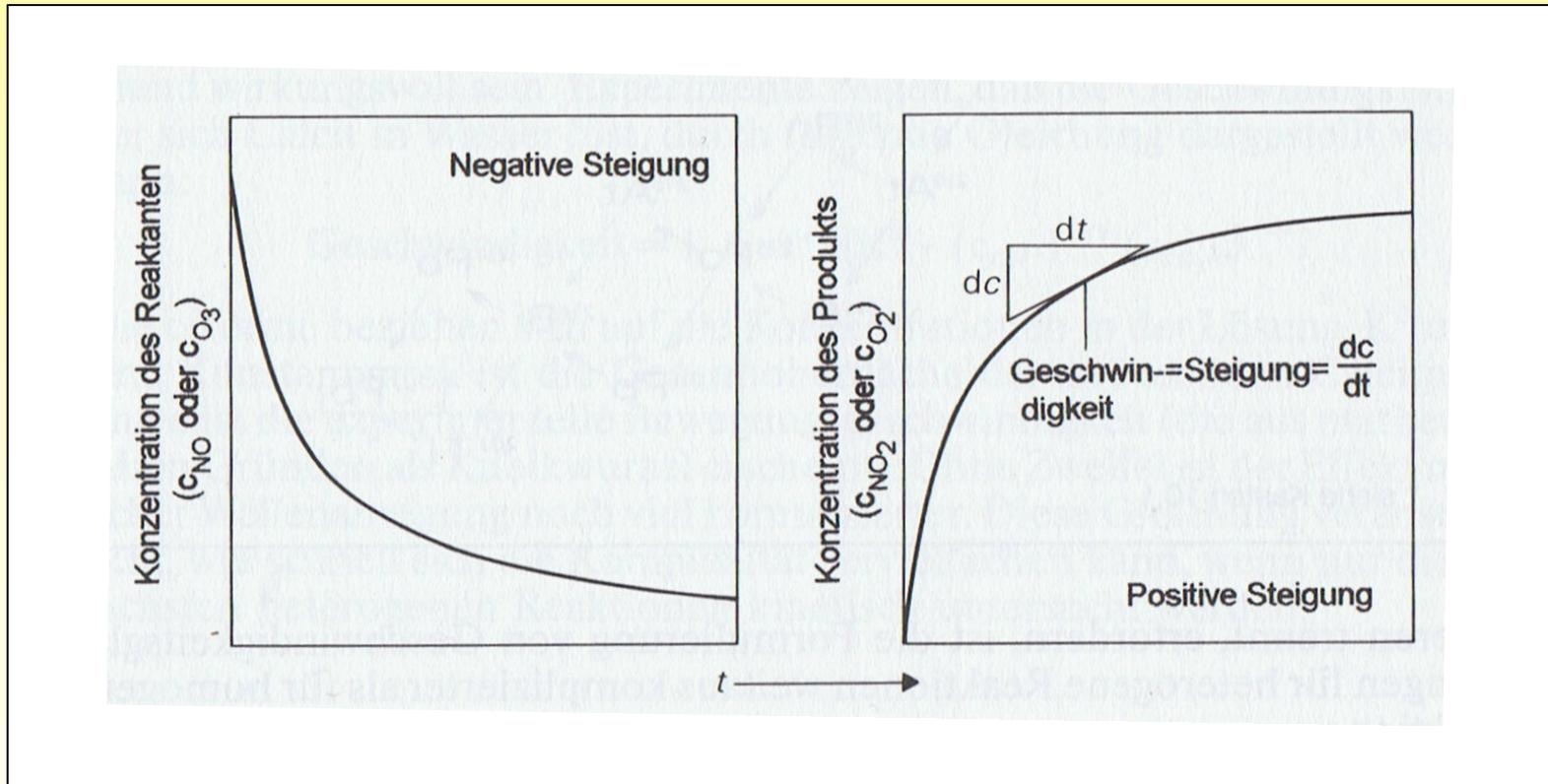
Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = k \times c_{\text{NO}} \times c_{\text{O}_3}$$

k = Geschwindigkeitskonstante

zwei Konzentrationsterme \rightarrow Reaktion besitzt **Kinetik zweiter Ordnung**

Zusammensetzungs-Zeit Kurven für die Reaktion

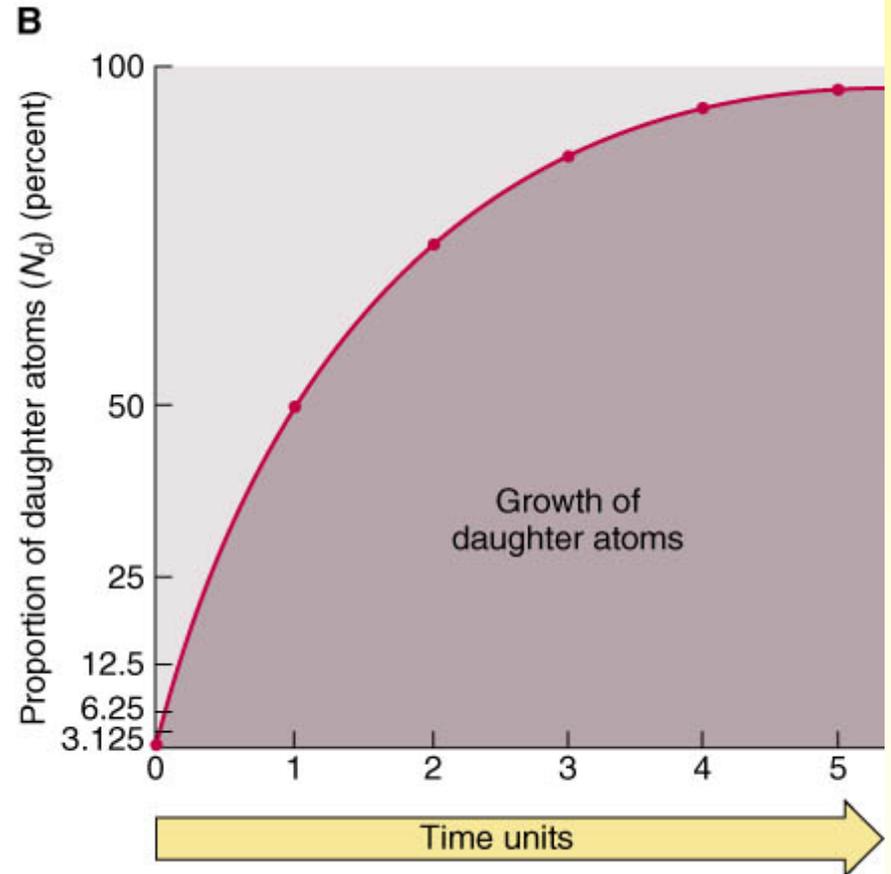
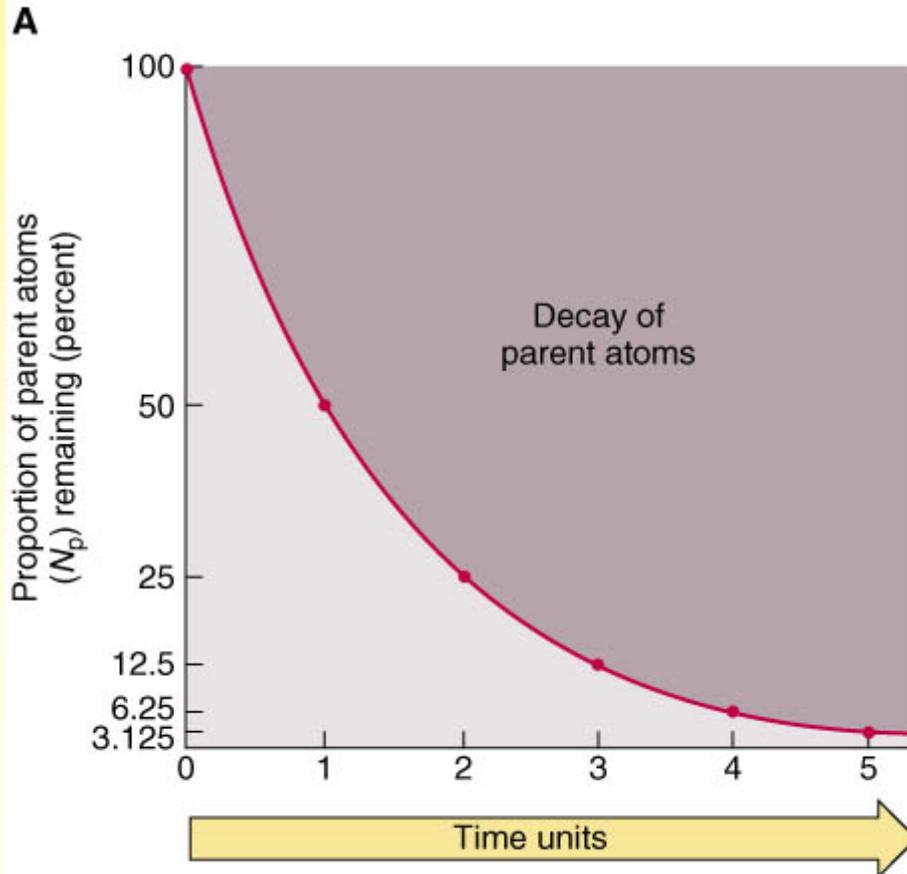


Kinetik des radioaktiven Zerfalls

$$dN/dt = -\lambda N$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Kinetik erster Ordnung



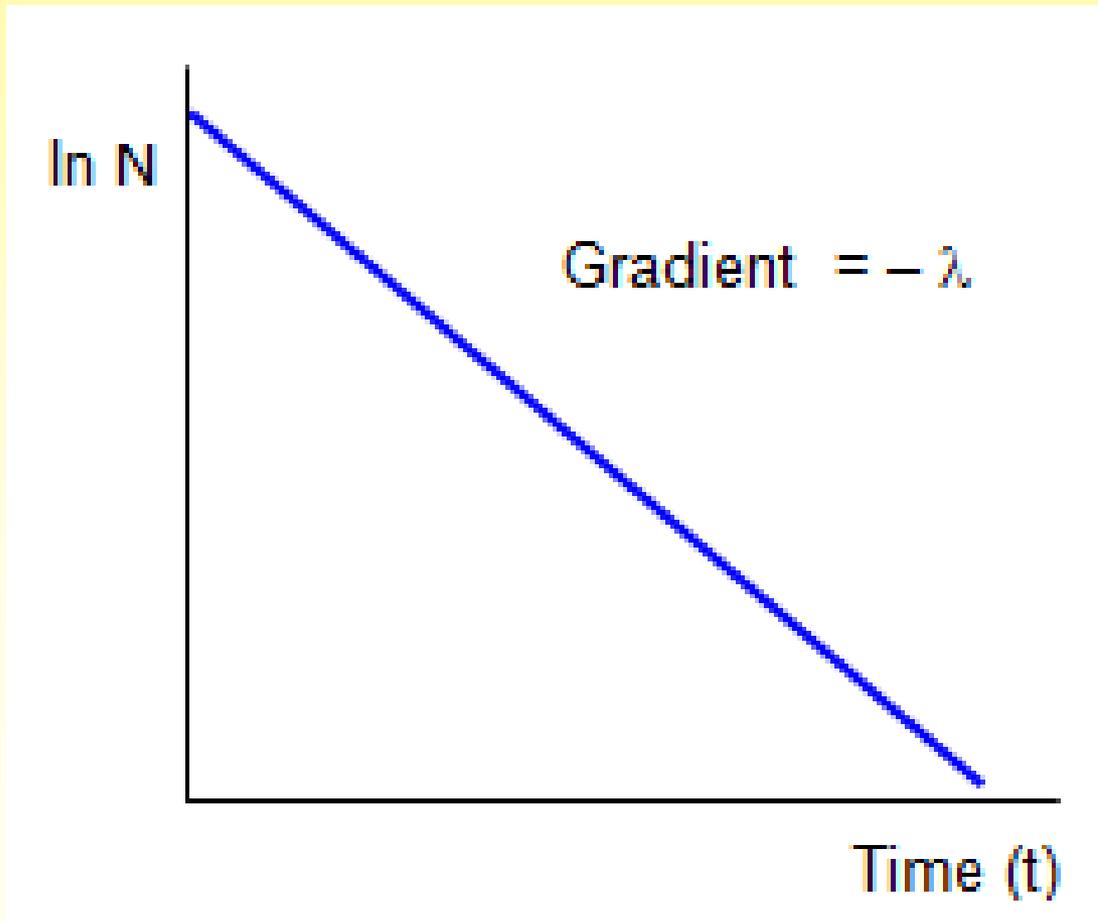
Kinetik des radioaktiven Zerfalls

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

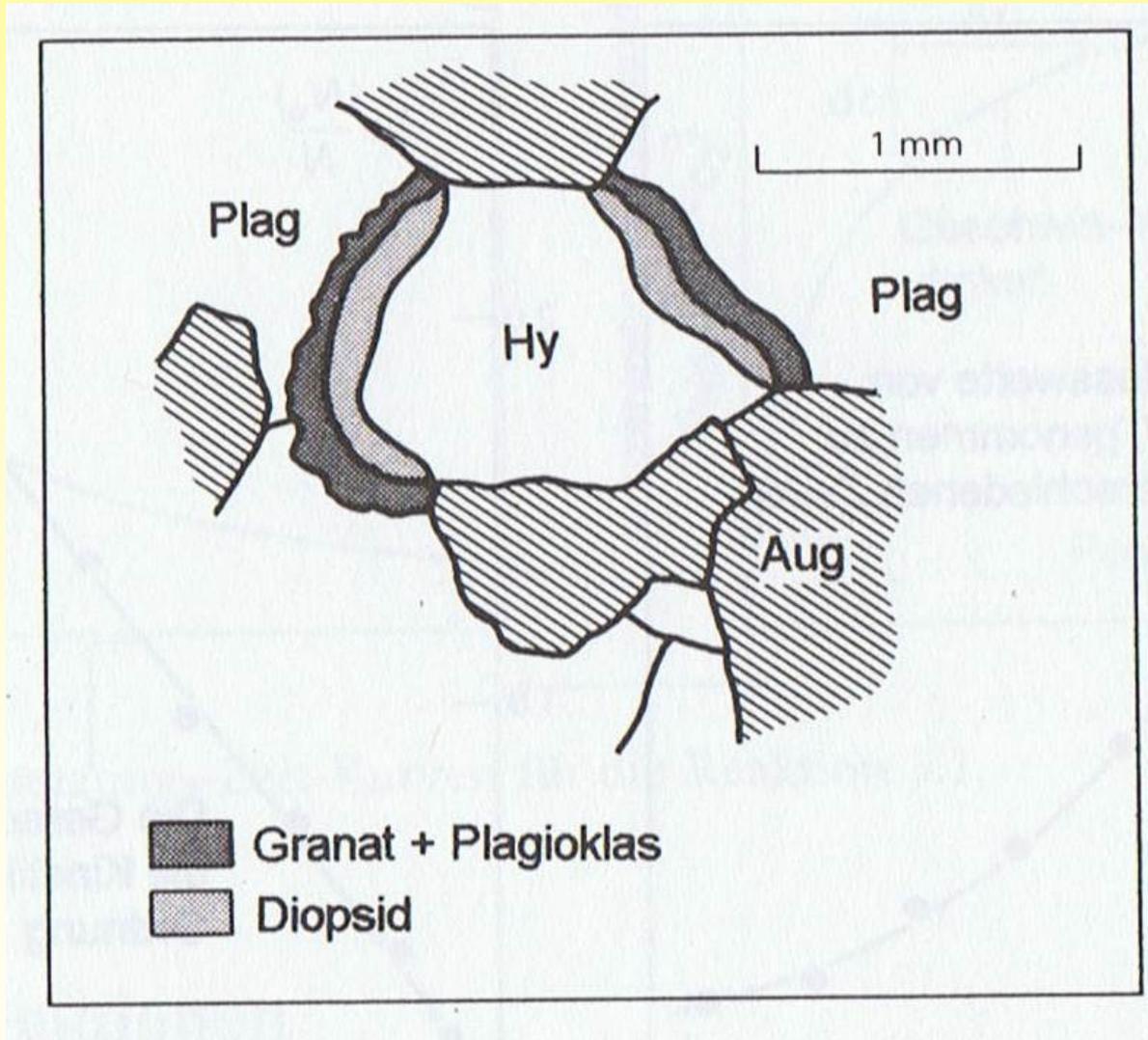
$$\ln(N/N_0) = -\lambda t$$

$$\ln(1/2) = -\lambda t$$

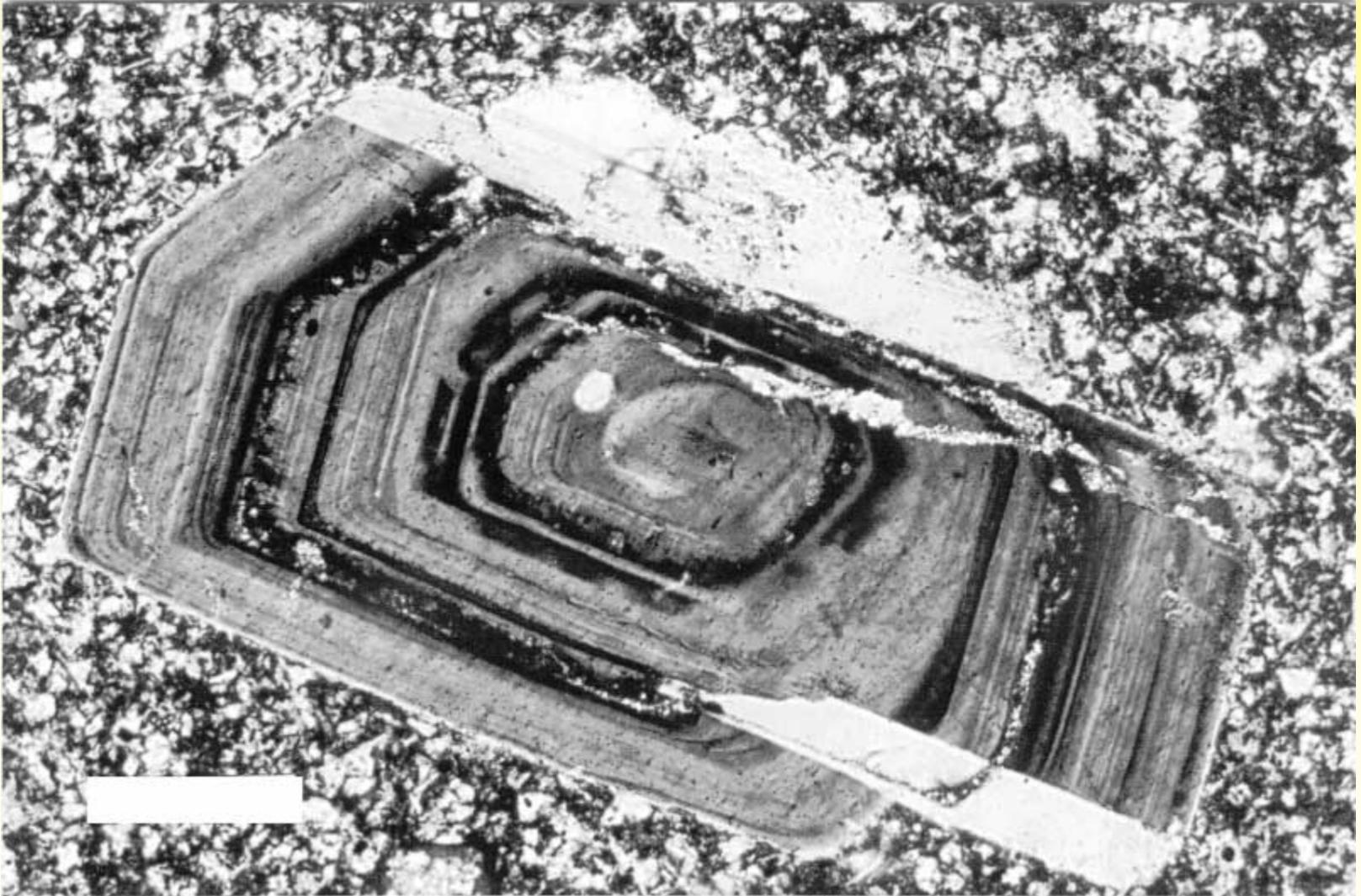
$$T_{1/2} = 0.693/\lambda$$



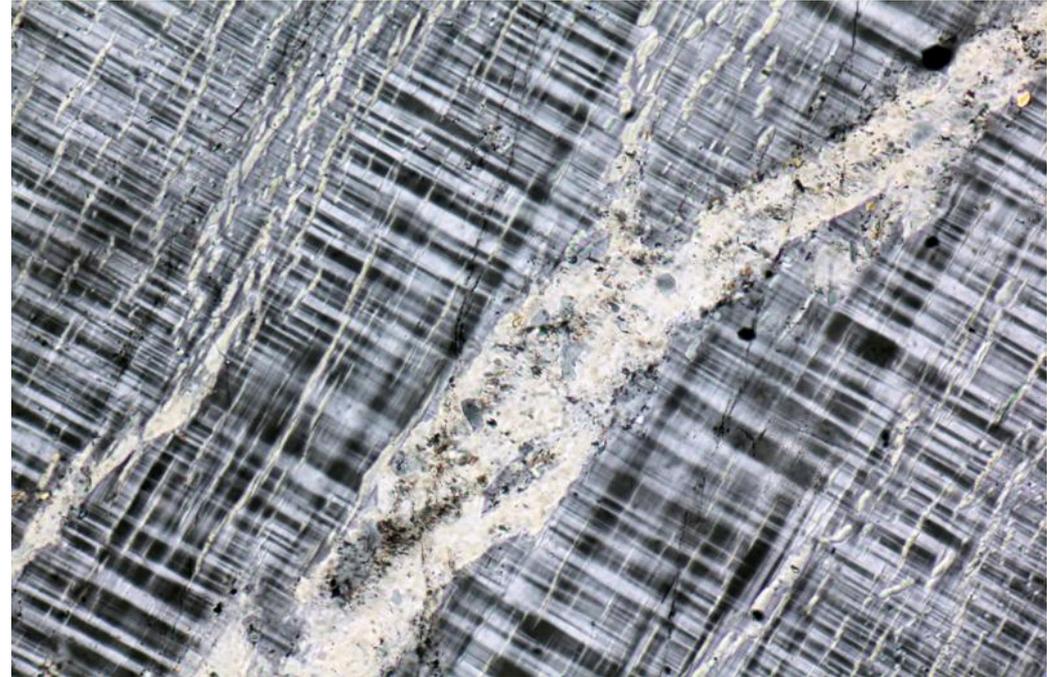
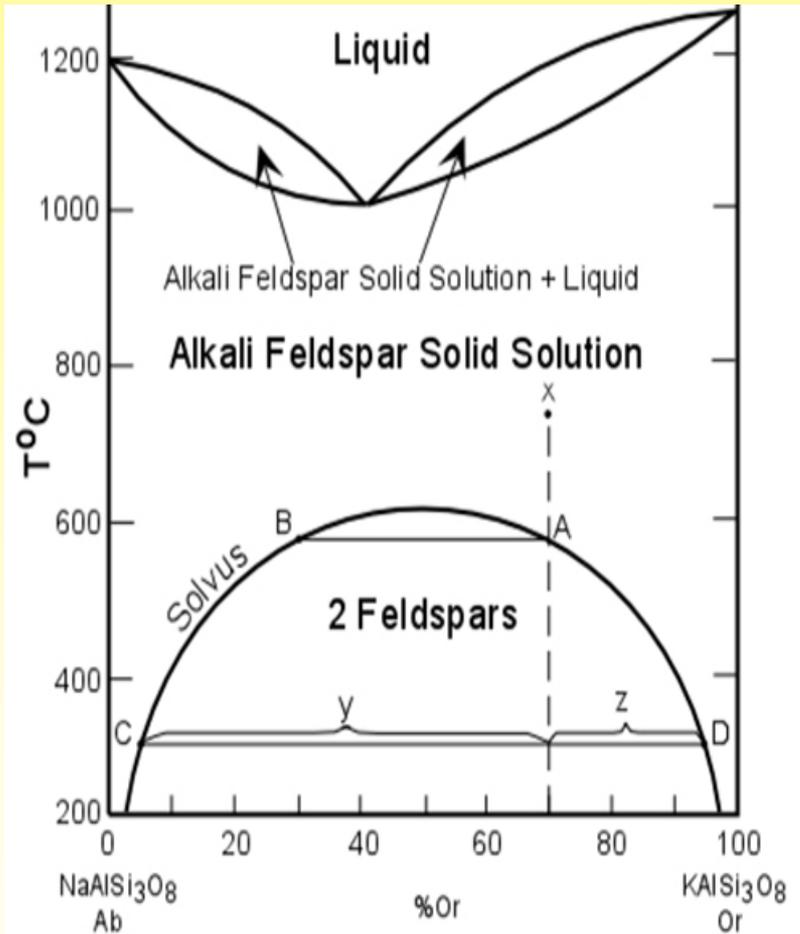
Höfe / Reaktionssäume



Zonarbau



Entmischung



Perthit-Entmischung in Mikroklin

Kinetik geowissenschaftlicher Prozesse

Mineralreaktionen sind **heterogene Reaktionen**

Wanderung der Komponenten durch Grenzfläche zwischen den Phasen

Kristallgröße hat großen Einfluss auf die Geschwindigkeit einer heterogenen Reaktion da sie die Kontaktzone zwischen den Phasen beeinflusst

Wasser entlang von Korngrenzen beeinflusst die Reaktionskinetik (s. Flotation)

Kinetik geowissenschaftlicher Prozesse

Mechanische Faktoren spielen bei der Reaktion ebenfalls eine Rolle

Sättigung der wässrigen Phase bei geringer oder fehlender Diffusion (z.B. Zucker in Wasser):
Reaktion deutlich langsamer

Geschwindigkeitsgleichung für Lösung von Kalzit in Wasser:

$$Geschw = k \times A \times \alpha^{1/3} [K^0 - (c_{Ca^{2+}})^{1/2} \times (c_{CO_3^{2-}})^{1/2}]$$

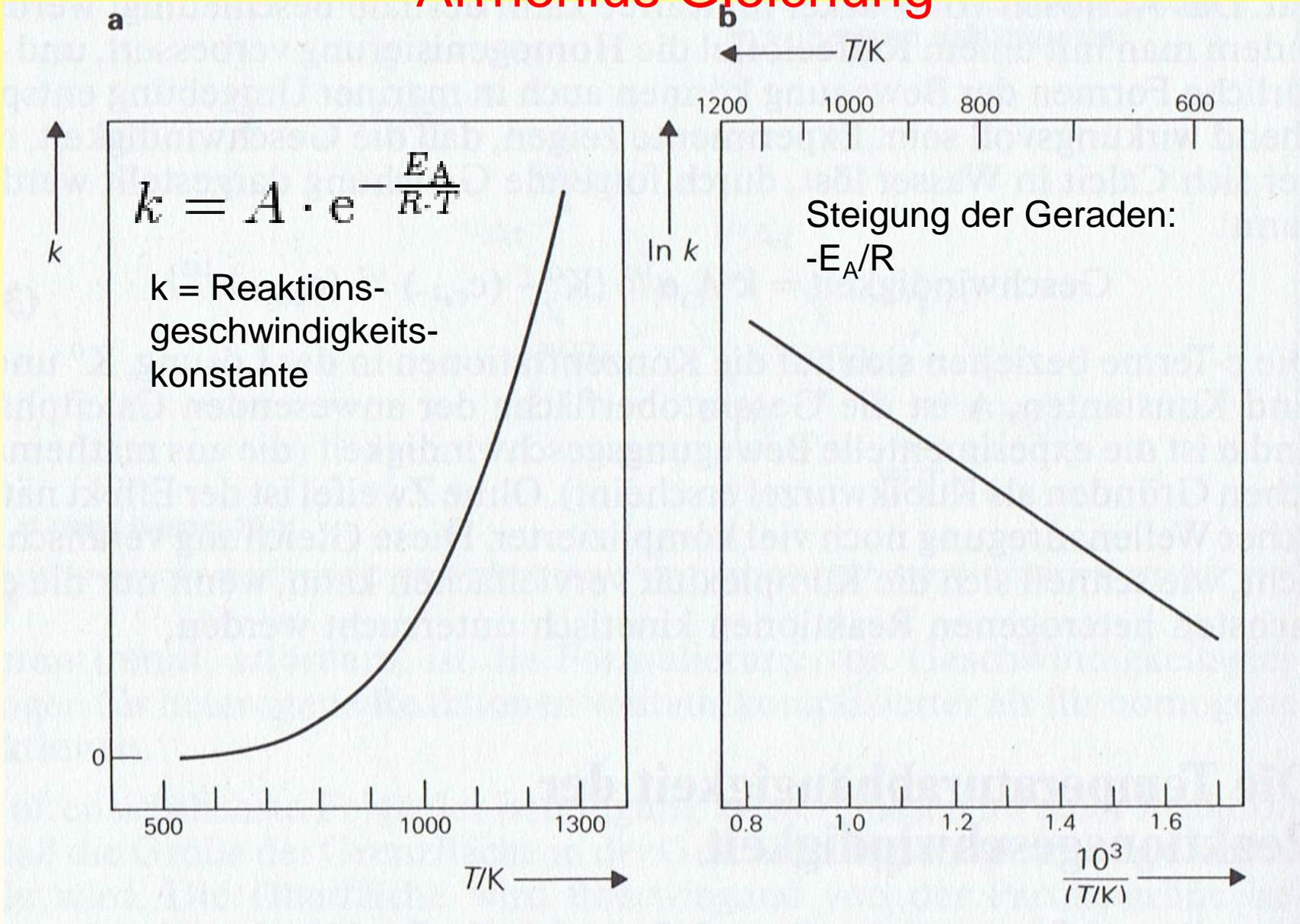
k, K^0 = Konstanten

A = Kalzit-Gesamtoberfläche

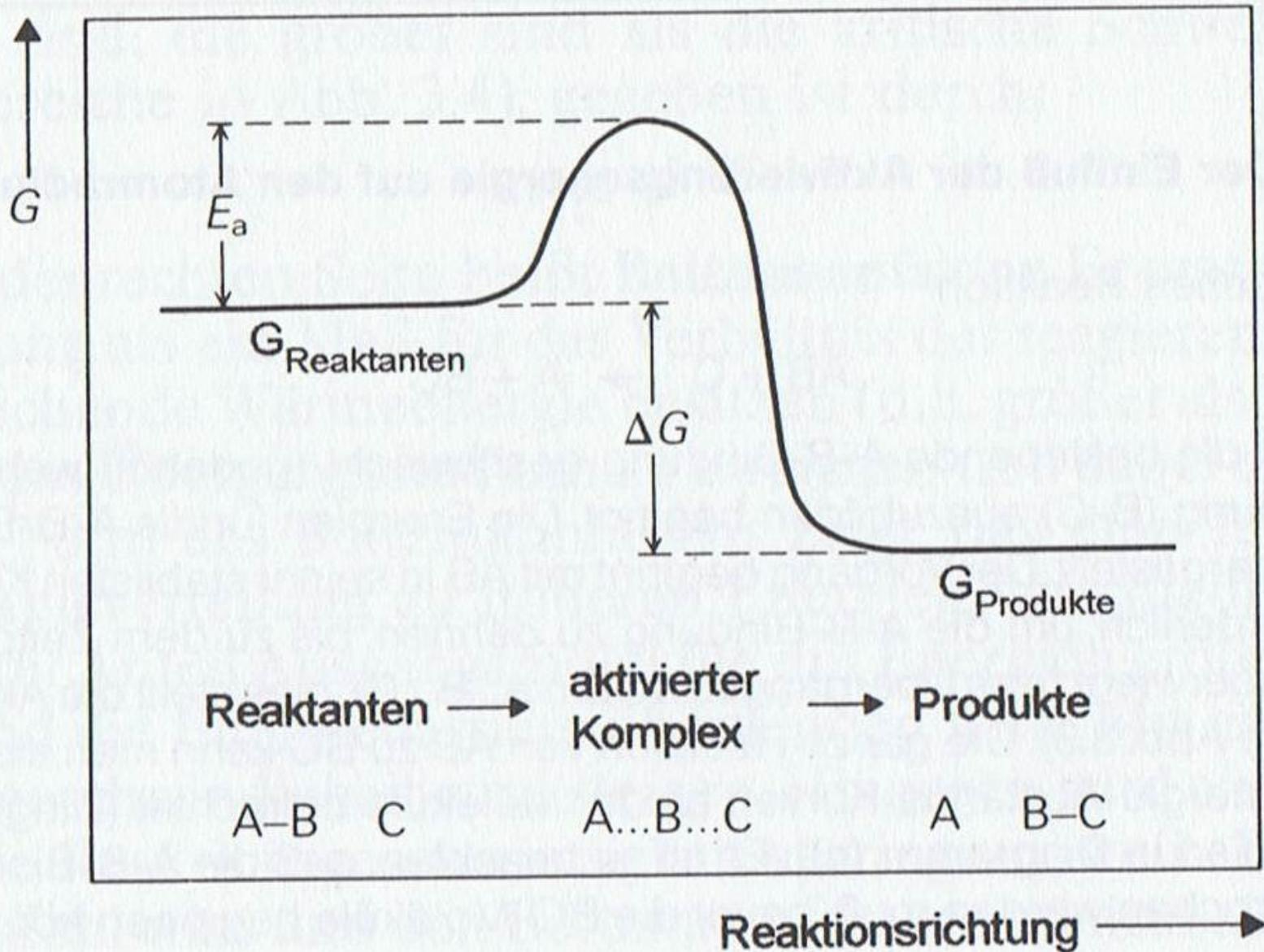
α = experimentelle Bewegungsgeschwindigkeit

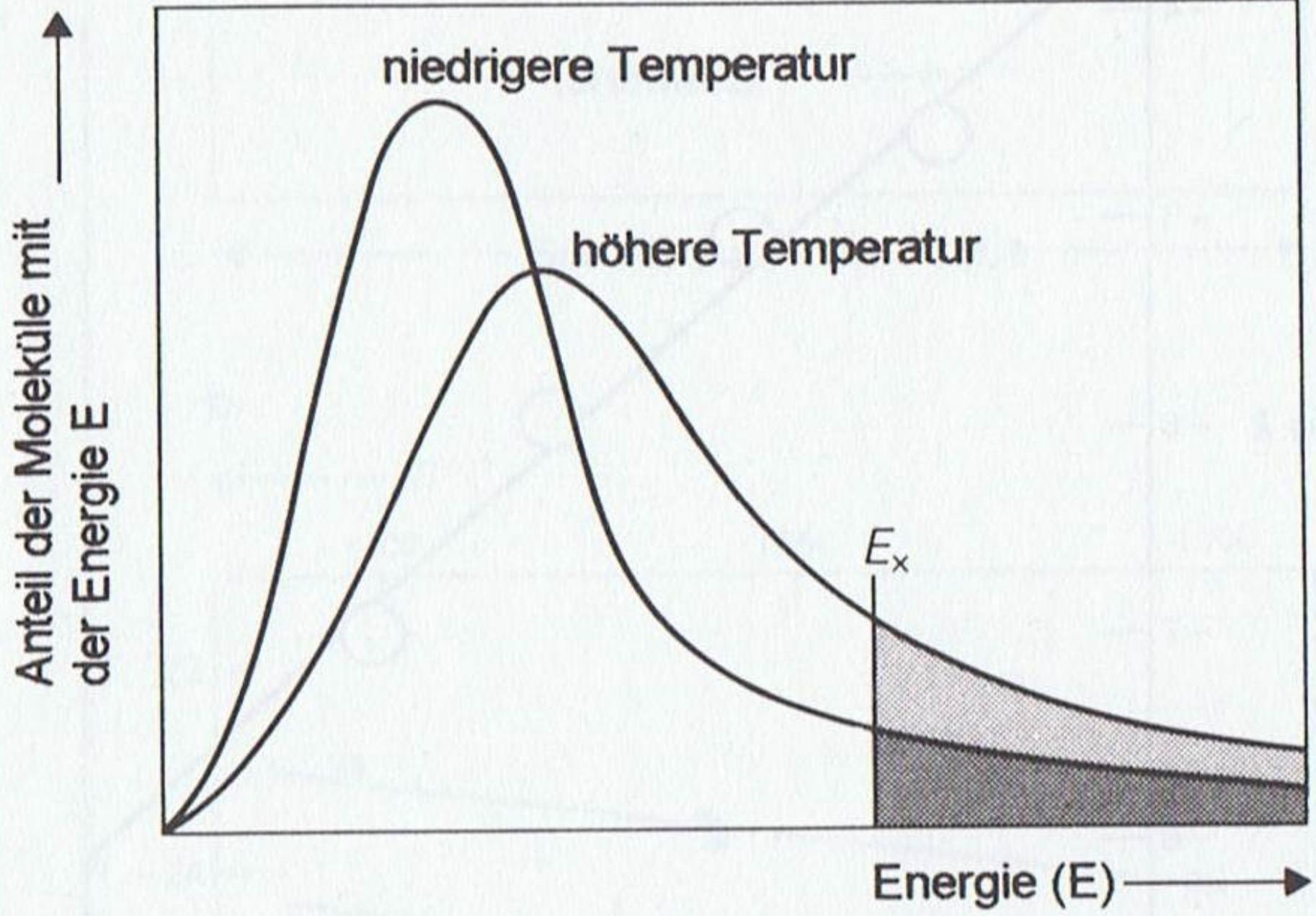
Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Arrhenius Gleichung

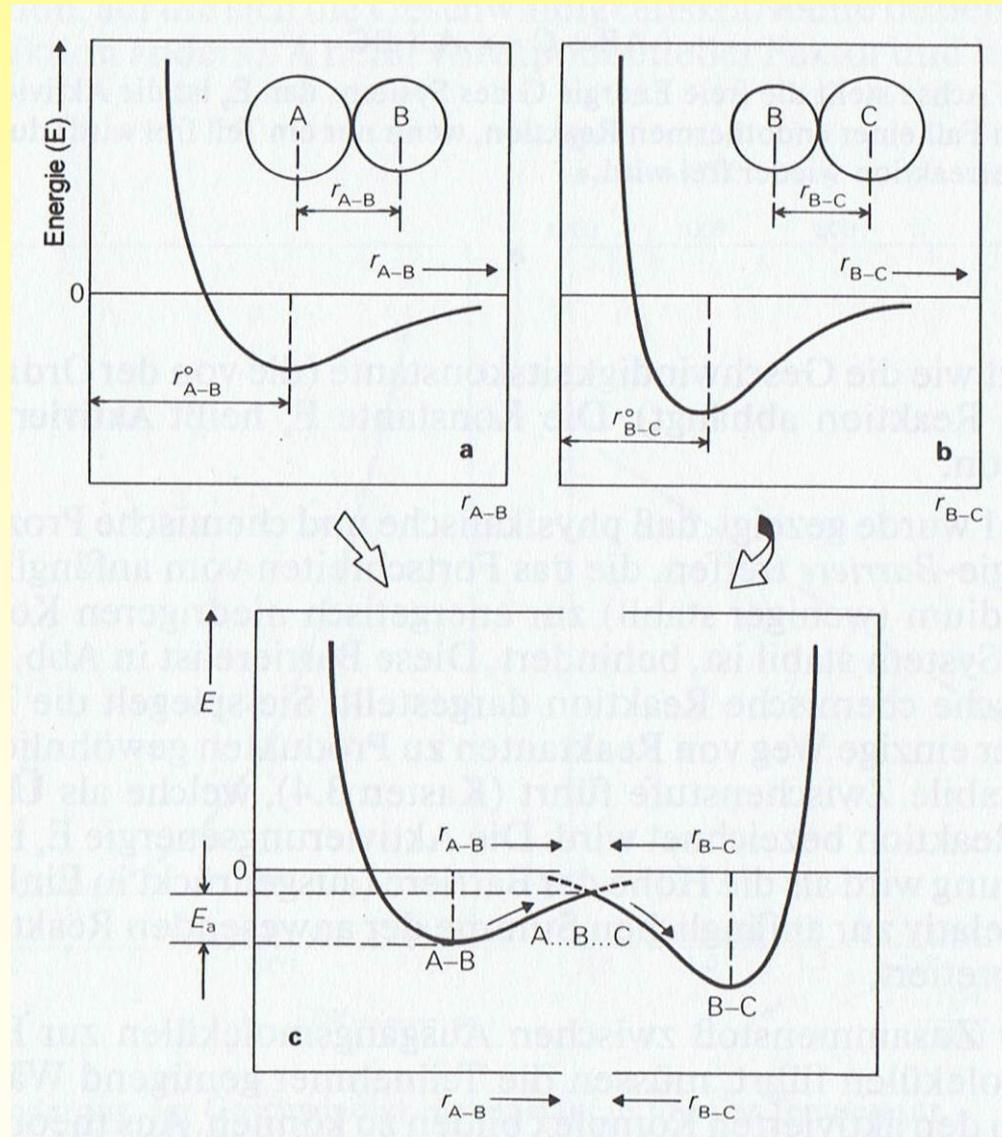
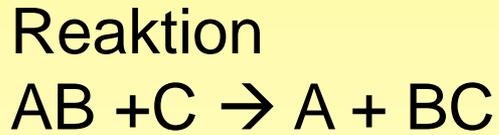


Energie einer hypothetischen Reaktion





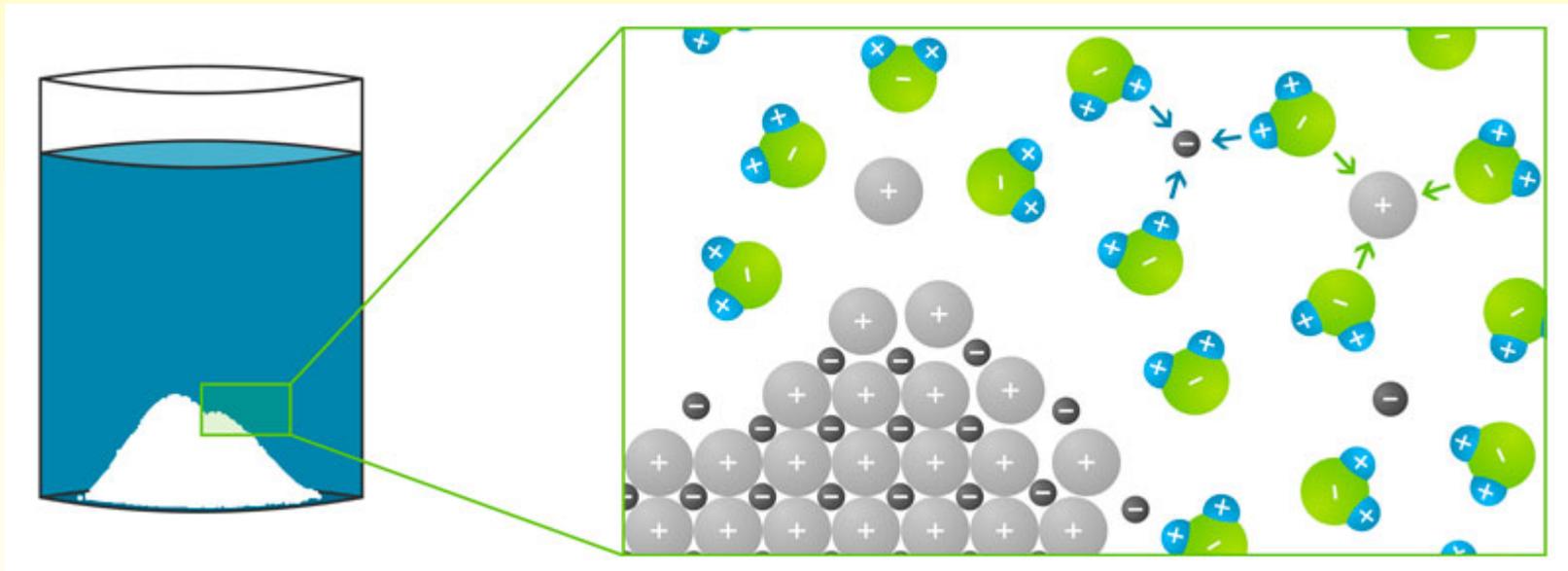
Energie-Abstands Kurven



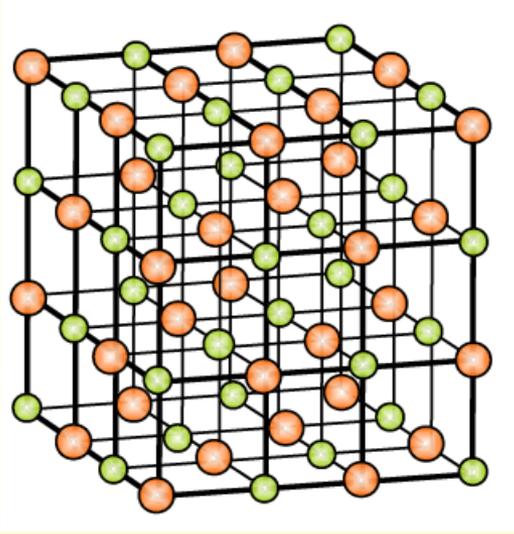
Wässrige Lösungen in den Geowissenschaften

Wasser: Lösungsmittel, chemisches Reservoir (Ozean), Transportmittel (Erzanreicherung), Gesteinsalteration (fluid-rock interaction), Metamorphose

„Fluids play a role in almost any geological process“

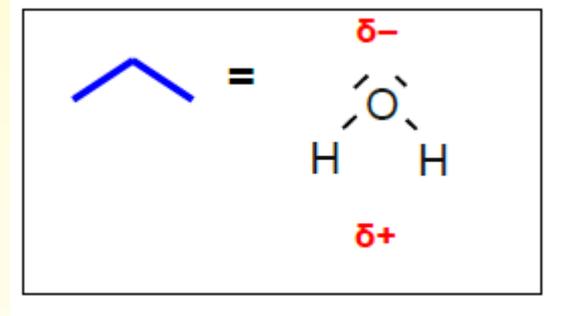
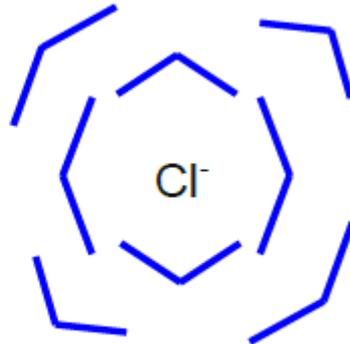
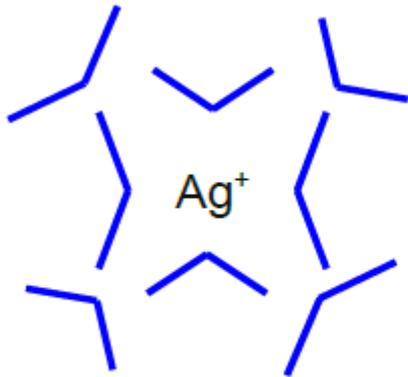


Löslichkeit von Salzen und Löslichkeitsprodukt



Aufbrechen des Ionengitters. Gitterenergie muß überwunden werden.

Um den Lösungsvorgang abzuschließen, muss eine so genannte Hydrathülle entstehen – Hydratisierungsenergie wird freigesetzt.



Einheiten

Konzentrationsangaben von Stoffen in Lösung:
in g/l oder in g/kg

Stoffmengenkonzentration bzw. **Molarität** c
 $c = \text{Konzentration} / \text{relative Molmasse (mol/l)}$

Molalität: Stoffmenge bezogen auf die Masse des Lösungsmittels, bzw. Anzahl der Mole pro kg

Aktivität: $a = \text{Molalität} / \text{Standardmolalität}$
(Molalität in dimensionsloser Form)

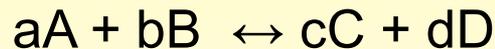
Molfraktion, (Molenbruch): Stoffmengenanteil, z.B. Anteil einer Komponente in eine festen Phase

Gleichgewichtskonstante und Massenwirkungsgesetz

Zusammenhang zwischen Aktivitäten (bzw. Konzentrationen) der Produkte und der Edukte einer chemischen Reaktion, die sich im chemischen Gleichgewicht befindet

- chemisches Gleichgewicht (GG)
- dynamisches Gleichgewicht (kein Stillstand der Reaktion)

Hin- und Rückreaktion laufen gleich schnell ab:



Gleichgewichtskonstante K :

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- ▶ abhängig von der Temperatur
- ▶ unabhängig von Konzentrationen
- ▶ macht keine Aussage, wie schnell Reaktion abläuft

Gleichgewichtskonstante und Massenwirkungsgesetz

Oft wird statt der Gleichgewichtskonstante K der pK Wert angegeben (ähnlich wie bei Säurekonstanten)

p steht für den "negativen dekadischen Logarithmus".

$$pK = -\log K$$

Beispiel: wenn $K = 1 \times 10^{-10}$, dann ist $pK = +10$

Löslichkeitsprodukte (K_L) wichtiger Minerale (pK-Werte)

Halogenide			Karbonate*	
PbCl ₂	4,8	(d.h. 10 ^{-4,8})	CaCO ₃	8,3 (Calcit)
BaF ₂	5,8		BaCO ₃	8,3
CuCl	6,7		FeCO ₃	10,7
AgCl	9,7		MgCO ₃	6,5
CaF ₂	10,4			
Sulfate			Sulfide	
BaSO ₄	10,0		PbS	27,5
CaSO ₄	4,5		HgS	53,3
PbSO ₄	7,8		ZnS	24,7
SrSO ₄	6,5			
			Phosphate	
			Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	60,4 (Fluorapatit)

* Die Löslichkeit ist abhängig von pH und H₂CO₃-Konzentration

Beispiel



fest

gesättigte Lösung

Enthalpieänderung: $\Delta H = +ve \rightarrow$ Reaktion ist endotherm

Prinzip von Le Chatelier

Wärmezufuhr begünstigt die Wärme verbrauchende (endotherme) Reaktion

Wie verändert sich K?

Prinzip von Le Chatelier

Übt man auf ein chemisches System im Gleichgewicht einen Zwang aus, so reagiert es, indem sich der Zwang verkleinert.

Erhöht man den **Druck**, weicht das System so aus, dass die volumenverkleinernde Reaktion gefördert wird und umgekehrt.

Erhöht man die **Temperatur**, wird die wärmeliefernde Reaktion zurückgedrängt und umgekehrt.

Einfluß der Temperatur auf K_L



fest

gesättigte Lösung

Enthalpieänderung: $\Delta H = +ve \rightarrow$ Reaktion ist endotherm

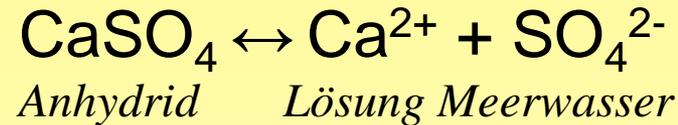
Prinzip von Le Chatelier

Wärmezufuhr begünstigt die Wärme verbrauchende (endotherme) Reaktion

Wie verändert sich K ?

\rightarrow Erhöhung der Temperatur wird Gleichgewichtskonstante erhöhen

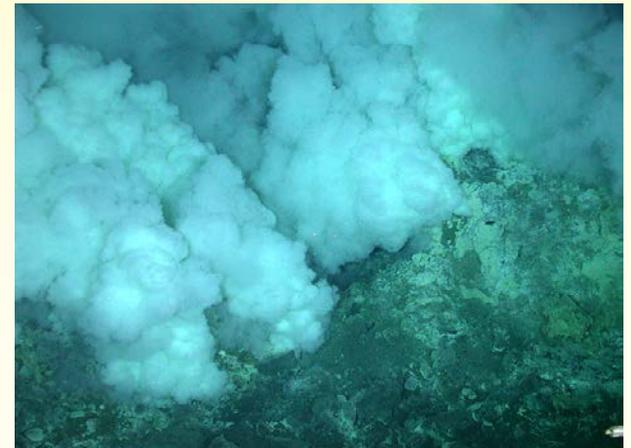
Löslichkeiten: Weiter Beispiele



Enthalpieänderung: $\Delta H = -ve \rightarrow$ Reaktion ist exotherm

Prinzip von Le Chatelier: Wärmezufuhr begünstigt die Wärme verbrauchende (endotherme) Reaktion

Erhöhung der Temperatur (z.B. Erwärmung des Meerwassers) wird Gleichgewicht nach links verschoben. Anhydrit fällt aus \rightarrow White Smoker

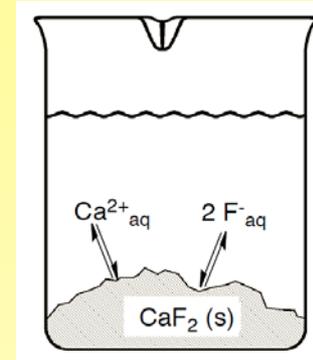


Löslichkeit & Löslichkeitsprodukt



Kristall

Lösung



Ist die Lösung gesättigt besteht ein Gleichgewicht und man erhält:

$$K_{\text{CaF}_2} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \times (a_{\text{F}^-})^2}{X_{\text{CaF}_2}} \quad \text{da die feste Phase reines CaF ist, ist die Molfraktion } X_{\text{CaF}_2} = 1. \text{ Somit:}$$

$$K_{\text{CaF}_2} = a_{\text{Ca}^{2+}} \times (a_{\text{F}^-})^2$$

$$= 0.00022 \times (0.00044)^2$$

$$= 4,26 \times 10^{-11}$$

0.00022 Mol CaF_2
sättigen 1 kg Wasser
bei 25 °C

$$\log_{10} K_{\text{CaF}_2} = -10.4$$

$$K_{\text{CaF}_2} = 10^{-10.4} \text{ oder, analog zum pH: } \text{p}K_{\text{CaF}_2} = 10.4$$

Anmerkung zur Übung

Für Salze der Zusammensetzung AB gilt für die Löslichkeit L der Zusammenhang:

$$L = [\text{mol pro Liter}] = c_{A^+} = c_{B^-} = c_{A^+}^2 \quad L = \sqrt[3]{(K_L)}$$

20 °C). Für Salze anderer stöchiometrischer Zusammensetzung ergibt sich für L als $f(K_L)$ ein komplexerer Zusammenhang. So gilt für Salze der Zusammensetzung A_2B :

$$K_L = [\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}] = c_{A^+}^2 \cdot c_{B^{2-}}$$

$$L [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] = c_{B^{2-}} = \frac{1}{2} c_{A^+}$$

$$c_{A^+} = 2 c_{B^{2-}}$$

$$K_L = 4 c_{B^{2-}}^3 \quad L = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}}$$

Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

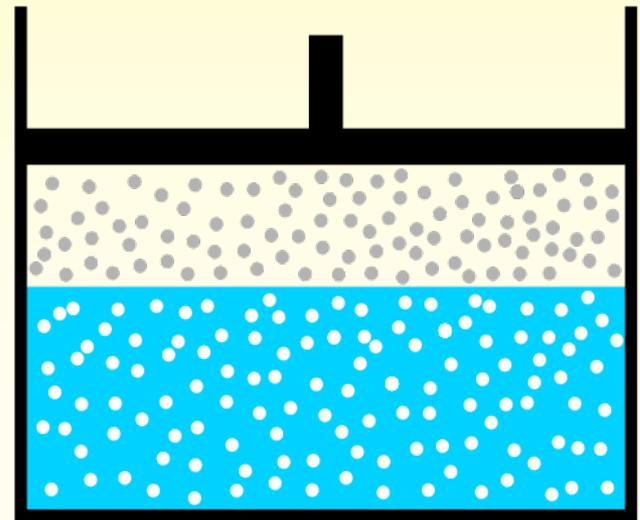
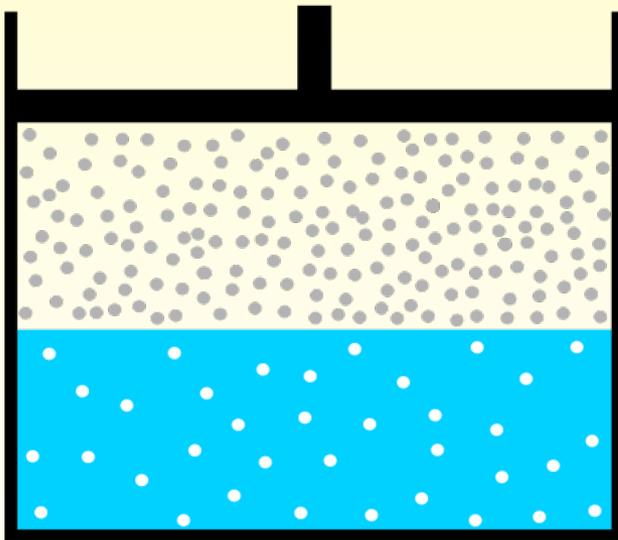
Henry-Gesetz: $H = c_l/p$

Gesetz ist mit dem
Prinzip von Le
Chatelier vereinbar

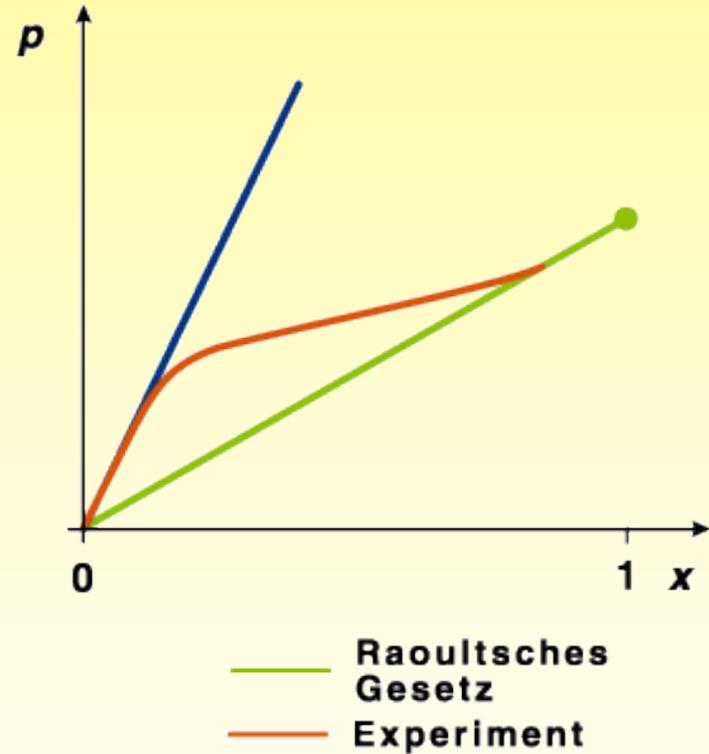
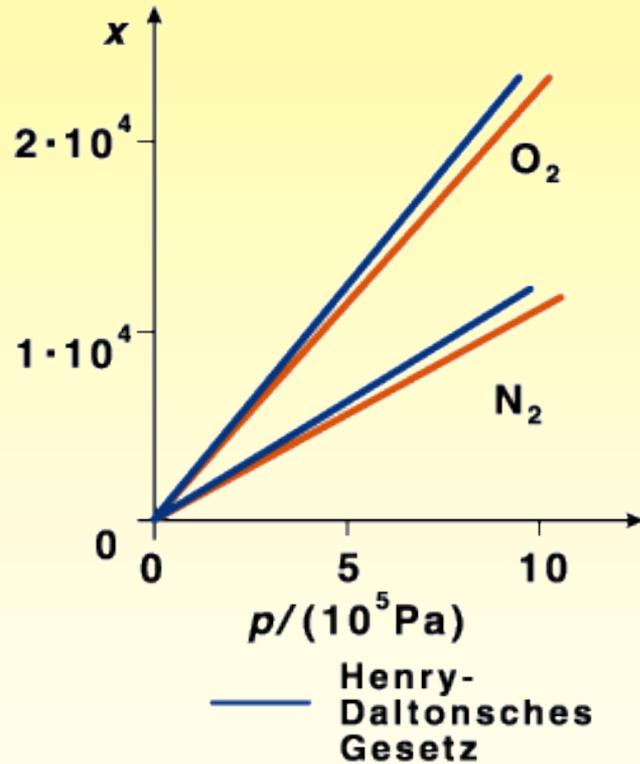
H = Henry Löslichkeitskonstante

c_l = Menge des Gases in der Flüssigkeit

p = Partialdruck des Gases über einer Flüssigkeit



Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten



Löslichkeit von Gasen

Wasser kann Gase ebenso lösen wie Feststoffe

Löslichkeit abhängig vom Partialdruck und der Temperatur

Partialdruck:

Gase lösen sich bei hohem Druck besser in Flüssigkeiten. Entspannt man eine Gaslösung so wird das Gas wieder freigesetzt

Temperatur:

Gase lösen sich bei niedrigen Temperaturen besser in Flüssigkeiten
Erwärmt man eine Gaslösung so wird das Gas wieder freigesetzt

Löslichkeit von Gasen

Gase sind bei höheren Temperaturen in Wasser weniger gut löslich



Löslichkeit von Gasen

Beispiel: Kalksteinverwitterung:



Prinzip von Le Chatelier

Erhöht sich die CO₂-Konzentration, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts und mehr Kalkstein löst sich auf.

Löslichkeit von Gasen

Lösung von CO₂ in Wasser:



Berechnung der Gleichgewichtskonstante:

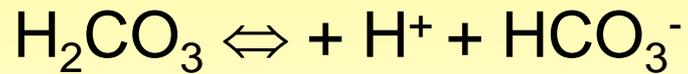
$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

da die Molfraktion von Wasser ~1 ist gilt:

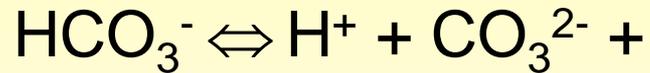
$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}} = 0.031 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Atmosphären}^{-1} \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

Dissoziation schwacher Säuren

Dissoziation



$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} x a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 10^{-6,4}$$



$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} x a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = 10^{-10,3}$$

für mehrbasige Säuren gilt: $K_1 > K_2$

Löslichkeit von Kalzit

Die Kohlensäure in natürlichen Gewässern bestimmt ob Karbonate gelöst oder ausgefällt werden



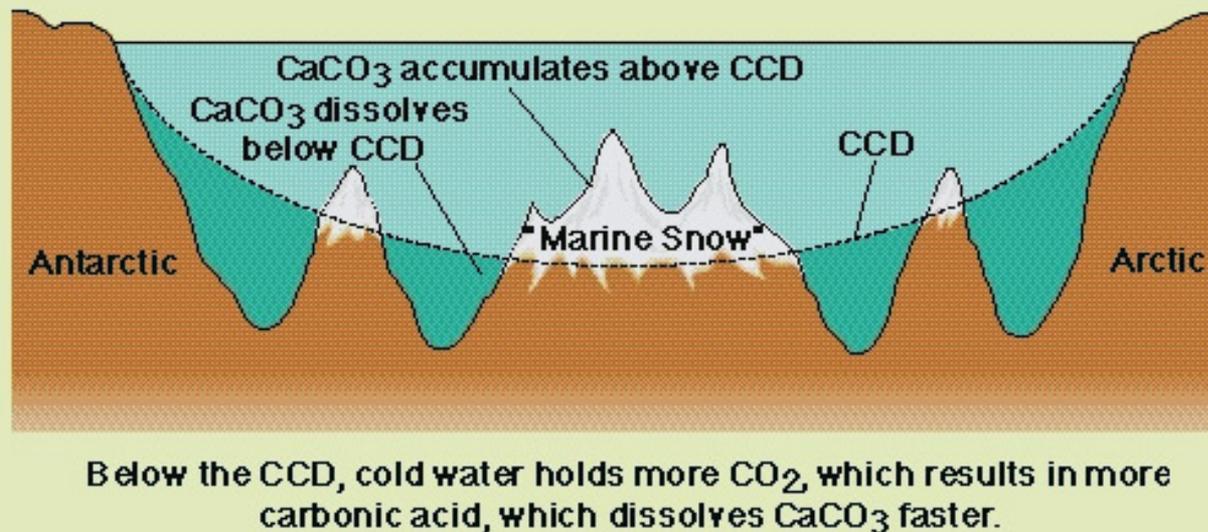
fest

Lösung

Lösung

Bicarbonat

Löslichkeit von Kalzit



- Unterhalb der CCD ist keine Calcitbildung mehr möglich
- CCD in höheren Breiten flacher als in niederen Breiten
- Grund für CCD: **CO₂-reiches Tiefenwasser**

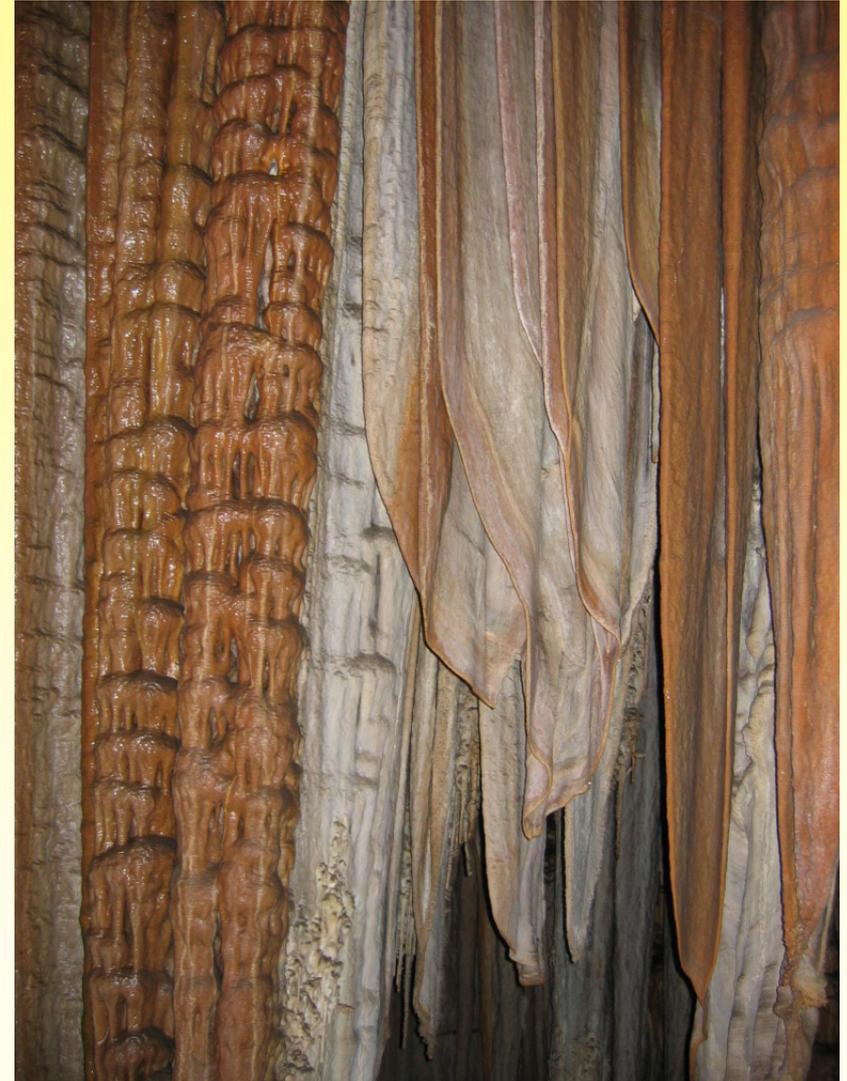
Konsequenz: ca. 90% des in den oberen Wasserschichten biologisch gebildeten CaCO₃ wird wieder gelöst!



Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten



Quelltuffe (Scheibum, Ammer) und
Kalkausscheidungen in einer
Tropfsteinhöhle also Folge der CO_2 -
Entgasung



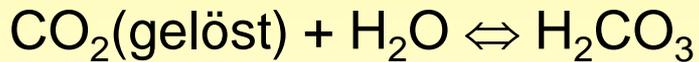
China-Exkursion 2006

Löslichkeit von CO₂ im Meerwasser

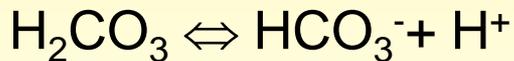
Lösung



Hydratation



Dissoziation



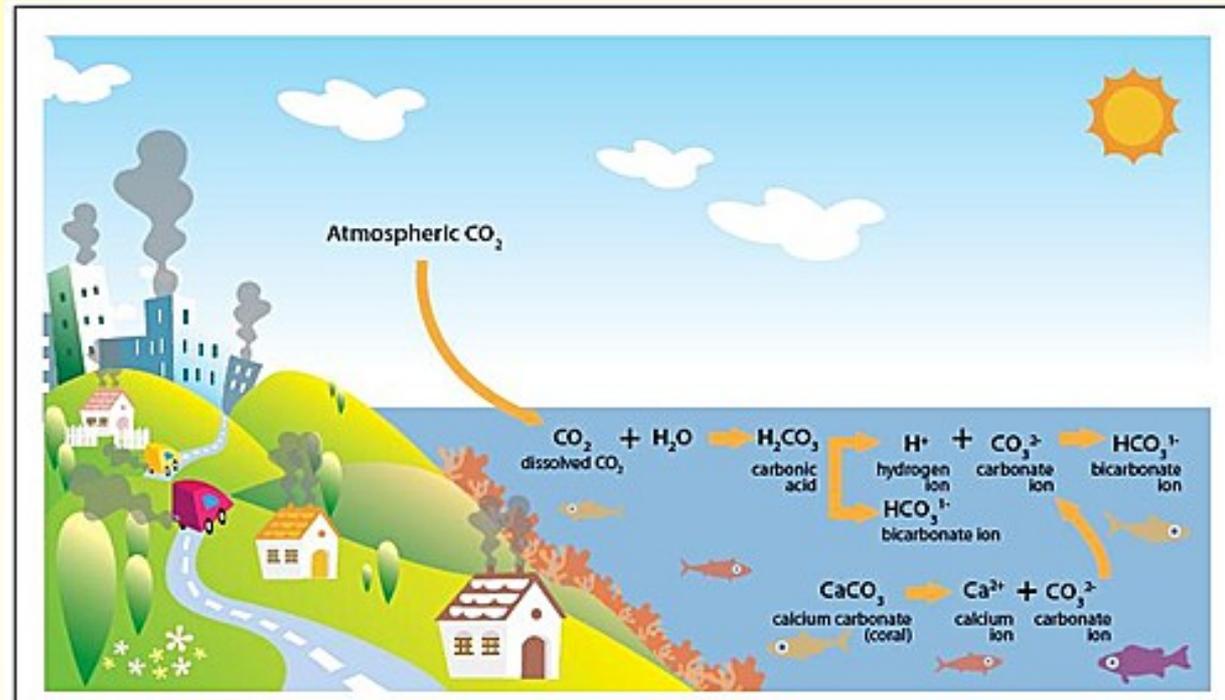
Dissolved Inorganic Carbon (DIC)
im Meerwasser gelöster
anorganischer Kohlenstoff

HCO₃⁻ 91%

CO₃²⁻ 8%

H₂CO₃ <1%

CO₂ <1%



Löslichkeit von Gasen

Die Löslichkeit von **Sauerstoff** in Wasser

gering, aber ökologisch wichtig

Für das Leben in Gewässern ist der Sauerstoffgehalt entscheidend

Eine starke Erwärmung von Gewässern führt zu einer Reduktion des Sauerstoffgehaltes. Daher kommt es in heißen Sommern auch ohne Fremdeinfluss oft zu Fischsterben

Reale Lösungen: Aktivitätskoeffizient

Der Aktivitätskoeffizient f_i ist ein Maß für den wirksamen Stoffmengenanteil a_i eines Stoffes i in einer Mischung und wird als Quotient von wirksamen und tatsächlichen Stoffmengenanteil (Molfraktion) x_i angegeben:

$$f_i = a_i/x_i$$

Beispiel:

Löslichkeitsprodukt von BaSO_4

a) in reinem Wasser: 1×10^{-10}

b) In 0.1 molaler NaCl Lösung: 7.5×10^{-10}

Ionenstärke

Lewis & Randall 1921

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

M = Molalität,
z = relative Ladung

Beispiel: Lösung aus NaCl (Molalität = 0.1 mol kg⁻¹) und BaF₂ (Molalität = 0.005 mol kg⁻¹)

$$I = \frac{1}{2} [0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2 + 0.005 \times 2^2 + (2 \times 0.005) \times 1^2] \\ = 0.115 \text{ mol kg}^{-1}$$

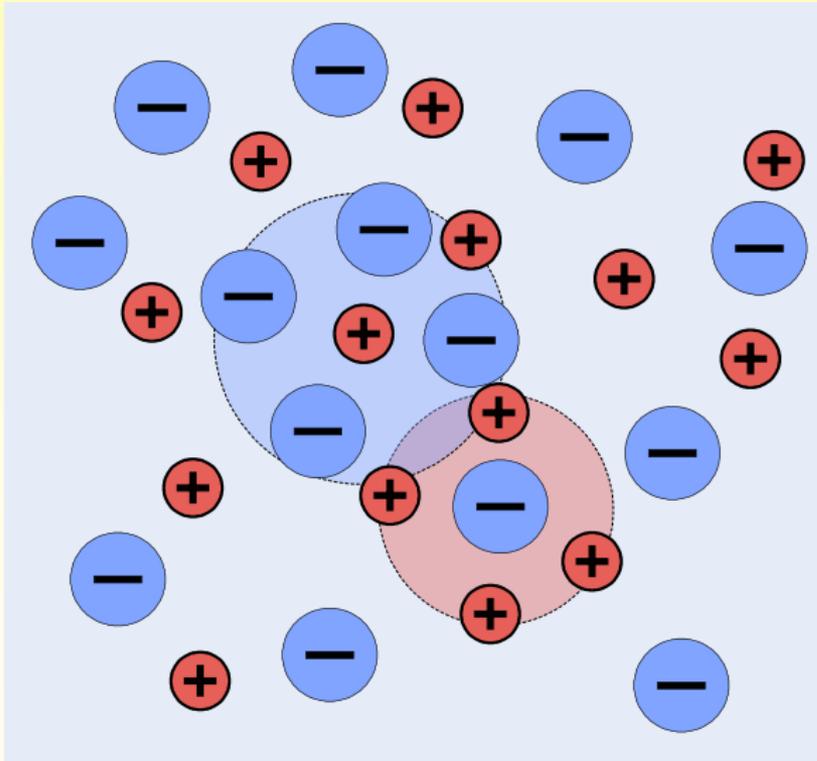
	I/mol kg ⁻¹
Flußwasser:	< 0.01
Meerwasser:	0,7
Lagerstättenwässer:	1 - 10

Ionenstärke

Debye & Hückel Gleichung (beschreibt die Wechselwirkung von Ionen bzw. die Ionenverteilung in einer Lösung)

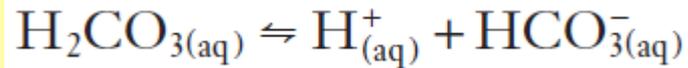
$$\log_{10} a = -A z_i^2 |^{1/2}$$

A = Konstante,
z = relative Ladung
a = Aktivität / wirksame Konz.



Auf Grund ihrer Ladungen sind Ionen in einer Lösung nicht willkürlich verteilt, sondern besitzen eine Nahordnung, in der Anionen eher in der Nähe von Kationen zu finden sind und umgekehrt. Ionenwolken schirmen Ladung des Zentralions ab → Einführung der Aktivität als "wirksame Konzentration"

Aufgabe – Alkalinität



$$K_1 = \frac{a\text{H}^+ \cdot a\text{HCO}_3^-}{a\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-6.4}$$

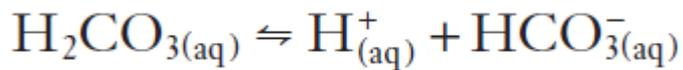
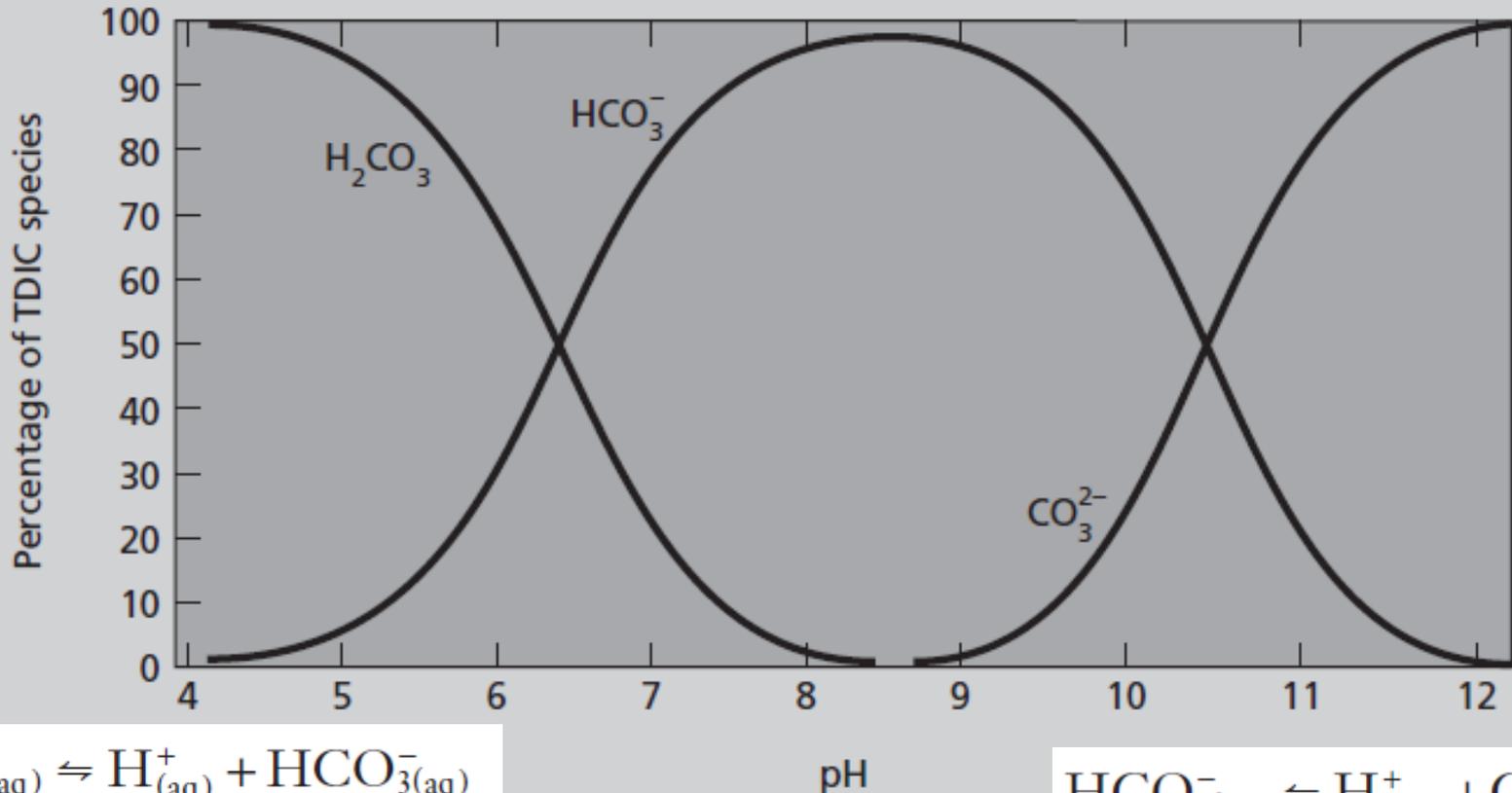


$$K_2 = \frac{a\text{H}^+ \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{a\text{HCO}_3^-} = 10^{-10.3}$$

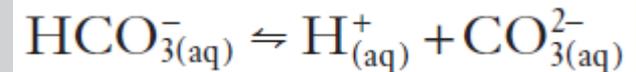
Berechnen sie das Verhältnis Hydrogenkarbonationen (HCO_3^-) zu Karbonationen (CO_3^{2-}) für Gewässer mit pH-Werten von 8, 9, 10 & 11 und zeichnen sie ein Diagramm mit den prozentualen Anteilen der beiden Ionenarten für die verschiedenen pH-Werte

$$\text{pH} = -\log_{10} a\text{H}^+$$

Alkalinität



$$K_1 = \frac{a\text{H}^+ \cdot a\text{HCO}_3^-}{a\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-6.4}$$



$$K_2 = \frac{a\text{H}^+ \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{a\text{HCO}_3^-} = 10^{-10.3}$$

für pH 8 ($\text{pH} = -\log_{10} a\text{H}^+$) gilt:

$$a\text{HCO}_3^- = \frac{10^{-8} \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{10^{-10.3}} = \frac{1 \times 10^{-8} \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{5 \times 10^{-11}} = 200 a\text{CO}_3^{2-}$$

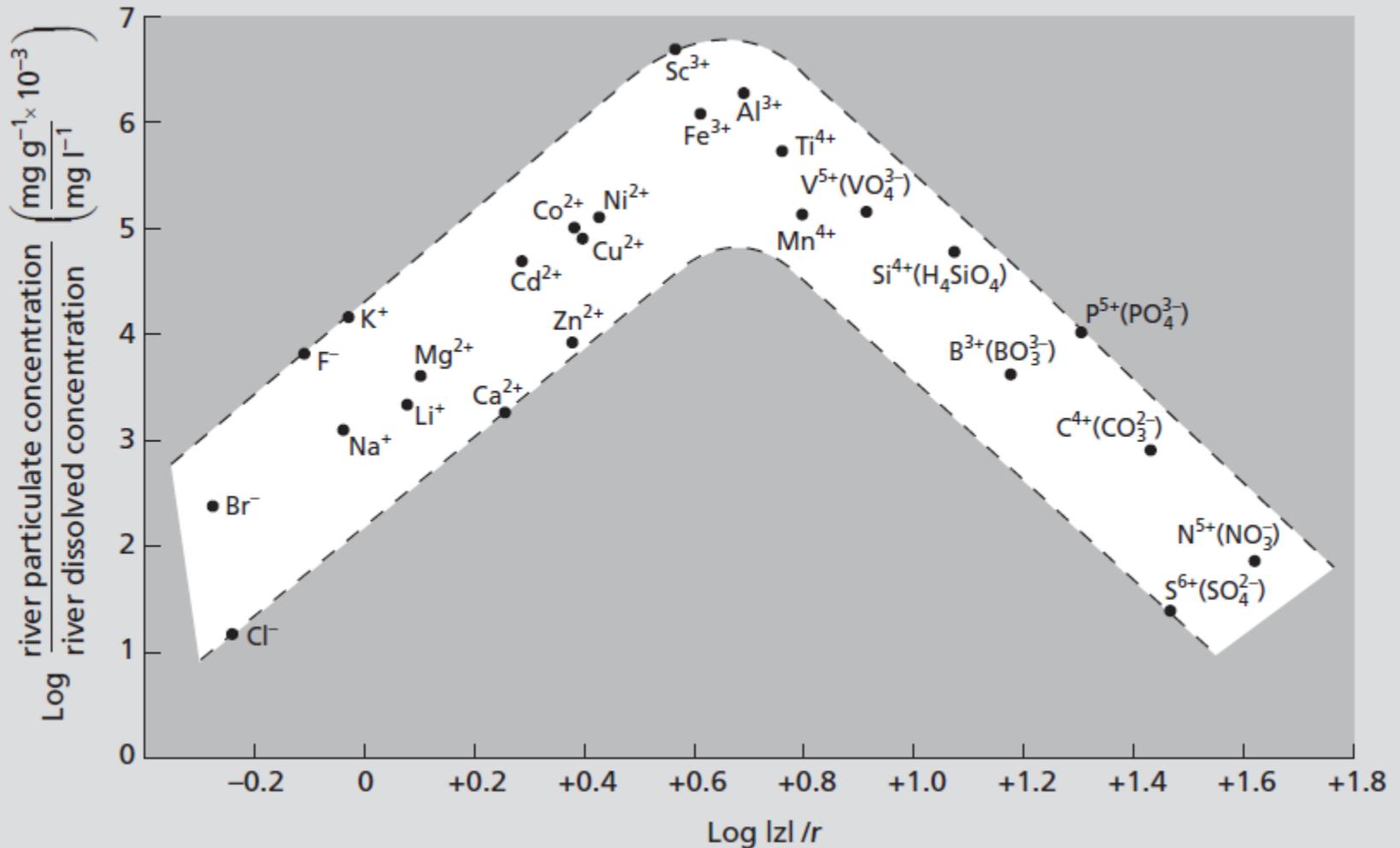
Zusammensetzung Flußwasser

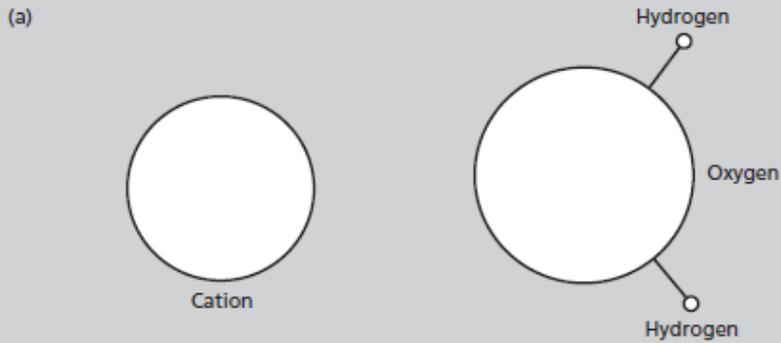
Ion	Konzentration (ppm = mg kg ⁻¹)	Molalität m _i (10 ⁻³ mol kg ⁻¹)
HCO ₃ ⁻	58,3	0,955
Ca ²⁺	15,0	0,375
Na ⁺	4,1	0,274
Cl ⁻	7,8	0,220
Mg ²⁺	4,1	0,168
SO ₄ ²⁻	11,2	0,117
K ⁺	2,3	0,059

Table 5.1 Comparison of the major cation composition of average upper continental crust (from Wedepohl 1995) and average riverwater (from Berner & Berner 1987); except aluminium and iron from Broecker and Peng (1982).

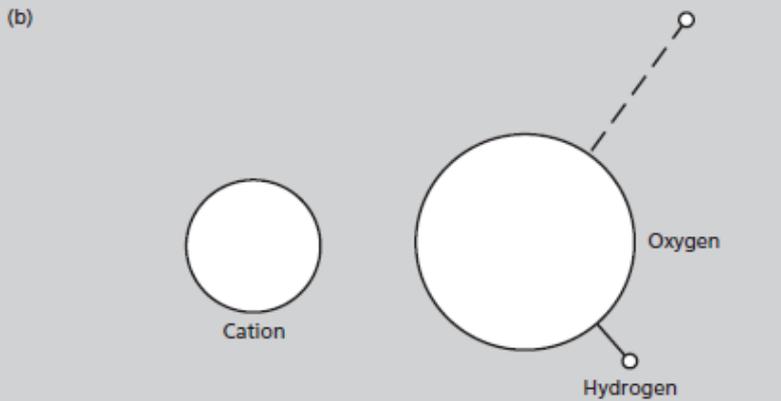
	Upper continental crust (mg kg ⁻¹)	Riverwater (mg kg ⁻¹)
Al	77.4	0.05
Fe	30.9	0.04
Ca	29.4	13.4
Na	25.7	5.2
K	28.6	1.3
Mg	13.5	3.4

Elementchemie Süßwasser

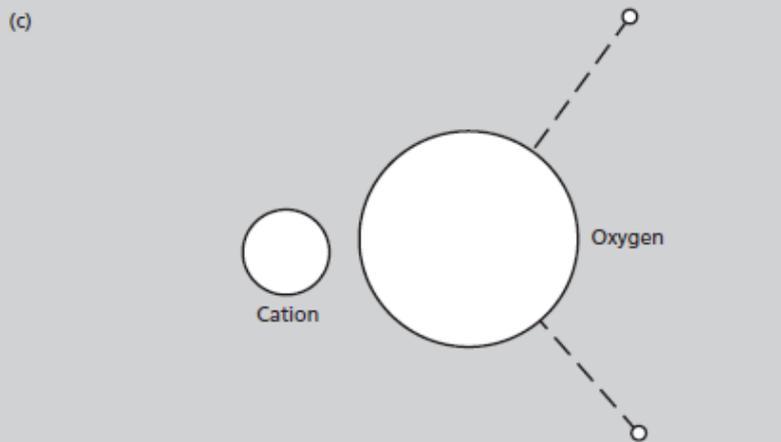




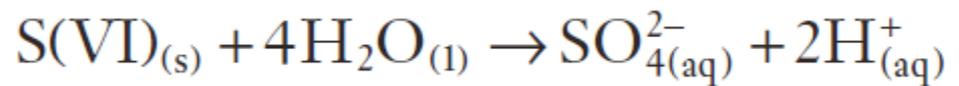
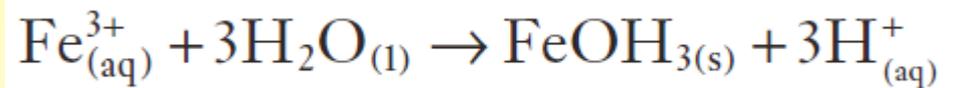
Cation $\log z/r < +0.48$
 Cation electronegativity < 1.2



Cation $\log z/r$ between $+0.48$ and $+1.08$
 Cation electronegativity between 1.2 and 1.9



Cation $\log z/r > +1.08$
 Cation electronegativity > 1.9

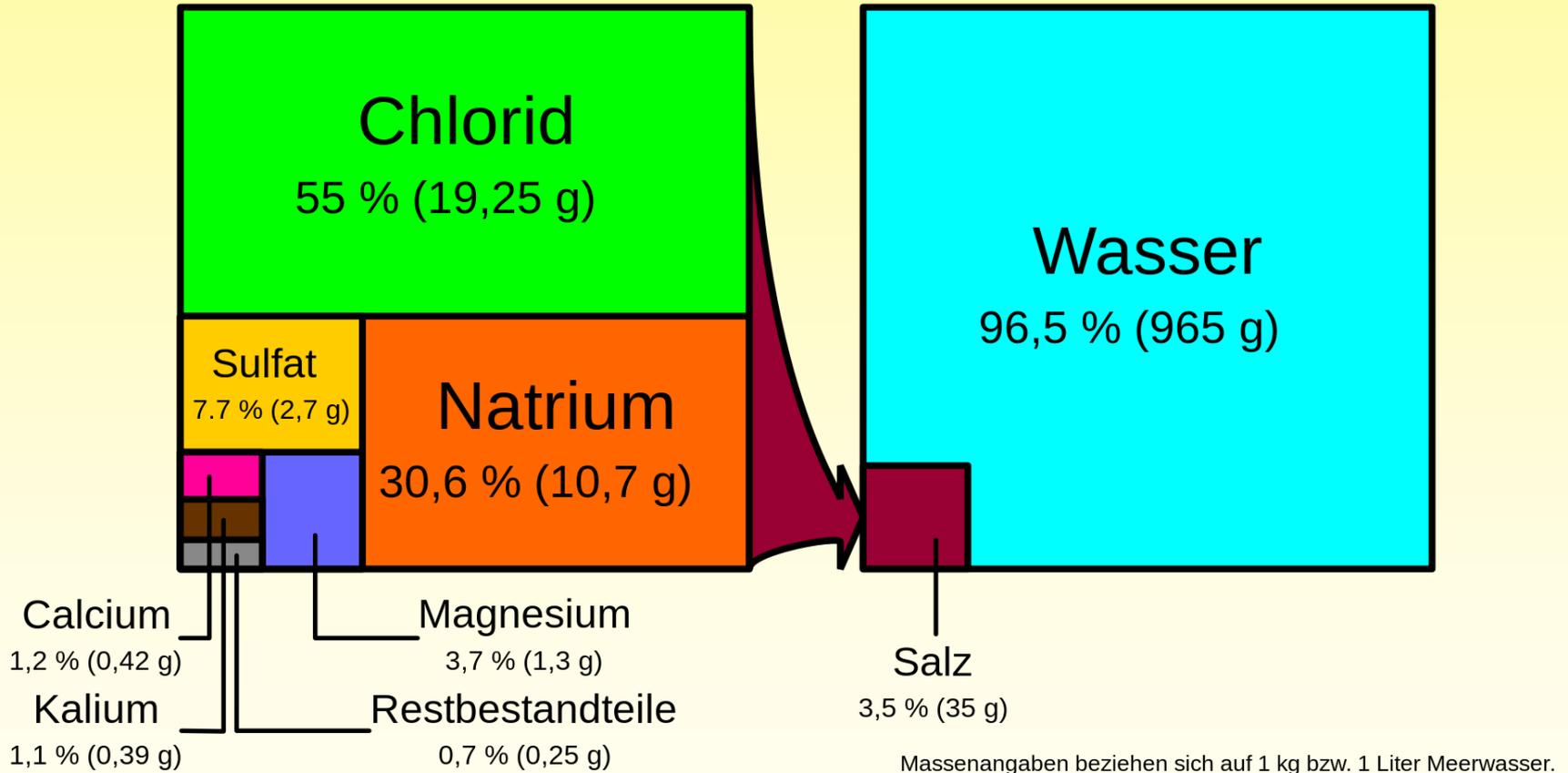


Oxyanion

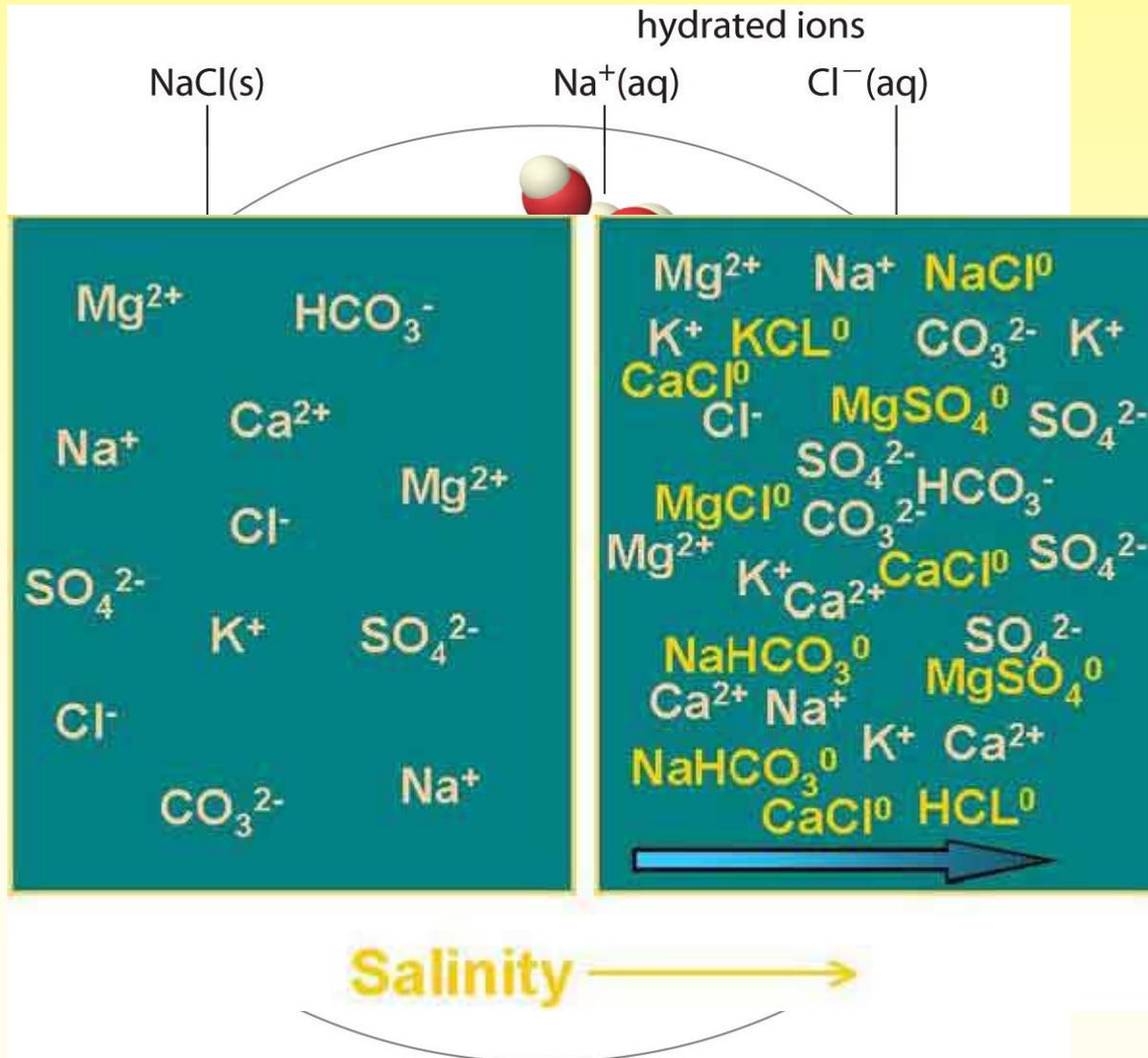
Zusammensetzung Meerwasser

Meersalz

Meerwasser



Ionen-Paarung im Meerwasser



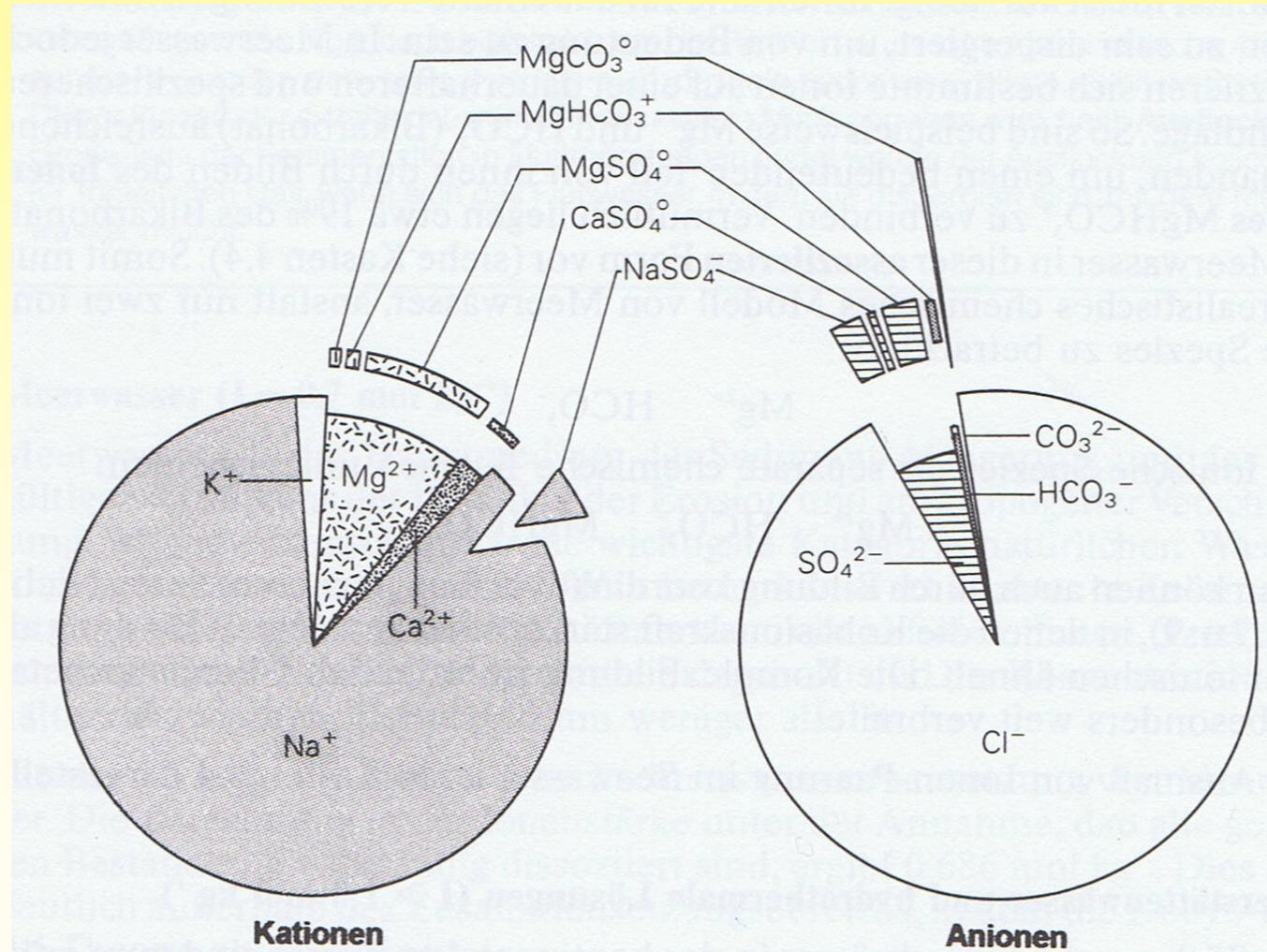
Weiter Beispiele:

$MgCO_3^0$
 $MgHCO_3^+$
 $MgSO_4^0$
 $CaSO_4^0$
 $NaSO_4^-$

Ionen-Paarung im Meerwasser

als was kann Mg im Meerwasser vorliegen?

als freies Ion:
 Mg^{2+}
als Ionenpaar
 $MgSO_4$
 $MgCO_3$
als Komplex
 $MgHCO_3^-$



Zusammensetzung Randwasser/Ölfeldwasser

	Grundwasser in Mississippi- Sandstein in einer Tiefe von 40 m ¹⁾ (ppm)	Ölfeld-Wasser, Mississippi, in einer Tiefe von 3330 m ²⁾ (ppm)
Cl ⁻	4,4	158 200
Na ⁺	60	59 500
K ⁺	4,1	538
Ca ²⁺	44	36 400
Mg ²⁺	11	1 730
Fe ²⁺	1,3	298
SO ₄ ²⁻	22	310
HCO ₃ ⁻	327	-
Zn	0	300

1) Aus D. K. TODD 1980. Groundwater hydrology, 2nd edn. New York: Wiley (Tab. 7.3).

2) Aus H. L. BARNES (ed.) 1979. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd edn. New York: Wiley (Tab. 1.1).

Ionische Leitfähigkeit des Wassers

Maß für die Summe aller im Wasser gelösten Ionen, bzw. der gelösten Salze

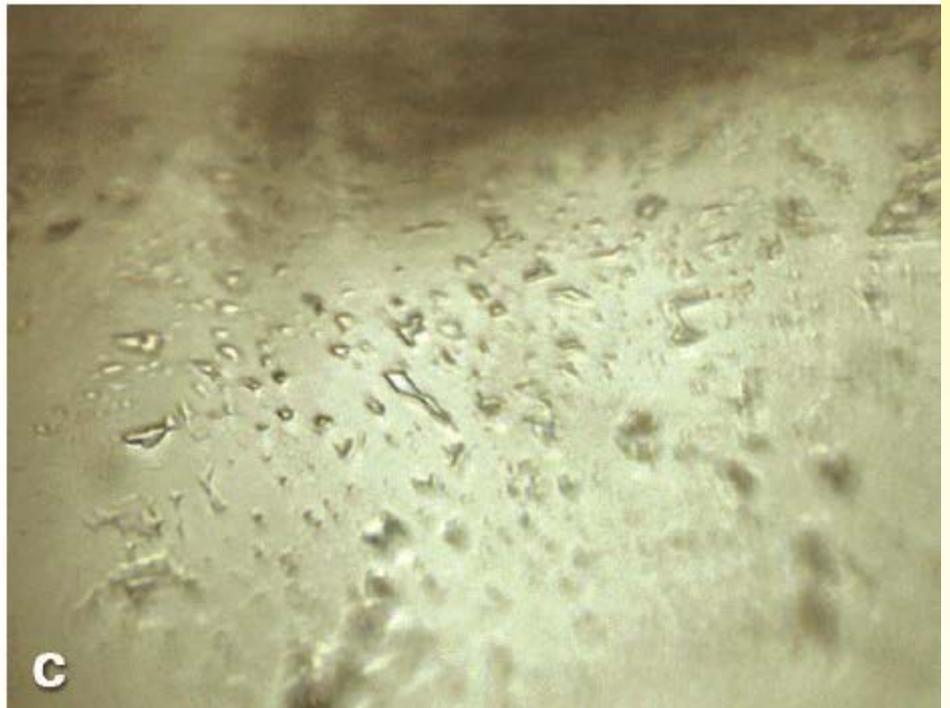
Hinweise auf Mineralisationsgehalt und Härtegrad

1 °dH entspricht etwa 33 µS/cm

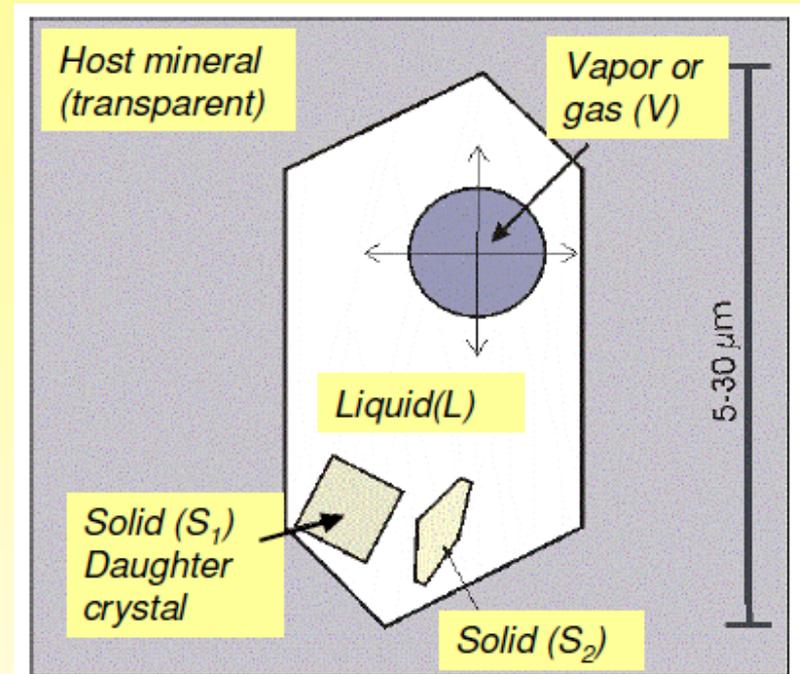
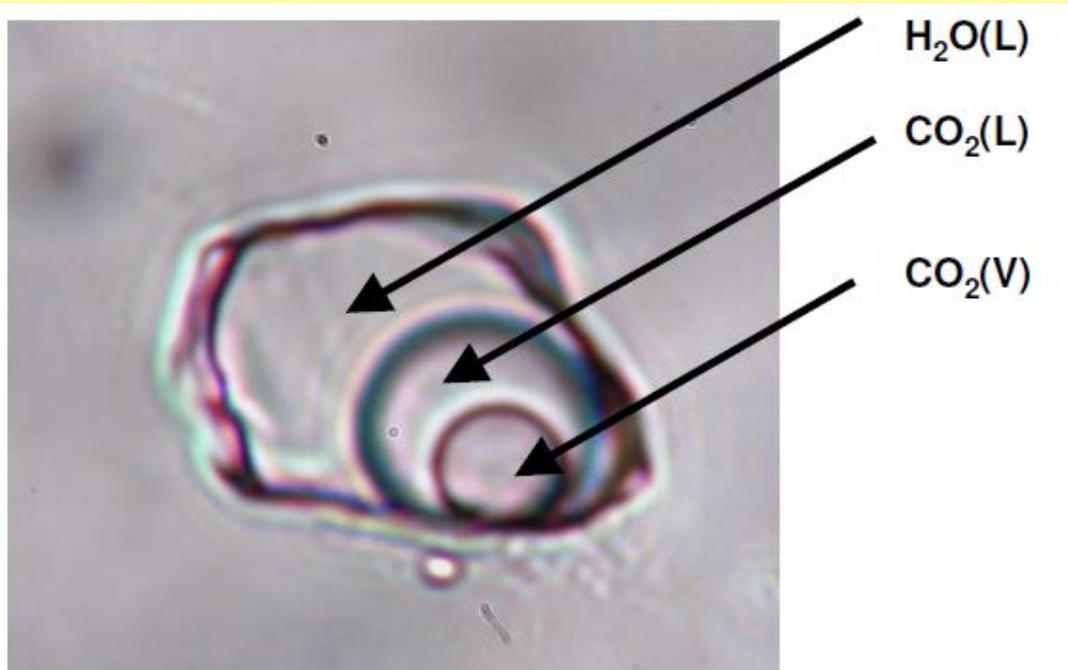
Typische Leitfähigkeiten von Wasser:

<u>Reinstwasser</u>	0.054 µS/cm
<u>Regenwasser ländl. Gebiete</u>	30 µS/cm
<u>Regenwasser Industriegebiete</u>	60 µS/cm
<u>GW Silikate</u>	130 µS/cm
<u>GW Karbonate</u>	260 µS/cm
<u>Trinkwasser Grenzwert</u>	2000 µS/cm
<u>Meerwasser</u>	48000 µS/cm

Flüssigkeitseinschlüsse



Flüssigkeitseinschlüsse



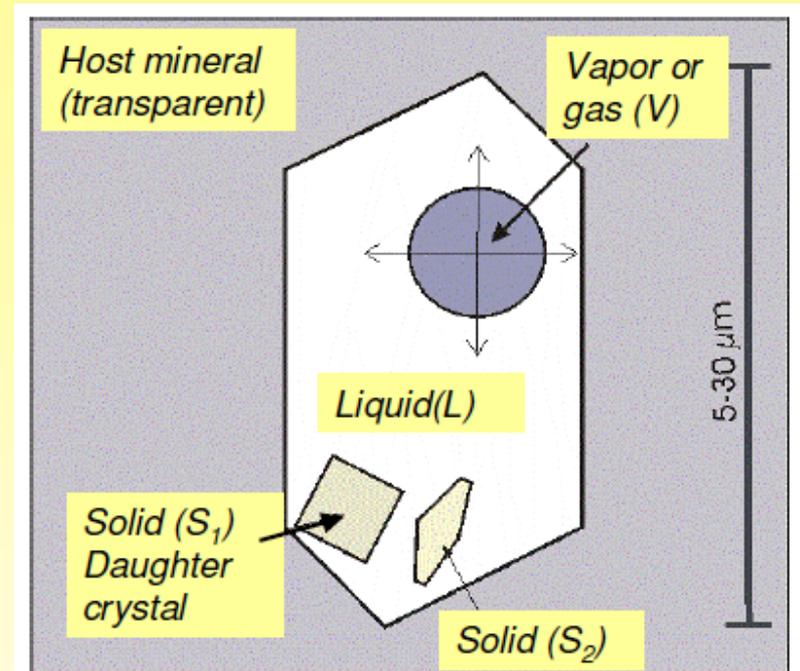
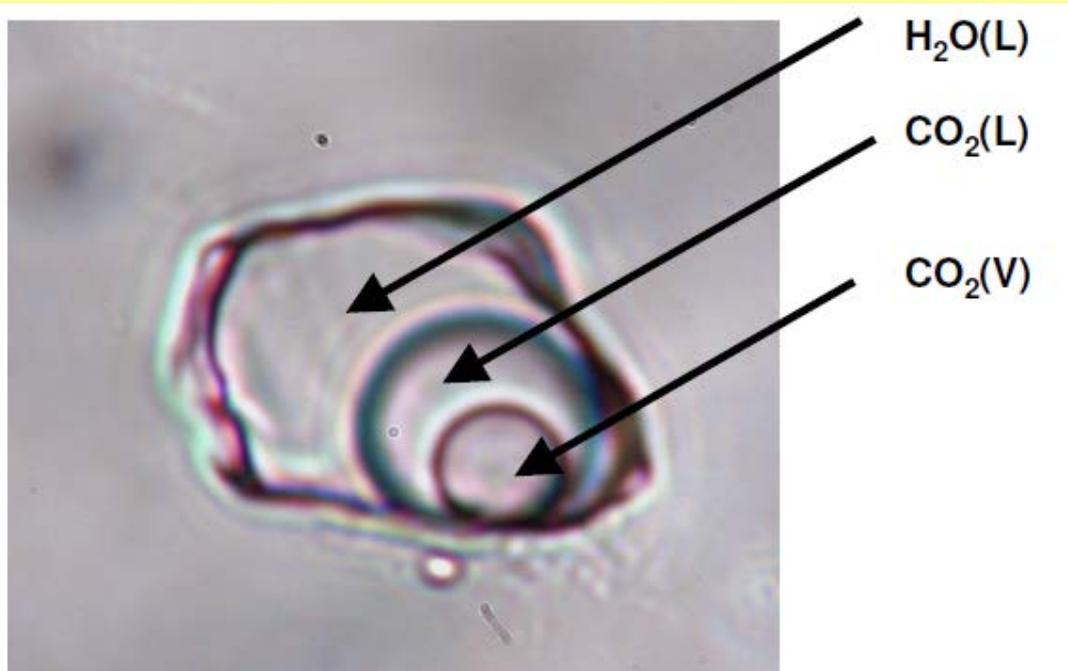
entstehen während des Mineralwachstums aus einer Schmelze oder einer hydrothermalen Lösung

Komponenten: Flüssigkeit , Gasblase, Tochterminerale, Einschlüsse

Gasblase entsteht durch Volumenkontraktion der Flüssigkeit beim Abkühlen

Tochterminerale kristallisieren aus übersättigten Lösungen

Flüssigkeitseinschlüsse



Flüssige Phasen:

Lösungen verschiedener Salze (NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2)
sowie flüss. CO_2 , CH_4 , H_2S

Gasphasen:

H_2O , CO_2 , CH_4

Flüssigkeitseinschlüsse



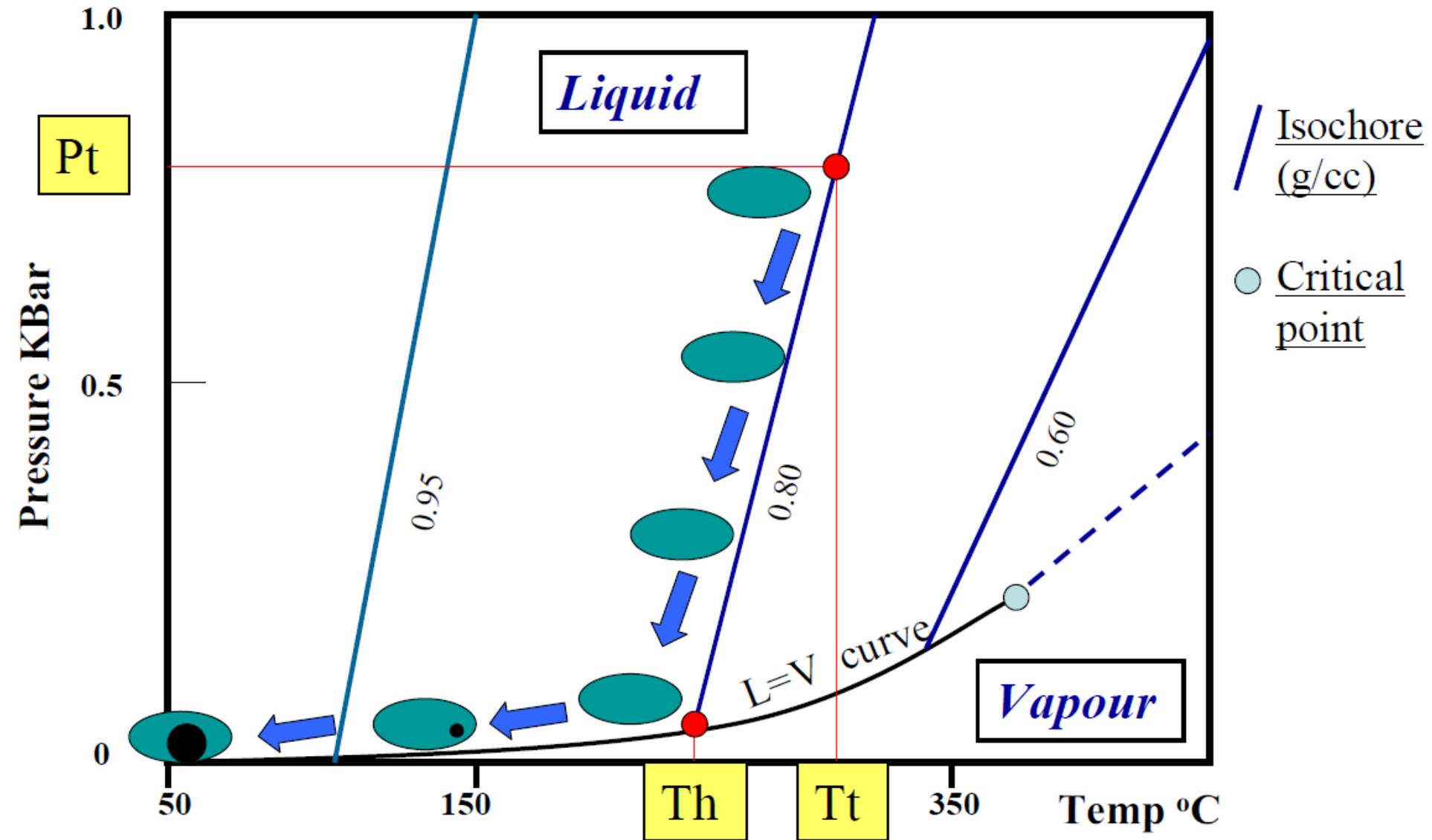
Heiz-Kühltisch (heating-freezing stage) in Kombination mit Mikroskop

Was genau wird untersucht?

Volatile Phasen
Salinität (<1 bis >50 Gew.% NaCl)
Homogenisierungstemperatur

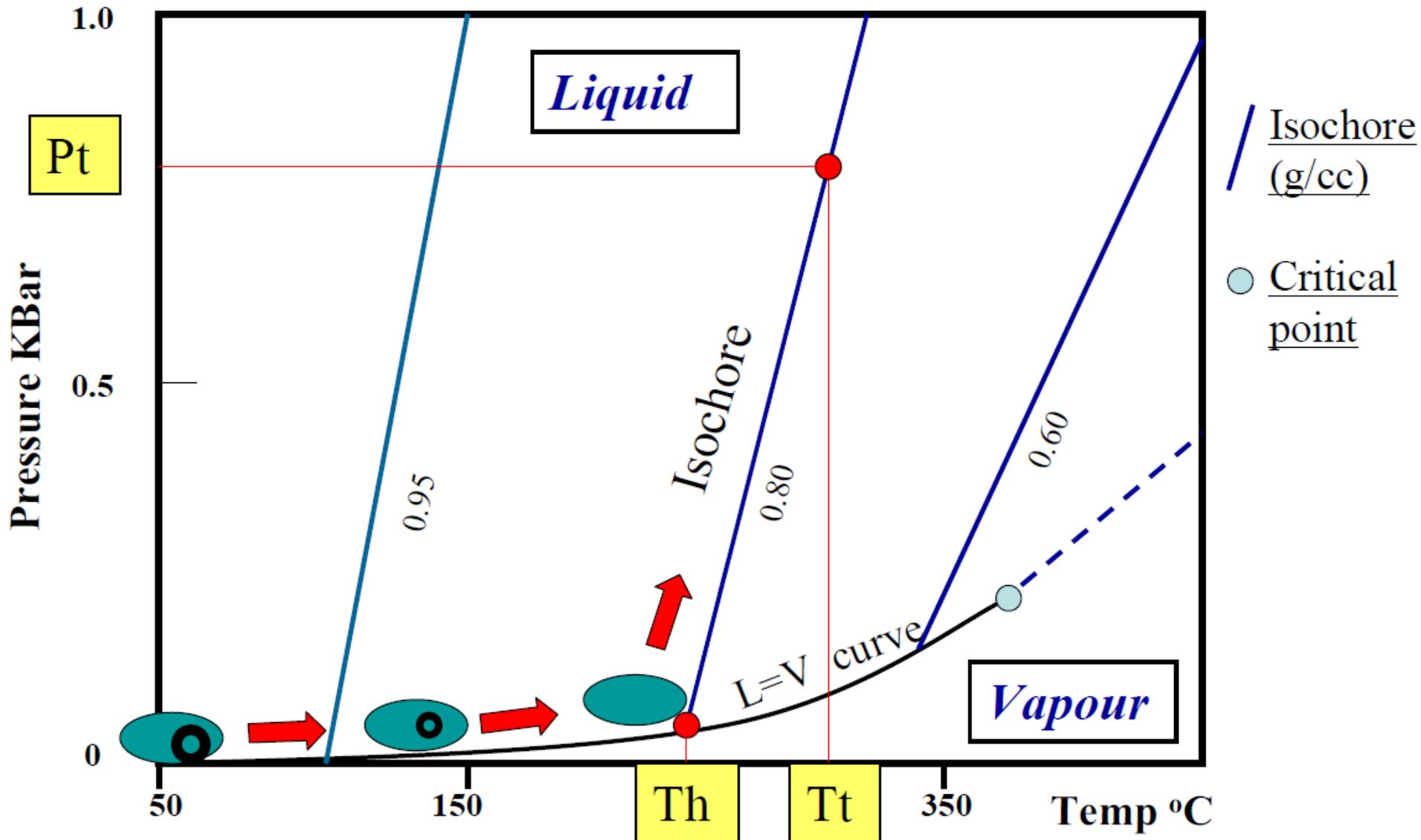
Flüssigkeitseinschlüsse

Th = Homogenisierungstemperatur, Tt = „trapping“-Temperatur



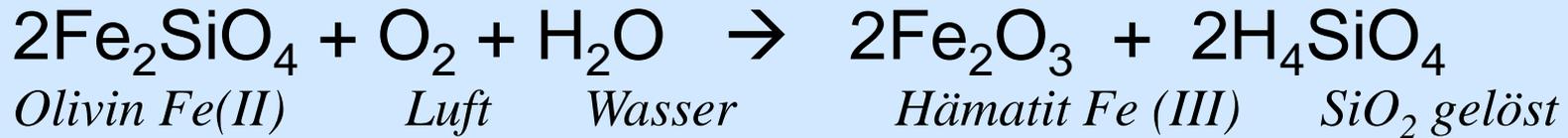
Flüssigkeitseinschlüsse

Th = Homogenisierungstemperatur, Tt = „trapping“ Temperatur



Oxidations- und Reduktionsreaktionen

Fe-Oxidationsreaktion:

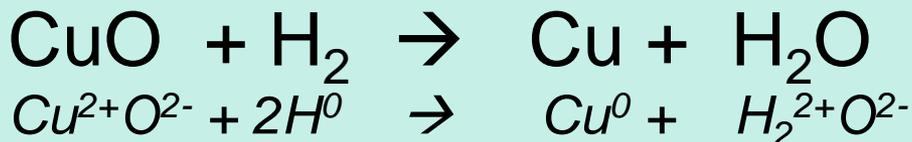


Fe-Reduktionsreaktion:



Oft ist Oxidation mit Reduktion gekoppelt. Daher spricht man von Redoxreaktion

Redoxreaktion:



Redoxpotential

kann über die Nernst'sche Gleichung berechnet werden:

$$E_H = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

$$\Delta G_R = -n \times F \times \Delta E$$

G = Gibbs-Energie

E^0 = Normal-Redox-Spannung eines Systems bei den Aktivitäten Ox. = Red. (V)

R = allgemeine Gaskonstante (8.315 J/K mol)

T = absolute Temperatur (K)

n = Anzahl der frei werdenden Elektronen (e)

F = FARADAY-Konstante (96484 C/mol = J/V mol)

[ox] = Aktivität des oxidierten Partners

[red] = Aktivität des reduzierten Partners

Redoxpotential

kann in wässrigen Systemen über das Potential der Standardwasserstoffelektrode berechnet werden



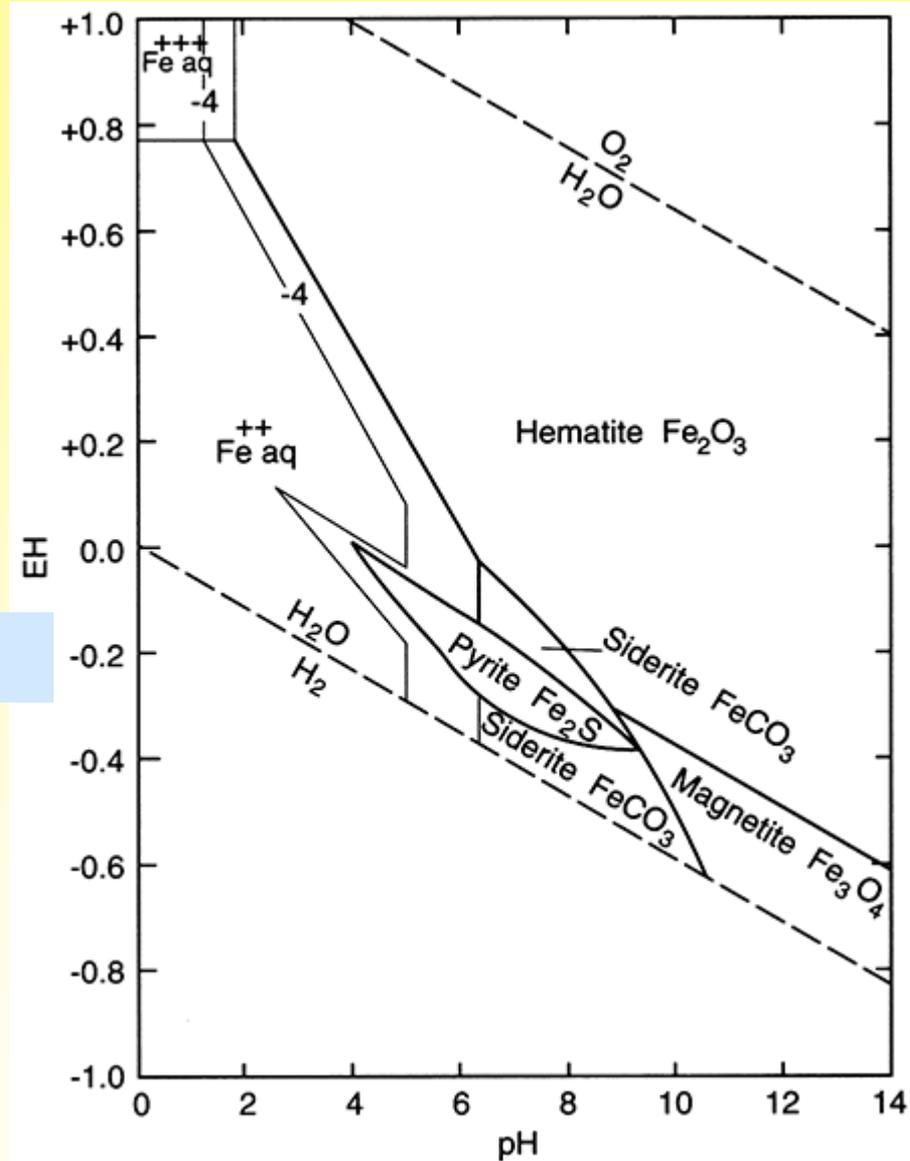
Reaktionsquotient Q:

$$Q = [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

Redoxpotential

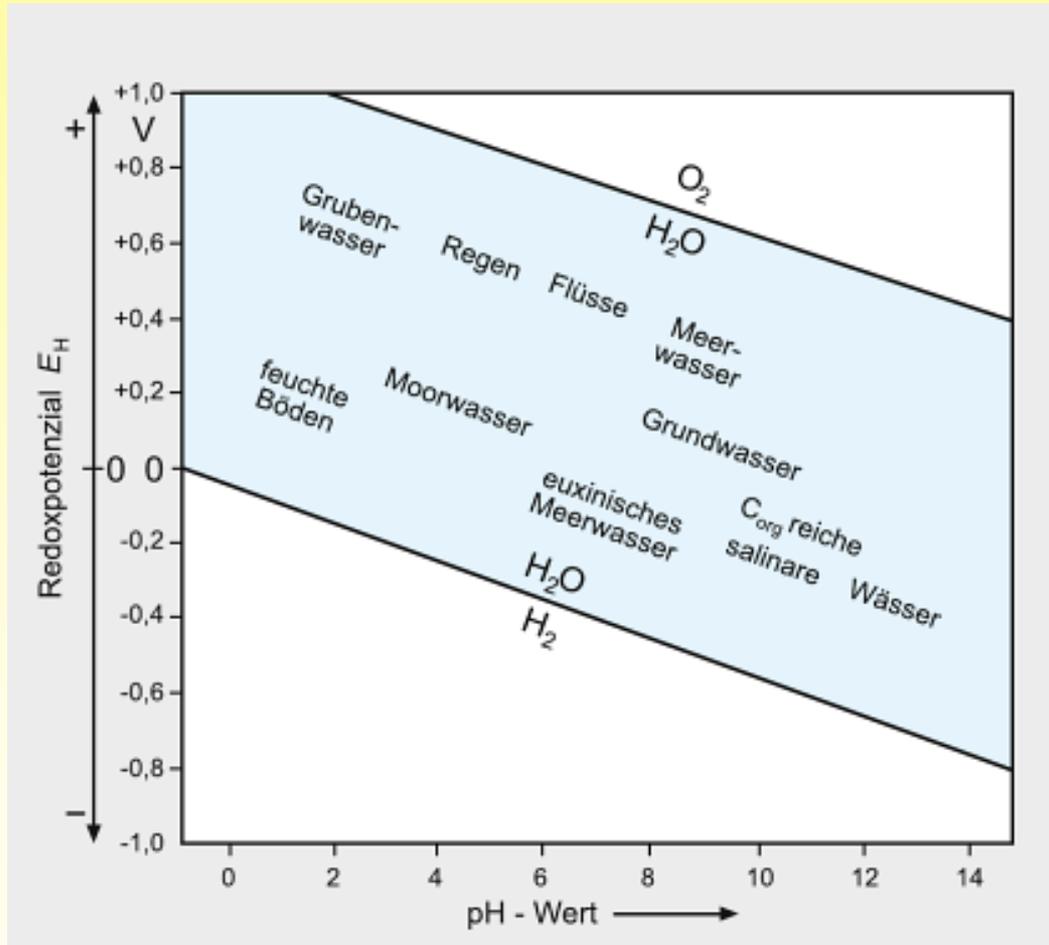


$$\text{Eh} = 0.20 - 0.0592 \text{ pH}$$



Eh-pH-Diagramme

Beziehung zwischen Oxidationskraft und Säuregehalt



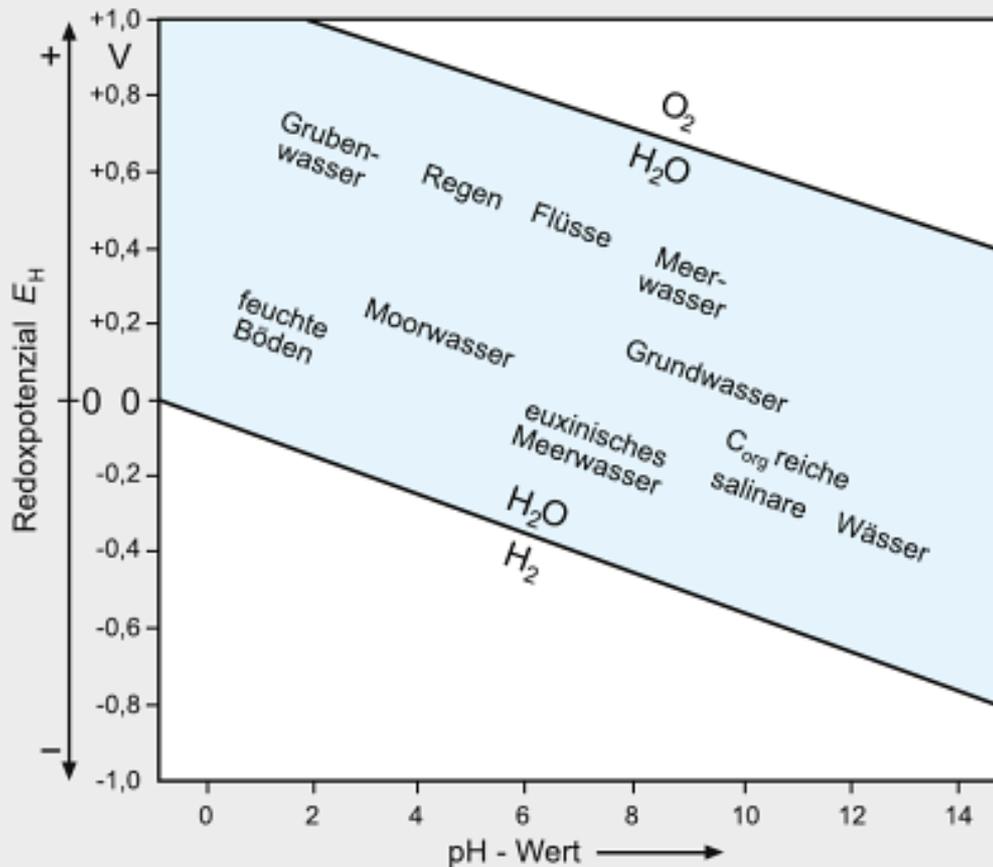
Stabilitätsbereich von Wasser und Eh-pH-Bedingungen natürlicher Wässer

oxidierende Bedingungen

reduzierende Bedingungen

pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials

Beziehung zwischen Oxidationskraft und Säuregehalt



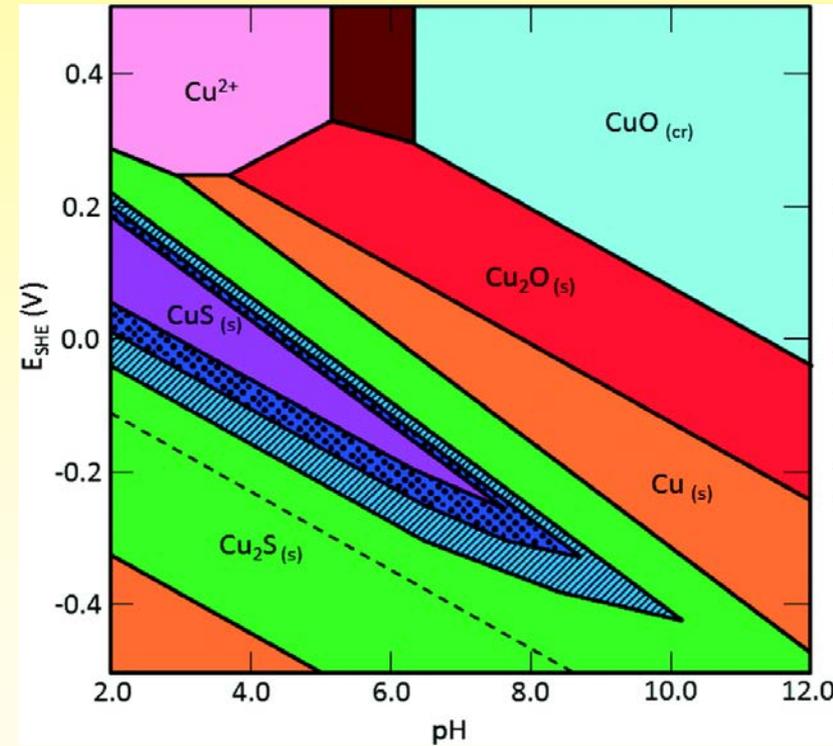
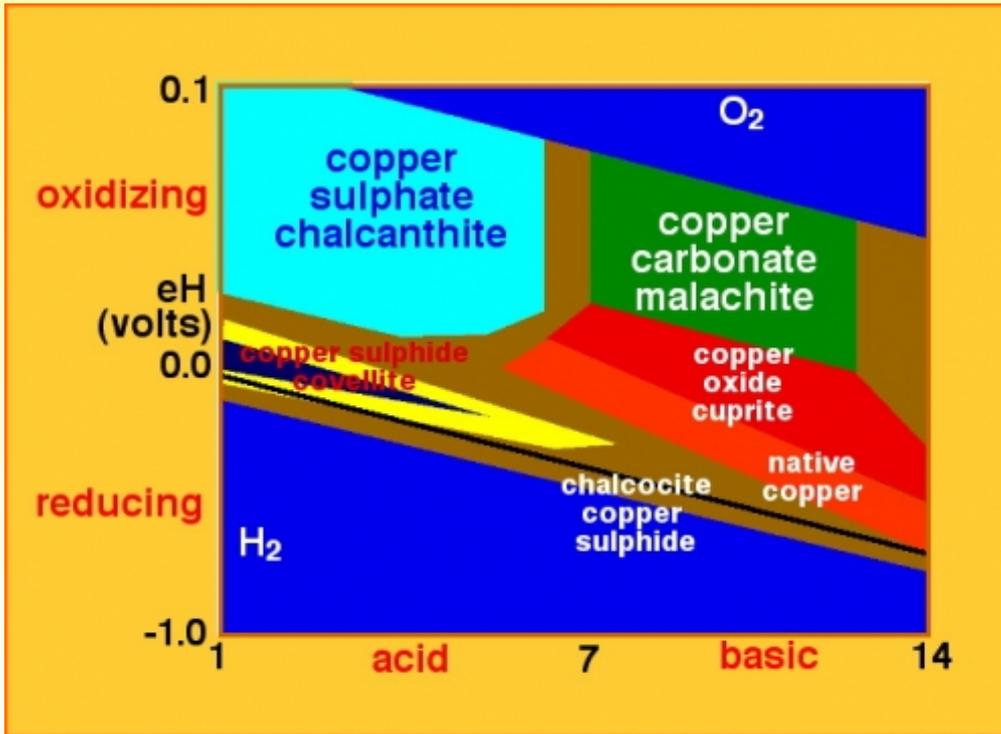
$$pE = -\log[e^-] = \frac{F}{2.303 \cdot R \cdot T} \cdot E_H$$

pE = negativer dekadischer Logarithmus der Elektronen-Konzentration

Eh sinkt wenn pH steigt
Eh = -0.0591 x pH

Eh-pH-Diagramme

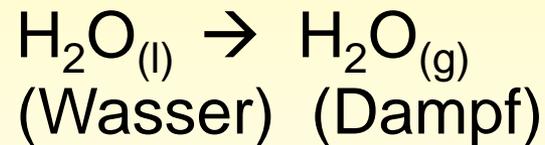
Stabilitätsfelder von Kupfermineralen



Enthalpie und Entropie

Enthalpie (=H) Gesamte innere Energie eines Körpers

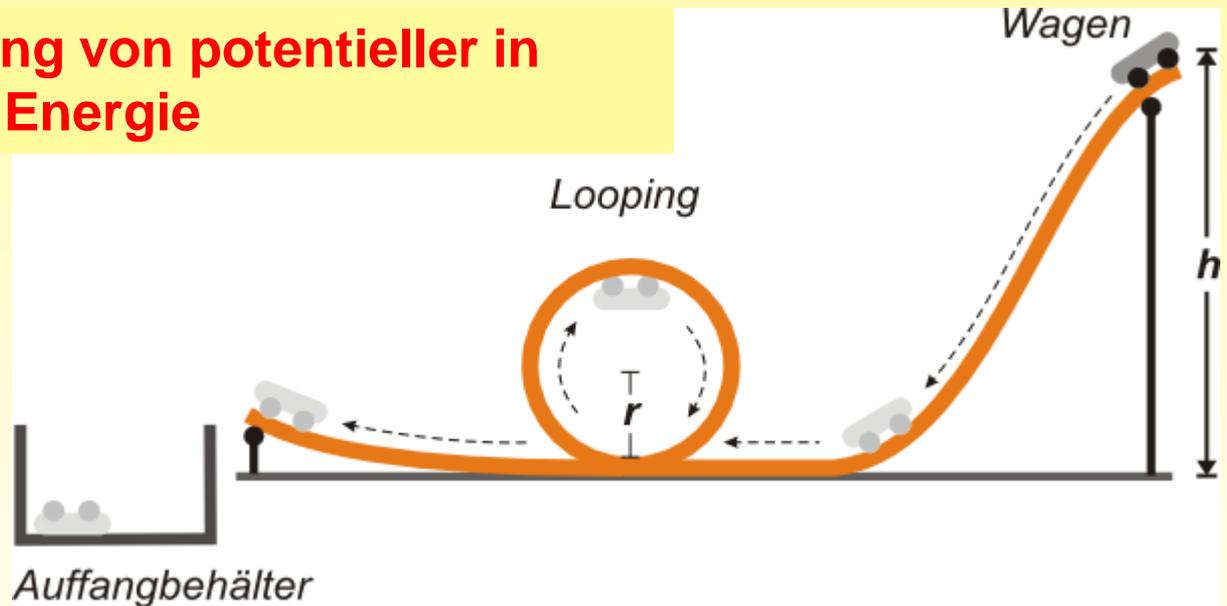
Änderung des inneren Energiezustandes:



$$\Delta H = H_{\text{Dampf}} - H_{\text{Wasser}}$$

Energie in mechanischen Systemen

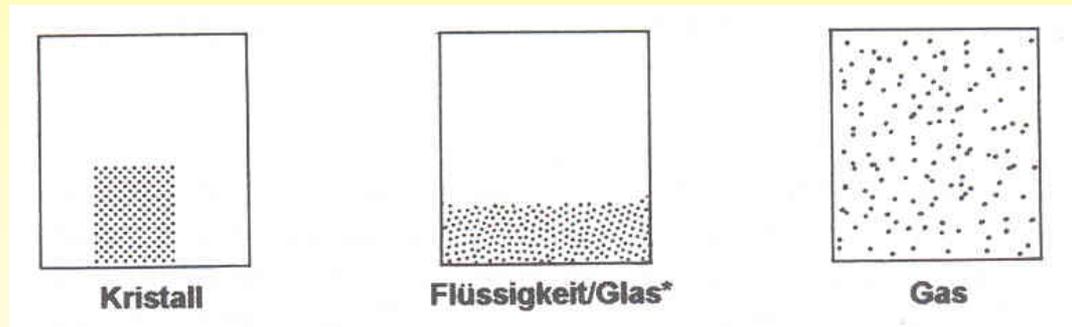
Umwandlung von potentieller in kinetische Energie



Enthalpie: Summe der kinetischen und potentiellen Energien aller Atome & Moleküle (früher: *Wärmeinhalt*)

Entropy (S)

- All systems possess a property called “entropy” - relates to the degree of disorder/randomness
 - As disorder increases so does entropy



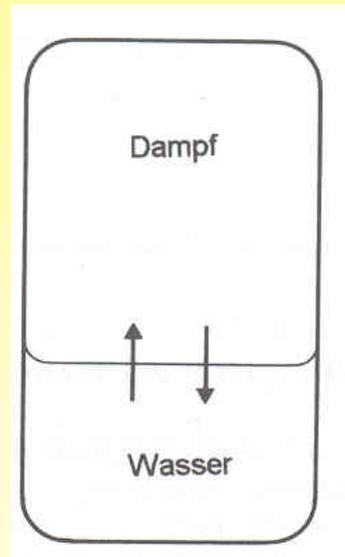
- Every system, left to itself, will on average change towards a condition of maximum randomness or energy must be spent to reverse this tendency.

Gibbssche freie Energie (G)

$$G_{\text{vapor}} = G_{\text{liquid}}$$

$$H_{\text{vapor}} > H_{\text{liquid}}$$

$$S_{\text{vapor}} > S_{\text{liquid}}$$



Höhere Entropie des Dampfes wirkt stabilisierend und gleicht die zur Erhaltung benötigte höhere Enthalpie aus

G -- freie Energie bzw. Reaktionsenergie eines Systems

Gibbs free energy (G)

J. Willard Gibbs (1839-1903)

Gibbs free energy (*Gibbs-Helmholtz equation*):

$$\mathbf{G = H - TS,}$$
$$\mathbf{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

G free energy of the system (heat/mol or joules)

H enthalpy of the system (heat/mol or joules)

S entropy of the system (cal/K or J/K)

T temperature (Kelvin)

Gibbs free energy (G)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG : Triebkraft einer chemischen Reaktion

Zusammenhang zwischen G und K Gleichgewichtskonstante)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

(R = Gaskonstante, K = Gleichgewichtskonstante)

Mit dieser Gleichung kann aus der Gibbs freien Standardenthalpie ΔG° auf die Lage des Gleichgewichts geschlossen werden

- oder umgekehrt, nach Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K über das *Massenwirkungsgesetz*, ΔG° berechnet werden

Gibbs free energy (G)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG : Triebkraft einer chemischen Reaktion

**Zusammenhang zwischen G und Redoxpotential E
(Nernstsche Gleichung) eines Systems**

$$\Delta G_R = -n \times F \times \Delta E$$

ΔE = Zellspannung (elektromotorische Kraft)

F = Faraday-Konstante

n = Anzahl der frei werdenden Elektronen

Gibbs free energy (G)

van't Hoff Gleichung

Beschreibt den Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und Temperatur (bei konstantem Druck):

$$\log K_T = \log K_{T^\circ} - \frac{\Delta H_R^\circ}{2.3025R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)$$

Gibbs Free Energy

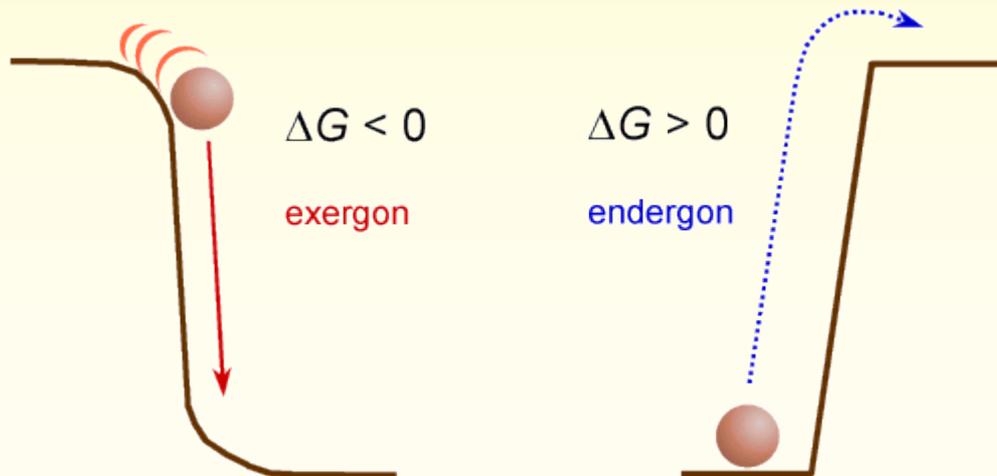
- As with H and S we cannot measure G directly, so...calculate the change (Δ) in Gibbs free energy of a chemical reaction

$$\Delta G = G_{\text{product}} - G_{\text{reactant}}$$

$\Delta G_R < 0$, Reaktion läuft freiwillig ab

$\Delta G_R > 0$, Reaktion deren Ablauf Energiezufuhr erfordert

$\Delta G_R = 0$ keine Reaktion; System ist im Gleichgewicht



System

Describes a part of the world or even more

examples:

solar system

earth

ocean

magma chamber

System

	Austausch von:
offenes System:	Materie und Energie
geschlossenes System:	Energie
isoliertes System:	-----

Beispiele:

See = ?

Lavastrom = ?

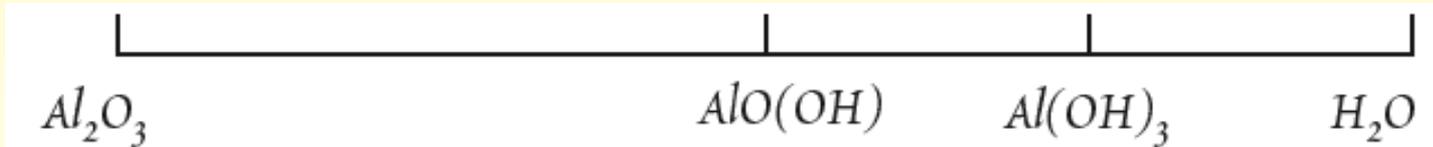
Magmakammer = ?

Phases vs. Components

- Chemical composition of thermodynamic systems is expressed in terms of **Phases** and **Components**.
- **Phases**: uniform, homogeneous, physically distinct, mechanically separable part of a system.
 - Phases can be solids, liquids, gases, e.g. if a rock is a system, minerals are phases, e.g. olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
- **Components**: chemical constituents from which the chemical compositions of phases can be completely described, for olivine ???

Phases vs. Components

- Two component system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$
 - Hydration of Al_2O_3 (corundum) to form AlO(OH) (boehmite) or Al(OH)_3 (gibbsite).
 - a two-component system but can contain 4 phases.



Clapeyron Gleichung

$$dP / dT = \Delta S / \Delta V$$

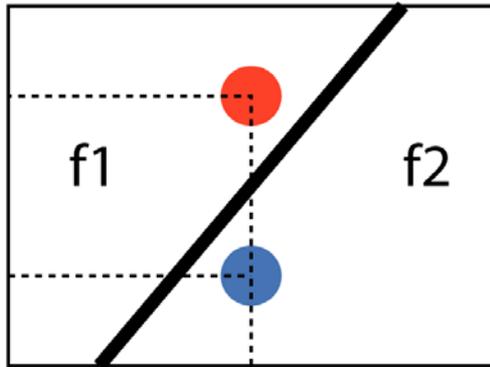
ΔS : Änderung der (molaren) Entropie, d. h. der Entropie pro Stoffmenge

ΔV : Änderung des (molaren) Volumens

Liefert die Steigung einer Gleichgewichtskurve im pT-Diagramm

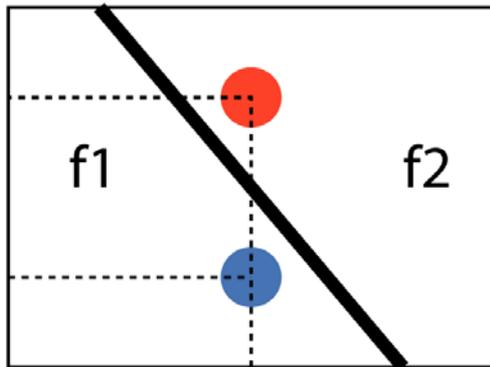
Cold  Warm

Temperature



Pressure

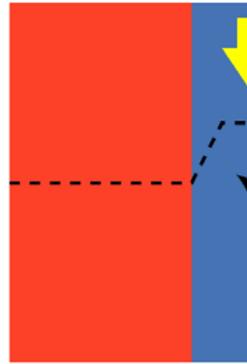
Temperature



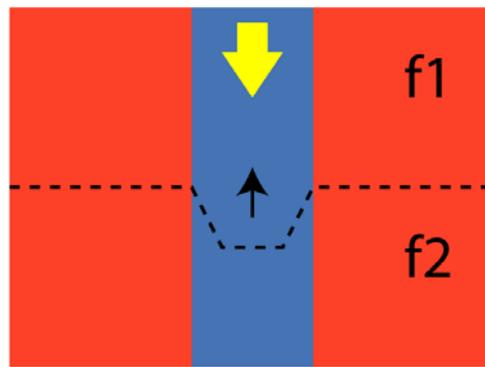
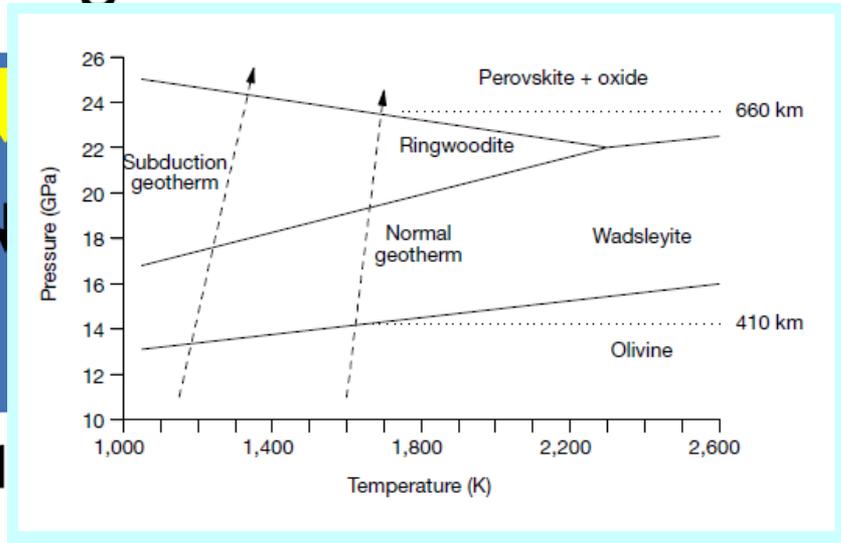
Pressure

Subducting Slab

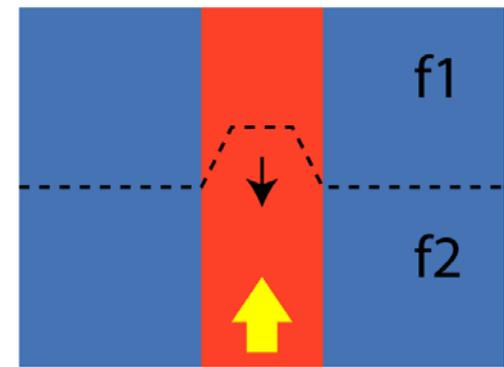
Plume



$\alpha \rightarrow \beta$ (410 km)



$\gamma \rightarrow Pv + Pc$ (660 km), $Ilm \rightarrow Pv$ (660 km)



by Dan Shim

Christensen (2001) Physics of the Earth and Planetary Interiors 127, 25–34