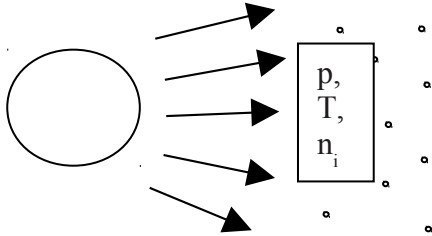


2.0. Mineralogie des kosmischen Staubes

2.1. Kondensationssequenzen (therm. Stabilität)



Volumen V innerhalb z.B. eines Sternwindes,
 p, T feste Parameter (H_2 -Gas),
 chem. Spezies A, B, \dots mit Stoffmengen N_i ($N_i = n_i/n_{\text{Avogadro}}$)
 bzw. Partialdrücken $p_i = \epsilon_i \cdot p_H = \epsilon_i \cdot 2p = N_i RT/V$,
 $\epsilon_i \dots$ Häufigkeit rel. zu H (Atom), $p \dots$ Druck im molekularen Gas (H_2)

Bildungsreaktionen, z.B.: $v_A A + v_B B + v_C C + \dots \rightarrow v_K K$

chem. Gleichgewicht: freie Enthalpie $G(p, T, N_i) = \sum N_i \mu_i(p, T)$ wird minimal,
 μ_i sind die molaren partiellen freien Enthalpien
 (chemischen Potentiale) aller vorhandenen Spezies

einfacherer Ansatz: *nur eine spezielle Reaktion im chem. Gleichgewicht
 (dann nehmen Stoffmengen v_i teil statt N_i):*

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i(p, T) = 0 \quad (v_A, v_B, v_C \dots \text{ negativ})$$

Ansatz: $\mu_i(p, T) = \mu_i^0(T)_{p=p_0} + RT \ln a_i(p, T)$ („Aktivitäten“ a_i)

Es folgt: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \sum v_i \ln a_i = 0$

Und: $\prod a_i^{v_i} = e^{-\Delta G^0(T)/RT}$ Massenwirkungsgesetz

- $\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T \Delta S^0(T)$ (Standardbildungsenthalpien bei Standarddruck p_0) können für Temperatur T in Tabellen nachgeschlagen werden (z.B. JANAF-Tafeln)

- für eine bestimmte Bildungsreaktion im chem. Glg. ist damit das Produkt der Aktivitäten (zur Potenz der Stöchiometrikoeffizienten) in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt

Was stellen die Aktivitäten dar?

$$\partial G / \partial p_i = N_i RT \partial / \partial p_i (\ln a_i) =! V$$

- für Spezies, die ideale Gase sind: $a_i = p_i / p_0$ (Vgl. mit $N_i RT = p_i V$)

- für Festkörper: $a_i = 1$ (wegen $V \approx 0$)

Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt damit:

für Gase:

Partialdruck des Reaktionsproduktes im chem. Glg. kann berechnet werden aus:

$$p_D^{v_D} = p_A^{-v_A} p_B^{-v_B} p_C^{-v_C} e^{-\Delta G^0/RT} \quad (\text{alle Drücke in Einheiten von } p_0, p_A \dots \text{ sind auch Glgw.-drücke!})$$

für Festkörper:

``Pseudoaktivitäten'' können wie oben zunächst aus den Anfangsdrücken berechnet werden (statt p_D ist a_D zu schreiben). Ist a_D größer als eins, ist der Festkörper stabil, denn durch Kondensation der Ausgangsstoffe werden sich deren Partialdrücke so weit verringern, bis die Gleichgewichtsbedingung

$$1 = p_A^{-v_A} p_B^{-v_B} p_C^{-v_C} e^{-\Delta G^0/RT} \quad (*)$$

erreicht ist. Ist die Pseudoaktivität kleiner als eins, würde eine Kondensation zu noch kleineren Werten führen. Der Festkörper wird dann nicht kondensieren. Die Stabilitätsgrenze ist durch $a_D=1$ gegeben.

→ Stabilitätsbereiche ($a \geq 1$) können z.B. durch Plot von a über T für einen festen Gasdruck dargestellt werden (s. Abb.3 aus Astromineralogy – Kapitel von H.-P. Gail)

→ Stabilitätsgrenzen ($a=1$) können in einem p,T -Diagramm dargestellt werden (s. Abb. 4 und 5 aus Astromineralogy – Kapitel von H.-P. Gail)

Gleichzeitige Betrachtung mehrerer Reaktionen:

z.B. Bildung von verschiedenen festen Verbindungen (Index k) aus Ausgangsstoffen mit Index i :

- für jede Verbindung kann ein Kondensationsgrad f_k definiert werden als Anteil des am wenigsten häufigen Ausgangsstoffes (Index j), der in k gebunden ist
- von jedem Element i wird durch die Verbindung k ein Anteil $f_{i,k}$ konsumiert, der sich aus dem Kondensationsgrad zu $v_{i,k}/v_{j,k} \epsilon_j/\epsilon_i f_k$ ergibt ($v_{i,k} \dots$ stöchiom. Koeff. für Element i in der Reaktion zur Bildung von k)
- es verbleibt ein Anteil $1 - \sum v_{i,k}/v_{j,k} \epsilon_j/\epsilon_i f_k$ in der Gasphase (*Summe über k*)
- man erhält aus (*) k Gleichungen der Form:

$$1 = \prod \{2p^{\epsilon_i} (1 - \sum v_{i,k}/v_{j,k} \epsilon_j/\epsilon_i f_k)\}^{-v_i} e^{-\Delta G^0/RT} \quad \text{für die } f_k \text{ (Produkt über } i \text{)}.$$

Damit können die f_k berechnet werden bzw. auch die Anteile aller anderen Elemente in den festen Verbindungen. Abb.7a im Kapitel von H.-P. Gail gibt z.B. die kondensierten Anteile von Silizium in Olivin und Pyroxen und von Eisen in metallischem Eisen für einen Druck von 10^{-10} bar in einem sauerstoffreichen Sternwind an (aus Astromineralogy)

Beispiel für die Bildung von Forsterit, Fayalit und metall. Eisen aus Mg, Fe, Si, O:

$$1 = p_{\text{Mg}}^2 p_{\text{Si}} p_{\text{O}}^4 e^{-\Delta G^0_{\text{Fo}}/RT}$$

$$1 = p_{\text{Fe}}^2 p_{\text{Si}} p_{\text{O}}^4 e^{-\Delta G^0_{\text{Fy}}/RT}$$

$$1 = p_{\text{Fe}} e^{-\Delta G^0_{\text{iron}}/RT}$$

mit (f_{Fo} und f_{Fy} bezogen auf Si, f_{iron} bezogen auf Fe):

$$p_{\text{Mg}} = 2p^* \varepsilon_{\text{Mg}} (1 - 2 \varepsilon_{\text{Si}}/\varepsilon_{\text{Mg}} f_{\text{Fo}})$$

$$p_{\text{Fe}} = 2p^* \varepsilon_{\text{Fe}} (1 - f_{\text{iron}} - 2 \varepsilon_{\text{Si}}/\varepsilon_{\text{Fe}} f_{\text{Fy}})$$

$$p_{\text{Si}} = 2p^* \varepsilon_{\text{Si}} (1 - f_{\text{Fo}} - f_{\text{Fy}})$$

$$p_{\text{O}} = 2p^* \varepsilon_{\text{O}} (1 - 4 \varepsilon_{\text{Si}}/\varepsilon_{\text{O}} f_{\text{Fo}} - 4 \varepsilon_{\text{Si}}/\varepsilon_{\text{O}} f_{\text{Fy}})$$