

Kimyasal (Enerji) Denge (si) ve Mineral Çözünürlüğü

GEOCHEMISTRY, GROUNDWATER AND POLLUTION

SECOND EDITION

C.A.J. APPELO

Hydrochemical Consultant, Amsterdam, the Netherlands

D. POSTMA

Environment & Resources DTU, Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby, Denmark



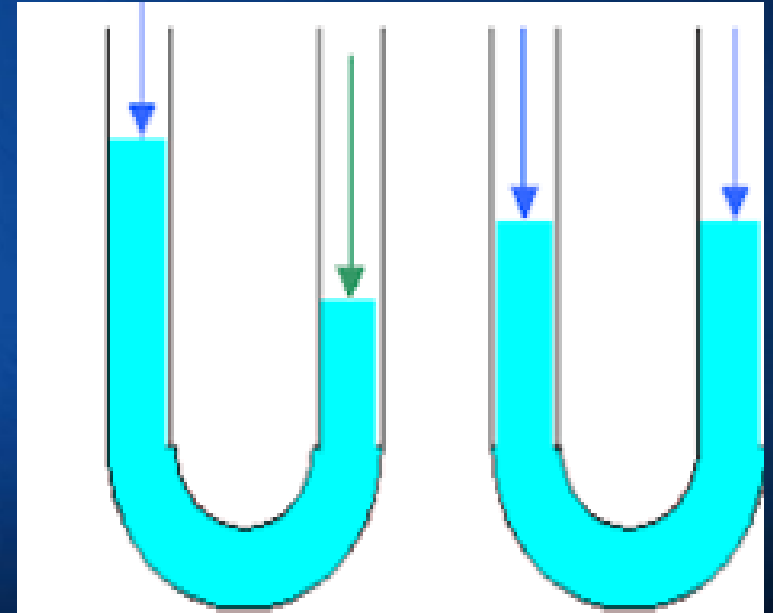
Konu içeriği

- Kütle – akı yasası nedir?
- Toplam ve aktif (= efektif = etkili olan) konsantrasyon nedir?
- İyonik Güç ve İyon Aktivitesi nedir?
- Denge Sabiti (K) nedir?
- Denge Sabitini belirlemek için kullanılan Gibbs ve Van't Hoff Eşitlikleri
- Doygunluk Oranı (Ω) ve Doygunluk İndisi (SI) nedir?
- Mineraller neden çözünür, çözünmez, çöker?



Termodinamik 2nci Yasa

- Enerji –engellenmediği sürece- daha büyük olduğu konumdan daha küçük olduğu konuma doğru kendiğinden hareket etmek eğilimindedir.
- Kimyasal reaksiyonlar, sürecin başlangıç ve sonuç durumları arasındaki kimyasal enerjilerin farklı olmasından kaynaklanır.
- Reaksiyon ya da kütle hareketi başlangıç anında enerjinin büyük olduğu taraftan küçük olduğu tarafa doğrudur.



Toplam konsantrasyon ve aktif (etkili) konsantrasyon nedir?

- Toplam Konsantrasyon =
Etkili (= aktif) Konsantrasyon +
Etkisiz (= aktif olmayan) Konsantrasyon
- Çözeltideki bir kimyasalın tüm bireyleri (toplam konsantrasyon) çeşitli nedenlerle reaksiyona katılamaz.
- Reaksiyona katılanlar Etkili (aktif) konsantrasyonu,
- Reaksiyona katılamayanlar Etkisiz (inaktif) konsantrasyonu oluşturur.
- Kimyasal (enerji) Denge (si) hesaplamalarında Etkili (aktif) konsantrasyon kullanılır !!!

Aktif konsantrasyon köşeli parantez, [] ile gösterilir !!!
Eşitlikteki i kimyasalın simgesidir.

$$[i] = \gamma_i \cdot m_i$$

Aktif konsantrasyon = aktivite katsayısı * toplam konsantrasyon



Toplam konsantrasyon ve aktif (etkili) konsantrasyon nedir?

Aktif konsantrasyon = aktivite katsayısı * toplam konsantrasyon

$$[i] = \gamma_i \cdot m_i$$

Toplam konsantrasyonu aktif konsantrasyona dönüştüren Aktivite Katsayısının değerini iyonun elektrik yükü ve çözeltinin İYONİK GÜCÜ belirler.

İyonik Güç değeri çözeltideki iyon miktarına ve bu iyonların elektrik yüklerine bağlıdır.

İyonik Güç aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

İyonik Güç

İyonik Güç, çözeltideki her bir iyon için hesaplanan "TOPLAM konsantrasyon ile elektrik yükü karesi çarpımının" toplamının yarısıdır.

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

i iyonunun elektrik yükünün karesi

Σ = Sigma = toplama işareti

i iyonunun TOPLAM konsantrasyonu

Sıklıkla yapılan hesaplama hatası mol/L yerine mmol/L biriminin kullanılmasıdır!!!

İyonik Güç (I) Aktivite Katsayısı (γ) ilişkisi

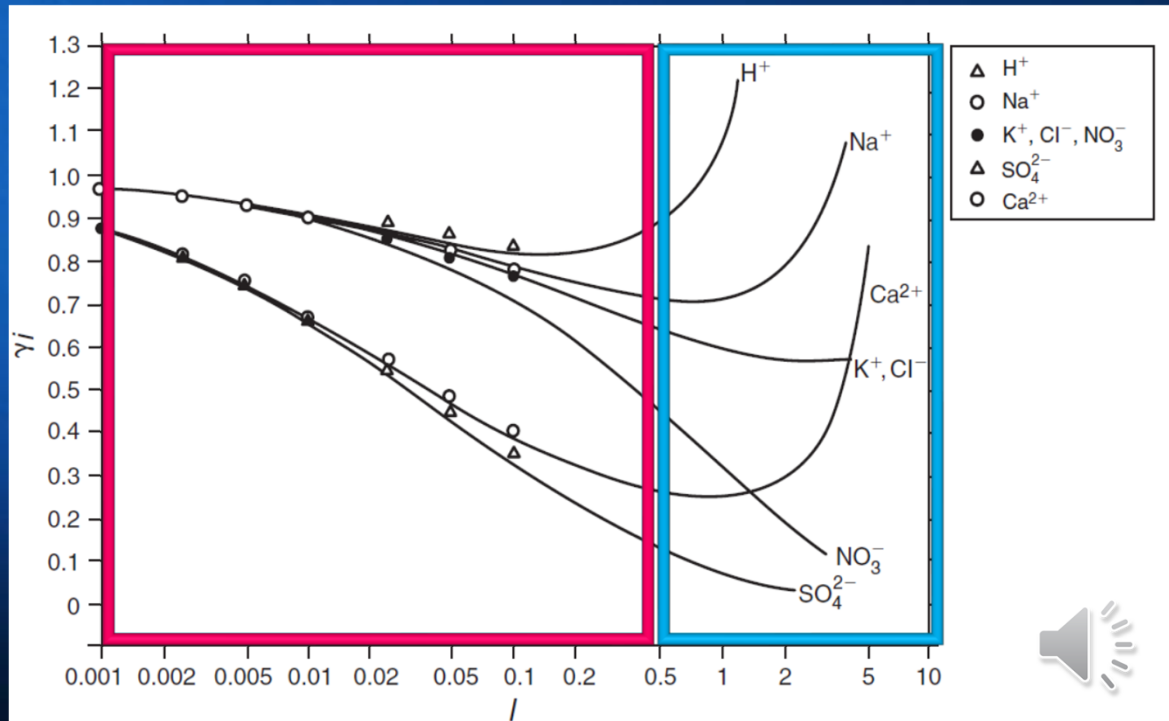
Davies Eşitliği ($I \leq 0.5$ M çözeltiler için)

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

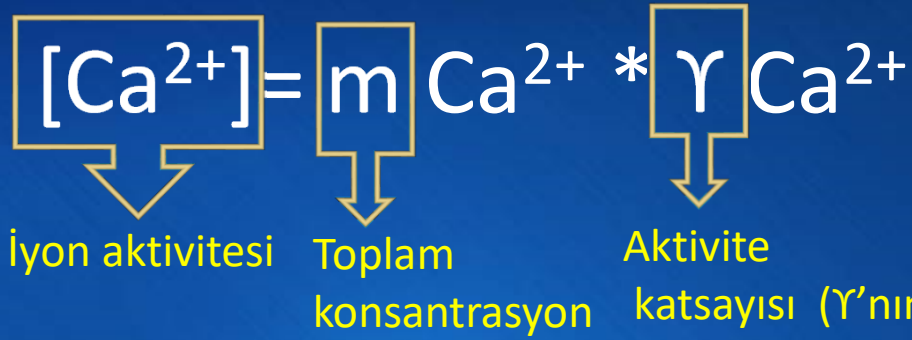
$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

I: iyonik güç
A: teorik sabit
 Z_i^2 : yükün karesi

- Çözeltide ne kadar çok iyon varsa ve bunların elektriksel yükleri ne kadar büyükse İyonik Güç (I) o kadar büyük olur.
- Genel olarak 0.5 M altındaki toplam çözelti derişimlerinde (kırmızı çerçeve içindeki bölge) “ γ ile I ters orantılıdır.”
- Salamura gibi çok yoğun çözeltilerde (mavi çerçeve) durum farklıdır.



Aktivite katsayısı değeri nasıl değışir?



$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

γ değeri 3 faktöre bağılıdır.

- Ortam sıcaklığı: sıcaklık arttıkça iyon hareketliliğı artar.
- İyonik çap büyüdükçe aktiflik azalır.
- Ortamın kalabalıklığı arttıkça aktiflik azalır.

Analoji, hava ısındıkça daha hareketli olursunuz, zayıf kişi şişman kişiden daha hareketlidir, kalabalık ortamda rahat hareket edemezsiniz.

Artan sıcaklık γ değeri büyültür,
Artan iyonik güç γ değeri küçültür.

Sizes of atoms and their ions in pm									
Group 1	Group 2	Group 13	Group 16	Group 17					
Li ⁺ Li	Be ²⁺ Be	B ³⁺ B	O ²⁻ O	F ⁻ F					
90 134	59 90	41 82	73 126	71 119					
Na ⁺ Na	Mg ²⁺ Mg	Al ³⁺ Al	S ²⁻ S	Cl ⁻ Cl					
116 154	86 130	68 118	102 170	99 167					
K ⁺ K	Ca ²⁺ Ca	Ga ³⁺ Ga	Se ²⁻ Se	Br ⁻ Br					
152 196	114 174	76 126	116 184	114 182					
Rb ⁺ Rb	Sr ²⁺ Sr	In ³⁺ In	Te ²⁻ Te	I ⁻ I					
166 211	132 192	94 144	135 207	133 206					

Kırmızılar katyon, maviler anyon

https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius#/media/File:Atomic_&_ionic_radii.svg

Örnek Soru: Aşağıdaki verileri kullanarak, derişimleri hesaplayınız, derişimleri kullanarak boşlukları doldurunuz.

İyonik güç=? **$14.99 \cdot 10^{-3}$** (birim=? **mol/L**_____)

Çözümler kırmızı ile gösterilmiştir.

$$\log \gamma = -Az^2 \left[\left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.3 * I \right]$$

$A=0.5085$

İyonik güç, I

Aktivite katsayısı, γ

İyonun yük değeri, valans, z

	Na+	K+	Mg2+	Ca2+	Cl-	HCO3-	SO42-
mg/L	15	10	25	100	7	110	180
Atom/molekül ağırlığı (g/mol)	23	39	24.5	40	35.5	61	96
mmol/L	0.65	0.26	1.02	2.5	0.19	1.83	1.87
mek/L	0.65	0.26	2.04	5	0.19	3.67	3.75
$(m_i * z_i)^2$	0.65	0.26	4.08	10	0.19	7.32	7.48
Aktivite Katsayısı, γ	0.87	0.87	0.6	0.6	0.87	0.87	0.6
Aktivite, $[i]$ mol/L	$5.65 \cdot 10^{-4}$	$2.26 \cdot 10^{-4}$	$6.12 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$



Örnek Soru: İyonik güç değeri =0.01 ise, toplam Ca^{2+} derişimi $2.0 \cdot 10^{-3}$ mmol/L olan bir su örneğinde aktif Ca^{2+} derişimi mek/L biriminde nedir? ($A=0.5085$)

$$\log \gamma = -Az_i^2 \left[\left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.3 * I \right]$$

Örnek Soru: Aşağıdaki derişim değerlerine (mmol/L) sahip bir su örneğinin iyonik gücü (mol/L) nedir?

[$\text{Ca}^{2+}=1.35$, $\text{Mg}^{2+}=0.72$, $\text{Na}^{+}=0.52$, $\text{K}^{+}=0.21$, $\text{Cl}^{-}=0.83$, $\text{SO}_4^{2-}=0.95$, $\text{HCO}_3^{-}=3.45$]

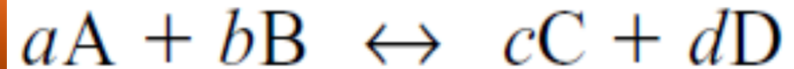
Birimler arasındaki farka dikkat: mmol/L ve mol/L

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n (m_i \cdot z_i^2)$$



Kimyasal (Enerji) Denge (si) Sabiti, K ve Kütle akısı yasası = law of mass action

A kimyasalından a mol, B kimyasalından b mol reaksiyona girerek C kimyasalından c mol, D kimyasalından d mol oluşmasını sağlıyor >>>>>



GİRENLER

ÇIKANLAR

Kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesinin nedeni GİRENLER ile ÇIKANLAR arasında kimyasal enerji dengesinin sağlanmasıdır. Reaksiyon bu dengeyi saplayacak yönde ve miktarda GİRENLER ve ÇIKANLAR tarafları arasında kütle akısına neden olur. Reaksiyonun enerji dengesine ulaşması iki taraftaki iyon aktivitelerinin dengede olmasını gerektirmez.

Bu reaksiyon için denge sabiti (K) eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir.

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

Efektif konsantrasyon Köşeli Parantez, efektif = aktif konsantrasyonu = derişimi göstermek için kullanılır.

Reaksiyondan çıkanların aktivitelerinin çarpımı
Reaksiyona girenlerin aktivitelerinin çarpımı



Denge Sabitinin (K) Hesaplanması

ÖRNEK: Florit minerali için denge sabiti hesabı



Efektif konsantrasyon Köşeli Parantez, efektif = aktif konsantrasyonu = derişimi göstermek için kullanılır.

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

Reaksiyondan çıkanların aktivitelerinin çarpımı
Reaksiyona girenlerin aktivitelerinin çarpımı

İdeal kristaller ve çözücü (yani H₂O) için aktif konsantrasyon değeri 1 kabul edilir. İdeal kristal örgü yapısına sahip mineral doğada nadiren bulunur. Buna karşın, hesaplamalarımızda mineralleri ideal kristal olarak kabul ederiz. Kristal örgü hatalarından dolayı aktif konsantrasyon değerleri 1 değildir ama 1'e çok yakındır.

$$K_{\text{fluorite}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 10^{-10.57} \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

Stokiyometrik katsayı aktif derişimin kuvveti olarak yazılır.

Yukarıdaki eşitliğin logaritması alındığında aşağıdaki biçime dönüşür. Hesaplar kolaylaşır.

$$\log K_{\text{fluorite}} = \log[\text{Ca}^{2+}] + 2 \log[\text{F}^-] = -10.57$$



Örnek Soru:

$\text{HCO}_3^- = 61 \text{ g/mol}$, pH = Hidrojen iyonu aktivitesidir, yani $[\text{H}^+]$.

Birimleri mmol/L 'den mol/L ye dönüştürüp hesaplarınızı mol/L biriminde yapmanız gerekir.

11. (bonus soru): $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ reaksiyonu için $K_2 = 10^{-8.5}$ olduğuna göre, 100 mg/L HCO_3^- içeren $\text{pH} = 9.00$ olan yeraltısuyunun CO_3^{2-} içeriği _____ meq/L olacaktır. ($\text{HCO}_3^- = 61 \text{ g}$)

Cevap: $K = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$ ifadesinde kullanılarak CO_3^{2-} içeriği hesaplanır.

$$100 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{61 \text{ g}} \times 10^{-3} = 1.64 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \text{ olarak } \text{HCO}_3^- \text{ derişimi hesaplanır.}$$

pH değeri H^+ iyon derişimini ifade eder. $[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ mol/L}$

$[\text{CO}_3^{2-}] = 5.186 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ olarak bulunur. Bu değer (mmol/L) x (iyon yükü) = mek/L ifadesiyle 10.37 meq/L şeklinde hesaplanır.

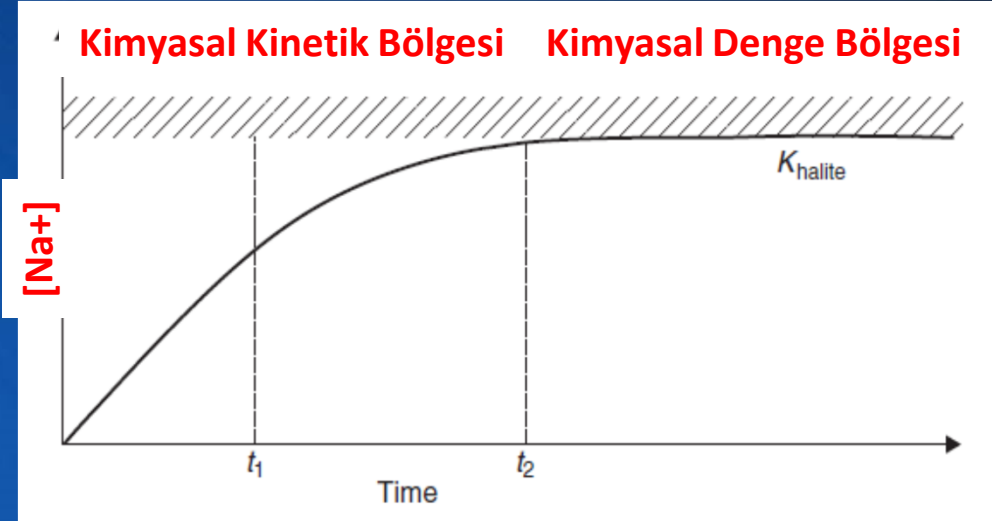


Denge Sabiti (K) değeri nasıl hesaplanır?

Denge Sabiti (K) değeri sabit sıcaklık (T) ve basınç (P) için sabit bir sayıdır. Bizi ilgilendiren derinliklerdeki basıncın K üzerindeki etkisi önemsizdir, basınç etkisini ihmal ederiz. Ama, 0.1 °C'lik değişim bile K değeri üzerinde çok etkili olur.

K değerini belirlemek için,

1. Deney yapılır. Sabit sıcaklık ve basınç koşullarında konsantrasyon kimyasal dengeye kadar artış gösterir, dengeye ulaşan konsantrasyon aktif konsantrasyondur.) Farklı sıcaklıklar için deney tekrarlanıp K'nın sıcaklığa bağlı değişim fonksiyonu (ampirik eşitlik) oluşturulur. Ampirik (İng. Empirical): gözleme dayalı demektir.
2. 25°C sıcaklık için K değeri (T= 25°C) Gibbs Serbest Enerji Eşitliği ile hesaplanır.
3. 25°C'den farklı sıcaklık için K değeri (T<> 25°C) Van't Hoff Eşitliği ile hesaplanır.

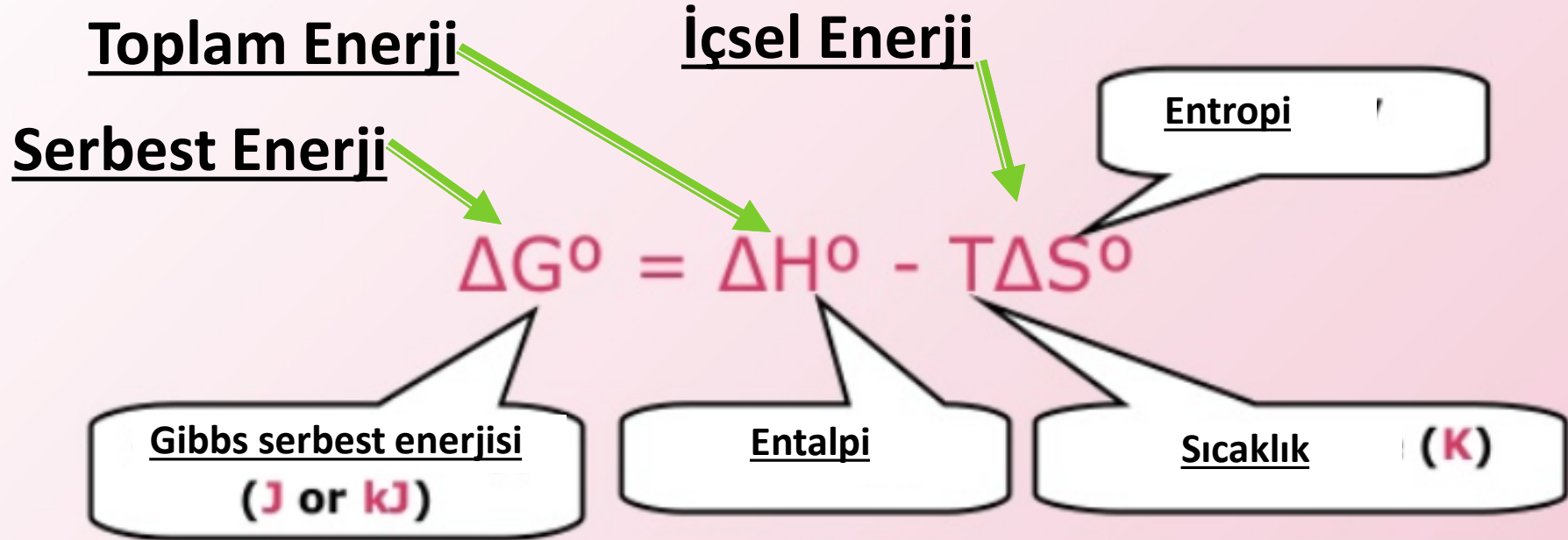


Saf su içine konan NaCl mineralinin çözünmesi sonucunda sudaki Na^+ iyon aktivitesinin zamanla değişimi. T2 zamanından Na^+ iyon aktivitesi sabit bir değere ulaşmış, reaksiyonda enerji dengesi kurulmuştur. T2 öncesine Kimyasal Kinetik, sonrasına Kimyasal Denge bölgesi denir. Kinetik: hareketle, hızla ilgili.



Entalpi, Entropi ve Gibbs Serbest Enerjisi

Entropi ve entalpi arasındaki ilişki nasıldır?

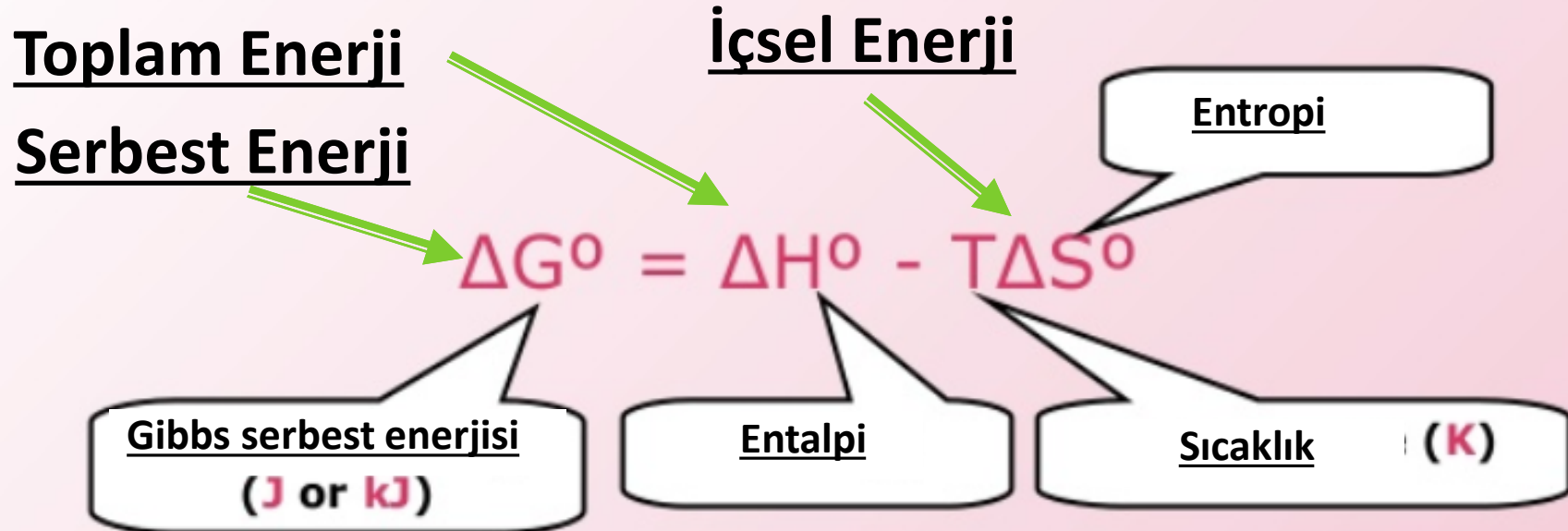


Termo-dinamik açıdan bir sistemin sahip olduğu TOPLAM ENERJİ iki bölümden oluşur:

1. İÇSEL ENERJİ (sistemin iç düzeninin korunması için kullanılan enerjidir) Bu enerji sistemi ayakta tutmak içindir. Entropi (içsel düzensizliğin ölçüsü) ile system sıcaklığının çarpımına eşittir.
2. SERBEST ENERJİ (sistemce yapılan “faydalı iş” için gereken enerjidir) Bu enerji sisteme doğru ya da sistemden dışarıya doğru olabilir.

ENTROPİ ve GİBBS SERBEST ENERJİSİ

Entropi ve entalpi arasındaki ilişki nasıldır?



Gibbs serbest enerjisi faydalı bir iş yapmak için kullanılabilecek enerjidir.

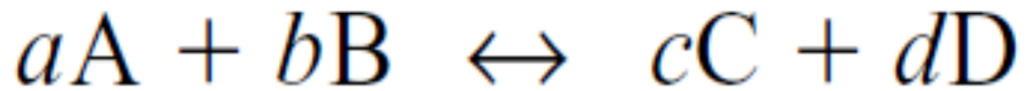
Eğer $\Delta G < 0$ ise (exergonic, ısı veren) reaksiyon kendiliğinden gerçekleşecektir.

Eğer $\Delta G > 0$ ise (endergonic, ısı alan) reaksiyon kendiliğinden gerçekleşMEyecektir.

(Çünkü, gerçekleşmesi için dışarıdan ısı verilmesi gerekmektedir)



Gibbs Serbest Enerjisi ile Denge Sabiti ilişkisi ?



Evrensel Gaz Sabiti
($8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol/deg}$)

Sıcaklık ($25^\circ \text{C} = 298.15^\circ \text{K}$)

Denge Sabiti

Gibbs Serbest Enerjisi

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G^0_{\text{R çıkanlar}} - \sum \Delta G^0_{\text{R girenler}}$$

$\Delta G_r > 0$ Reaksiyon sola gider

$\Delta G_r = 0$ Reaksiyon dengede

$\Delta G_r < 0$ Reaksiyon sağa gider

→ Çökme

→ Dengede

→ Çözünme

$0^\circ \text{Kelvin} = -273^\circ \text{C}$ $R = 8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol/deg}$



Örnek (Gibbs serbest enerjisi, T= 25°C)

$\text{CaCO}_3 \text{ katı} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
reaksiyonu için 25°C'deki denge sabiti (K) nedir?

$$R = 8.314 \cdot 10^{-3}, \text{ } ^\circ\text{K} = \text{T}(^\circ\text{C}) + 273.15^\circ\text{C} = 298.15 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\Delta G^\circ_f \text{ CaCO}_3 = -952.4 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G^\circ_f \text{ Ca}^{2+} = -514.2 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G^\circ_f \text{ CO}_3^{2-} = -417.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_f (\text{R çıkanlar}) - \sum \Delta G_f (\text{R girenler})$$

$$\sum \Delta G_r = [(-514.2) + (-417.3)] - (-952.4)$$

$$\sum \Delta G_r = [-931.5] + [952.4] = 20.9$$

Ardışık iki – işaretinin + anlamına geldiğini unutmayınız!

$$\sum \Delta G_r = - R T \ln K$$

$$20.9 = (-8.314 \cdot 10^{-3}) \cdot 298.15 \cdot \ln K$$

$$\ln K = -8.43141, K = \exp(-8.43143) = 0.000218 = 2.18 \cdot 10^{-4}$$

$$\underline{K = 2.18 \cdot 10^{-4}}, \log K = -3.66173, \underline{K = 10^{-3.66173}}$$



Örnek (Van't Hoff eşitliği, $T \neq 25^{\circ}\text{C}$)

$\neq$ İşareti eşit değil
($\neq$) anlamındadır!

$$\log K_{T_1} - \log K_{T_2} = \frac{-\Delta H_r^0}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- Bu eşitliği kullanmak için reaksiyonun 25°C 'deki K ($K_{25^{\circ}\text{C}}$) değerini bilmeniz gerekir.
- T_1 ve T_2 sıcaklıkları Kelvin biriminde ($^{\circ}\text{K}$) ifade edilmelidir.
- $0^{\circ}\text{C} = 273.15^{\circ}\text{K}$ 'dir.
- R evrensel gaz sabitidir $= 8.314 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol/}^{\circ}\text{K}$
- Paydadaki 2.303 doğal ($\ln$) ve 10 tabanlı ($\log$) logaritma birimleri arasında dönüştürme amaçlıdır.
- ΔH reaksiyon sırasında gerçekleşen entalpi (= toplam enerji) değişim miktarıdır.



Örnek (Van't Hoff eşitliği, $T < > 25^{\circ}\text{C}$)

$$\log K_{T_1} - \log K_{T_2} = \frac{-\Delta H_r^0}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

10. 25°C de $K_{\text{calcite}} = 10^{-8.20}$ dir. 15°C 'deki K_{calcite} değerini hesaplayınız. 15°C 'de daha az/çok kalsit çözünmesinin nedenini 1 cümle ile açıklayınız.

$$\log K_{T_1} - \log K_{T_2} = \frac{-\Delta H_r^0}{2.303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \Delta H_r^0 = -13.0 \text{ kJ/mol}, \quad R = 8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}$$

Cevap: Soruda verilen eşitlik kullanılarak kalsit için 15°C 'deki K değeri hesaplanır.

$$T (\text{Kelvin}) = 273,15 + t(^{\circ}\text{C})$$

$$\log K_{25^{\circ}\text{C}} - \log K_{15^{\circ}\text{C}} = \frac{-(-13)}{(2.303) \cdot (8.314 \cdot 10^{-3})} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{288.15} \right)$$

$$15^{\circ}\text{C}'\text{deki } K_{\text{calcite}} = 10^{-8.12}$$

Denge sabiti (K_{calcite}) değeri $K = \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{CaCO}_3]}$ şeklindedir. Genel anlamda reaksiyonda

prodaktların(ürün) reaktantlara (giren) oranını ifade eder. Yapılan hesaplamayla sıcaklığın azalmasıyla birlikte K değerinde bir artış olduğu görülmektedir. Reaktant (giren) miktarı değişmediğine göre iyonların 15°C 'deki bu dengeyi sağlayabilmesi için daha çok iyonun çözülmesi gerekir. Bu durumda 15°C 'de daha çok kalsit çözünür.



Doygunluk Oranı (Ω) ve Doygunluk İndisi (SI)



Doygunluk Oranı (DO) = Ω

Doygunluk İndisi (SI) = $\log(\Omega)$

$$\Omega = \text{DO} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K} = \frac{\text{İyon Aktivitelerinin Çarpımı}}{K} = \frac{\text{İAÇ}}{K}$$

Doygunluk İndisi (İng. Saturation Index, SI)

$$\text{SI} = \log \frac{\text{İAÇ}}{K}$$



SI > 0 aşırı doymuş
SI = 0 dengede
SI < 0 doymamış

Açıklama: İAÇ = IAP: İng. Ion Activity Product



Doygunluk İndisi'nin (SI) anlamı nedir ?



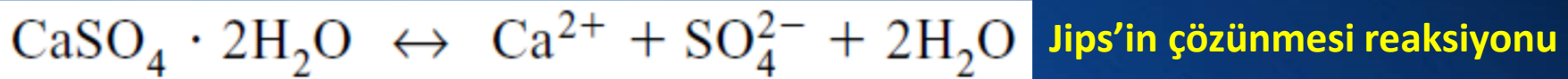
$\text{IAÇ}=10, \text{K}=1, \text{SI}=\log\left(\frac{10}{1}\right)=\log(10)=1$, çözelti kalsite aşırı doymun, çok yemiş,
ilk fırsatta kalsit çökeltecek, kusacak!

$\text{IAÇ}=10, \text{K}=10, \text{SI}=\log\left(\frac{10}{10}\right)=\log(1)=0$, çözelti kalsite doymun, karnı tok,
kalsit çözmek ya da çökeltmek istemiyor!

$\text{IAÇ}=1, \text{K}=10, \text{SI}=\log\left(\frac{1}{10}\right)=\log(0.1)=-1$, çözelti kalsite aç, karnı aç,
ilk fırsatta kalsit çözmek istiyor!

Doygunluk İndisi (SI) örnek soru

Çözeltinin Jips mineraline göre doygunluk durumu ?



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-4.6}$$

Denge Sabiti, K eşitliği (@25°C)

(Dikkat! Pay kısmında su molekülü var, aktivitesi= 1 !!!

Payda kısmında ideal kristal var, aktivitesi =1 !!!

$$K_{\text{gypsum}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.60}$$

K değeri (@25°C)

$$IAP_{\text{gypsum}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

A sıcaklığındaki iyon aktiviteleri çarpımı,

Pratikteki Durum

$$K_{\text{gypsum}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

A sıcaklığındaki K değeri (yani, denge durumundaki iyon aktiviteleri çarpımı),

Teorik Denge Durumu

$$SI = \log (IAP/K)$$

SI, Pratikteki Durum ile Teorik Denge Durumunu kıyaslayan bir göstergedir !!!



Doygunluk İndisi (SI) neyi gösterir ?

DOYGUNLUK İNDİSİ (SI) suyun bir minerale göre doygunluk durumunu gösterir. Ama, bir su örneğinin bir minerale göre (örğ. kalsit) dengede ya da aşırı doygun olması o suyun bu noktaya o minerali çözerek ulaştığını göstermez !

Örneğin, Kalsit çözünme eşitliği ve SI eşitliği aşağıdaki gibidir:



$$SI = \log \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]}{K}$$

SI > 0 aşırı doygun

SI = 0 dengede

SI < 0 doymamış

Belirli bir sıcaklıkta K değeri sabittir.

Su örneği bünyesine Ca iyonunu Anhidrit (CaSO₄), CO₃ iyonunu ise Manyezit (MgCO₃) çözerek almış olabilir. Bu iyon aktivitelerinin çarpının o sıcaklıktaki K değerinden büyük olması durumunda su kalsite göre aşırı doygun konumda olacak ve kalsit çökeltecektir!

Yani, SI değerinin bir minerale göre >0 olması durumunda su o minerali çökeltecektir !!!



SI hesaplaması

Phreeqc jeokimyasal modelleme yazılımı (Ampirik eşitlikler ile)



PhreeqcI--A Graphical User Interface for the Geochemical Computer Program PHREEQC

Günümüzde su örneklerinin çeşitli minerallere göre doygunluk durumları (SI değerleri)

PhreeqcI (pH, redox, equilibrium, C, Interactive) yazılımı ile hesaplanmaktadır.

PHREEQC Interactive - [ex5]

File Edit View Options Window Help

Initial conditions Forward and inverse modeling

Output files

- Phrqc1
 - Reading data base.
 - Reading input data for simulation 1.
 - Reading input data for simulation 2.
- ex5
 - Reading data base.
 - Reading input data for simulation 1.
 - Reading input data for simulation 2.

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K, 1 atm)	
Anhydrite	-6.43	-10.71	-4.28	CaSO4
Aragonite	-0.14	-8.48	-8.34	CaCO3
Calcite	0.00	-8.48	-8.48	CaCO3
CH4 (g)	-4.47	-7.27	-2.80	CH4
CO2 (g)	-3.50	-4.97	-1.47	CO2 Pressure 0.0 atm
Fe (OH) 3 (a)	-5.89	-1.00	4.89	Fe (OH) 3
FeS (ppt)	-4.32	-8.23	-3.92	FeS
Goethite	0.00	-1.00	-1.00	FeOOH
Gypsum	-6.13	-10.71	-4.58	CaSO4:2H2O
H2 (g)	-6.72	-9.82	-3.10	H2
H2O (g)	-1.50	-0.00	1.50	H2O
H2S (g)	-8.93	-16.92	-7.99	H2S
Hematite	2.01	-2.00	-4.01	Fe2O3
Mackinawite	-3.59	-8.23	-4.65	FeS
Melanterite	-12.98	-15.19	-2.21	FeSO4:7H2O
O2 (g)	-69.84	-72.73	-2.89	O2
Pyrite	-0.00	-18.48	-18.48	FeS2
Siderite	-2.08	-12.97	-10.89	FeCO3
Sulfur	-8.19	-3.30	4.88	S

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1-atm
For ideal gases, phi = 1.

Input Output Database Error

Ready

Örnek Soru ve çözümü:

3. Aşağıdaki verileri kullanarak doğru seçeneği/seçenekleri belirleyiniz.

Kalsit, Cc (CaCO_3), Dolomit, Do ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Jips, Gy (CaSO_4).

Denge sabiti değerleri aşağıdaki gibidir:

$\log K_{\text{kalsit}} = -8.48$, $\log K_{\text{dolomit}} = -16.54$, $\log K_{\text{jips}} = -4.58$, $SI = \log(IAP/K)$

Cevap: Efektif (aktif derişim) değerleri mol/l (mili mol/l değil) biriminde hesaplamaya dahil edilmelidir. Kalsit, dolomit ve jips için doygunluk oranı (DO) değeri hesaplanarak SI değerlerine dönüştürölür ($SI = \log DO$) ve sonuçlar yanıt seçenekleri ile karşılaştırılır.

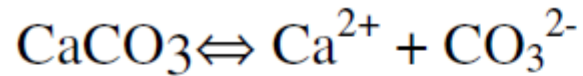
Türler	Efektif/aktif derişim (mili mol/l)	Efektif/aktif derişim (mol/l)
Ca^{2+}	$10^{-2.0}$	$10^{-5.0}$
Mg^{2+}	$10^{-2.5}$	$10^{-5.5}$
SO_4^{2-}	$10^{+1.2}$	$10^{-1.8}$
CO_3^{2-}	$10^{-1.0}$	$10^{-4.0}$

- a) $SI_{\text{Cc}} > 0$, $SI_{\text{Do}} > 0$, $SI_{\text{Gy}} > 0$
b) $SI_{\text{Cc}} > 0$, $SI_{\text{Do}} < 0$, $SI_{\text{Gy}} > 0$
c) $SI_{\text{Cc}} > 0$, $SI_{\text{Do}} < 0$, $SI_{\text{Gy}} < 0$
✓ d) $SI_{\text{Cc}} < 0$, $SI_{\text{Do}} < 0$, $SI_{\text{Gy}} < 0$

UYARI: Hesaplamalarda mol/L biriminin kullanılması gerekir. Sıklıkla yapılan hata mmol/L birimini kullanmaktır.



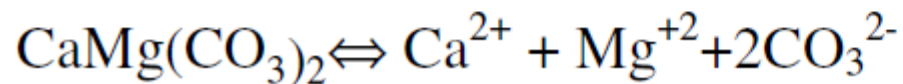
Örnek Soru ve çözümü:



$$\text{DO} = \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]}{K} = \frac{(10^{-5})(10^{-4})}{10^{-8.48}} = 0.301995$$

Kalsit

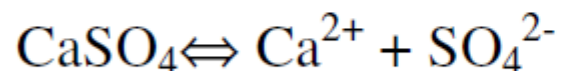
$$>>> \text{SI}_{\text{Cc}} = -0.52$$



$$\text{DO} = \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}][\text{Mg}^{+2}]^2}{K} = \frac{(10^{-5})(10^{-4})(10^{-5.5})^2}{10^{-16.54}}$$

Dolomit

$$\text{SI}_{\text{Do}} = -1.96$$



$$\text{DO} = \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}]}{K} = \frac{(10^{-5})(10^{-1.8})}{10^{-4.58}}$$

Jips

$$\text{SI}_{\text{Gy}} = -2.22$$

[$10^{-5} \times 10^{-4}$ işleminde üsler toplanır $>> 10^{-9}$]

Paydadaki sayı paya, paydaki sayı paydaya geçince üstel ifadenin önündeki eksi işaret artı olur (artı ise eksi olur).

Örnek Soru ve çözümü:

4. Eğer $SI_{\text{KALSİT}} = -0.540$ ve CO_3 aktivitesi $= 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ise Ca aktivitesi (mek/L biriminde) nedir? $K_{\text{kalsit}} = 10^{-8.5}$).

Cevap: $SI = \log(IAP/K)$ ifadesi kullanılarak Ca aktivitesi hesaplanır.

$$\text{Ca}^{2+} (\text{mek/L}) = 3.65 \times 10^{-3} \text{ mol/l} = 3.65 \text{ mmol/l} = 7.3 \text{ meq/l}$$

Örnek Soru:

4- Karbonik asitin ikinci bozunma reaksiyonu; $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ($K=10^{-6.5}$) şeklindedir. Eğer su örneğinin HCO_3^- içeriği 3.9 meq/l ve pH'ı 8.5 ise CO_3^{2-} derişimi kaç meq/l'dir? İyonik aktiviteler ve derişimler arası farkı ihmal ediniz. Çözümü aşağıda gösteriniz.

$$K = \frac{[\text{H}^+] * [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad 10^{-6.5} = \frac{10^{-8.5} * [\text{CO}_3^{2-}]}{3.9 * 10^{-3} \text{ mol/l}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.39 \text{ mol/l} = 390 \text{ mmol/l} = 780 \text{ meq/l}$$



Örnek Soru ve çözümü:

10. 25°C de $K_{\text{calcite}} = 10^{-8.20}$, dir. 15 °C'deki K_{calcite} değerini hesaplayınız. 15 °C'de daha az/çok kalsit çözünmesinin nedenini 1 cümle ile açıklayınız.

$$\log K_{T_1} - \log K_{T_2} = \frac{-\Delta H_r^o}{2.303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \Delta H_r^o = -13.0 \text{ kJ/mol}, \quad R = 8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}$$

Cevap: Soruda verilen eşitlik kullanılarak kalsit için 15°C'deki K değeri hesaplanır.

$$T (\text{Kelvin}) = 273,15 + t(^{\circ}\text{C})$$

$$\log K_{25^{\circ}\text{C}} - \log K_{15^{\circ}\text{C}} = \frac{-(-13)}{(2.303) \cdot (8.314 \cdot 10^{-3})} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{288.15} \right)$$

$$15^{\circ}\text{C'deki } K_{\text{calcite}} = 10^{-8.12}$$

Denge sabiti (K_{calcite}) değeri $K = \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{CaCO}_3]}$ şeklindedir. Genel anlamda reaksiyonda

prodaktların(ürün) reaktantlara (giren) oranını ifade eder. Yapılan hesaplamayla sıcaklığın azalmasıyla birlikte K değerinde bir artış olduğu görülmektedir. Reaktant (giren) miktarı değişmediğine göre iyonların 15°C'deki bu dengeyi sağlayabilmesi için daha çok iyonun çözülmesi gerekir. Bu durumda 15 °C'de daha çok kalsit çözünür.



Bu konuda neler öğrendik?



1. Kimyasal enerji eşitliğini belirleyen kütle- akı yasası
2. Aktif ve toplam konstrasyon nedir? Nasıl hesaplanır?
3. İyonik güç nedir? İyonik gücün aktivite ve sıcaklıkla ilişkisi nasıldır?
4. Denge sabiti (K) ve Denge sabitinin Gibbs Enerji eşitliği ve Van't Hoff eşitliği kullanılarak hesaplanması
5. Doygunluk İndisi (SI) nedir? $SI = 0$, $SI < 0$, $SI > 0$ olması ne anlama gelir?
6. Konu ile ilgili örnek soru ve cevaplar ???

