

Kati-Sivi Dengesi

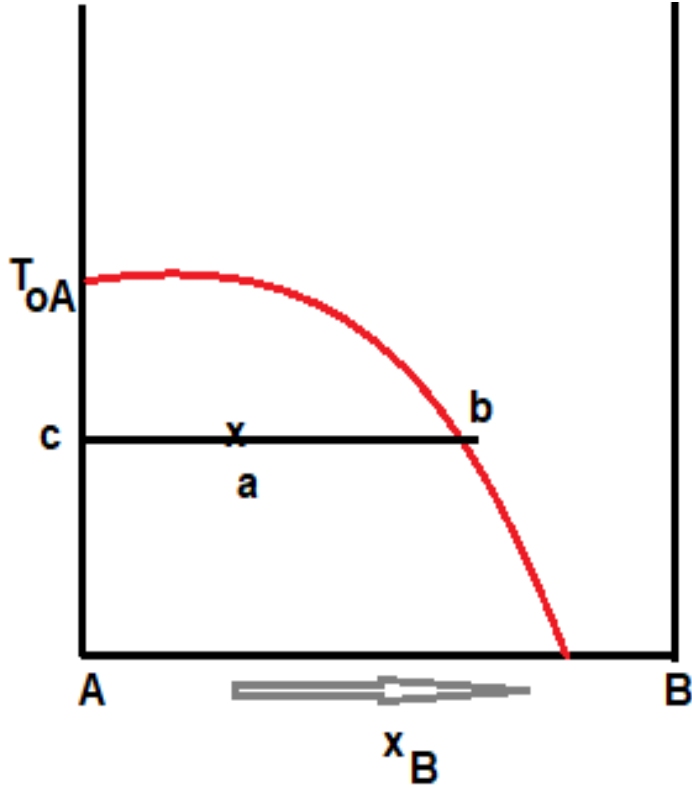
Katı-sıvı dengesi

İki ayrı sıvıdan oluşan herhangi bir sıvı haldeki çözelti ısıtılmak yerine soğutulursa ne olur?

Soğutulmaya başlayan çözelti belirli bir sıcaklıkta donmaya başlar. Çözeltinin donma noktası daima çözelti konsantrasyonuna bağlıdır. Bu bağılılığı gösteren eşitlik

$$\bullet \ln x_A = -\frac{\Delta H_{erg,A}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{OA}} \right]$$

- T_{OA} ;saf haldeki A maddesinin donma noktası
- T ; bileşimi x_A olan çözeltinin donma noktası
- x_A ' nin değeri değiştikçe donma sıcaklığı da daima değişir. Her çözeltinin donma noktası konsantrasyona bağlı olarak değişim gösterir.



Grafikte eğrinin uç noktası saf haldeki A maddesinin donma noktasıdır. A maddesinin içine B ilavesi ilave edildiğinde sıcaklık azalmaya başlar. Eğrinin üstünde kalan bütün noktalar saf ve katı haldeki A maddesi ile A ve B maddelerinden oluşan sıvı çözelti birbiri ile denge halindedir.

Eğrinin iç kısmındaki noktalar sistemin iki fazlı olduğu noktaları gösterir. Bu bölgedeki herhangi bir noktayı incelersek "a" noktasında bulunan sistem iki fazlıdır. Birbiri ile dengede olan bu fazları bulmak için bileşim eksenine paralel bir doğru çizilir.

Faz 1 ; katı haldeki A maddesi

Faz 2 ; konsnatrasyonu "b" noktasındaki bileşime eşit olan sıvı haldeki çözelti

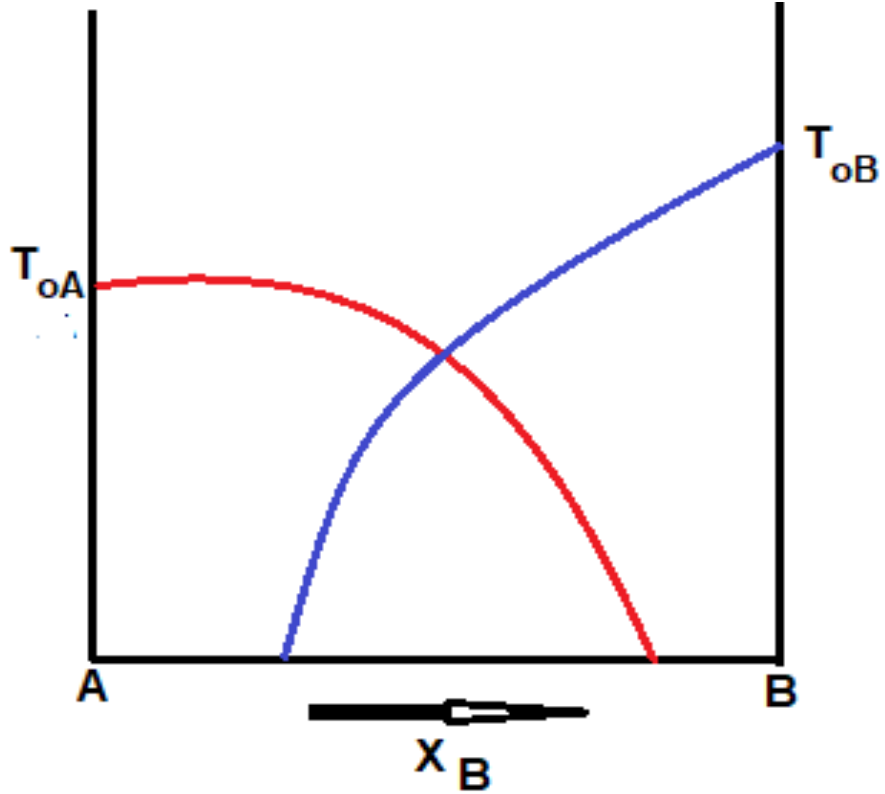
Ortamda bulunan bu iki fazın miktarları arasındaki oran kaldıraç kuralı ile bulunabilir.

$$\frac{\text{saf } A (k)}{\text{çözelti}} = \frac{\overline{ab}}{\overline{ac}}$$

A maddesi için çizilen eğri her konsantrasyon için geçerli olan bir eğri değildir. Çünkü ortamda ikinci bir madde daha vardır. Bu ikinci madde de konsantrasyona bağlı olarak aynı çözeltinin donma noktasında bir değişim gösterir. Bu değişimi gösteren eşitlik;

$$\ln x_{AB} = - \frac{\Delta H_{erg,B}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{OB}} \right]$$

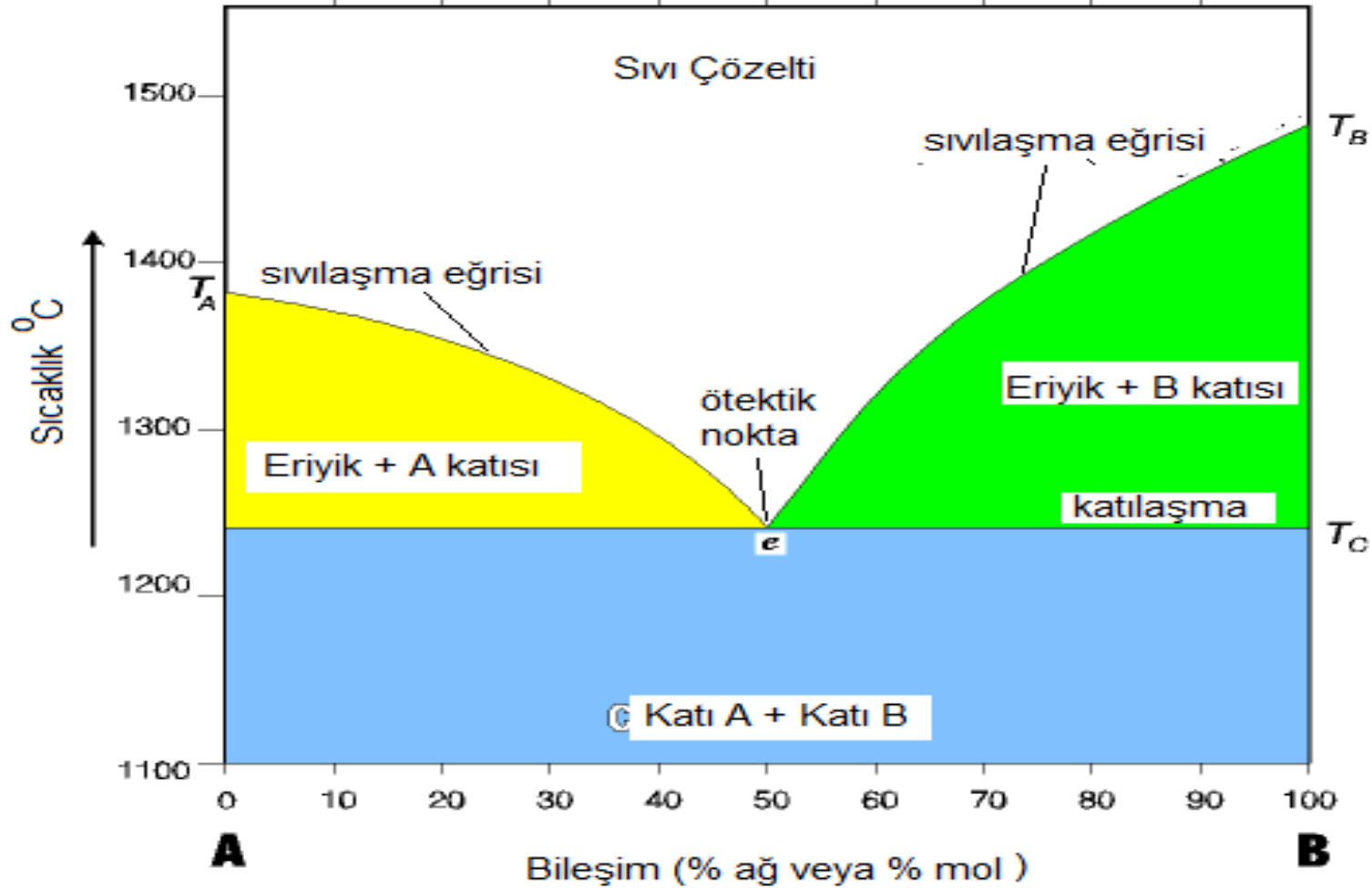
şeklindedir. Bu eşitliği gösteren grafiği de aynı eksenler üzerinde çizersek eğrilerin hangi konsantrasyon aralıklarında geçerli olduğunu bulabiliriz.

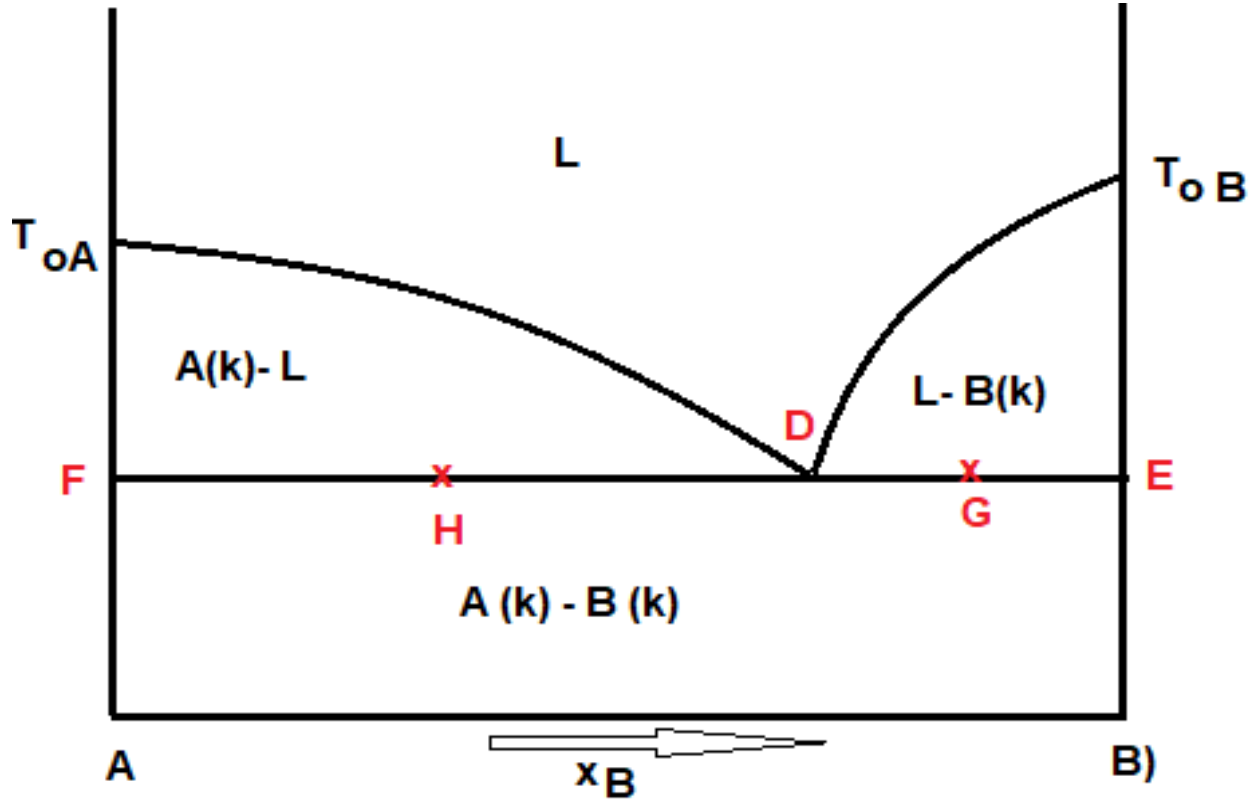


İki eğrinin kesim noktasına kadar grafiğin sol tarafındaki bölgede A için çizilen eğri sağ tarafındaki bölge için ise B için çizilen eğri geçerlidir. 2. Eğrinin üzerindeki noktalar çözelti ile saf haldeki B maddesinin dengede olduğu noktalardır. Eğrinin altında kalan kısım iki fazlı bölgedir. Fazlardan biri sıvıdır fakat katı faz saf halde B maddesidir (2. Eğri için mavi çizgili)

Buna göre grafik düzenlenecek olursa A ve B maddelerinden oluşan sistemin katı-sıvı denge grafiği elde edilir.

KATI-SIVI DENGESİ



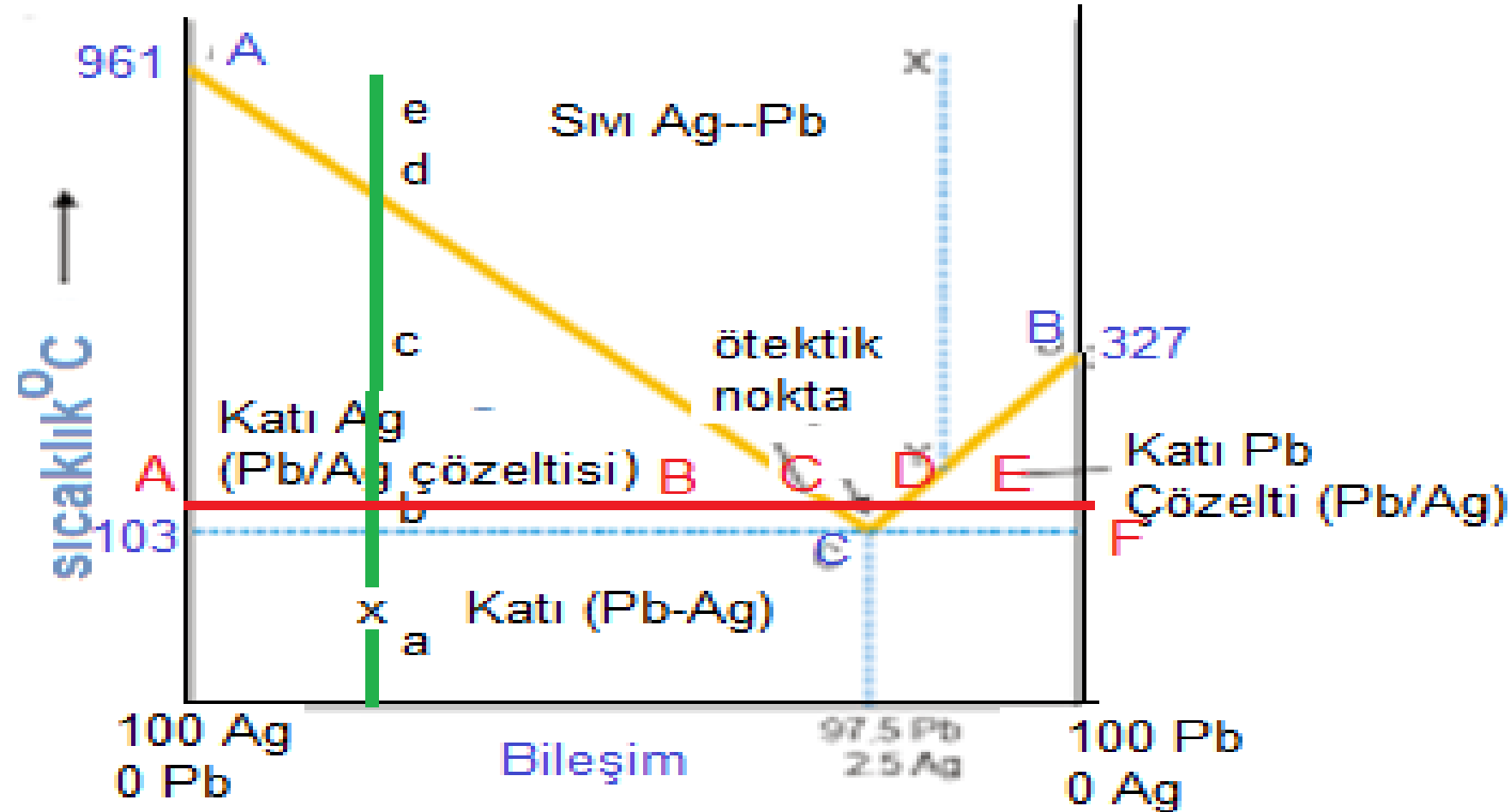


Eğrilerin üstünde kalan bölge sistemin yüksek sıcaklık bölgesidir. Bu bölgede tüm sistem sıvı haldedir. Orta kısımda bulunan bölgeler iki fazlı bölgelerdir. En altta kalan bölgede ise tüm sistem katı haldedir. Katı halde hem A hem de B saf halde bulunmaktadır. Bu grafiğin en önemli noktası "D" noktasıdır. Bu nokta katı-sıvı dengelerinin birarada bulunduğu "ÖTEKTİK NOKTA" dır. Bu noktanın sıcaklığı sistemin «ötektik temperaturü»dür. Bileşim ise sistemin "ötektik bileşimi" dir. Ötektik bileşimde bulunan sistem aynı sistemin diğer konsantrasyon değerlerinden farklı olarak en düşük ergime noktasına sahiptir.

Ötektik noktanın sağ tarafında DE doğrusu üzerinde bir noktayı incelersek ötektik bileşimde çözelti vardır. DE doğrusu üzerinde yer alan G noktasında ise ötektik bileşime sahip çözelti ile B katısı denge halindedir. DF doğrusu üzerinde yer alan H noktasında ise ötektik bileşime sahip çözelti ile A katısı dengededir

Örnek:Ag-Pb grafiği

- Gümüş ve kurşundan meydana gelmiş çözeltiyi inceleyelim.



Grafikteki iki uç nokta saf haldeki Ag (961°C)ve Pb(327°C)'un erime noktalarıdır.

İlk olarak AF doğrusu boyunca meydana gelen değişimleri inceleyelim.

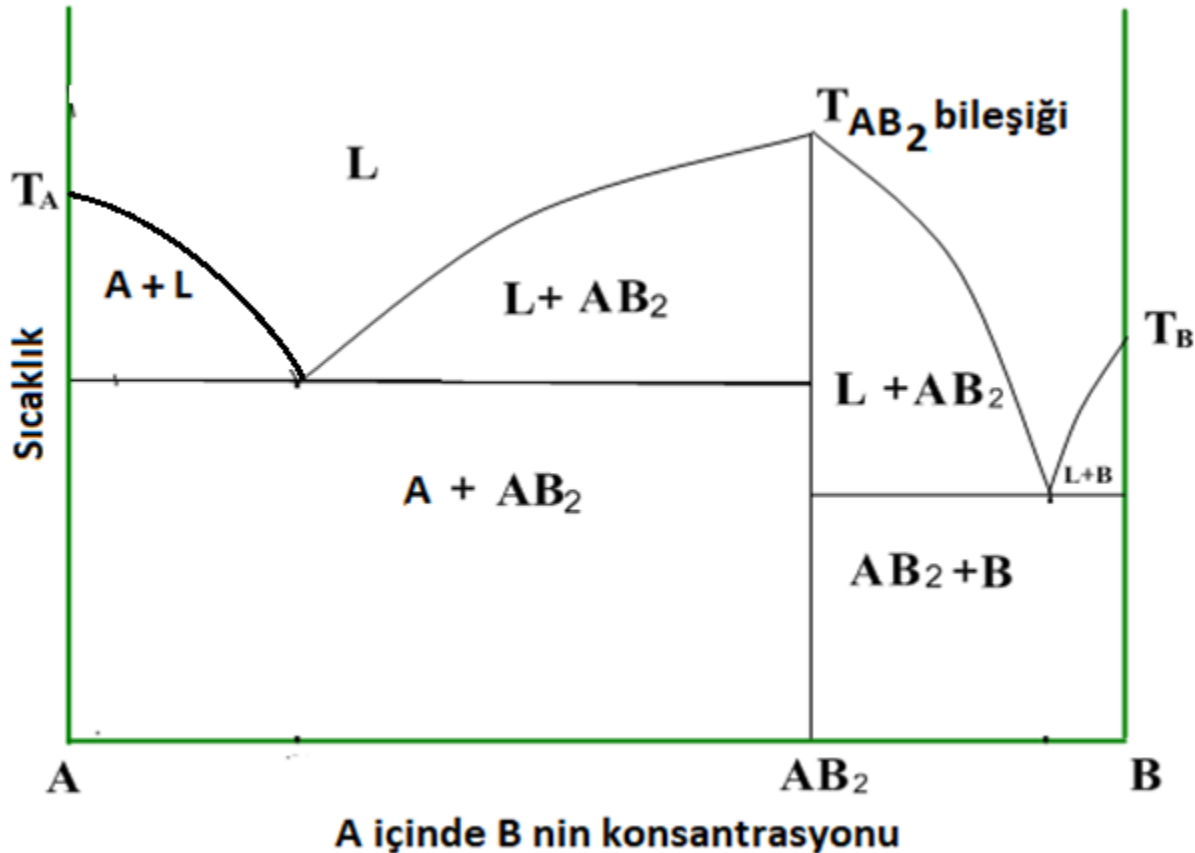
(kırmızı çizgi)

- A noktasında saf ve katı halde Ag mevcuttur. Bu Ag'ün içine Pb ilave edersek ilave edilen Pb, Ag'ün içinde eriyerek bir çözelti oluşturur. Bu işlem C noktasına kadar böylece devam eder. Eğrinin sol tarafında Katı Ag ve Pb-Ag den oluşan bir çözelti vardır.
- C noktasına gelindiğinde ilave edilen Pb'un tamamı ergimiştir. Ergiyen Pb, Ag'ün bir kısmını çözerek bileşimi B olan sıvı haldeki çözeltiyi oluşturmuştur. Sisteme daha fazla Pb ilave edildikçe C noktasına kadar aynı işlemler devam eder. Her seferinde daha fazla Ag çözünerek sonuçta tüm sistem sıvı hale gelir. C noktasına gelindiğinde ortamdaki Ag'ün tamamı eriyinceye kadar sistemin sıcaklığı sabit kalır. C noktasındaki sisteme Pb ilave etmeye devam edersek CD aralığı boyunca sistem sıvı halde kalır. CD doğrusu grafikte tüm sistemin sıvı halde bulunduğu bölge içinde kalmaktadır.
- Pb ilavesi ile D noktasına ulaştığımızda , bu nokta Pb' doymuştur. Bir miktar daha Pb ilave edersek Pb katı hale geçerek çözülden ayrılır.
- E noktasında ortamda hem katı halde Pb hemde Ag-Pb dan oluşan çözelti mevcuttur. Sisteme Pb ilave edilmeye devam edilirse katı hale geçen Pb miktarı artarken çözelti miktarı azalır ve sonuçta F noktasına ulaşılır.
- F noktası;Bu noktada artık sıvı çözelti kalmamış ortamda sadece saf ve katı halde Pb vardır.

- Şimdi de farklı aynı Ag-Pb katı-sıvı grafiğinde bileşimi x olan ve a noktasındaki bir çözeltiyi inceleyelim. Bu çözelti bileşimi değiştirilmeden ısıtma işlemine tabii tutulursa (yeşil çizgi) meydana gelen değişimler nasıldır diye inceleyelim.
- **a noktası:** Tüm sistem katı halde. Çünkü bu nokta ötektik noktanın altındadır. Ötektik noktanın altındaki sıcaklıklarda sistemimiz katı haldedir. Bu bir Ag ve Pb dan meydana gelmiş katı-katı çözeltidir. Bu noktadaki katı çözeltiyi ısıtırsak b noktasına gelinceye kadar sistem katı halde kalacaktır.
- **b noktası:** Bu noktada çözelti konsantrasyonu $x_{\text{ötektik}}$ konsantrasyon değerine eşittir. Başlangıçtaki konsantrasyona göre Pb'ca zengin bir çözelti elde edilmiş olur. Bu noktada ortamda bulunan Pb'un tamamı sıvı hale gelinceye kadar sıcaklık sabit kalır. İlk olarak Pb'un erimesinin nedeni Pb'un erime noktasının Ag den daha düşük olmasıdır. Çözelti ötektik bileşime sahip olduğundan Ag ve Pb dengedir.
- **c noktası:** Sıcaklığın biraz daha artırılması ile c noktasına ulaşılır. Burada sistem iki fazlıdır. Ortamda katı halde Ag varken ayrıca Ag-Pb dan meydana gelen bir sıvı halde bir çözelti mevcuttur.
- **d noktası:** Bu noktada sıcaklık bir süre sabit kalır ve ortamda bulunan katı halde son kalan Ag katısının da tamamı sıvı hale geçer.
- **e noktası:** Isıtma işlemine devam edilip e noktasına gelindiğinde sistemin tamamı sıvı hale geçmiştir. Sistem burada tek fazlıdır. Sıvı çözeltinin bileşimi başlangıçtaki katı haldeki çözelti konsantrasyonuna eşittir.

KİMYASAL BİLEŞİK OLUŞTURAN ÖTEKTİK GRAFİKLER

- Bazı durumlarda A ve B katısı belirli konsantrasyon değerlerinde kimyasal bir bileşik oluşturabilirler. Bu tip maddelerin ötektik grafikleri iki veya fazla fazla ötektik grafiğin tek bir grafikte toplanmış şekline benzer hale gelir.



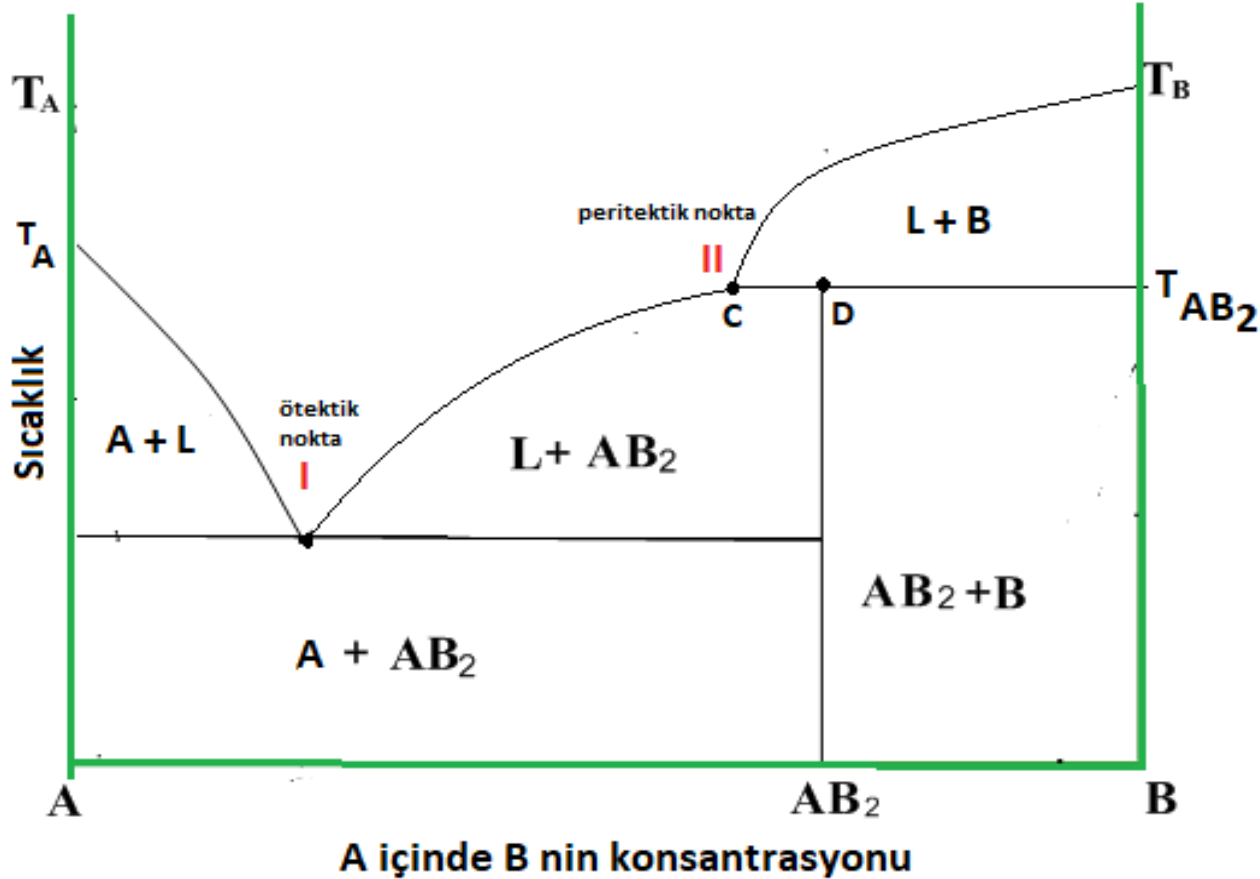
Bu tür grafiklerde iki önemli nokta vardır.

- Nokta: Kimyasal bileşiğin ergime noktasıdır. Oluşan kimyasal bileşiğin ergime noktası A ve B maddelerinin ergime noktasından daha büyüktür ve bir maksimum oluşturmuştur.
- Nokta: Ortamda bir kimyasal bileşik varsa (bizim grafiğimizde AB₂), katı-sıvı denge grafiğinde iki ötektik nokta vardır.

1.ötektik nokta ; X₁ bileşimine sahip sıvı çözelti , A katısı ve AB₂ katısı dengededir.

2. ötektik nokta: X₂bileşimine sahip sıvı çözelti, AB₂ katısı ve B katısı dengededir.

PERİTEKTİK GRAFİKLER



Böyle bir grafik olması için kimyasal bir bileşiğin ergime noktasının maddelerden birinin ergime noktasından daha düşük olması gerekir. Böyle bir durum gerçekleşirse ötektik noktalardan bir tanesi “peritektik” nokta adını alır.

$$T_{AB_2} < T_B$$

I.nokta; Ötektik noktadır. Bu noktada bileşimi ötektik bileşimde olan sıvı çözelti saf haldeki A katısı ve saf haldeki AB_2 katısı ile denge halindedir.

II.nokta; Bu nokta normal bir ötektik nokta değildir. Kimyasal bileşiğin ergime noktası B katısının ergime noktasından küçük olduğu için bu nokta özellik değiştirmiştir. Bu noktanın adı “peritektik nokta”dır. Bu noktanın sıcaklığı “peritektik sıcaklık”, bileşimi de “peritektik bileşim” olarak adlandırılır.

PERİTEKTİK GRAFİKLER

- Peritektik nokta adını peritektik reaksiyonlardan almaktadır. Saf haldeki kimyasal bileşik ısıtılacak olursa “C” noktasında peritektik reaksiyon oluşur. Bu reaksiyon sonucu ısıtılan kimyasal bileşikten çok farklı yapıda ve farklı bir bileşimde bir çözelti ve katı faz elde edilir. Bu reaksiyon sırasında başlangıçta katı olan AB_2 , peritektik reaksiyondan dolayı konsantrasyonu “D” olan bir çözelti haline geçer.
- $AB_2(k) \rightarrow \text{Çözelti } (D) + B(k)$
- Peritektik reaksiyon fiziksel bir işlem sonunda kimyasal bir reaksiyonun oluşmasıdır.