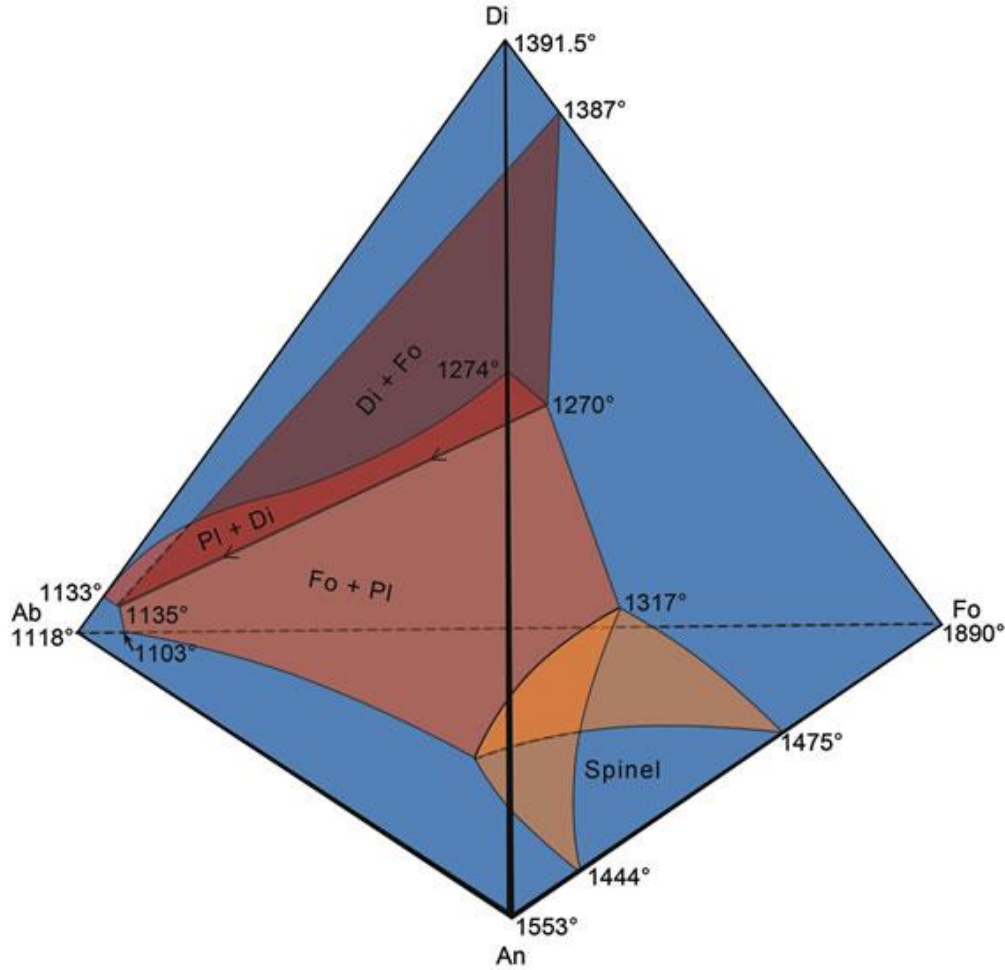


Dörtlü sistemler

Dörtlü sistemlerde bileşenler bir tetrahedron üzerinde gösterilir. Her tetrahedron yüzeyi bir üçlü sistemi temsil eder. Tetrahedron üzerindeki noktalar dört farklı bileşimin oluşturduğu bileşimlere karşılık gelir.



**Tipik bir dörütlü sistem
(diyopsit-albit-anortit-forsterit sistemi)**

Eh-pH Diyagramları

Çoğu iyonun hareketliliği ve mineraller içerisinde tutulması ortamın yükseltgenme derecesi (Eh) ve hidrojen iyon konsantrasyonu (pH) tarafından denetlenir. Bu iki parametre kullanılarak oluşturulan diyagramlarda mineral, bileşik ve element formlarının duraylılığı (stabilitesi) ortaya konabilir. *Eh* (*redoks potansiyeli, yükseltgenme-indirgenme potansiyeli, pE*): Bir kimyasal bileşiğin elektron alma veya indirgenme durumunu belirten bir ölçümdür. Redoks potansiyeli birimi volt (V) ya da mili volttur (mV). Bir bileşiğe ait bu değerin yüksek pozitif olması söz konusu bileşiğin elektron alma veya indirgenme eğiliminde olduğunu gösterir. *pH*: Hidrojen iyonunun aktivitesinin negatif logaritmasıdır ($pH = -\log a_{H^+}$).

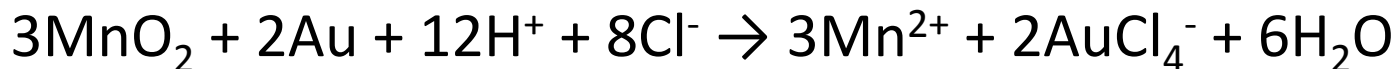
Yükseltgenme elektron kaybı indirgenme ise elektron kazanımını işaret eder. Örneğin, bakır sülfat çözeltisinde çinko bakırın yerini alırken, çinko yükseltgenir (0'dan +2'ye) bakır ise indirgenir (+2'den 0'a).



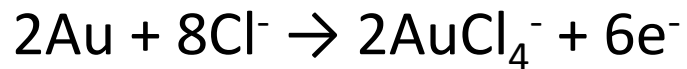
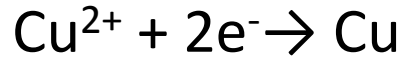
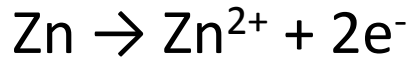
Benzer şekilde, klor bromun yerini aldığında, klor indirgenir (0'dan -1'e) brom ise yükseltgenir (-1'den 0'a).



Altın MnO_2 eşliğinde hidroklorik asit içinde çözüldüğünde, manganez indirgenir (+4'den +2'ye) altın ise yükseltgenir (0'dan +3'e).



Yukarıda bahsedilen Cu ve Zn reaksiyonlarının her biri yarı tepkime (veya elektrot tepkimesi) şeklinde düşünülebilir:



Standart potansiyel

Bazı yarı tepkimeler standart olarak seçilerek potansiyeli 0 (sıfır) olarak tanımlanır ve diğer tepkimelerin potansiyeli bu değere göre ölçülür. Hidrojen çifti en uygun standarttır.



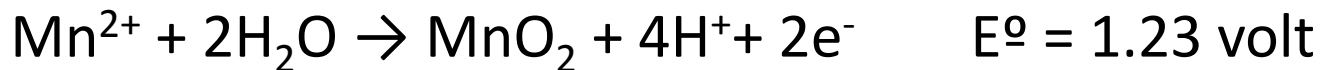
Çinko ve hidrojeni iki farklı elektrot olarak düzenlenirse, 1M H⁺ ve 1M Zn²⁺ içeren çözelti için tepkime potansiyeli:



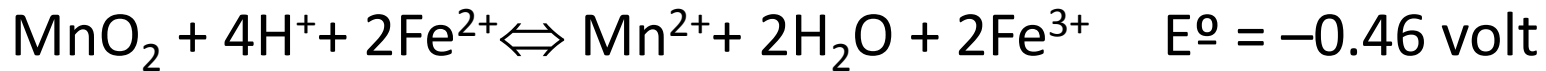
ve bu değer çinko elektrot reaksiyonunun potansiyeli olarak kullanılabilir.



Fe²⁺'nin asidik bir çözeltide MnO₂ tarafından yükseltgenme potansiyeli iki elektrot reaksiyonu ile bulunur:



Elektron yük dengesini sağlamak üzere, demir yarı tepkimesini 2 ile çarparak manganez yarı tepkimesinden (yarı tepkime potansiyellerini 2 ile çarpmaksızın) çıkarmak gerekir.



Standart yükseltgenme potansiyeli (E°) ile Gibbs serbest enerjisi (ΔG) arasındaki ilişki şu şekildedir:

$$\Delta G = n F E^\circ = -RT \ln K$$

n: reaksiyondaki elektron sayısı

F: Faraday sabiti (23061 kal/volt veya 23.061 kkal/volt)

R: Gaz sabiti (1.987 kkal/°mol veya 8.3147 J/°mol)

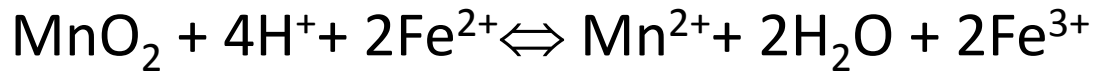
T: Mutlak sıcaklık (K)

K: Reaksiyon denge sabiti

Söz konusu manganez-demir tepkimesinin serbest enerjisi (ΔG):

$$\Delta G = n F E^{\circ} = 2 \times 23,06 \times (-0.46) = \underline{\underline{-21.21 \text{ kkal/mol}}}$$

Bu tepkimenin serbest enerjisi geleneksel yoldan hesaplandığında da benzer sonuç elde edilmelidir:



$$\Delta G_R = \sum \Delta G_{f, \text{ ürünler}} - \Delta G_{f, \text{ girenler}}$$

$$\Delta G_R = [(-54.5) + 2 \times (-56.69) + 2 \times (-1.1)] - [(-111.2) + 4 \times (0) + 2 \times (-18.9)] = \underline{\underline{-21.08 \text{ kkal/mol}}}$$