

# Elektrolit Çözeltilerin Termodinamiği

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Bir bileşenin aktifliği ( $a_i$ ) ile kimyasal potansiyel arasındaki ilişki yukarıda verilen eşitlikteki gibidir.

$$a_i \propto m_i$$

$$a_i = \gamma_i \cdot \frac{m_i}{m^\circ}$$

Bu eşitlikte orantılılık sabiti aktivite katsayısı olarak bilinir ve  $\gamma_i$  ile gösterilir

Eğer molal konsantrasyon doğrudan kimyasal potansiyel ile ilişkili ise ve sonsuz seyreltik çözeltiler için

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

Örneğin 1 molal Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi için

$$m_{\text{Na}^+} = 2.00 \text{ m}$$

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.00 \text{ m}$$

$$\frac{m_+}{n_+} = \frac{m_-}{n_-}$$

$$\frac{2.00 \text{ m}}{2} = \frac{1.00 \text{ m}}{1}$$

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \gamma_+ \frac{m_+}{m^\circ}$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_- \frac{m_-}{m^\circ}$$

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \gamma_+ \frac{m_+}{m^\circ}$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_- \frac{m_-}{m^\circ}$$

Katyon ve anyonların  $\mu^\circ$  değerleri farklıdır ve kimyasal potansiyelleri de farklıdır.

İyonik çözeltinin toplam kimyasal potansiyeli, aşağıdaki formülde de gösterildiği gibi, her bir iyonun mol sayısına bağlıdır.

$$\mu = (n_+ \cdot \mu_+) + (n_- \cdot \mu_-)$$

$$\mu = (n_+ \cdot \mu_+^\circ) + (n_- \cdot \mu_-^\circ) + \left( n_+ \cdot RT \ln \gamma_+ \frac{m_+}{m^\circ} \right) + \left( n_- \cdot RT \ln \gamma_- \frac{m_-}{m^\circ} \right)$$

Bu eşitliğin basitleştirilmesi amacıyla tanımlanan iyonik molaliye ve iyonik aktiflik katsayılarının kullanılmasıyla

$$m_{\pm} \equiv (m_+^{n_+} \cdot m_-^{n_-})^{1/(n_+ + n_-)}$$

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_+^{n_+} \cdot \gamma_-^{n_-})^{1/(n_+ + n_-)}$$

$$\mu = \mu_{\pm}^\circ + n_{\pm} RT \ln \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\circ}$$

$$a_{\pm} = \left( \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\circ} \right)^{n_{\pm}}$$

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}$$

Güçlü bir elektrolit içeren çözelti için

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$G = n_A \mu_A + n_+ \mu_+ + n_- \mu_-$$

$$\mu_B = \mu_+ + \mu_-$$

$$\mu_B = \mu_{m,B}^{\text{ref}} + RT \ln \left[ \gamma_+ \gamma_- \left( \frac{m_B}{m^\circ} \right)^2 \right]$$

$$\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

$$\mu_B = \mu_{m,B}^{\text{ref}} + RT \ln \left[ (\gamma_{\pm})^2 \left( \frac{m_B}{m^\circ} \right)^2 \right]$$

# Debye Huckel Teorisi

Bireysel molalitelere aynı olmayacağı gerçeği burada da vurgulanmaktadır

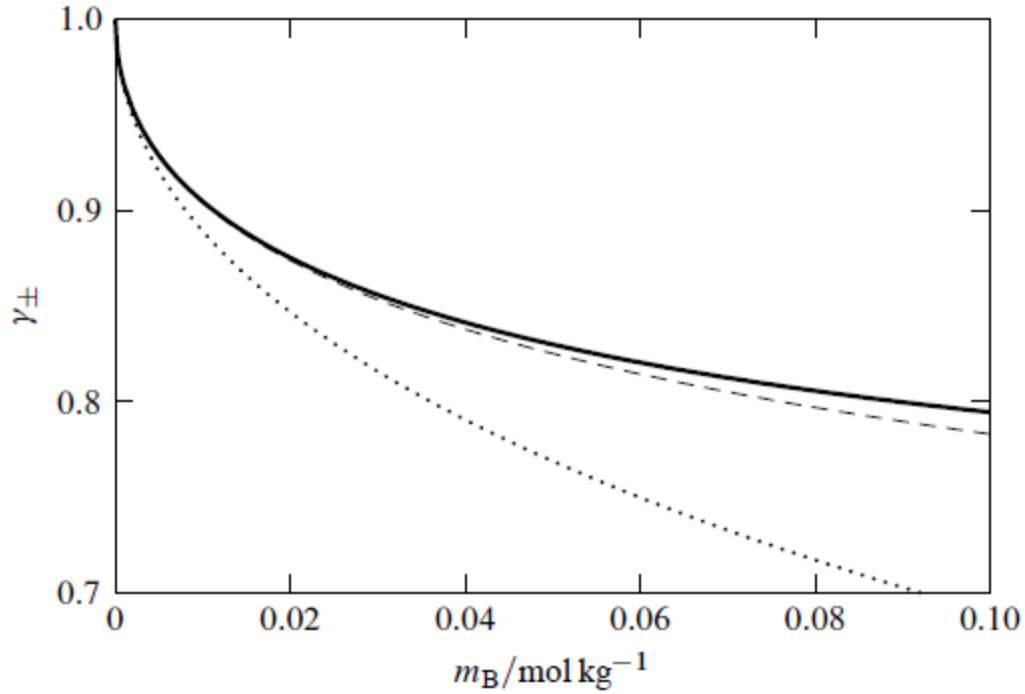
$$I_m \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \sum_{\text{all ions}} m_j z_j^2$$

$$\ln \gamma_i = - \frac{A_{\text{DH}} z_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + B_{\text{DH}} a \sqrt{I_m}}$$

1:1 katyon oranına sahip olmayan iyonik katıların iyonik şiddeti (I) yukardaki eşitlikle Lewis tarafından tanımlanmıştır.

$$A_{\text{DH}} \stackrel{\text{def}}{=} (N_A^2 e^3 / 8\pi) (2\rho_A^*)^{1/2} (\epsilon_r \epsilon_0 RT)^{-3/2}$$

$$B_{\text{DH}} \stackrel{\text{def}}{=} N_A e (2\rho_A^*)^{1/2} (\epsilon_r \epsilon_0 RT)^{-1/2}$$



**Figure 10.3** Mean ionic activity coefficient of aqueous HCl at 25 °C. Solid curve: experiment;<sup>a</sup> dashed curve: Debye–Hückel theory with  $a = 5 \times 10^{-10}$  m; dotted curve: Debye–Hückel limiting law.

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\text{DH}} |z_+ z_-| \sqrt{I_m}}{1 + B_{\text{DH}} a \sqrt{I_m}}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\text{DH}} |z_+ z_-| \sqrt{I_m}$$

$$\begin{aligned} I_m &= \frac{1}{2} [-(\nu_- z_-) z_+ - (\nu_+ z_+) z_-] m_B \\ &= \frac{1}{2} [-(\nu_- + \nu_+) z_+ z_-] m_B \\ &= \frac{1}{2} \nu |z_+ z_-| m_B \end{aligned}$$

Şekil 25 C de sulu HCl çözeltisinin ortalama iyonik aktiflik katsayısının derişime bağılılığını göstermektedir.

Noktalı eğri Debye Hückel sınır yasasını gösterir.

İyonik şiddet önemli bir kavramdır. Peter Debye ve Erich Hückel bütün iyonik çözeltiler için varsayımları basitleştirerek bu teoriyi ortaya atmışlardır. Debye ve Hückel iyonlar arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinden dolayı çözeltilerde ideallikten sapma olduğunu varsaymışlardır.

İyonik şiddet ve aktiflik katsayısı arasındaki aşağıdaki ilişkinin geçerli olduğunu ortaya atmışlardır.

$$\ln \gamma_{\pm} = A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot I^{1/2}$$

$$A = (2\pi N_A \rho_{\text{solv}})^{1/2} \cdot \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \right)^{3/2}$$