

$$\Delta G^\circ_R = -RT \ln K$$

$$\Delta G = n F E^\circ$$

$$E = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_B^b a_D^d}$$

$$E = E^\circ + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_B^b a_D^d}$$

T = 25 °C için

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_B^b a_D^d}$$

Manganez-demir tepkimesi için; pH=3 ve su ile diğer iyonların aktiviteleri 1 (bir) alındığında;

$$E = -0.46 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Mn^{2+}} a_{Fe^{3+}}^2}{a_{H^+}^4 a_{Fe^{2+}}^2}$$

$$E = -0.46 + 0.03 \log \frac{1}{(10^{-3})^4}$$

$$E = -0.46 + 0.03 \times 12 = -0.10 \text{ volt}$$

E için bulunan küçük negatif değer tepkimenin gerçekleşme eğiliminin oldukça düşük olduğunu gösterir.

$$\Delta G^{\circ}_R = -RT \ln K$$

$$\Delta G = n F E^{\circ} \quad \text{olduğuna göre,}$$

Yükseltgenme potansiyeli ile denge sabiti arasında ilişki şu şekildedir:

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = -\frac{2.303 RT \log K}{nF} = -\frac{0.059}{n} \log K$$

Doğada pH ve Eh limitleri

Jeolojik süreçlere yönelik tahminler yapabilmek için doğal Eh ve pH aralıklarının kabaca bilinmesi gerekir. Yüksek asit derecesine sahip sular ($7 \gg \text{pH}$) volkanik gazların çözüldüğü sular veya pirit gibi metalik sülfid cevherlerinin ayrışmasından kaynaklanan çözeltiler olabilir. Bu derecede asit karakterli olan çözeltilerin pH'ı yan kayaçlarla girdikleri reaksiyonlara ile düşer, bu nedenle, fumarol, sıcak su kaynakları ve piritik cevher yatakları çevresindeki kayaçlar oldukça bozunmuşlardır. Yeterli zaman sağlandığında, normal silikat ve karbonat kayaları bu çözeltileri nötr karakterli yapar. Ancak atmosferik CO_2 ve organik asitlerin prosese dahil olmasıyla tam anlamıyla nötrleşme hiçbir zaman sağlanamaz. Bu iki faktör doğal suların pH değerinin 5-6 arasında kalmasına neden olur. Diğer taraftan, karbonatlar ile tepkimeye giren serbest- CO_2 barındırmayan suların pH değeri 10'a silikatlar ile tepkiyenlerin pH değeri ise 12'ye kadar yükselebilir. Doğada rastlanabilecek en şiddetli yükseltgen atmosferik oksijendir. Bu nedenle redoks potansiyellerinin üst sınırı aşağıdaki tepkime ile belirlenir:

Suyun üst duraylılık (stabilite) sınırı: (suyun yükseltgenmesi)



Bu yarı tepkimenin potansiyeli pH'a bağlıdır:

$$E = +1.23 + 0.03 \log[\text{O}_2]^{1/2}[\text{H}^+]^2$$

O₂ konsantrasyonu için 1atm alınabilir:

$$E = +1.23 + 0.03 \log[1]^{1/2} + 0.059 \log[\text{H}^+]$$

$$\mathbf{Eh = 1.23 - 0.059 \text{ pH}}$$

Yükseltgenme potansiyelini serbest enerjiyi göz önüne alarak yapsaydık:



Tepkimenin standart serbest enerjisi

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = [(\frac{1}{2} \Delta G_{\text{O}_2}) + (2\Delta G_{\text{H}^+}) + (2\Delta G_{\text{e}^-})] - [\Delta G_{\text{Su}}]$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = [(\frac{1}{2} \times 0) + (2 \times 0) + (2 \times 0)] - [-56.69] = +56.69 \text{ kkal/mol}$$

($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ kabul edilirse)

$$\log K = -41.56$$

($-\text{pH} = \log a_{\text{H}^+}$) olduğundan ($-\text{pe} = \log a_{\text{e}^-}$)

O_2 konsantrasyonu (P_{O_2}) için 1 atm alınabilir:

$$-41.56 = \frac{1}{2} \log P_{\text{O}_2} - 2 \text{pH} - 2 \text{pe}$$

$$-41.56 = -2 \text{pH} - 2 \text{pe}$$

$$20.78 = \text{pH} + \text{pe}$$

$$\mathbf{pe = 20.78 - pH}$$

Suyun alt duraylılık sınırı: (suyun indirgenmesi)



$$E = 0.00 + 0.03 \log[\text{H}^+]^2 - 0.03 \log[\text{H}_2]$$

$$E = -0.059 \text{ pH} - 0.03 \log[\text{H}_2]$$

Yüzeye yakın koşullarda hidrojen gaz basıncı 1 atm' i aşamayacağı düşünülürse,

$$E_h = -0.059 \text{ pH} - 0.03 \log[1] = -0.059 \text{ pH}$$

$$\mathbf{E_h = -0.059 \text{ pH}}$$

Yükseltgenme potansiyelini serbest enerjiyi göz önüne alarak yapsaydık:



Tepkimenin standart serbest enerjisi

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = [(2\Delta G_{\text{H}^+}) + (2\Delta G_{\text{e}^-})] - [\Delta G_{\text{H}_2}]$$

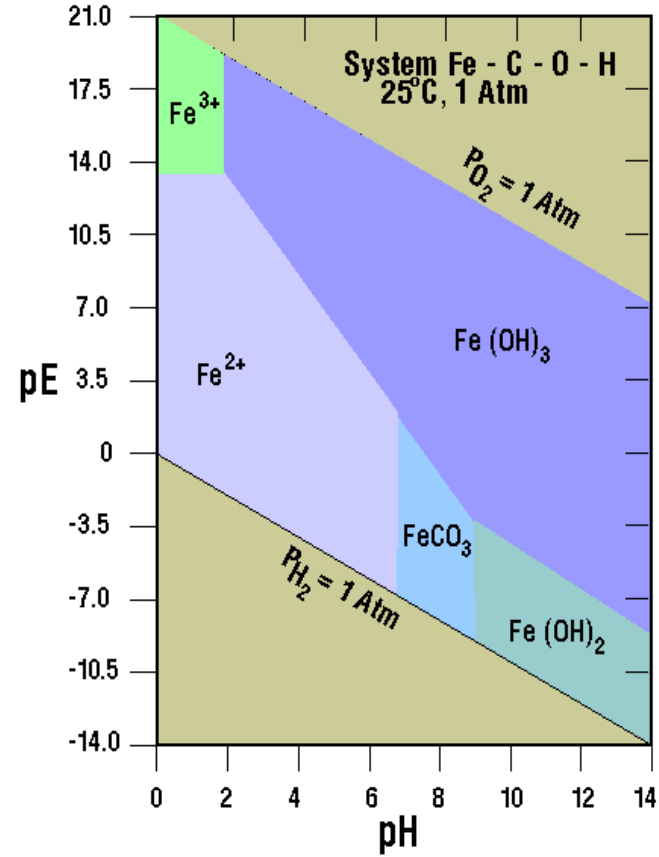
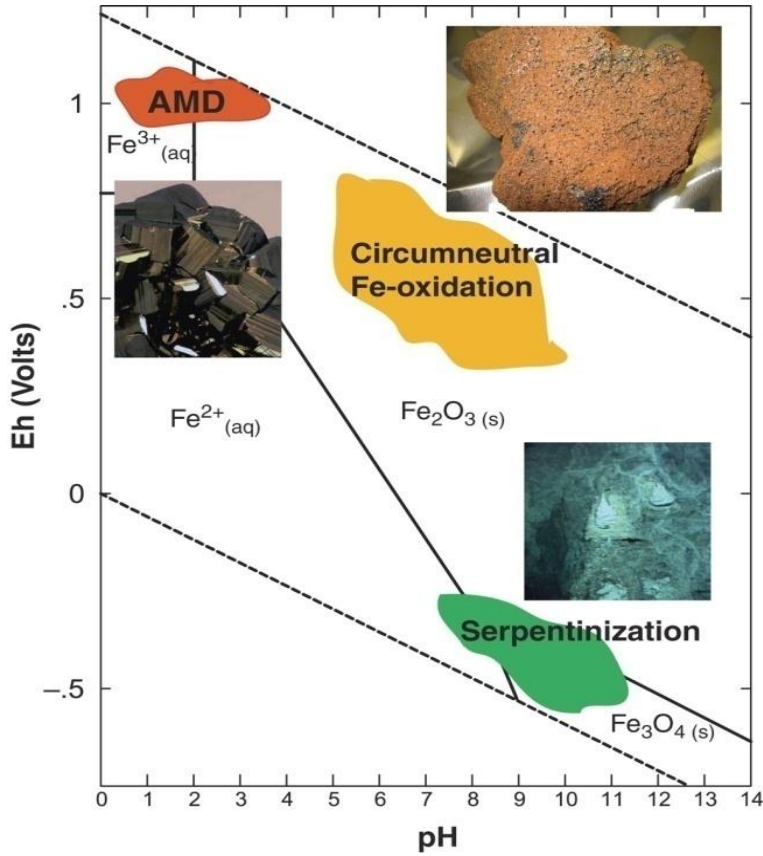
$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = [(2 \times 0) + (2 \times 0)] - [0] = 0 \text{ kkal/mol} \quad \log K = 0$$

$$K = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{e}^-}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

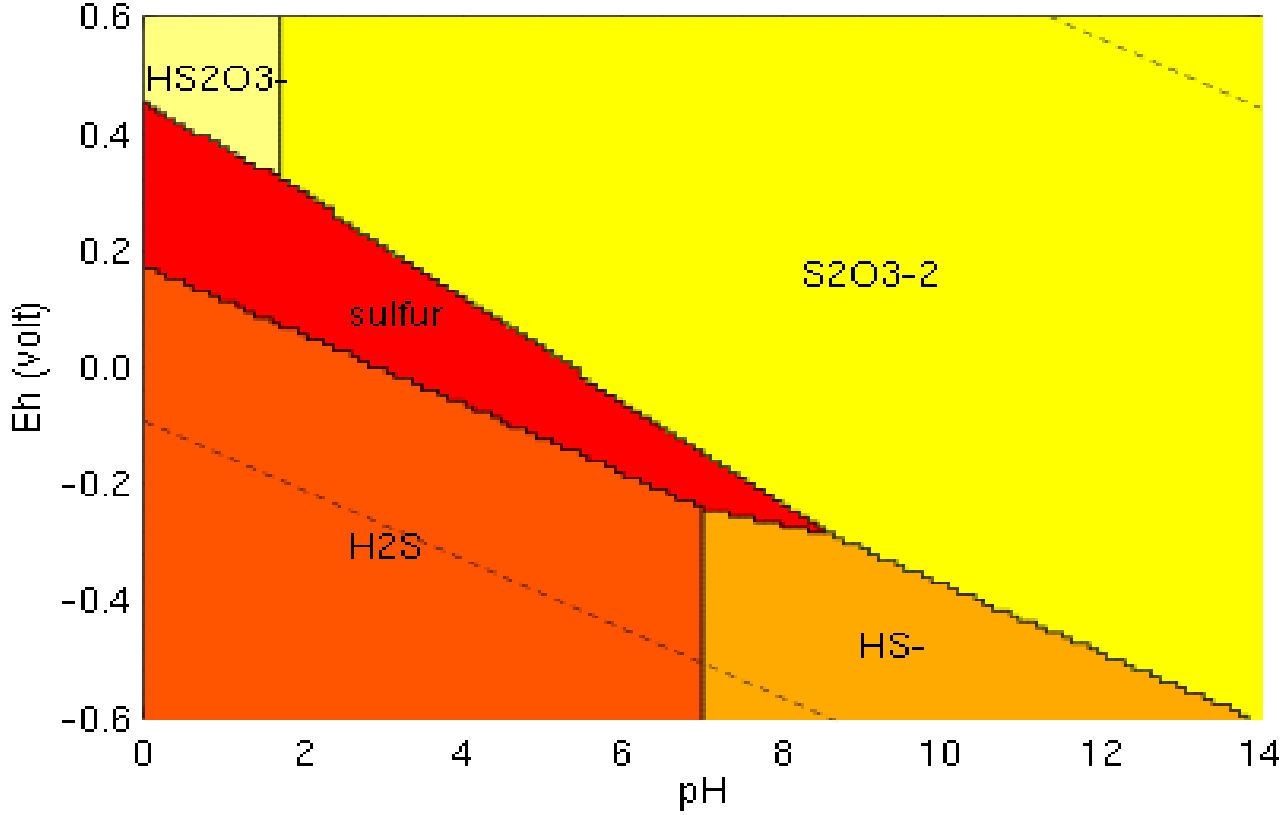
H₂ konsantrasyonu (P_{H₂}) için 1 atm alınabilir:

$$\log K = 0 = 2 \text{ pH} + 2 \text{ pe}$$

$$\mathbf{pH = -pe}$$



Suyun alt ve üst stabilite sınırlarının Eh-pH ve pE-pH diyagramlarında gösterimi
Not: her iki diyagramda da elde edilen sınırlar aynıdır.



Kükürt bileşikleri için Eh-pH(pE-pH) diyagramlarının oluşturulması:

P = 1 atm ve T = 25 °C