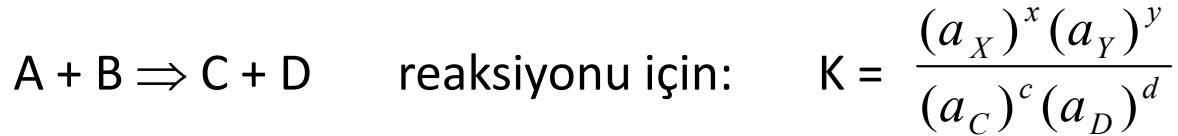
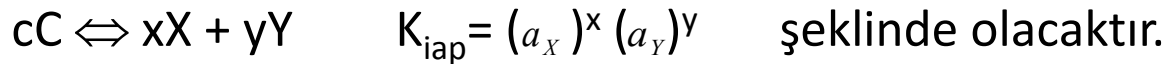


Tuzlu sularda ya da seyreltik olmayan çözeltilerde, $\gamma \neq 1$ yani aktivite (a_i) \neq molal konsantrasyon olacak ve kütle devinim kanunu, iyonik güç kullanılarak hesaplanan aktivite katsayıları cinsinden yazılacaktır.



Bu eşitlikte, a_X = X iyonunun aktivitesidir. Aktivite aynı zamanda, [X] şeklinde de gösterilebilir.

Ölçülen aktivitelerin ürünü olan iyonik aktivite ürünü (K_{iap}), herhangi bir sıvı çözeltinin doygunluğunu test etmek için kullanılır. Doğal bir sudaki herhangi bir mineral denge reaksiyonu için K_{iap} değeri mineralin K_{sp} 'si ile karşılaştırılır. C mineralinin aşağıda verilen reaksiyona göre çözündüğü durumdaki K_{iap} değeri:



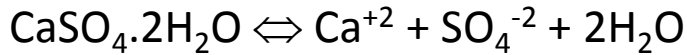
Denge-dışı koşullarda, bir çözeltinin gerçek iyonik aktivite ürünü (IAP) çözünürlük ürününe (K_{sp}) eşit değildir. Herhangi bir çözeltinin bir katı faz veya minerale göre doygunluk durumunu ortaya koyan doygunluk indeksi (DI) şu şekilde tanımlanır:

$IAP > K_{sp}$ veya $Di = IAP / K_{sp} > 1$ aşırı doymun

$IAP = K_{sp}$ veya $Di = IAP / K_{sp} = 1$ doymun (denge hali)

$IAP < K_{sp}$ veya $Di = IAP / K_{sp} < 1$ doymun değil

Örnek: EK'de verilen termodinamik verileri kullanarak 25°C'de jipsin çözünürlük çarpanını hesaplayın.



$$K_{eq} = \frac{a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

Çözeltinin seyreltik olduğu ve katı bir faz olan jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aktivitesinin 1'e eşit olduğu kabul edilirse, denge sabiti;

$$K_{eq} = a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}} = K_{sp}$$

olacaktır.

K_{eq} jipsin çözünürlük çarpanını (K_{sp}) temsil edecektir.

EK'ten, reaksiyonun standart serbest enerjileri bulunarak;

$$\Delta G_R = -132.35 -177.34 -2 \times 56.69 - (-429.36) = +6.29$$

Mineral/bileşik	GSE kkal/mol
CaSO ₄ .2H ₂ O	-429.36
H ₂ O	-56.69
Ca ⁺²	-132.35
SO ₄ ⁻²	-177.34

$$\log K_{eq} = \frac{-\Delta G_R}{2.303 RT} = -4.61$$

veya

$$K_{eq} = 10^{-4.61}$$

veya $K_{sp} = 10^{-4.61}$

Örnek: Sudaki kalsiyum aktivitesi $10^{-3,5}$ ve sülfat aktivitesi ise $10^{-1,5}$ 'dir. Suyun jips mineraline göre doymuluk derecesini (denge durumunu) tespit ediniz.

İyon aktivite ürünü (IAP) $10^{-3,5} \times 10^{-1,5} = 10^{-5,0}$. Bir önceki örnekten çözünürlük çarpanı (K_{sp}) $10^{-4.61}$ olarak bulunmuştu. IAP K_{sp} 'den küçük olduğundan, çözelti jipse göre doymun değildir.

$$\frac{IAP}{K_{sp}} = \frac{10^{-5.0}}{10^{-4.61}} = 10^{-0.39} = 0.41 \quad (1'den küçük)$$

veya $\log \frac{IAP}{K_{sp}} = -0.39$ veya $RT \ln \frac{IAP}{K_{sp}} = -0.53$

Örnek: Galen (PbS) ve sfaleritin (ZnS) 25 °C'de çözünürlüklerini bulunuz. Bu iki mineralin birlikte dengede olduğu bir çözeltide $[Pb^{+2}] / [Zn^{+2}]$ oranı kaçtır? Çinko konsantrasyonunun kurşundan 100 kat fazla olduğu bir çözeltiden ilk olarak galen mi yoksa sfalerit mi çöker? (aktivite = molalite kabul ediniz).

$$\frac{PbS}{ZnS} = \frac{10^{-27.5}}{10^{-24.7}} = 10^{-2.8} \text{ veya}$$

$$\frac{Pb}{Zn} = 0.00158$$

$$\frac{Zn}{Pb} = 631$$

$$\frac{Zn}{Pb} = 100 \quad \text{olduğunda } 100 < 631 \text{ galen çökelecektir.}$$

Örnek: Deniz suyundaki derişimler:

$$\text{Sr} = 9 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{CO}_3 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{SO}_4 = 0.028 \text{ mol/l}$$

Deniz suyundan hangi mineralin önce çökmesi beklenir?

Sölestin (SrSO_4) ? stronsiyanit (SrCO_3) ?

(a = m veya $\gamma = 1$ kabul edilecektir)

$$\text{SrSO}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow K_{\text{sp}} = 10^{-6,52} \quad \text{IAP}_{\text{Söl}} = (9 \times 10^{-5}) (0.028) = 10^{-5,60}$$

$$\text{SrCO}_3 \rightleftharpoons \text{Sr}^{+2} + \text{CO}_3^{-2} \rightarrow K_{\text{sp}} = 10^{-9,0} \quad \text{IAP}_{\text{Str}} = (9 \times 10^{-5}) (2 \times 10^{-5}) = 10^{-8,74}$$

$$\text{SI}_{\text{Söl}} = \frac{10^{-5,60}}{10^{-6,52}} = 10^{0,92} = 8.31$$

$$\text{SI}_{\text{Str}} = \frac{10^{-8,74}}{10^{-9,0}} = 10^{0,26} = 1.81$$