|  |
| --- |
| **KİM 313 dersi “”Fizikokimya, Prof. Dr. Yüksel Sarıkaya, Gazi Kitabevi, 2008” kitabından bire bir anlatılmaktadır.****Uygulama dersleri ise “Fizikokimya Problem Çözümleri; Yüksel Sarıkaya, Gazi Kitabevi, 2005” kitabındaki sorulardan hazırlanmaktadır.** **Sınav soruları kitabın içindeki çözümlü sorular ve her konu sonunda bulunan sorular ile çözümleri yapılmış sorulardan esas alınarak hazırlanmaktadır.** |

**Elektrolitik Çözeltilerin Termodinamiği**

İyonlaşarak çözünen ve çözeltinin elektriksel iletkenlik göstermesine yol açan maddelere **elektrolit** denir. Orta derişimdeki çözeltisi iyi elektriksel olan bir maddeye **kuvvetli elektrolit,** kötü elektriksel iletken olan maddeye de **zayıf elektrolit** denir.

Kimyasal formüllerine göre yapılan bir başka sınıflandırmada elektrolitler **gerçek elektrolitler ve potansiyel elektrolitler o**larak ikiye ayrılmaktadır.

Elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle iyonların birkaç çözücü molekülü ile satılmasına ve çözelti içnde bu moleküllerin birlikte hareket etmesine **solvatasyon** adı verilir. Çözücünün su olması halindeki solvatasyona **hidratasyon** denir.

**İyonların Termodinamik Özellikleri**

Standart basınç ve tüm sıcaklıklarda sudaki hidrojen iyonunun elementlerinden oluşumu sırasında tüm termodinamik fonksiyonlardaki değişimler sıfır kabul edilmiştir. Bu durum şöyle gösterilebilir.

½ H2(g) ==H+(aq)

ΔHf(H+,aq)=0 (tüm sıcaklıklarda)

ΔSf(H+,aq)=0 (tüm sıcaklıklarda)

ΔGf(H+,aq)=0 (tüm sıcaklıklarda)

Bu kabul iyonik tepkimelerde kullanılarak diğer iyonlar için aynı termodinamik nicelikler bulunur.

**Elektrolitik Çözeltilerde Kimyasal Potansiyel ve Aktiflik Kavramları**

Çözeltide yan yana bulunan artı ve eksi iyonların aktiflik ve aktiflik katsayıları ayrı ayrı belirlenemediğinden kimyasal potansiyelleri de ölçülebilen niceliklere bağlı olarak yazılamaz. Burada, çözelti içindeki bir elektrolitin kimyasal potansiyelini **ortalama iyonik aktiflik ve ortalama iyonik aktiflik katsayısı** gibi mutlak değeri denel ya da kuramsal yoldan belirlenebilen niceliklere bağlayacağız.

Bir elektrolit çözeltisi içinde çözücü, elektrolit, katyon, anyon ve iyon çiftlerinin mol miktarları sırasıyla n1, ni, n+, n- ve niç olsun. Bu molar miktarlar arasında madde denkliğine göre

n+=ѵ+ni –niç ve n-=ѵ-niç

olur.

Bir elektrolit çözeltisinin Gibbs enerjisi adı verilen tüm serbest entalpisi sıcaklık ve basınç yanında n1, ni, n+, n- ve niç değişkenlerine de bağlı olarak yazıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir.

dg= -sdT + vdp + µ1dn1 + µ+dn+ +µ-dn- +µiçdniç

Bu eşitlik

dg= -sdT + vdp + µ1dn1 + (ѵ+µ+ + ѵ-µ-)

haline getirilir.

Buradan,

dg=-sdT + vdp +µ1dn1 +µidni

elde edilir.

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta

dg= µ1dn1 +µidni

g=µ1n1 + µini

n1dµ1 + nidµi

şeklinde yazılabilir.

**Debye-Hückel Kuramı**

1923 yılında Debye ve Hückel adlı bilim adamları kuvvetli elektrolitlerin seyreltik çözeltileri için istatistik mekanik yardımıyla katyonun, anyonun aktiflik katsayısı ile ortalama aktiflik katsayılarını veren kuramsal eşitlikler türetmişlerdir.

Buna göre

ln$γ$∓ = -1,174 z+ z- (I)1/2/(1+I)1/2

u eşitlikteki iyon şiddeti çok seyreltik çözeltiler için çok küçük olur ve son eşitlikteki ikinci terim 1’in yanında ihmal edilebilir. Elde edilen yeni eşitlik **Debye-Hückel sınır yasası** olarak tanımlanır.

ln$γ$∓ = -1,174 z+ z- (I)1/2