MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 465
ATATÜRK EĞİTİM FAKÜLTESİ YAYIN NO: 8

ELEKTROKİMYA VE KİMYASAL TERMODİNAMİK

Prof.Dr. Musa Şahin

Marmara Üniversitesi
Atatürk Eğitim Fakültesi
Öğretim Üyesi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

CD
553
.S34
1989

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 465
ATATÜRK EĞİTİM FAKÜLTESİ YAYIN NO: 8

Hayri Pınar
Tarafından Bağışlar.

ELEKTROKİMYA
ve
KİMYASAL TERMODİNAMİK

Prof.Dr. Musa Şahin

Marmara Üniversitesi
Atatürk Eğitim Fakültesi
Öğretim Üyesi

Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı
0009765

Kütüphanesi
Demirbaş Kayıt No: 1054
Tarih: 8-1-1990

İSTANBUL-1989

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE ve DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ISBN 975 - 400 - 013 - 1

Marmara Üniversitesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Döner Sermaye İşletmesi
Matbaa Biriminde Basılmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
KÜT. DÖK. D. BSK.
E.N.
9765

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Merhume annem Emine Şahin
ve Sevgili babam Mecit Şahin'in hatıralarına
ithaf ediyorum

T. C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
Teknik Eğitim Fakültesi
Kütüphanesi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖNSÖZ

Bu kitap Fizikokimyanın önemli iki bölümünü oluşturan "ELEKTROKİMYA ve KİMYASAL TERMODİNAMİK" konularını kapsamaktadır.

Kitabın hazırlanmasında senelerden beri bu derslerin yürütülmesinde hazırladığım notlar esas alındı. Konular bol bol çözümlü örneklerle anlatılmaya çalışıldı. Kitabın tümünde SI birim sistemi esas alınmakla beraber çoğu yerde C.G.S. birim sistemlerinden de yararlanıldı. Okuyucularıma yararlı olacağını ümit eder daha geniş bilgi için kitabın sonunda verilen kaynaklardan yararlanılmasını tavsiye ederim.

Kitabın basılmasında maddi manevi yardımlarını gördüğüm herkese bu arada özellikle Prof.Dr.Hakkı Dursun'a, Prof.Dr.Sait Sevgener'e, Dr.Aşkın Çelik'e Üniversitemiz Teknik Eğitim Fakültesi Matbaa bölümünün tüm öğretim elemanlarına ve teknik personeline burada teşekkür etmek benim için ödenmesi zevkli bir borçtur.

Bütün dikkatlere rağmen dizgi ve düzen hatalarından dolayı okuyuculardan şimdiden özür dilerim. İlerde kitabın daha iyi bir şekilde düzenlenmesi için yapıcı tenkitlerinizi şimdiden beklediğimi belirtmek isterim.

Musa ŞAHİN
Ekim 1989

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

ELEKTROKİMYA I

1. 1 Elektrolitik İletkenlik 5
1. 2 İletkenliğe Etki Eden Faktörler 6
1. 3 İletkenliğin Uygulamaları 8

2. 1 Taşıma Sayıları 11
2. 2 Taşıma Sayılarının Tayini 12

3. 1 Elektromotor Kuvvet (E.M.K) 14
3. 2 Pillerin E.M.K. larının Hesaplanması 15
3. 3 Bir Pilin E.M.K.'nin Ölçülmesi 19
3. 4 Elektrod Potansiyellerinin Ölçülmesi (Hesaplanması) 20
3. 5 Elektrod ve Standart Elektrod Potansiyellerinin Hesaplanması 21
3. 6 Elektrod Türleri 23
3. 7 Pillerin Sınıflandırılması 28
3. 8 E.M.K. Uygulamaları 35

4. 1 Elektroliz - Polarizasyon 55
5. 2 Elektrodlarda İyonların Ayrışma Sırasının Bulunması 58
4. 3 Elektroliz Uygulamaları 61
4. 4 Anot - Katot Olaylarının Özetlenmesi 64
4. 5 Aşırı Gerilim Teorileri 66
4. 6 Korozyon 69
4. 7 Elektrolizde Pratik Problemler 72

5. 1 Çözücüler 75
5. 2 Elektrolitler 76

6. 1 Akım-Voltaj Eğrileri 77
6. 2 Elektrokimyasal Reaksiyonların Açıklanmasında Yararlanılan Yöntemler 80
6. 3 Amperometrik Titrasyon 93
6. 4 Polarografik ve Limit Akım Yoğunluğu ile İlgili Uygulamalar 94

7. 1 Sınaî Piller 96

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KİMYASAL TERMODİNAMİK II

8. 1 Temel Kavramlar 112
8. 2 Enerji 114
8. 3 İdeal Bir Gazın Genişleme ve Sıkışma İşi 117
8.4 Adiabatik Değişmelerde İş 125
8.5 Potansiyel ve Kinetik Enerji 130

9. 1 İç Enerji ve Termodinamiğin Birinci Kanunu 134
9. 2 Entalpi 137
9. 3 ΔH ve ΔE Arasındaki Bağıntı 138
9. 4 Isı Kapasitesi ve Molar Isılar 141
9. 5 Termodinamik Koordinatlar 142
9. 6 Molar Isıların Sıcaklıkla Değişimi 145
9. 7 Entalpinin Sıcaklıkla Değişimi 146
9. 8 Termokimya 147
9. 9 Kalorimetri 149

10. 1 Termodinamiğin İkinci Kanunu 150
10. 2 (Carnot) Karno Çevirini 150

11. 1 Entropi 157
11. 2 Entropinin Fizik Anlamı 163
11. 3 Entropi Değişiminin Hesabı 164
11. 4 İdeal Gazlar İzotermal Olarak Karıştırıldıklarında Entropi Değişmeleri 170

12. 1 Termodinamiğin Üçüncü Prensibi 172
12. 2 Standart Mutlak Entropiler 175

13. 1 Termodinamiğin Kimyadaki Uygulamaları 179
13. 2 Kimyasal Dengenin Termodinamik Koşulları 182
13. 3 Denge Şartlarından Yararlanarak Clapeyron–Clausius Denkleminin Elde Edilişi 183
13. 4 Serbest Entalpi ve Denge 190
13. 5 Serbest Entalpi, Kimyasal Potansiyel, Aktivite, Fugasite 193

KAYNAKLAR 197

KONU İNDEKSİ 198

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I

ELEKTROKİMYA

GİRİŞ:

Elektrokimya temelde iki tip olayı inceleyen Fizikokimyanın önemli bir bilim koludur. Bu olaylardan biri elektrolitler içindeki olayları inceleyen birinci tipe; İletkenlik, kondüktimetrik titrasyon, taşıma sayıları, elektrolitik dissosyasyon, elektroforez, katoforez gibi olaylar girer. Bu olaylarda temel prensip uygulanan elektrik alanının şiddeti (E) ya da gerilimin (V) etkisi altında iyonların iletkenlikleri, taşıma sayıları, elektrolitlerin dissosyasyon dereceleri elektrolitler hakkında hem kalitatif hem de kantitatif bilgiler edinilmesini sağlar. Elektrolit sınıfına giren bu tür iletkenlere elektrolit ya da ikinci sınıftan iletkenler adı verilecektir.

İkinci tip olaylarda ise elektrokimyasal enerjinin elektrik enerjisine, ya da tersi olan yani elektriksel enerjinin kimyasal enerjiye dönüştüğü durumlar incelenir. Bu tip olaylarda bir elektrokimyasal reaksiyon söz konusudur. Genelde olaylar elektron alışverişi ile yürür. Elektrokimyasal reaksiyon; ya ikinci sınıf iletken denen elektrolitler de ya da birinci sınıf iletken diye adlandırılan metalik iletkenlerde veya her ikisinin arasında yer alır. İkinci tip olaylar diye adlandırılan ve elektrokimyanın temelini oluşturan konuları da iki sınıfa ayırmak mümkündür. Pratikte incelenirken iki sınıfa ayırarak incelenir.

1) Elektromotor kuvvet ölçümüne dayanan termodinamik bakımdan dengede olan olaylardır. Başka bir ifade ile kimyasal enerjinin elektriksel enerjiye dönüştüğü olayları inceler. Çoğunlukla revekrsibil olayları içerir. Genelde bu olaylara potansiyometrik olaylar denir.

2) Elektroliz olaylarını inceleyen diğer bölümde, elektriksel enerji yardımıyla oluşan kimyasal olayları inceler. Bu olayların hızı, uygulanan akımın şiddetine bağlı olup çoğunlukla ireverisibil olaylardır. Bu olaylara elektroliz, amperometri, polarografi, kronoamperometri girer.

Özetlenecek olursa, elektrokimya: Uygulanan bir gerilimin etkisi altında birinci ve ikinci sınıf iletkenlerde meydana gelen değişikleri ayrıca dışardan bir gerilim uygulamadan yine birinci ve ikinci sınıf iletkenlerde meydana gelen değişikleri inceleyen bir bilim koludur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BİRİM SİSTEMLERİ

İki fiziksel niceliği karşılaştırmak için bir birim kullanmak ihtiyacını duyarız. Böylece söz konusu olan büyüklüğün bizde uyandırdığı anlamı kıyas birimlere karşılaşturarak yeni niceliğin hakkında fikir sahibi oluruz. Örneğin kimyada çok kullanılan derişik ve seyreltik terimleri tek başlarına bir anlam taşımazlar. Kimine göre derişik olan diğerine göre seyreltik olabilir. Tatlı, tatsız gibi terimler de şahıslara göre değişen ve göreli dediğimiz niceliklerdir. Bu tip kargaşalığı önlemek için fiziksel nicelikler birimlerle ifade edilir. Üç temel birim vardır. Diğer birimler ya bunlardan türetilir ya da bunların küçük büyük katları alınır. Bu temel birimler Uzunluk, kütle ve zamandır. Bunları kullanarak iki temel birim sistemi oluşturulmuştur.

1) Uzunluk birimi santimtere (cm), kütle birimi (g) ve zaman birimi (s), olarak bu terimlerin ingilizce karşılıklarının ilk harflerini bir araya getirerek türetilen C.G.S. (cm, g, s) sistemi oluşturulmuştur.

2) Uzunluk birimi metre (m), kütle birimi (Kg), zaman birimi saniye (s) alınarak yine bu terimlerin ingilizce karşılıklarının ilk harfleri bir aray yazılarak M.K.S. (m. Kg. s) sistemi oluşturulmuştur.

1960 yılında toplanan uluslararası birim birliğini sağlamayı amaçlayan, uluslararası ağırlıklar ve ölçüler genel konferansında, kısacası SI olan ve MKS sistemine dayanan birim sistemi kabul edilmiştir.

ÇİZELGE 1 : SI sisteminde temel birimler:

Temel büyüklük	Birimin adı	Birimin sembolü
Uzunluk	Metre	m
Kütle	Kilogram	Kg
Zaman	Saniye	s
Eletrik akımı	Amper	A
Termodinamik sıcaklık	Kelvin	K
Aydınlatma şiddeti	Candela	Cd
Madde miktarı	mol	mol

Bu birim sistemlerinden duruma göre uygun olanı kullanılabilir. Ancak uluslararası birliğe uymak için M.K.S. sistemini kullanmak yararlı olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE : 2 SI birimlerinden türetilen bazı birimler

Temel büyüklük	Birim adı	Simgesi	Boyutu
Enerji, ısı miktarı			
İş	Joule	J	$Kgm.^2 s^{-2} = N.m = V.C$
Kuvvet	Newton	N	$Kgm.s^{-2} = Jm^{-1}$
Elektrik yükü	Coulomb	C	$A.s = J.V^{-1}$
Elektriksel gerilim	Ohm	V	$J.A^{-1}.s^{-1} = W.A^{-1}$
Elektriksel direnç	Ohm	Ω	$V.A^{-1}$
Güç	Watt	W	$J.s^{-1} = A^2.\Omega$
Elektriksel sığa	Farad	F	$C.V^{-1}$
Magnetik akı	Weber	Wb	$J.A^{-2} = V.S$
Sıcaklık derecesi	derece celsius	C	O°C=273,16 K
Frekans	Hertz	Hz	Saniye devir.

Elektrokimyada en çok kullanılan enerji, kütle, iş birimleri olduğuna göre bunların üzerinde biraz durmak gerekir. Bunun için sık sık kullanılan terimleri gözden geçirmekte yarar vardır. Öncelikle madde miktarını ifade etmek için kullanılan konsantrasyon terimleri nelerdir görelim. Bilindiği gibi hesaplamalarla molarite, aktivite, molalite ve normalite terimleri kullanılır. Elektrokimyada daha çok molalite kullanılır. Molalite: 1000 gram çözücüde çözünen madde miktarıdır. Fakat diğer konsantrasyon terimleri, özellikle aktivite (a= mγ+) terimi en çok kullanılır.

Elektrik potansiyel farkı: Elektrik yüklerinin hareketini sağlayan kuvvettir. Elektrik potansiyel farkı volt ile ifade edilir. Direnci 1 Ohm (Ω) olan bir iletkenden bir amperlik (1A) akım şiddeti geçebilmesi için iletkenin iki ucu arasındaki potansiyel farkının 1 volt olması gerekir. O halde potansiyel farkı V= I.R olur.

V potansiyel farkı (volt), I akım şiddeti (amper), R iletkenin derinci (Ohm) dir.

Elektriksel iş: Elektrik yüklerinin potansiyel farkı altında hareketleridir.
Elektriksel iş: Potansiyel farkı x Elektrik yükü Potansiyel farkı volt, elektrik yükü de coulomb ise, elektriksel iş joule olarak ifade edilir.

Bir elektirk yük birimi $F/N = \frac{96500}{6,02x10^{23}} = 1,60x10^{-19}$ coulomb

96500 coulomb = 1 Faradaydır = F ile gösterilir
Joule (J) = Volt (V) x Coulomb (C)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek : 5 coulombluk bir akım yükü 100 voltluk potansiyel altında kaldığında yaptığı işi bulunuz?

Elektriksel İş = Elektrik enerjisi = 100V x 5(C) = 500J.
Coulomb = Amper x saniye
J = Volt x Amper x saniye = V x I x saniye = I^2 R. Saniye

VI = I^2. R Watt elektrik gücüdür.
1(J) = 1 (1Watt) x (saniye) = elektrik gücü x saniye

Joule : Gücü bir watt olan bir elektrik tüketicisinin (bir direncin) bir saniyede yaptığı işe bir joule denir.

Örnek: 1 Wattlık bir lamba, bir saat açık tutulduğunda harcadığı elektrik enerjisi kaç jouledür.
Elektrik enerjisi (iş)= 1 Watt x 1 x 60 x 60 (saniye)= 3600 Watt-Saniye= 3600 Joule
Pratikte watt-saniye yerine, watt-saat ve onun 1000 katı olan kilowatt-saat (kwh) kullanılır.

Örnek : 1000 wattlık bir elektrikli ısıtıcı günde sekiz saat çalıştırıldığında harcanan enerji kaç kwh ve kaç joule'dir.

Elektrik enerjisi : 1000 x 8 = 8000 watt-saat = 8 kwh
1000 x 8 x 60 x 60 x = 2,88 x 10^7 watt-saniye = 288 x 10^7 Joule

Enerji birimlerini birbirine çevirmekte zorluklarla karşılaşmamak için ideal gaz denklemini hatırda tutmak ve R molar gaz sabitinin birkaç değerini bilmek yeterli olur. Sırasıyla n mol ve 1 mol için:

P.V = n RT ve PV = RT

şeklinde yazılabilir. R'ın çeşitli birimlerde değeri aşağıya çıkarılmıştır.

R'nın birimi : (cal	Joule	erg	lt - Atm.) x mol^{-1} $derece^{-1}$
Sayısal değeri 198	4,18	4,18 x 10^7	0,082

Bir pilin elektromotor kuvveti 1,5 volt olduğuna göre 1F lık akım için, pilin enerjisini jul, kalori ve erg cinsinden hesaplayınız.
Enerji = Volt x coulomb = 1,5(volt) x 96500 (Coulomb) = 144750 J.

Pilin enerjisi : Cal	Joule	erg	lt-Atm
34629,18	144750	1,4475 x 10^{11}	2839,59

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Elektrik olaylarında, enerjinin yanında, çoğu kez akım yoğunluğu kullanılır.
Akım yoğunluğu : devreden geçen akım şiddetinin akımın geçtiği alana oranıdır.
Akım yoğunluğu J, akım şiddetini I ve yüzeyi (S) ile gösterirsek

$$J = \frac{I}{S}$$

Örnek : Toplam yüzeyi 100 cm^2 olan bir elektrod üzerine 500 amperlik bir akım şiddeti gönderiliyor. Akım yoğunluğunu bulunuz.

$$J = \frac{500\ (Amper)}{100\ (cm^2)} = 5\ A.\ cm^{-2}\ \text{olur.}$$

İletkenlik ölçümlerinde de, direnç birimi için Ohm (Ω). Eşdeğer iletkenlik için $Ohm^{-1}m^2\ mol^{-1}$ konsantrasyon için de mol/dm^3 birimlerini kullanmak gerekir.

Akım şiddetini çok az olduğu durumlarda da Amper yerine mikroamper (μA) kullanılır. 1 mikro amper = 10^{-6} amperdir.

1-1 Elektrolitik İletkenlik :

Boyu l , kesiti s ve öz direnci ρ olan bir iletkenin direnci

$$R = \rho \frac{l}{s} \qquad 1$$

Direncin tersi iletkenlik (1/R) özdirencin tersi de öziletkenlik (χ) veya spesifik iletkenliktir. Buna göre direnç,

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{s} \qquad 2$$

olur. l ve s elektrot ve iletkene bağlı miktarlar olduğundan l /s = K (Kap sabiti veya hücre sabiti) olarak bilinir. Direnci veya iletkenliği incelenen ortam ikinci sınıftan iletkense kap sabiti, spesifik iletkenliği belli bir iletkenden yararlanarak tayin edilir. Diğer ölçümler için bu sabit sayı kullanır.

Örnek 1 : 25 °C da spesifik iletkenliği (χ) 1,413 x 10^{-3} ohm^{-1} cm^{-1} 0,01 N KCl çözeltisinin direnci ölçülmüş ve 707,7 Ohm bulunmuştur. Buna göre kullanılan elektrodların kap sabitlerini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$R = \frac{1}{\chi} . K \quad \rightarrow \quad K = \chi . R$$

ifadesinde K = 1,413 x 10^{-3} (ohm-1 cm-1) 707,7 Ohm = 0,999 cm-1 olur. İkinci sınıf iletkenlerde önemli olan diğer bir miktar da eşdeğer iletkenliktir. Eşdeğer iletkenlik spesifik iletkenliğin cm^3 deki eşdeğer grama oranı olarak bilinir ve

$$\Lambda = \frac{\chi (Ohm^{-1} cm^{-1})}{n (mol \ \ cm^{-3})} = \frac{\chi}{n} \ ohm^{-1} cm^2 \ mol^{-1} \qquad 4$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeyi daha da düzenlersek

$$\Lambda = \frac{10^3 . \chi}{n (lt)} = \frac{10^{-3} . \chi}{c (lt)} \ Ohm^{-1} cm^2 mol^{-1} \ (n = c)$$

Örnek 1'deki çözeltinin eşdeğer iletkenliğini hesaplayınız.
Çözüm: Örnek 1 deki çözeltinin konsantrasyonu 0,01 eşdeğergarm / yt olduğuna göre 1 cm^3 deki eşdeğer gram sayısı 0.01 x 10^{-3} eşdeğer gram olur. Her iki durumda da,

$$mol/cm^3 : = \frac{\chi}{n} = \frac{1,413 \times 10^{-3}}{0,01 \times (mol/cm^{-3})} - = 141,3 \ ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$$

$$mol/lt : = \frac{\chi}{n} = \frac{10^3 . 1,413 \times 10^{-3}}{0,01 \ (mol \ yt^{-1})} = 141,3 \ ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$$

1-2 İletkenliğe etki eden faktörler:

İletkenliğe etki eden faktörlere geçmeden önce iletkenlerin gruplandırılmasını görelim;

İletkenler elektriği iletmeleri yönünden başlıca üç gruba ayrılır.
1) Birinci sınıftan iletkenler veya metalik iletkenler . Bu gruptaki iletkenlerde akım maddede serbest olarak bulunan elektronlar yardımıyla olur. akım geçişi sırasında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunlarda direnç katsayısı nefatiftir. (dR/d < 0). Yani sıcaklık artınca direnç de artar.
2) İkinci sınıftan iletkenler veya elektrolitik iletkenler de akım maddede bulunan iyonlar yardımıyla iletilir. Akım geçmesi sonucu madde taşınması olur. Bu gruba giren iletkenlere elektrolit denir. Gaz sıvı ve katı halinde bulunabilirler. O halde ikinci sınıftan iletkenlik gösterenlere elektrolit denir. Örneğin NaCl sulu çözeltisi elektrolit olduğu gibi katı NaCl ve katı AgCl de elektrolitiir. Çünkü iki durumda da akım iyonlar yardımıyla iletilir. Bu sınıftaki iletkenlerde direnç katsayısı poziüfür. (dR/dt > 0) yani sıcaklık artınca iletkenlik artar. Diğer bir ifade ile dirençleri azalır.
3) Karma iletkenler: Bunlarda da akım kısmen iyonik kısmen elektroniktir. Alkali

metallerin NH_3 içindeki iletkenlikleri buna örnektir. Şimdi iletkenliğe etki eden faktörlerin neler olduğunu görelim (Elekktrolitlerin iletkenliğine etki eden faktörler):

1) Maddenin türünün etkisi : Bu özellik maddenin iyonlarına tamamıyla dissosiye olup olmamasına bağlı bir husustur. İyonlarına tamamıyla ayrılan elektrolitlere kuvvetli (KCI, HCI, H_2SO_4 sulu çözeltileri v.s.). iyonlarına kısmen dissosiye olanlara da zayıf elektrolit (CH_3COOH, NH_3 sulu çözeltileri v.s.) denir.
2) Sıcaklığın etkisi; Sıcaklığın etkisi doğrudan olmayıp iyonların hızına etki eden bir faktördür. İyonların hızına etki eden her faktör iletkenliğe de etki eder.

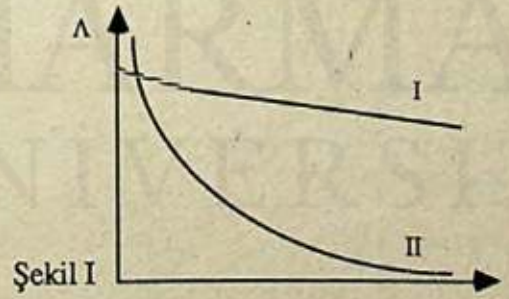
$$\Lambda_t = \Lambda_{18}\,[1+\alpha(t-18)]$$

3) Konsantrasyon etkisi; En önemli etkenlerdendir. Direnci azaltıcı etkisi vardır. Direnç artınca iletkenlikte artar. Eşdeğer ve spesifik iletkenliklere etkisi ayrı ayrı incelenmesi gerekir.

a) Kuvvetli elektrolitlerde konsantrasyon etkisi;
Kohlrausch kuvvetli elektrolitlerin eşdeğer iletkenliklerinin konsantrasyonunun karekökü ile değişiminin

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{C}$$

ifadesine uyduğunu denel olarak bulmuştur. Kuvvetli elektrolitlerde tamamıyla dissosyasyon söz konusu olduğundan $c \rightarrow 0$ olurken $\Lambda = \Lambda^\circ$ olur. Λ° a limit eşdeğer iletkenlik denir ve iyon için sadece sıcaklığa bağlı olan bir sabit miktardır. Örneğin 25° de hidrojen iyonunun limit eşdeğer iletkenliği $\Lambda^\circ_{H_3O^+} = 349{,}8$ ohm^{-1} cm^2 mol^{-1} dir. Kuvvetli elektrolitlerin limit eşdeğer iletkenlikleri grafik yolla bulunabilir. Şekil (1), Eğri I



Şekil I

b) Zayıf elektrolitlerde konsantrasyonun etkisi;

Şekil (1) eğri II'den görüldüğü gibi zayıf elektrolitlerin limit eşdeğer iletkenlikleri çok seyreltik bölgelerde hızlı olarak artmaktadır. bunların eğrilerinin (eğri II) extrapolasyonu mümkün değildir. Zayıf elektrolitler halinde başka yöntemlere başvurulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Tamamıyle dissosiye olan bir elektrolitin limit eşdeğer iletkenliği elektroliti oluşturan iyonların limit eşdeğer iletkenliklerinin toplanmından bulunur. Örneğin KCl'in limit eşdeğer iletkenliği;

$$\Lambda^{\infty}_{KCl} = \Lambda^{\circ}_{K^+} + \Lambda^{\circ}_{Cl^-}$$

İletkenlik; yüklü partiküllerin elektrik alanının (E) etkisi altında hareketleri olduğuna göre ve elektrik alanı E = V / l , gerilim V = İ.R göz önüne alınarak spesifik iletkenlik için şu ifadeler yazılabilir.

$$R = \frac{1}{\chi}\frac{l}{S} = \rho\frac{l}{S} \qquad \text{yada} \qquad \chi = \frac{1}{R}\frac{l}{S}$$

$$\chi = \frac{1}{V/I}\frac{l}{S} \qquad \text{yada} \qquad \chi = \frac{I}{V}\frac{l}{S} = \frac{I}{S}\frac{l}{V}$$

Öte yandan akım yoğunluğu J = İ/S ve elektrik alanının değerleri (6) ifadesinde yerine konulacakk olursa, spesifik iletkenlik için şu eşitlik yazılabilir

$$= \frac{J\,(Amper/cm^2)}{E\left(\frac{Amper.ohm}{cm}\right)} = \frac{J}{E}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$$

Problem: 5 A lik, 220 Voltluk bir gerilim, toplam yüzeyleri 10 cm^2 ve birbirlerinden uzaklıkları 0,8 cm olan elektrotla konsantrasyonu 0,0IN çözeltinin direnci okunmuştur. Bu çözeltinin; spesifik iletkenliğini, spesifik direncini, direncini ve eşdeğer iletkenliğini bulunuz.

Cevap : (= 1,818.10^{-3} ohm^{-1} cm^{-1} ; ρ = 549,99 ohm.cm; R = 43,99 ohm;
Λ= 181,8 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}

1-3 İletkenliğin uygulamaları :

1) Az çözünen bir tuzun çözünürlüğü: çözürnürlük çarpımının ifadesiniden bulunur. Çözünürlükten çarpıma geçilir.

Örnek 25°C AgCl ün spesifik iletkenliği 3,402 x 10^{-6} ohm^{-1} cm^{-1} ve
$\Lambda^{\circ}_{Ag^+}$= 61,92, $\Lambda^{\circ}_{Cl^-}$ = 76,34 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1} olduğuna göre

a) AgCl ün çözünürlüğünü b) AgCl nün çözünürlük çarpımını bulunuz.

$$c = \frac{10^3\,(\chi_{çöz} - \chi_{su})}{\Lambda^{\circ}_{Ag^+} + \Lambda^{\circ}_{Cl^-}} = \frac{10^3.(3.602 - 1,60)\times 10^{-6}}{61,92 + 76,34} = 1,448 \times 10^{-5}\ mol\ lt^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$K_{AgCl} = [Ag^+]\ [Cl^-] = [Ag^+]^2 = 209 \times 10^{-10}\ mol^2/lt^2$$

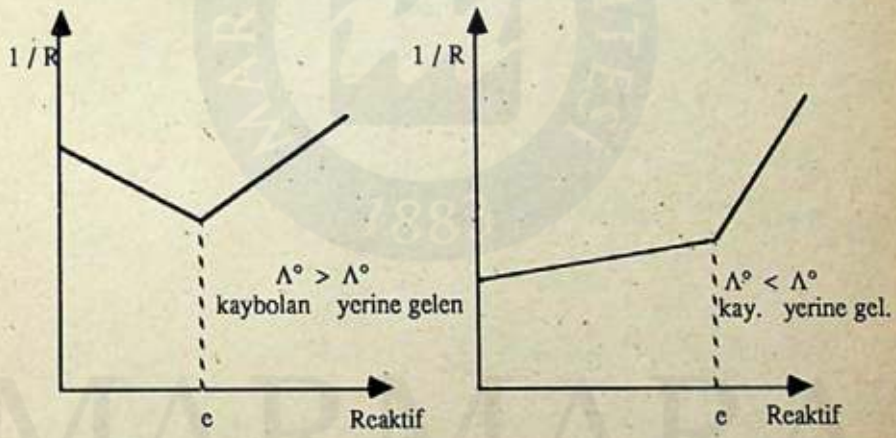
2) Kondüktimetrik titrasyon

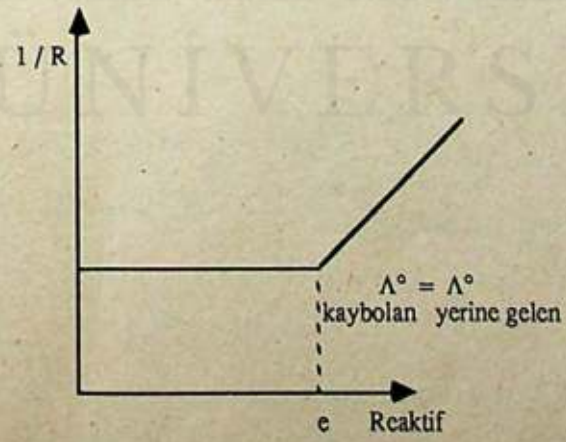
$$A^+ + B^- + (C^+ + D^-) \rightleftarrows AD + B^-(C^+)$$
$$\downarrow$$

1500 — 2000 frekanslı alternatif akım çözeltiye uygulanır çözeltinin konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide gayet küçük bir alternatif akım oluşur. Reaktif ilavesiyle bu akımın değişimi izlenir. Reaktif seçiminde esas olan nokta şudur.

a) Reaktifin bir iyonu ile, incelenecek çözeltininbir iyonu ya çözünmeyen bir tuz ya da iletken olmayan bir madde versin

b) Yer değiştiren iyonların iletkenlikleri arasındaki fark büyük olmalı, bu durumda iletkenlik eğrileri aşağıdaki durumları gösterir.





100 cm^3 0,01 N HCl çözeltisi IN NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Kuvvetli elektrolitlerin tamamıyle dissosiye oldukları ve titrasyon esnasında hacım değişmesinin olmadığını farzederek her NaOH ilavesindeki spesifik iletkenlik değişmesini hesaplayınız ve grafikle gösteriniz.

$\Lambda^\circ_{H^+} = 349,82$ $\Lambda^\circ_{Na^+} = 50,11$, $\Lambda^\circ_{Cl^-} = 76,34$, $\Lambda^\circ_{OH^-} = 198$ dir.

Çözüm : $NaOH + HCl \rightarrow H_2O + NaCl$ veya

$H^+ + NaOH \rightarrow H_2O + Na^+$

Ekivalens noktasına kadar H^+ iyonları yavaş yavaş kaybolmakta bunların yerine çözeltye Na^+ girmektedir. Buna göre ekivalans noktasında önce

$\chi = \chi_o - n\ \Lambda^\circ H^+ + n\ \Lambda Na^+$ denklemiyle iletkenlik ifadesi verilmiştir.

χ_o çözültiyi titre etmeye başlamadan önceki iletkenliği (v= 0 cm^3)

$$\chi_o = \frac{\Lambda^\circ . c}{10^3} = \frac{c(\Lambda^\circ_{H^+} + \Lambda^\circ_{Cl^-})}{10^3} = \frac{0,01\,(349,82 + 76,34)}{1000} = 4,2610^{-3}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$$

v = 0.01 cm^3 ;

$\chi_{0,01} = \chi_o - n(\Lambda^\circ_{H^+} + n\Lambda^\circ_{Na^+})$

$\chi_{0,01} = \chi_0 - 0,01.10^{-5}(349,82 - 50,11)$

$\chi_{0,01} = 4,2610^{-3} - 10^{-7}.29971 = 4,2310^{-3}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$

n Hesabı :

1000 cm^3	1 ekg NaOH
0,01 cm^3	X

$X = 10^{-5}$

100 cm^3	10^{-5}
1 cm^3	X (= n)

$n = 0,01.10^{-5}$

v = 0,1 cm^3

$\chi_{0,1} = \chi^\circ - n\ \Lambda^\circ_{H^+} + n\Lambda^\circ_{Na^+} = 4,2610^{-3} - 0,1.10^{-5}.299,71$

$\chi_{0,1} = 3,9610^{-3}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$

v = 0,5 cm^{-3} ;

$\chi_{0,5} = 4,2610^{-3} - 0,5.10^{-5}.299,71 = 2,7610^{-3}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$v = 0{,}8\ cm^3$

$\chi_{0,8} = 4{,}2610^{-3} - 0{,}8.10^{-5} \cdot 299{,}71 = 1{,}8610^{-3}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$

$v = 1\ cm^3$ $\qquad N.S = N'.S'.$

HCl $\qquad$ HaOH

$100 \times 0{,}01 = 1.S'$

$S' = 1\ cm^3$

bu duruma göre 1 cm^3 ilave etmekle ekivalens noktasına varılmış olur.

$v = 1\ cm^3$

$\chi_1 = 4{,}2610.^{-3} - 1.10\text{-}5 \cdot 299{,}71$

$\chi_1 = 1{,}2610^{-3}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$

veya ekivalens noktasında sadece NaCl var diye düşünürsek

$\chi_1 = n \Lambda^\circ_{Na^+} + n \Lambda^\circ_{Cl^-} = 1.10^{-3} (50{,}11 + 76{,}34) = 1{,}26510^{-3}$

bulunur.

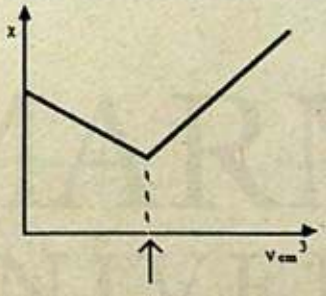
Ekivalens noktasından sonra :

1,2 cm^3;

$\chi = \chi_{ek} + n \Lambda^\circ_{Na^+} + n \Lambda^\circ_{OH^-}$

v = 1,2 cc de 1,2 - 1= 0,2 cc fazlalık vardır.

$\chi = 1{,}2610^{-3} + 0{,}2.10^{-5} (50{,}11 + 198) = 1{,}7610^{-3}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$



2-1 TAŞIMA SAYILARI

Bir iyonun taşıdığı elektrik miktarının toplam anyon ve katyonların taşıdığı elektrik miktarına oranıdır.

$I_+ = k u_+$ $\qquad t_+ = \dfrac{I_+}{(I_+) + (I_-)}$

$I_- = k u_-$ $\qquad t_- = \dfrac{I_-}{(I_+) + (I_-)}$

$I_T[(I_+) + (I_-)] = k [(u_+) + (u_-)]$ $\qquad (t_+) + (t_-) = 1$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

u_+ , u_- (iyonun mobilitesi olarak bilinir). Bir iyonun cm başına bir voltluk potansiyel gratienti altındaki cm^2 volt-1 s-1 cinsinden mutlak iyonik mobilitesidir ve her iyon için karakteristlik değeri vardır.

Bir çözeltide bulunan iyonların taşıma sayıları aynı değildir. Daima ikisinin toplamı bire eşit olacak şekilde değişir.

$$t_+ = \frac{I_+}{I_{Çöz.}} \quad , \quad t+ = \frac{\Lambda_+ \text{iyonun}}{\Lambda Çöz.}$$

$$\Lambda_+ = F.u_+ \qquad \rightarrow \qquad \frac{\Lambda_+}{\Lambda Çöz.} = \frac{u^+}{(u_+)+(u_-)} = t_+$$

$$\Lambda_- = F.u_-$$

Taşıma sayısı bir iyonun akımı taşımadaki payı anlamına gelir. Bir iyonun taşıma sayısı o iyona eşlik eden iyonun taşıma sayısına bağlıdır. HCl çözeltilerinde $t_{H^+} \cong 0,8$, $t_{Cl^-} \cong 0,2$ civarında olmasına karşın, KCl çözeltisinde $t_{K^+} \cong t_{Cl^-} \cong 0,5$ civarındadır. En hızlı iyon H^+ (H_3O^+) olduğu için taşıma sayısı en yüksek olan iyondur.

2-2 TAŞIMA SAYILARI TAYİNİ

Taşıma sayıları başlıca üç yöntemle yapılır;
1) Hittorf yöntemi; 2) Hareket eden sınır yöntemi, 3) E.M.K. yöntemi.

1) Hittorf yöntemi : Çözünen bir anot alınır (Ag). Küçük akım yoğunluğu altında çözünmesi sağlanır. Eletroliz hüçresini üç bölmesi vardır. elektrolize başlamadan önce her üç bölmenin konsantrasyonu aynıdır. Eletrolizden sonra anot bölmesinin konsantrasyonu tayin edilir. Bulunması gerekenden az bulunur. Aradaki fark bu bölgeden başka bölgeye gitmiştir. eletrolizden önceki anot bölmesinin konsantrasyonu c_1, anodun çözünmesinden dolayı gelen konsantrasyon q ve elektroliz sonucunda yapılan tayinle anodun son konsantrasyonu c_2 olsun $c_1 + q > c_2$ olur, $c_1 + q - c_2$ arasındaki fark anot bölmesini terk etmiştir. Anodun çözünen miktarına eşdeğer gram madde elektrolize uğramıştır. O halde anot bölmesini terk eden iyonlar katyonlar olduğu için katyonun taşıma sayısı (t_+).

$$t_+ = \frac{c_1 + q - c_2}{q} \qquad \text{olur.}$$

Bu yöntemle zahiri taşıma sayısı tayin edilebilir.
Sayısal örnek: taşıma sayısı hücresi N/20 $AgNO_3$ ile doldurulmuş 10mA akım şiddeti altında 2 saat akım geçirilmiştir. Elektroliz sonunda anot bölmesinde alınan 10 cm^3 çözeltide 0,0006425 ekivalent gram Ag'un bulunduğu saptanmıştır. Bu süre için katotda biriken maddenin dolayısıyla anotta çözünen maddenin 0,0003212 Ag'e ekivalent olduğu bulunmuştur. Buna göre Ag^+ ve NO_3^- iyonlarının taşıma sayılarını bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$t_+ = \frac{c_1 + q - c_2}{q} = \frac{0{,}0005 + 0{,}0003212 - 0{,}0006425}{0{,}0003212} = 0{,}557$$

$(t_+) + (t_-) = 1$; $t_- = 1 - 0{,}557 = 0{,}443$ olur.

2) Hareket eden sınır yöntemi : Taşıma sayısı tayin edilecek madde ile birer iyonu ortak olan iki elektrolit seçilir. Bunlar azalan yoğunluk sırasına göre uzunca bir tüpe yerleştirilir. Örneğin KCl elektrolitinin taşıma sayısı tayin edilmek istense bunanla ortak birer iyonu olan LiCl ve CH_3 COOK alınır. Tüpün orta kısmına KCl alt ve üst kısmına da LiCl ve CH_3COOk gelecek şekilde yerleştirilir. Öyle ki, fazlar arasında net bir ayırma yüzeyi meydana getirmek gerekir.

Sayısal Örnek : Dik kesiti 0,12 cm^2 olan dar bir tüpün alt kısmına 0,03327M. $GdCl_3$ çözeltisi ve üst kısmına da net bir ayırma yüzeyi tesbit etmek için, 0,073M LiCl çözeltisi konup çözeltiden 0,005594 amperlik akım yukarıdan aşağıya doğru geçirilmiştir. 3976 saniye sonra ayrılma yüzeyinin 8,25 cm yer değiştirdiği bulunmuştur.

25°Cde yapılan bu denemeden $GdCl_3$ de iyonların taşıma sayılarını bulunuz.

$$\frac{h.a.c}{1000} = \frac{T_+ \, i \, . \, t}{3F}$$

$$T_+ = \frac{h.a.c.\,3F}{1000.i.t} = \frac{8{,}35 \, . \, 0{,}12 \, . \, 0{,}03227 \, . \, 3 \, . \, 96500}{1000 \, . \, 0{,}005594 \, . \, 3976} = 0{,}4339$$

$T_- = 1 - 0{,}4339 = 0{,}5661$ bulunur.

Bu metotla bulunan taşıma sayıları gerçek taşıma sayısıdır.

3) E.M.K. Yöntemi

E. M. K. Yöntemi : Bu yöntemle bir elektrokimyasal pilden yararlanılır. Pil bir kez taşımalı bir kez taşımasız olarak E. M. K. 'i ölçülür ve

$$t_\pm = \frac{E\ (\text{Taşımalı})}{E\ (\text{Taşımasız})}$$

ifadesinden taşıma sayısı bulunur.

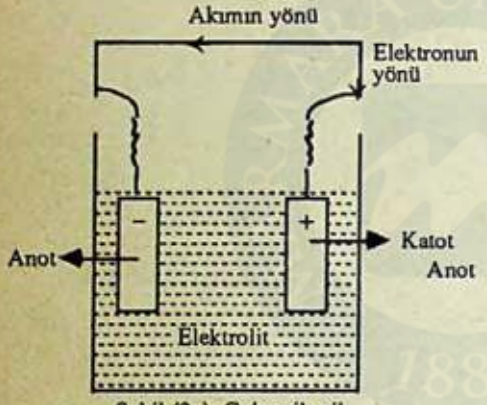
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-1 ELEKTROMOTOR KUVVET (E.M.K.)

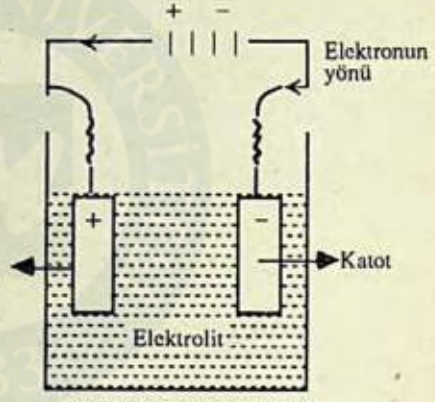
E.M.K. Bir pilin iki ucu arasında akım çekilmediği andaki potansiyel farkına elektromotor kuvvet (E.M.K.) denir.

Potaniyel Farkı : Bir yükü bir noktadan diğer bir noktaya hareket ettirmek için yapılan iş olarak tanımlanır. Önce pilin ve ucların neler olduğunu görelim.

Pil : Birinci sınıftan iki iletkenle bunların arasına yerleştirilmiş ikinci sınıftan bir ya da daha fazla iletkenin oluşturduğu sistemlere pil denir. Elektrokimyasal pilin tanımı budur. Elektromiyasal piller. 1) Galvanik, 2) Elektrolitik piller olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil 2 ab



Şekil (2a): Galvanik pil



Şekil (2b): Elektrolitik pil

Elektromotor kuvvet konusunda Galvanik piller, daha sonraki bölümlerde elektroliz konusunda da elektrolitik piller incelenecektir.

Önce galvanik pilleri incelcyelim; Galvanik pil aynı zamanda kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştüren düzeneklerdir. Elektokimyasal pillerde ise bunun tersi yani, elektriksel enerji kimyasal enerjiye dönüştürülür.

Bir galvanik pil şematik olarak şu şekilde gösterilir.

$$M' - M_1 \overset{1}{|} M_1^{z\pm} \text{ (elektroliti) } \overset{2}{||} M_2^{z\pm} \text{ (elektroliti) } \overset{3}{|} M_2 - M'$$

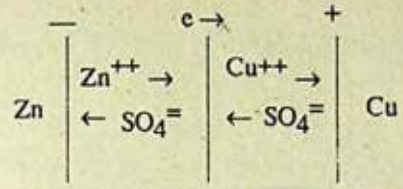
Burada M' ler dış devre ile bağlantı tellerini, M_1, M_2 farklı iki elementi (Metal Ametal) $M_1^{z\pm}$ ve $M_2^{z\pm}$ de sırasıyla bu elementlerin iyonlarını gösterir, şemadaki bir ve üç düşey çizgileri iki temas yüzeylerini, düşey çift çizgi ise iki elektrodun temas durumunu gösterir. Bu şemayı Daniel pili üzerinde daha açıkça gösterebiliriz.

$$-CU - Zn \mid ZnSO_4\,(0{,}IM) \mid\mid CuSO_4\,(0{,}IM) \mid Cu - Cu + \text{ veya}$$
$$- Zn \mid ZnSO_4\,(0{,}IM) \mid\mid CuSO_4\,(0{,}IM) \mid Cu +$$

Düşey çift çizgiye tuz köprüsü adı verilir ve genellikle anyon ve katyonların taşıma sayısı birbirine eşit iyonlardan oluşmuş tuzların doymuş çözeltilerinden hazırlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(KCI, NH_4 CI, KNO_3, NH_4NO_3 gibi). Daniel pilinde elektron akımı anottan katoda doğru olur ve şematik olarak şu şekilde gösterilir.



Bir pilin en azından iki kutbu vardır. Bunlardan yükseltgenmenin olduğu kutup anot, indirgenmenin olduğu kutup ise katottur. Galvanik pillerin anodu (—), katodu (+) işaretli, elektrolitik pillerde bunun tersi olur. Yani elektrolitik pilin anodu (+), katodu (–) dir. O halde pillerde, anot ve katot tanımlaması, yer alan reaksiyon türüne göre isimlendirilir.

3-2 Pillerin E. M. K. lerinin hesaplanması :

Bir pilin elektromotor kuvveti iki yolla hesaplanır.

1) Pilin şeması yazılır anot ve katottaki reaksiyonlar ve toplam reaksiyon yazıldıktan sonra pildeki serbest entalpi değişimi ifadesinden Nernst ifadesine geçilir ve E. M. K. ifadesi türetilir.

Yukarıda gösterilen Daiel pilinin reaksiyonlarını yazalım.

$$Zn^{\circ}\,(k) - 2e \rightarrow Zn^{++}\,(Çöz)\ \text{Anod}$$
$$Cu^{++}\,(Çöz) + 2e \rightarrow Cu^{\circ}\,(k)\ \text{Katod}$$

$$Zn^{\circ}\,(k) + Cu^{++}\,(Çöz) \rightleftarrows Zn^{++}\,(Çöz) + Cu^{\circ}\,(k)\ \text{Toplam}$$

En genel şekliyle bir pilin reaksiyonu şu şekilde yazılabilir.

$$aA + bB + \ldots\ldots \rightleftarrows kK + lL + \ldots\ldots$$

Bu reaksiyonda serbest entalpi azalması

$$-\Delta G = RTlnK - RTln\,Q$$

Öte yandan bir pilin E.M.K.'i ile serbest entalpi arasındaki bağıntı göz önüne alınırsa,

$$-\Delta G = EnF$$

ve

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$K=\left[\frac{a_K^k \cdot a_L^l}{a_A^a \cdot b_B^b}\right] \text{. Denge halindeki durum}$$

$$Q=\left[\frac{a_K^k \cdot a_L^l}{a_A^a \cdot a_B^b}\right]_{\text{isteğe bağlı}}$$

$$-\Delta G = RT\ln\left[\frac{a_K^k \cdot a_L^l}{a_A^a \cdot a_B^b}\right]_{\text{denge}} - RT\ln\left[\frac{a_K^k \cdot a_L^l}{a_A^a \cdot a_B^b}\right]_{\text{isteğe bağlı}}$$

$$EnF = RT\ln K - RT\ln Q \qquad 7$$

$$E=\frac{RT}{nF}\ln K - \frac{RT}{nF}\ln Q \qquad 8$$

$$E=E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln Q \text{ (Nernst denklemi)} \qquad 9$$

$$E=E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{ürün}}{a_{reaktan}} \qquad 10$$

$a_{ürün}$ / reaktan yani Q = 1 ise o vakit pilin elektromotor kuvveti, standart elektromotor kuvvetine eşit olur. (E = E°), E° 'a standart elektromotor kuvvet denir.

25°C ve lna= 2,303 loga alınarak (10) ifadesi şu şekilde yazılabilir.

$$E=E^\circ - \frac{0{,}05916}{n}\log\frac{a_{ürün}}{a_{reaktan}} \equiv E^\circ - \frac{0{,}06}{n}\log\frac{a_{ürün}}{a_{reaktan}}$$

Sayısal örnek : 25°C da Daniel pilinin elektromotor kuvveti, 1,1 volt olduğuna göre pilin standart elektromotor kuvvetini (E°) bulunuz.

Çözüm : Pilin şeması

$$-Zn \mid ZnSO_4\ (0{,}1M) \mid\mid CuSO_4\ (0{,}1M) \mid Cu+$$

$$E_{pil}=E^\circ - \frac{0{,}05916}{2}\log\frac{(0{,}1)_{Zn^{++}}}{(0{,}1)_{Cu^{++}}}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$E° = E + 0{,}02958 \log I$
$E° = 1{,}1 + 0$
$E° = 1{,}1$ volt bulunur.

2) Elektrod potansiyellerinden yararlanarak pillerin E.M.K.'lerin hesaplanması;

Önce bazı tanımları gözden geçirelim;
Elektrod : Element ve iyonundan meydana gelmiş düzeneğe elektrod adı verilir. Örneğin bakır elektrod dendiğinde bakır çubuk ve iyonlarından oluşmuş bir düzenek, hidrojen elektrod ise hidrojen gazı ve hidrojen iyonlarından oluşmuş sistemdir. Elektroda aynı zamanda yarım pil adı verilir. O halde pil, en azından iki yarım pilden oluşur. Birkaç elektrod şeması gösterelim.

$Cu \mid Cu^{++}$ Bakır elektrod
$Pt, H_2\,(g) \mid H_3O+$ Hidrojen elektrod
$Hg \mid Hg_2Cl_2\,(k)$ KClçöz. cıva çözünmeyen tuzu elektrod.

Bir pilin elektromotor kuvveti iki elektrod potansiyellerinin (E) cebrik farkına eşittir.

$$E_{pil} = (E_{Sağ} - E_{Sol})_{red} = (E_{Sağ})_{red.} + (E_{Sol})_{oks.} \qquad 12$$

Sağ elektrod pilin katodu, sol elektrod anodu oluşturur. İki elektrodun potansiyelleri redüksiyon olarak düşünülürse potansiyel farkları ; katot indirgenme, anot oksitlenme düşünülürse potansiyellerin toplamı alınır. Hemen şunu belirtmek gerekir ki bir elektrodun oksitlenme potansiyeli ile indirgenme potansiyeli birbirinin mutlak değerce aynı, işaretçe tersidir. Birkaç örnek

Elektrod	Oksidasyon (Volt)	İndirgenme (Volt)
$Cu \mid Cu^{++}$ (1 M)	−0,3370	0,3370
$Ag \mid Ag^{++}$ (1 M)	−0,7991	0,7991
Pt, H_2 (1 At) $\mid H_3O^+$ (1 M)	0,00	0,00

Şimdi sayısal bir örnek verelim :
Bakır ve çinko elektrodlarından kurulu bir pilin elektromotor kuvvetini bulunuz. Herbir elektordun iyon aktivitesi 1 dir. Bu pilde bakır sağ, çinko sol elektodları oluşturur.

$$E_{pil} = (E_{Sağ})_{red} - (E_{Sol})_{red.} \quad (E_{Sağ})_{red.} + (E_{Sol})_{oks.}$$

$E_{pil} = (0{,}3370) - (-0{,}7630) = (0{,}3370) + (0{,}76v30) = 1{,}100$ Volt olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir elektrodun elektrod potansiyeli en genel şekliyle şu şekilde yazılarak bulunabilir. Eletrodun şeması yazılır, reaksiyon indirgenme reaksiyonu varsayılarak yazılır ve Nernst ifadesi uygulanır. Örnek :

(1) $A \mid A^{z+}$ çöz., (2) Pt.B (PAt.) $\mid B^{z-}$ çöz.
Cu $\mid Cu^{++}$ Pt, Cl_2 (PAt.) $\mid Cl^-$ çöz.

(1) Elektrodunun reaksiyonu indirgenme olarak

$$A^{z+}\,(\text{çöz}) + ne \rightleftarrows A^{\circ}\,(k)$$
$$Cu^{++}\,(\text{çöz}) + 2e \rightleftarrows Cu\,(k)$$

yazılır ve elektrod potansiyeli ifadesi,

$$E_{A^{z+}/A^{\circ}} = E^{\circ}_{A^{z+}/A^{\circ}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A\,(\text{ürün})}}{a_{A^{z+}\,(\text{reaktan})}} \qquad 13$$

veya,

$$E_{A^{z+}/A^{\circ}} = E^{\circ}_{A^{z+}/A} + \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{z+}} \quad (a_A = 1) \qquad 14$$

olur. Burada şunu hatırlatmak gerekir; Tüm elementel haldeki maddelerin ve çözünmeyen tuzların aktiviteleri 1'e eşit kabul edilir. Benzer şekil de gaz maddelerin de fugasiteleri 1'e eşit alınır.

Şimdi de (2) elektrodun elektrod potansiyelleri ifadesini yazalım : Yine reaksiyonu indirgenme reaksiyonu olarak düşünürsek;

$$B^{\circ}\,(pAt) + ne \rightleftarrows B^{z-}\,\text{çöz.}$$

$$E_{B^{\circ}\text{ç}/B^-} = E^{\circ}_{B^{\circ}/B^-} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{B^{z-}\,(\text{ürün})}}{P_{B\,(\text{reaktan})}} \qquad 15$$

veya,

$$E_{B^{\circ}/B^-} = E^{\circ}_{B^{\circ}/B^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{B^{z-}} \quad (P_B = 1\ \text{Atmosfer}) \qquad 16$$

o halde en genel haliyle elektrod potansiyelleri

$$\boxed{E_{A^{z}_{+/A^{\circ}}} = E^{\circ}_{A^{\circ+}/A^{\circ-}} \pm \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{z\pm}}} \qquad 17$$

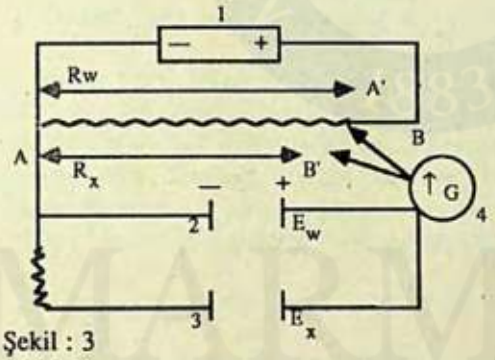
Reaksiyon giren (indirgen) tür katyon ise, aradaki işaret (+) 14 ifadesi; reaksiyonu giren tür anyon ise indirgenme sonucu anyon veriyorsa aradaki işaret (–) 16 ifadesi kullanılır.

T. C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ
Teknik Eğitim Fakültesi
Kütüphanesi

İfadede yer alan E° lar standart elektrod potansiyellerdir. Standart elektrod potansiyelinin tanımı daha sonra verilecçktir. Ancak burada şu kadarını söyleyelim. Gerek (13) gerekse (15) ifadelerinde; $a_{ürün}/a_{reaktan} = 1$ olduğunuda elektrod potansiyelinin değerine standart elektrod potansiyeli adı verilir.

3-3 Bir pilin E. M. K. inin ölçülmesi

Pillerin elektromotor kuvveti Poggendorff karşılaştırma yöntemine göre ölçülür. Bu yöntemle şekil 3 deki gibi bir düzenekten yararlanılır. (1) 2 voltluk pil veya akümülatör bataryası, AB düzgün bir tel (potansiyometre). Ölçüm şu şekilde yapılır. Önce devreye (2) pili E_W bağlanır. (4) galvonametresinde hiç sapma olmayacak şekilde kürsör hareket ettirilir. Galvonometrede sapma olmadığı anda AA' arasındaki potansiyel farkı E_W dir. E_W elektromotor kuvveti belli olan standart bir pildir. Sonra E_W devreden kaldırılır yerine E_X pili konur. Yine kürsör hareket ettirilerek galvonometrenin sıfır olması sağlanır. Bu kez de telin E_X potansiyeli telin üzerindeki AB' uzunluğu ile orantılıdır. Tel düzgün olduğundan $AA' \sim R_W$, $AB' \sim R_X$ ile orantılı olur ve aşağıdaki ifadeler yazılabilir. Galvometrede sapmanın olmaması devreden akım geçmediğini gösterir.



Şekil : 3

$$E_W = I_w \cdot R_w$$

$$E_X = I_x \cdot R_x$$

$$\frac{E_w}{E_x} = \frac{R_w}{R_x}$$

$$E_x = \frac{R_x}{R_w} E_w$$

$$\boxed{E_x = \frac{R_x}{R_w} E_w}$$

Devreden geçen akım sıfır olduğunda galvonometrede bir sapma olmayacak ve bu andaki dirençler R_W ve R_X okunur. Yukarddaki ifadeden bilinmeyen pilin EMK'i (E_X) hesaplanır.

Bir devreden geçen akımın şiddeti 10^{-12} A dolayında ise, bu devreden pratik olarak akım geçmiyor demektir. Bu kadar küçük akım şiddetini ölçmek oldukça güç bir iş olup çok duyarlı düzenekelere ihtiyaç vardır. Bu gün pillerin E.M.K.'ni ölçen ve Poggendoff karşılaştırma yöntemine göre çalışan, adlarına potansiyometre (Bazen pH metre) denilen aletler kullanılır.

Standart Pil : Elektromotor kuvveti uzun zaman sabit kalabilen pillerdir. En çok kullanılan standart pil Weston pilidir. Bu pilin şeması, reaksiyonları ve sıcaklığa göre E.M.K.'i aşağıya çıkarılmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$-Cd(Hg)\,|\,CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O\,(doymuş)\,|\,Hg_2SO_4\,(k)\,Hg + \%\,12{,}5\,(malgama)$$

$$Cd(Hg) + SO_4^{=} \rightarrow -2e + \frac{8}{3} H_2O \rightarrow CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O + (Hg)$$

$$Hg_2SO_4 + 2e \rightarrow 2\,Hg + SO_4^{=}$$

$$Cd(Hg) + Hg_2SO_4 \cdot + \frac{8}{3} H_2O \rightleftarrows CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O + 2\,Hg$$

20°C de pilin E. M. K.'i
$E_w = 1{,}01845$ volttur.
Herhangi bir (t) sıcaklığındaki E. M. K.'i ise
$E_w = 1{,}01845 - 4{,}05 \times 10^{-5} (t - 20) - 9{,}5 \times 10^{-7} (t - 20)^2$
ifadesiyle verilmiştir. t = 25°C alındığında elektromotor kuvvet — sıcaklık katsayısı $(dE/dt) = -4{,}524 \times 10^{-5}$ volt derece^{-1} bulunur.

Görüldüğü gibi bu pilde elektromotor kuvvet sıcaklıkla çok az değişiyor.

3-4 Elektrot potansiyelinin ölçülmesi (Hesaplanması)

Bir elektrodun elektrod potansiyeli nasıl ki bir pilin elektromotor kuvveti, potansiyeli belli olan bir pille karşılaştırılarak ölçülürse elektrodun elektrod potansiyeli de elektrod potansiyeli belli olan bir elektroda karşılaştırarak ölçülür. Karşılaştırma elektrodu olarak kullanılan elektroda referans elektrod denir. Kullanım bakımından en kolay olan referans elektrod kalomel ve gümüş-gümüş klorür elektrodlarıdır. Daha önce de sözü edilen kalomel elektrodun şeması şu şekilde yazılabilir.

$$Hg\,|\,Hg_2Cl_2\,(k),\ KCl\ çöz.$$

Bu elektrod kolayca kutup değiştirebilen bir elektroddur. Yani karşısındaki elektroda göre hem anot hem de katot görevi yapabilir.

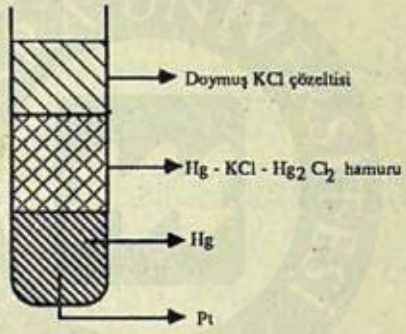
$$(Hg_2Cl_2 + 2e \underset{\text{Anot}}{\overset{\text{Katot}}{\rightleftarrows}} 2\,Hg + 2\,Cl^-)$$

Kalomel elektrodun potansiyeli klorür iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır. Aşağıdaki çizelgede üç türlü kalomel elektrodun 25°C deki potansiyelleri verilmiştir. KCl çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak isimlendirilir.

Türü	Elektrod potansiyeli :
Doymuş kalomel (Doymuş KCl)	$E = 0{,}2425 - 7{,}6 \times 10^{-4} (t - 20)$
Normal kalomel (1NKCl)	$E = 0{,}2800 - 2{,}4 \times 10^{-4} (t - 20)$
0,IN Kalomel (0,1NKCl)	$E = 0{,}3340 - 7{,}0 \times 10^{-5} (t - 20)$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelgeden görüldüğü gibi sıcaklık katsayısı en düşük olan tür. 0, 1 N kalomel elektrottur. Ancak KCl'ü 0,1N de tutmak oldukça güç olduğundan kullanma kolaylığı açısından en uygun olan doymuş kalomel elektrottur. Amaca göre ya hazır ya da yapılabilen çeşitli kalomel elektrodlar vardır. Basit bir doymuş kalomel elektrod şu şekilde hazırlanır. 5 — 6 cm uzunluğunda bir cam borunun alt kısmına 1,5 — 2 cm uzunluğunda bir Pt kaynatılır ve boru kapatılır. Pt tel Hg ile iyice temas edecek şekilde tüpe takriben 0,5 — 1 ml kadar temiz cıva konur. Üzerine havanda cıva — KCl ve $Hg_2 Cl_2$ karşımından hazırlanmış 2 cm yüksekliğe gelecek şekilde hamur ve bunun üzerine de doymuş KCl konur. (Şekil 4).



Şekil 4 Doymuş kalomel elektrod

3-5 Elektrod ve standart elektrod potansiyellerin hesaplanması :

Hangi elektrodun potansiyeli ölçülmek isteniyorsa yarım pili kalomel olan bir pil yapılır. Örneğin Cu elektrodun elektrod potansiyeli ölçülmek istenirse şöyle bir pil yapılır.

$$- Hg \mid Hg_2Cl_2 (k), KCl \text{ doy} \mid\mid Cu^{++} (0,1M) \mid Cu + \quad E \text{ pil} = 0,0645 \text{ Volt}$$

Bu pilin elektromotor kuvveti alctten E = 0,0654 volt olarak okunmuş olsun.

$$E_{pil} = E_{sağ} - E_{sol}$$

ifadesinden potansiyeli bilinmiyen $E_{sağ}$ hesaplanır.

$$E_{sağ} = E_{pil} + E_{sol} = 0,0645 + 0,2425 = 0,307 \text{ Volt}$$

Bakır elektrodun elektrod potansiyeli 0,307 volt olarak bulunur.

Şimdi de bakır elektrodun standart elektrod potansiyelini bulalım :

Bakır gibi, metal — iyonundan oluşmuş elektrodların elektrod potansiyel ifadeleri denklem (14) ile verilmişti.

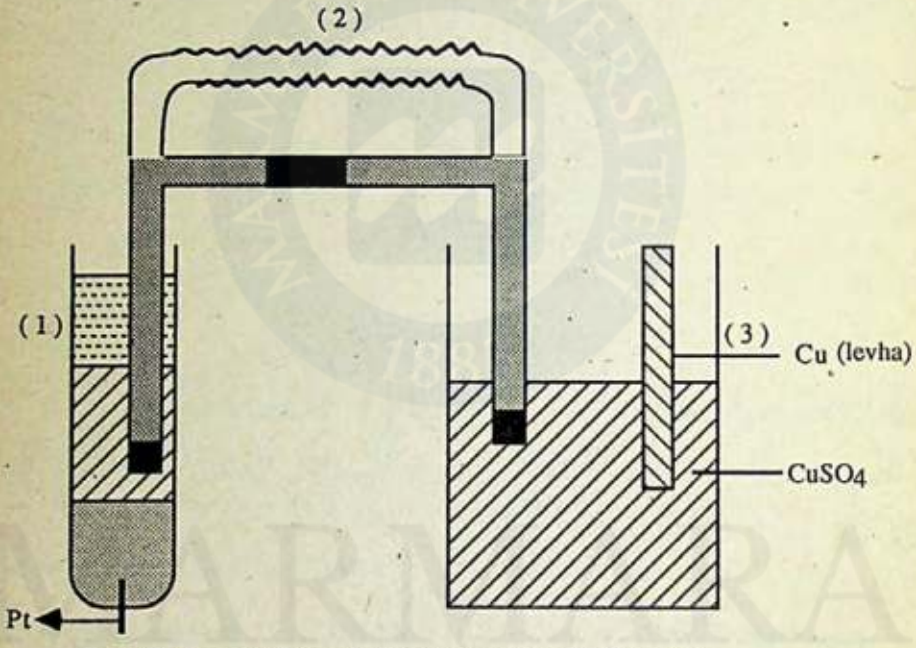
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$E_{Cu^{++}/Cu} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{++}}$$

$$E^\circ_{Cu^{++}/Cu} = E_{Cu^{++}/Cu} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{++}} = 0{,}307 - \frac{0{,}05916}{2} \log 0{,}1$$

$E^\circ_{Cu^{++}} = 0{,}33658 \cong 0{,}337$ volt bulunur.

Laboratuvarda bu pil şu şekilde hazırlanır. (Şekil 5)



Şekil (5) doymuş kalomel - Bakır elektrodlerdan kurulu pil

(1) kalomel, (2) iki yarı pili birbirine bağlayan tuz köprüsü (3) de bakır elektrod

Burada bir iki cümle ile tuz köprüsünü açıklayalım.

Tuz köprüsü şekil 5'de görüldüğü gibi iki yarı pili (iki elektrodu) birbirine bağlayan "H" şeklinde bir tüptür. Tüpün alt kısımları KCl veya KNO_3 gibi tuzlarla ıslatılmış ve ince lifler haline getirilmiş süzgeç kağıtlarıyla kapatılır. Tüpün içi, iyonların taşıma sayıları birbirine eşit olan ($t_+ = 0{,}5$, $t_- = 0{,}5$) doymuş elektrolitlerle doldurulur. Akmaması için de üstten bir plastik boru ile kapatılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-6 Elektrod türleri :

Elektrodları çeşitli açılardan sınıflandırmak mümkündür.

1) Ametal — iyonu; Metal — iyonu : Bunlara birinci türden elektrod da denir. Elektrodların potansiyelleri, elementin cinsi ile iyonun kansantrasyonuna bağlıdır.

Pt, Cl_2 (p Atm) | Cl^- (çöz.) Ametal — iyonu elektrod
Cu | Cu^{++} (çöz) Metal — iyonu elektrod

2) Metal çözünmeyen tuzu elektrodu : İki çeşittir.

a) İkinci sınıftan elektrod : Bu elektrodun potansiyeli çözünmeyen tuzun iyonuna bağlı olarak değişir.

Hg | Hg_2Cl_2 (k), KCl (çöz) → Metal — çözünmeyen tuzu

b) Üçüncü sınıftan elektrod : Anyonları aynı iki çözünmeyen tuz ve bir metalden oluşmuş bir elektroddur. Elektrodun potansiyeli reaksiyona giren iyonun konsantrasyonuna bağlı olmayıp ikinci iyonun konsantrasyonuna bağlıdır.

Zn, Zn (C_2O_4) | CaC_2O_4 | Ca^{++}

Çinko elektrodun potansiyeli Ca^{++} nun konsantasyonuna bağlıdır. Bu iki elekroda ikinci ve üçüncü tür denmesinin nedeni birincisinde (a) indirgenen oksitlenen cıva olduğu halde kaloneml elektrodun potansiyeli Cl^- iyonunun konsantrasyonuna bağlıdır. İkincisinde (b) oksitlenen indirgenin Zn olduğu halde elektrodun potansiyeli Ca^{++} iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır.

3) Gaz elektrodlar : Pt, Gaz (p Atm) — Gaz iyonundan oluşmuş bir elektrodtur. Birinci sınıftan elektrodlar grubuna girerler.

Pt, H_2 (p Atm) | H_3O^+ Hidrojen elektrod
Pt, Cl_2 (p Atm) | Cl^- Klor elektrod

4) Malgama elektrod : Zn (Hg) c | Zn^{++} çöz.

5) Redoks elektrodlar :

$$Pt \left| \begin{matrix} A^{2+} \\ \\ A^{3+} \end{matrix} \right. \quad (\text{çöz}) \quad , \quad Pt \left| \begin{matrix} Fe^{2+} \\ \\ Fe^{3+} \end{matrix} \right. \quad \text{gibi.}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu pillerin hepsinde gösterilen Pt çubuklar sadece devreyi tamamlamak içindir. Başka bir anlamları yoktur. Sırası geldikçe hepsinden örnekler verilecektir.

Bir elektrodun elektrod potansiyeli standart hidrojen elektrodla karşılaştırılarak göreli olarak potansiyeli negatif ya da pozitif alınır.

Standart hidrojen elektrod : H_3O^+ aktivitesi 1 ve hidrojen gazının basıncı 1 Atmosfer olan elektrodtur. Bu elektrodun potansiyeli sıfır kabul edilir. Bunun potansiyelinden indirgenme potansiyeli olarak daha büyük potansiyellere sahip olan elektrodların potansiyelleri Avrupa işaret sisteminde pozitif, daha küçük potansiyellere sahip elektrodların potansiyelleri negatif olarak alınır.

Uygulama : Standart hidrojen ve normal bakır elektrodlarından oluşmuş pilin şemasını gösteriniz, bakırın elektrod potansiyelini ve standart elektrod potansiyelini bulunuz. Bu pilin elektromotor kuvveti 0,337 volt olarak bulunmuştur.

Çözüm : Pilin şeması:

$$-\,Pt, H_2\,(1\ Atm)\ |\ H_3O^+\,(a=1)\ ||\ Cu^{++}\,(a=1)\ Cu + 0{,}337\ volt$$

Standart hidrojen elektrod — N bakır elektrod

Tanıma göre standart hidrojen elektrodun elekrod potansiyeli sıfır olduğundan, pilin elektromotor kuvveti sadece bakır elektrodun potansiyeline eşittir.

$$E_{Cu^{++}/Cu} = E^{\circ}_{Cu^{++}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{++}} =$$

$$0{,}337 = E^{\circ}_{Cu^{++}/Cu} + \frac{0{,}05916}{2} \log 1$$

$$E^{\circ}_{Cu^{++}/Cu} = 0{,}337 - \frac{0{,}05916}{2} \log 1 = 0{,}337$$

O halde standart elektrod potansiyelleri bir başka şekilde de tanımlanabilir.

Standart elektrod potansiyeli : Yarım pili standart hidrojen elektrod olan ve diğer elektrodun aktivitesinin birc eşit olması halinde, pilin elektromotor kuvvetine standart elektromotor kuvvet denir.

Elektrodların potansiyelleri pozitif, negatif olabilir. Ancak pillerin elektromotor kuvvetleri negatif olamaz. Çünkü pilin elektromotor kuvveti iki elektrodun potansiyel farkına eşittir. Her iki elektroddaki reaksiyonların indirgenme reaksiyonu şeklinde kabul edilmesi durumunda potansiyeli büyük pozitif olan elektrod katot, küçük pozitif

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olan elektrod anot kabul edilir. 12 ifadesinden de pilin elekromotor kuvveti pozitif çıkar. Eğer elektrodların seçiminde bir yanlışlık yapılmışsa o vakit pilin elekromotor kuvveti negatif bulunur. Bu durum ise pilin kutuplarının ters alındığını gösterir.

Aşağıdaki örnek problemin çözümünü inceleyiniz.

$25°C$; Pt | $Cr_2O_7^{=}$ (0,24) , Cr^{+3} (0,08), H^+ (0,001M) || KCl (D) Hg_2Cl_2 | Hg

a) Pilin E.M.K. ni bulunuz (Aktivite yerine konsantrosyonlar alınacaktır.)

$E°_{Cr_2O_7^{=}/Cr^{3+}} = 1,36$ V $\qquad E_{kal.} = 0,2425$ V.

b) H^+ ionu 3 defa artırdığımızda

c) H^+ ionu 100 defa artırdığımızda E.M.K. ne olur.

a) Sol $7\,H_2O + 2\,Cr^{3+} \rightleftarrows Cr_2O_7^{=} + 6e^- + 14\,H^+$

Sağ $3\,Hg_2Cl_2 + 6e \rightleftarrows 6\,Hg + 6\,Cl^-$

$$2Cr^{3+} + 7\,H_2O + 3\,Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Cr_2O_7^{=} + 6Hg + 6Cl^- + 14\,H^+$$

$$E_{pil} = e_{sağ} - e_{sol} = 0,2425 - \left(1,36 + \frac{0,05916}{6} \log \frac{(0,24)(0,001)^{14}}{0,08 \,.\, 0,08} \right)$$

$$= -1,1175 - 0,01 \log \frac{3.10^{-42}}{8.10^{-2}} = -1,1175 - 0,01 \log \frac{3}{8} 10^{-40}$$

$E = -0,714$ Volt

b) $E = 0,2425 - \left(1,36 + \frac{0,05916}{6} \log \frac{0,24\,(3.10^{-3})^{14}}{0,08 \,.\, 0,08} \right) = -0,781$ Volt

c) $0,2425 - \left(1,36 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,24\,(0,1)^{14}}{0,08 \,.\, 0,08} \right) = -0,994$

E.M.K. lar (—) çıktığına görc pilin pozitif kutbu sol taraftadır.

Şimdi de reaksiyon belli olunca pil nasıl oluşturulur ve E.M.K. ifadesi nasıl yazılır onu inceleyelim : Bunun için birkaç örnek verelim ;

1) $Zn(s) + Cu^{++}(çöz) \rightleftarrows Cu(k) + Zn^{++}(çöz)$

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ürün}}{a_{reaktan}}$$

$$-Zn \mid Zn^{++}(çöz) \mid\mid Cu^{++} \mid Cu +$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2) $Zn(k)\,Cd^{++}(çöz) \rightleftarrows Zn^{++}(çöz) + Cd(k)$

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ürün}}{a_{reaktan}}$$

$$-Zn \mid Zn^{++}(çöz) \mid\mid Cd^{++}(çöz) \mid Cd+$$

3) $Cd(k) + 2\,Ag^{+}(çöz) \rightleftarrows 2\,Ag(k) + Cd^{++}(çöz)$

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ürünler}}{a_{reaktanlar}}$$

$$-Cd \mid Cd^{++}(çöz) \mid\mid Ag^{+}(çöz) \mid Ag+$$

4) $H_2(gaz) + 2\,Ag^{+}(çöz) \rightleftarrows 2\,Ag° + 2\,H^{+}$

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ürün}}{a_{reaktan}} = E -° \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^2_{H^+}}{a^2_{Ag^+} \cdot P_{H_2}}$$

$P_{H_2} = 1$ Atmosfer ise

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^2_{H^+}}{a^2_{Ag^+}} = E° - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{Ag^+}}$$

$$-Pt, H_2(p\,at.) \mid H_3O^{+} \mid\mid Ag^{+}(çöz) \mid Ag+$$

5) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2\,HCl(çöz)$

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^2_{HCl}}{P_{N_2} \cdot P_{Cl_2}} = E° - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl}$$

$$E° - \frac{RT}{F} \ln m_{HCl} \cdot \gamma NCl \quad (P_{N_2} = P_{Cl_2} = 1 \text{ Atmosfer})$$

$$—Pt,\ H_2(p\,At) \mid Cl_2(g) \mid Pt+$$

Bu pil gerçek taşımasız bir pildir.

6) $2\,H_2(g) + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ürün}}{a_{reaktan}} = E° + \frac{RT}{nF} \ln P^2_{H_2} \cdot P_{O_2}$$

$$-Pt, H_2(p.\,At) \mid H_2O \mid O_2(p\,At) \mid Pt+$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu pilin çalışması için suyu iletken yapacak ve reaksiyona girmeyecek iyon ilave etmek gerekir (H_2SO_4 gibi).

7) $H_2(g) + 2\,AgCl(k) \rightleftarrows 2\,Ag^{\circ}(k) + 2\,HCl$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^2_{HCl}}{P_{H_2}}$$

$$-Pt, H_2(p.At) \mid HCl(çöz) \mid AgCl(s)\,Ag+$$

Yukarıdaki 4,7 numaralı pillerin sol elektrodları, 5 pillerinin her iki elektrodu gaz elektrodlarıdır. Gazların kısmi basıncı 1 Atmosfer olunca E.M.K. ifadesinde gazın basıncı yer almaz.

8) $6\,Hg + 6\,Cl^- + Cr_2O_7^{=} + 14\,H^+ \rightleftarrows 3\,Hg_2Cl_2 + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$

$$-Hg \mid Hg_2Cl_2(k)\,KCl \,||\, \begin{matrix} Cr_2O_7^{=} \\ Cr^{3+} \end{matrix} \mid H^+ \mid Pt +$$

$$E_{pil} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^2_{Cr^{3+}}}{a_{Cr_2O_7^{=}} \cdot a^6_{Cl^-}\, a^{14}_{H^+}}$$

$$E_{pil} = E^{\circ} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Cr_2O_7^{=}}\, a^{14}_{H^+}}{a^2_{Cr^{3+}}} - \left(E^{\circ}_{Hg_2Cl_2/Hg} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \right)$$

↓

Kalomel

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{6F} + \ln \frac{a_{Cr_2O_7^{=}}}{a^2_{Cr^{3+}}} - Ekalomel + \frac{14\,RT}{6F} \ln a_{H^+}$$

Görüldüğü gibi (8) pilinin elektromotor kuvveti, sabit $a_{Cr_2O_7^{=}} / Cr^{3+}$ oranında sadece a_{H^+} bağlıdır.

9) $-Ag \mid AgCl(k), Cl^-(çöz), Hg_2Cl_2(k) \mid Hg +$

$Ag(k) + 1/2\,Hg_2Cl_2(k)$ çözücü $\rightleftarrows Hg^{\circ}$ (sıvı) $+ AgCl$ (k) çözücü

$$E = E_{kalomel} - E_{AgCl/Cl^-}$$

9. pil Cl^- iyonlarına göre reversibil olan iki elektroddan oluşmuştur. Bu gibi elektrodlara ikinci sınıftan elektrod adı verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10) Ag^+ (çöz) + Cl^- (çöz) ⇄ AgCl (k)

$$E_{pil} = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ürün}}{a_{reaktan}} = E° + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

—Ag | AgCl (k) | | $AgNO_3^+$ | Ag+

11) Zn | H_2SO_4 | Cu irreversibil pildir/ Volta pili

Anotta $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$

Katotta $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

$$Zn\,(k) + 2H^+\,(çöz) \rightarrow Zn^{++}\,(çöz) + H_2\,(g)$$

12) $AgNO_3\,(a_1) \rightleftarrows AgNO_3\,(a_2)$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

—Ag | $AgNO_3\,(a_1)$ | | $AgNO_3\,(a_2)$ | Ag+

(12) Pili katyona göre reversibil konsantrasyon pilidir.

3-7 PİLLERİN SINIFLANDIRILMASI :

Elektrokimyasal piller birkaç yönden sınıflandırılabilir.

I) a) Primer piller (Daniel pili gibi)
b) Sekonder piller (Akümülatörler)

II) a) Resersibil piller (Daniel pili gibi)
b) İreversibil piller (Volta pili gibi)

Bu türlü sınıflandırmanın yanında elektrokimyasal piller esas iki ana gruba ayrılır.

I) Elektrolitik piller
II) Galvanik piller

Galvanik piller de kendi aralarında aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II Galvanik Piller :

A) Konsantrasyon pilleri

1) Elektrolit konsantrasyon pilleri
   a) Taşımalı piller
   b) Taşımasız piller

2) Elektrod konsantrasyon pilleri

B) Kimyasal piller
   a) Taşımalı piller
   b) Taşımasız piller

C) Fiziksel piller
   a) Yerçekimi pilleri
   b) Alotropik pilleri

Yukardaki pil türlerine birer örnek vermeye çalışalım.

A - 1 Elektrod konsantrasyon pilleri

Bu pillerin elektrodları aynı maddeden fakat farklı konsantarsyonlardadır. Metal - iyonu pilleri bu sınıftandır.

Örnek : A - 1 - a

$$-Cu \mid Cu^{++}(a_1) \mid\mid Cu^{++}(a_2) \mid Cu + \rightarrow a_2 > a_1 \text{ (Taşımasız)}$$

Bu pil katyona göre reversibil olup tuz köprüsü ile taşımasız hale getirilmiştir. Pilin reaksiyonu ve E.M.K. ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$\text{Anod} : Cu - 2e \rightarrow Cu^{++}(a_1)$$

$$\text{Katot} : Cu^{++}(a_2) + 2e \rightarrow Cu$$

$$\text{Pil} : Cu^{++}(a_2) \rightleftarrows Cu^{++}(a_1)$$

$$(E_{pil})_{Taşımasız} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$A-1-b)\ Pt, H_2 (P_1 Atm) \mid H_3O^+(a_1) \mid\mid H_3O^+(a_2) \mid H_2 (P_2 \text{ Atm.}), Pt \rightarrow P_2 > P_1$$

$$a_2 > a_1$$

$$A-1-c)\ +Ag-AgCl \mid NaCl(a_1) \mid\mid NaCl(a_2) \mid AgCl-Ag-a_2 > a_1$$

Bu pil anyona göre reversibil bir pildir reaksiyonu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\text{Anod}: Ag + NaCl(a_1) - e \rightarrow AgCl + Na^+$$

$$\text{Katot}: AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-(a_2)$$

$$\text{Pil} \quad : NaCl(a_1) \rightleftarrows NaCl(a_2)$$

Şeklinde olup pilin E.M.K. ifadesi aşağıdadır.

$$E_{pil} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$A-1-d)+Pt\ Cl_2(P_1\ At.) \mid Cl^-(a_1) \mid\mid Cl^-(a_2) \mid (P_2\ At.)\ Pt \rightarrow P_2 = P_1$$

$$a_2 > a_1$$

Katyona göre reversibil pillerde büyük konsantrasyonlu kutup (+), anyona göre reversibil pillerde ise küçük konsantrasyonlu kutup (+) dir. Ayrıca bu pillerin hepsi taşımalı pil olup tuz köprüsü yardımıyla likit - likit potansiyelleri minimuma indirilmiş ve taşımasız hale getirilmişlerdir. Bu konu taşımalı piller şıkkında daha etraflı açıklanacaktır.

A-1-b), A-1- c), A-1- d) pilleri de A-1- a gibi taşımasız yapılmıştır.

A —2 Elektrod konsantrasyon pilleri : Bu pillere malgama elektrodlarından oluşmuş piller örnek verilebilir.

$$Zn(Hg)(a_{zn} = a_1) \mid Zn^{2+}(a_{zn^{2+}}) \mid Zn(Hg)(a_{2_a} = a_2)$$

$$\text{Anod}: \quad Zn(Hg)(a_1) - 2e \rightarrow Zn^{++} + Hg$$

$$\text{Katot}: \quad Zn^{++} + 2e + Hg \rightarrow Zn(Hg)(a_2)$$

$$\text{Pil} \quad Zn(Hg)(a_1) \rightleftarrows Zn(Hg)(a_2)$$

Pilin E.M.K. ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$E = \frac{RT}{2mF} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad a_2 > a_1$$

B-1) Taşımalı Kimyasal Piller: Pillerin elektromotor kuvveti sadece, element — iyonu arasındaki potansiyel farkından ileri gelmez. Pili oluşturan iki yarım elektrod arasında likidin difüzyonundan dolayı ileri gelen likit — likit potansiyeli de işe karışır. Likit — likit potansiyelini minimuma indirmek için iki likit arasına tuz köprüsü dediğimiz ilekten ortamlar yerleştirilir. Tuz köprüsü yerleştirmeden hazırlanan katyona göre reversibil bir konsantrasyon pilinin şeması ve E.M.K. ifadesi aşağıdadır.

$$—Ag \mid AgNO_3(a_1) \mid AgNO_3(a_2) \mid Ag+$$

$$E_{pil}=(t_-)\frac{\Upsilon}{\Upsilon^+}\cdot\frac{RT}{Z}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad a_2>a_1$$

Burada (t -), anyonunun taşıma sayısı, Υ , Υ+ bir mol elekrolit iyonlaştığında sırasıyla verdiği iyon ve katyon sayılarıdır. Yukarıdaki pilde t-, NO_3^- iyonlarının taşıma sayısı bir mol $AgNO_3$ daki iyon sayısı = 2, Υ+ bir mol elekrolitteki katyon sayısı = 1 dir. Aynı zamanda bu pil katyona göre reversibil taşımalı konsantrasyon pilidir. Eğer bu pil tuz köprüsü kullanılarak taşımasız hale getirilirse yeni pilin şeması

$$— Ag \mid AgNO_3(a_1) \mid\mid AgNO_3(a_2) \mid Ag + a_2 > a_1$$

olur, pilin elektromotor kuvveti de;

$$E_{pil}=\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_2}{a_1}$$ şeklinde olur.

Bu açıklamaya göre pillerin çoğu taşımalı pillerdir. Örnek Daniel pili taşımalı bir pildir.

Bir de anyona göre reversibil taşımalı pile örnek verelim :
Yukarıda A—1—c) yazılan pilde tuz köprüsü ortadan kaldırıldığında pilin şeması ve E.M.K. ifadesi şu şekilde gösterilir.

$$Ag-AgCl \mid NaCl(a_1) \mid NaCl(a_2) \mid AgCl-Ag\ (\text{taşımalı})$$

$$E_{pil}=t_+\frac{\Upsilon}{\Upsilon-}\cdot\frac{RT}{ZF}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad a_2>a_1$$

t_+ Na iyonlarının taşıma sayısı, Υ– bir mol elekrolit iyonlaştığında verdiği anyon sayısı

B—2) Taşımasız pil: Yukardaki şıklarda açıklandığı gibi taşımalı piller tuz köprüsü yardımıyla taşımasız hale getirilebilir. Ancak bu pillerin hiçbiri gerçek taşımasız pil değildir. Gerçek taşımasız pil yapmak için iyonlarından biri anoda, diğeri katota göre reversibil olan bir elektrolit seçilerek hazırlanır. Şu pili inceleyelim.

$$(1)-Pt, H_2(P\ At) \mid HCl(\text{çöz}) \mid AgCl, Ag+(\text{gerçek taşımasız pil})$$
$$(2)-Pt, H_2(P\ At) \mid H_3O^+(\text{çöz}) \mid O_2\ P.\ At)\ Pt+(\text{gerçek taşımasız pil})$$

Bu pillerden yararlanarak ortalama aktivite katsayısı hesaplanabilir. (1), (2) pillerin anodları H^+ iyonlarına göre reversibil, birincinin katodu Cl^- iyonlarına, ikincinin katodu ise OH^- iyonlarına göre reversibildir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Elektrod potansiyellerinin hesaplanması için birkaç örnek.

Aşağıdaki elektrodların potansiyellerini bulunuz.

a) $Cu \mid Cu^{++}(0{,}012\ M)$

$E^{\circ}_{Cu^{++}/Cu} = 0{,}337$ Volt

$$E_{Cu} = 0{,}337 + \frac{0{,}05916}{2} \log 0{,}012 = 0{,}28018 \text{ volt}$$

b) $Pt, H_2(1\ At) \mid H_3O^{+}(0{,}005\ M)$

$E^{\circ}_{H^{+}/H_2} = 0$ Volt

$$E = 0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H_3O^{+}} = -0{,}05916\ pH = -0{,}1361 \text{ volt}$$

c) $Pt, Cl_2(750\ mmHg) \mid Cl^{-}(0{,}02\ M)$

$E_{Cl_2/Cl^{-}} = 1{,}36$ volt

$$E_{Cl_2} = 1{,}36 - \frac{0{,}05916}{2} \log \frac{(0{,}02)^2}{\frac{750}{760}} = 1{,}4603 \text{ volt}$$

d) $Pt \left| \begin{matrix} MnO_4^{-}(0{,}01) \\ Mn^{++}(0{,}02) \end{matrix} \right.$, $H_3O^{+} = 0{,}001$,

$E^{\circ}_{MnO_4^{-}/Mn^{++}} = 1{,}52$ volt,

Bu elektrotta oluşan reaksiyon:

$$MnO_4^{-} + 8\ H^{+} + 5e \rightleftarrows Mn^{++} + 4\ H_2O$$

$$E = 1{,}52 + \frac{0{,}05916}{5} \log \frac{0{,}01 \times (0{,}001)^8}{0{,}02} = 1{,}2332 \text{ volt}$$

$1{,}51 + 0{,}0118 \log 0{,}5 + 0{,}0118 \times 8(-3) =$

$1{,}52 + (-0{,}003552) - (0{,}2832) = 1{,}2332$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Elektrod potansiyelleri farkından yararlanarak aşağıdaki pillerin E.M.K. lerini bulunuz?

a) $-Zn \mid Zn^{++}\ (0{,}1M) \mid\mid Cu^{++}\ (0{,}1M) \mid Cu +$

$$E_{sağ} = 0{,}337 + \frac{0{,}05916}{2} \log 0{,}1 = 0{,}3075 \text{ volt}$$

$$E_{sol} = -0{,}763 + \frac{0{,}05916}{2} \log 0{,}1 = -0{,}7925 \text{ volt}$$

$$E_{pil} = 0{,}3075 - (-0{,}7925) = 1{,}1 \text{ volt}$$

b) $-Hg \mid Hg_2Cl_2\ (k)\ D.KCl \mid\mid \begin{matrix} Fe^{3+}\ (0{,}02M) \\ Fe^{2+}\ (0{,}003M) \end{matrix} \mid Pt +$

$$E_{sağ} = 0{,}771 + 0{,}05915 \log \frac{0{,}02}{0{,}003} = 0{,}8301$$

$$E_{sol} = 0{,}2425$$

$$E_{pil} = 0{,}8301 - 0{,}2425 = 0{,}5876$$

c) $-Zn \mid Zn^{++}\ (0{,}2\,M) \mid\mid Cd^{++}\ (0{,}02\,M) \mid Cd +$

$$E_{sağ} = -0{,}403 + \frac{0{,}05916}{2} \log 0{,}02 = -0{,}4532$$

$$E_{sol} = -0{,}763 + \frac{0{,}05916}{2} \log 0{,}2 = -0{,}7836$$

$$E_{pil} = -0{,}4532 - (-0{,}7836) = 0{,}3304 \text{ volt}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yukarıdaki pillerin E.M.K. lerini genel reaksiyondan yararlanarak hesaplayınız (a, b, c pillerinin)

a) $Zn + Cu^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Cu^{\circ}$

$$E_{pil} = 0{,}337 - (-0{,}763) - \frac{0{,}05916}{2} \log \frac{0{,}1}{0{,}1} = 1{,}1 \text{ Volt}$$

b) $Fe^{3+} + Hg + Cl^{-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 1/2\, Hg_2Cl_2\,(k)$

$$E_{pil} = (0{,}771 - 0{,}28) - 0{,}05916 \log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}} \cdot a_{Cl^{-}}}$$

$$E_{pil} = 0{,}771 + 0{,}05916 \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} - \underbrace{(0{,}28 + 0{,}05916 \log a_{Cl^{-}})}$$

$$\downarrow$$

$$0{,}2425$$

$$E_{pil} = 0{,}771 + 0{,}05916 \log \frac{0{,}02}{0{,}003} - 0{,}2425 = 0{,}5876$$

c) $Zn + Cd^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Cd^{\circ}$

$$E_{pil} = -0{,}403 - \left(-0{,}763 - \frac{0{,}05916}{2} \log \frac{0{,}2}{0{,}02} \right)$$

$$= 0{,}763 - 0{,}403 - 0{,}02958$$

$$E_{pil} = 0{,}3304 \text{ Volt}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-8 E.M.K. UYGULAMALARI

1 - Termodinamik fonksiyonların hesaplanması:

Bir pilin serbest entalpi (ΔG) azalması

$\Delta G = -EnF$ ifadesiyle; standart serbest entalpi azalması da ($\Delta G°$) $\Delta G° = -E° nF$ ifadesiyle verilmiştir. Öte yandan bir elektrokimyasal reaksiyonun entropi değişmesi, elektromotor kuvvet / sıcaklık katsayısı (dE / dT) yardımıyla hesaplanabilir.

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT}\right) p$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ifadesinde de ΔH hesaplanabilir.

Sayısal Örnek: Weston pilinin sıcaklığa göre E.M.K. sı

$$E = 1{,}0187 - 0{,}0406 \cdot 10^{-3} (t - 20) \text{ volttur.}$$

a) Pil şemasını gösterin
b) Reaksiyonu yazınız 25 °C de reaksiyonun ΔH, ΔG ve ΔS ini hesaplayınız.

a) Pilin şeması:

$$-Cd\,(Hg) \mid CdSO_4 \cdot 8/3H_2O \text{ (doymuş)}, Hg_2SO_4\,(k) \mid Hg +$$

b) $Cd\,(Hg) + Hg_2SO_4\,(k) + 8/3H_2O \rightleftarrows CdSO_4 \cdot 8/3\,H_2O + 2Hg$

$$E = 1{,}0187 - 0{,}0406 \times 10^{-3} (25 - 20) = 1{,}01849 \text{ V.}$$

$$\Delta G = -\frac{2 \times 96500 \times 1{,}018497}{4{,}184} = -46981{,}34 \text{ cal.}$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT}\right) = \frac{2 \times 96500}{4{,}18} (-0{,}0406 \cdot 10^{-3}) = -1{,}87 \text{ cal derece}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -46981{,}36 - 298 \times 1{,}87 = -47538{,}60 \text{ cal.}$$

2 - Reaksiyonların denge sabitlerinin hesaplanması:

$$\Delta G° = -RT\ln K$$

ifadesinden denge sabiti hesaplanebilir.

Sayısal Örnek:

$$Zn + Cu^{++}\,(1m) \rightleftarrows Zn^{++}\,(1m) + Cu$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Reaksiyonun standart elektromotor kuvveti (E°) 1,1 volt olduğuna göre bu reaksiyonun denge ifadesini yazınız. Dengede ençok hangi iyonun bulunduğunu gösteriniz.

$$K = \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cu^{++}}} \quad \text{ve } \Delta G° = -RTlnK = -RTlnK = -RTln \frac{a_{zn^{++}}}{a_{cu^{++}}}$$

$$\Delta G° = -E°nF : -E°nF = -RTlnK : E°nF = RTlnK$$

$$1,1 \times 1 \times 96500 \text{ (joule)} = 8,31 \text{ (joule)}. 298. lnK$$

$$lnK = ln \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cu^{++}}} = \frac{1,1 \times 2 \times 96500}{8,31 \times 298} = 85.7299$$

$K = 1,70 \times 10^{37}$ bulunur. Buna göre Zn^{++} çoktur. Yani çinko ve bakır iyonları bir arada bulunduklarında çinko tamamen çözünür, bakır ise elementel hale geçer.

3 - Taşıma sayıları tayini:

E.M.K. yöntemiyle taşıma sayılarını hesaplamak için aynı pil bir kez taşımalı bir kez de taşımasız yapılarak ikisinin birbiriyle oranlanmasından bulunur.

$$- Ag \mid AgNO_3 (0,01) \mid\mid AgNO_3 (0,1M) \mid Ag +$$

pilinin taşımalı olarak elektromotor kuvveti 0,05868 volt, taşımasız olarak ölçüldüğünde ise 0,05916 volt olduğuna göre Ag iyonunun taşıma sayısını bulunuz. Söz konusu pil katyona göre reversibil konsantrasyon pili olduğu için;

$$E_{taşımalı} = t_- \frac{\gamma}{\gamma_+} \frac{RT}{ZF} ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$E_{taşımalı} = \frac{RT}{ZF} ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$\frac{E_{taşımalı}}{E_{taşımasız}} = t_- \frac{\gamma}{\gamma_+} = \frac{\gamma}{\gamma_+} (t_-)$$

$$\frac{0,05868}{0,05910} = \frac{\gamma}{\gamma_+} (t_-) = \frac{2}{1} \times t_{NO_3^-}$$

$$t_{NO_3^-} = \frac{0,05868}{0,05916 \times 2} = 0,496$$

$$t_{Ag^+} = 1 - t_{NO_3^-} = 1 - 0{,}496 = 0{,}504$$

4 - Ortalama aktivite katsayılarının tayini:

Ortalama aktivite katsayısını tayin etmek için genel olarak bir taşımasız pilden yararlanılır. En basit taşımasız pil aşağıdaki gibi yazılabilir.

4-a) $- Pt\ H_2\ (g)\ |\ H_3O^+\ Cl^-\ |\ Hg_2Cl_2\ (k)\ |\ Hg +$

$$E_{pil} = E° - \frac{RT}{nF} \ln a_{H_3O^+} \times a_{Cl^-}$$

$$E_{pil} = E° - \frac{2 \times 2{,}303\ RT}{F} \log m.\ \gamma\pm$$

Yukarıdaki ifade bir - bir değerlikli iki iyon söz konusu olduğunda kullanılacak ifade çıkarılmış olunur.

Eğer iyonların değerlikleri farklı ise iki - bir veya üç - iki v.s. gibi o zaman aşağıdaki gibi bir ifadeden yararlanılır. İki - bir değerlikli iyonlar durumunda:

$- M\ |\ MCl_2$ çöz.; $Hg_2Cl_2\ (k)\ |\ Hg +$

Anot: $M - 2e \rightarrow M^{z+}$

Katot: $Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$

Toplam: $M + Hg_2Cl_2\ (k) \rightleftarrows 2Hg + M^{z+} + 2Cl^-$

$$E = E° - \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-}$$

$2a_+ = a_-$ ve $2m_+ = m-$ olduğundan

$$E = E° - \frac{RT}{2F} \ln m_{M^{2+}} (2m_+)^2 . (\gamma)^3\pm$$

$$E = E° - 3\frac{RT}{F} \ln 4m . (\gamma)^3\pm$$

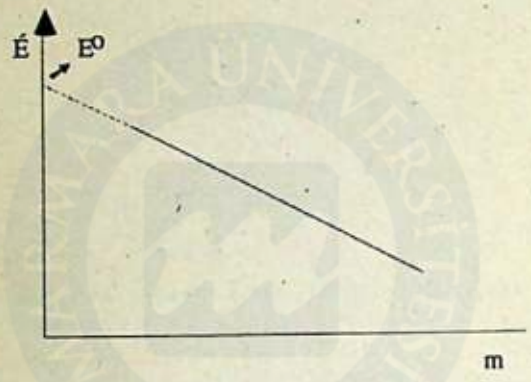
$$E = E° - \frac{3}{2}\frac{RT}{F} \ln 4m - \frac{3}{2}\frac{RT}{F} \ln \gamma\pm$$ halini alır.

$$E+\frac{3}{2}\frac{RT}{F}\ln m=E^\circ-\frac{3}{2}\frac{RT}{F}\ln\gamma\pm$$

$$\downarrow$$

É

$$É=E^\circ-\frac{3}{2}\frac{RT}{F}\ln\gamma\pm$$



Üç - bir değerlikli iyonlar durumunda ise,

$$-M\,|\,MCl_3\ \text{çöz}\,|\,Hg_2Cl_2\ (k)\,|\,Hg+$$

Anot: $M-3e \rightarrow M^{3+}$

Katot: $\frac{3}{2}\ Hg_2Cl_2+3e \rightarrow 3Hg^\circ+3Cl^-+3e^-$

Toplam : $M+\frac{3}{2}\ Hg_2Cl_2 \rightarrow M^{3+}+3\,Hg^\circ+3Cl^-$

$$E=E^\circ-\frac{RT}{3F}\ln a_{M^{3+}}\cdot a_{Cl^-}^{3} \qquad m_{Cl^-}=3m_{M^{3+}}$$

$$E=E^\circ-\frac{RT}{3F}\ln m_{M^{3+}}(3m_{M^{3+}})^3\cdot\gamma^4\pm$$

$$E=E^\circ-\frac{RT}{3F}\ln 27m^4\gamma^4\pm$$

$$E=E^\circ-4\,\frac{RT}{3F}\ln 27m\gamma\pm=E^\circ-\frac{4}{3}\frac{RT}{F}\ln\gamma\pm$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$E + \underbrace{\frac{4}{3}\frac{RT}{F}\ln Zm} = E^\circ - \frac{4}{3}\frac{RT}{F}\ln\gamma\pm$$

$$\downarrow$$

$$E = E^\circ - \frac{4}{3}\ln\gamma\pm$$

4 - b) -Zn | $ZnCl_2$ (m = 0,5) | $CdSO_4$ (m = 0,1) | Cd +

Pilinin E.M.K. 0,3254 volttur. 0,5 M de $ZnCl_2$ ün ortalama aktivite katsayısı ($\gamma\pm$) = 0,376 olduğuna göre 0,1 M $CdSO_4$ ın ortalama aktivite katsayısını hesaplayınız. 25 °C pilin standart E.M.K. sı (E°) = 0,3590 volttur.

Pildeki reaksiyon;

$$Zn + Cd^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Cd^\circ$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cd^{++}}} \quad \frac{RT}{nF}\ln\frac{m_{Zn^{++}} \times \gamma\pm(ZnCl_2)}{m_{Cd^{++}} \times \gamma\pm(CdSO_4)}$$

$$E = E^\circ_{pil} + \frac{RT}{nF}\ln m_{Cd^{++}} + \frac{RT}{nF}\ln\gamma\pm(CdSO_4) - \frac{RT}{nF}\ln m_{Zn^{++}} \quad \gamma\pm(ZnCl_2)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF}\ln\frac{m_{Cd^{++}}}{m_{Zn^{++}}\gamma\pm(ZnCl_2)} + \frac{RT}{nF}\ln\gamma\pm(CdSO_4)$$

$$0,3254 = 0,3590 - \frac{0,05916}{2}\log\frac{0,1}{0,5 \times 0,376} = \frac{0,05916}{2}\log\gamma\pm(CdSO_4)$$

$\gamma\pm(CdSO_4) = 0,137$ bulunur.

5 - Suyun iyonlaşma (disosiyasyon) sabitinin bulunması:

$$-Pt, H_2\ (1\ Atm.)\ |\ MOH\ (m_1 = 0,01),\ MCl\ (m_2),\ AgCl\ (k)\ |\ Ag +$$

Pilinin E.M.K.i ölçülmüştür. Burada M alkali metalini gösterir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KCl

m_2 mol.g / lt	EmV
0,01	1050,69
0,02	1032,95
0,03	1022,58
0,04	1015,21

$E^\circ = 222{,}5$ mV

Pildeki reaksiyonu yazınız ve E.M.K. ifadesini çıkarınız. 25 °C daki suyun iyonlaşma sabitini bulunuz.

m_2 / m_1	$\log m_2 / m_1$	$2{,}303 \frac{RT}{F} \log \frac{m_2}{m_1}$ (mv)	É mv	$I = m_1 + m_2$
1	0	0	1050,69	0,02
2	0,3010	17,81	1050,76	0,03
3	0,4771	27,28	1050,81	0,04
4	0,6021	35,62	1050,88	0,05

$$1/2H_2 - e + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$$

$$AgCl + e \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

$$1/2\,H_2 + AgCl + H_2O \rightleftarrows Ag + Cl^- + H_3O^+$$

$$E_{pil} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} \times a_{Cl^-} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln m_{H_3O^+} \gamma_{H_3O^+} m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-}$$

$$m_{H_3O^+} \cdot \gamma_{H_3O^+} \cdot m_{OH^-} = K_{su} \quad \frac{K_{su}}{m_{OH^-} \gamma_{OH^-}} = m_{H_3O^+} \cdot \gamma_{H_3O^+}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_u}{m_{OH^-} \gamma_{OH^-}} \cdot m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} - \frac{RT}{F} \ln K_{su}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\underbrace{E + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}}}_{\downarrow \; \acute{E}} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} - \frac{RT}{F} \ln K_{su}$$

$$\acute{E} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} - \frac{RT}{F} \ln K_{su}$$

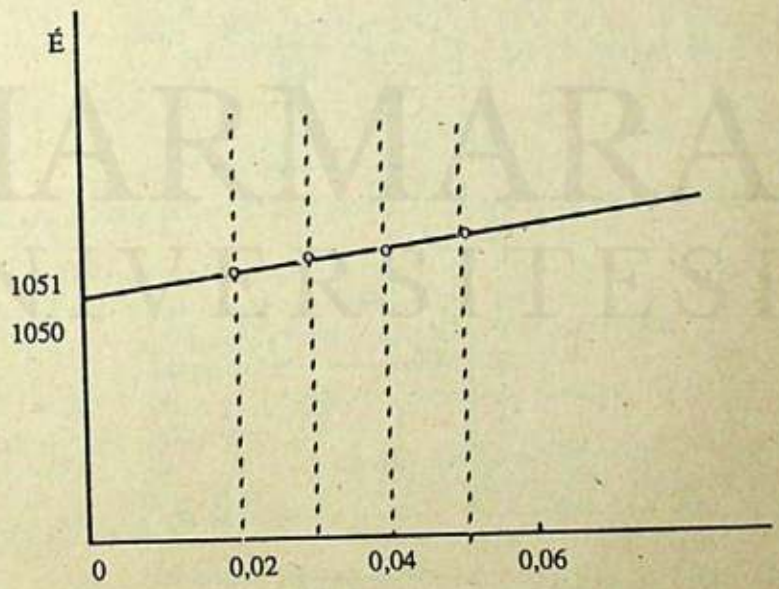
$$\acute{E} = E_{pil} + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{M_{OH^-}}$$

$$\acute{E}_{0,01} = 1050,69 + 0,05916 \log \frac{0,01}{0,01} = 1050,69 \text{ mv}$$

$$\acute{E}_{0,02} = 1032,95 + 0,05916 \log \frac{0,02}{0,01} = 1032,95 + 17,81 = 1050,76$$

$$\acute{E}_{0,03} = 1022,58 + 0,05916 \log \frac{0,03}{0,01} = 1022,58 + 28,23 = 1050,81$$

$$\acute{E}_{0,04} = 1015,21 + 0,05916 \log \frac{0,04}{0,01} = 1015,21 + 35.62 = 1050,83$$



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

. $E' = 1050,6 = 1,0506$ Volt

$$E' = E° - \frac{RT}{F} \ln K_{su}$$

$1,0506 - 0,2225 = -0,05916 \log K_{su} \rightarrow -0,05916 \log K_{su} = 0,8281$

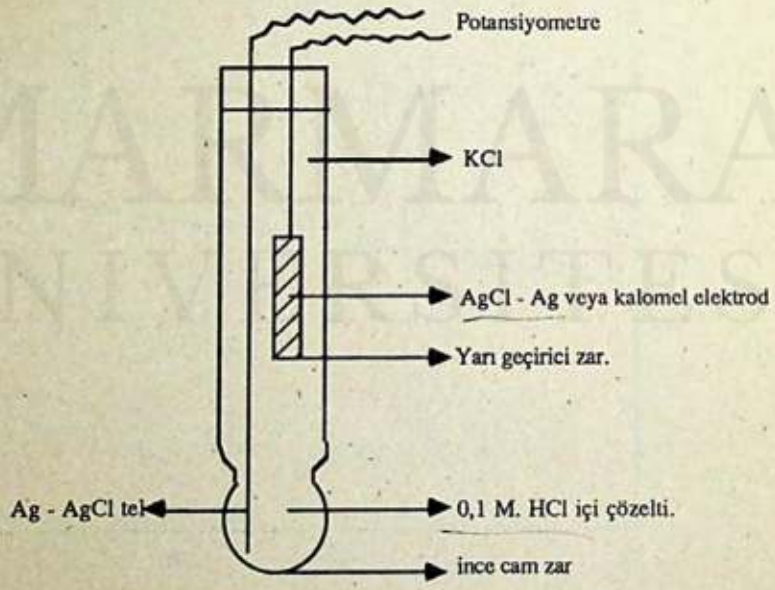
$K_{su} = 1,005. 10^{-14}$

6 - Potansiyometrik titrasyon uygulamaları:

Potansiyometrik titrasyonların esası: titrasyonu yapılacak maddenin uygun elektrodunu bulmak, bu elektroda referans elektrod eşlik ettirerek oluşturulan pilin E.M.K. inin reaktif ilavesiyle değişimini inceleme temeline dayanır. Çökelme titrasyonları için metal - çözünmeyen tuzu elektrodları (Ag - AgCl, Ag - AgI v.s.) asit titrasyonları için pH elektrodları kullanılır.
En önemli pH elektrodları şunlardır:

1) Hidrojen elektrod
2) Kinhidron elektrod
3) Antimon elektrod
4) Cam elektrod

pH elektrodu: Elektrod potansiyeli çözeltinin pH'ına bağlı olarak değişen elektroddur. Yani hidrojen iyonlarına göre reversibil olan elektroddur. En çok kullanılan, cam elektroddur.



Şekil 6 Cam - kalomel bir arada tek elektrod

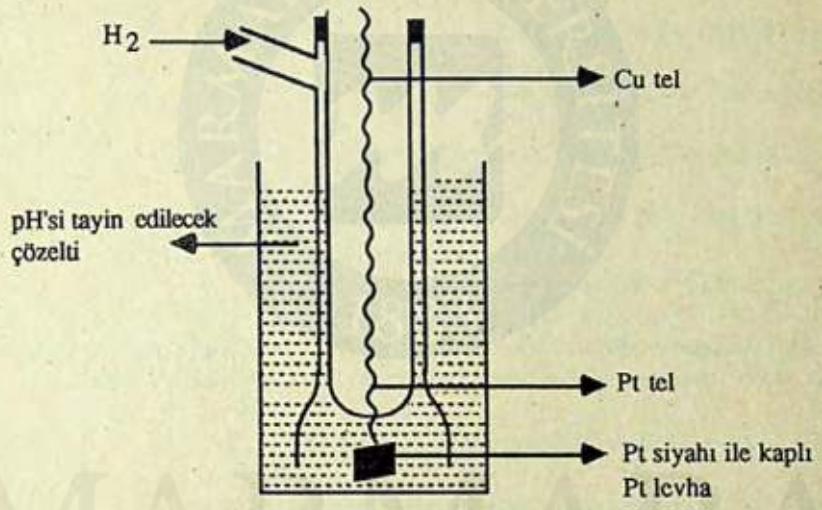
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Cam elektrodların direnci çok büyük olduğundan bu elektrodlar duyarlılık derecesi yüksek olan ve adlarına pH metre adı verilen aletlerle kullanılır. Şekil 6 daki cam elektrod ve kalomel elektrodun şeması;

Ag - AgCl (k) | HCl 0.1m cam | X Çözeltisi | Referans elektrod

şeklindedir.

Diğer önemli pH elektrodu da hidrojen elektroddur: Hidrojen elektrod şu şekilde hazırlanır. pH'si tayin edilecek çözeltiye Pt siyahı ile kaplı bir Pt levha batırılır. Asit çözeltilerde 15 - 20, bazik çözeltilerde 45 - 50 dakika, saniyede 1 - 2 gaz kabarcığı çıkacak şekilde hidrojen gazı geçirilerek hazırlanır (Şekil 7).



Şekil 7: Hidrojen elektrod

Hidrojen elektrod tüm pH aralıklarında kullanılabilen bir pH elektrodudur. Şeması

Pt, H_2 (P Atm) | pH'si tayin edilecek çözelti.

pH elektrodlarının hepsi hidrojen iyonlarına göre seçimli elektrodlardır.

7 - a) Potansiyometrik çökelme titrasyonu yardımıyla az çözünen bir tuzun çözünürlüğünün tayini:

60 cc $AgNO_3$ çözeltisi 1N KI ile potansiyometrik olarak titre ediliyor ve $AgNO_3$ tamamının çökmesi için 3,6 cc KI harcanıyor ve bu noktada pilin elektromotor kuvveti 0,07438 volttur.

a) Bu titrasyon için nasıl bir pil yapılmalı, şemasını gösteriniz ve E.M.K. ifadesini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) $AgNO_3$ çözeltisiin konsantrasyonunu hesaplayınız.
c) KI den 0, 1, 3,6 ve 4,8 cc ilavesindeki teorik E.M.K. değerini hesaplayınız.
d) Titrasyon eğrisini gösteriniz.
e) Pilin kutupları hakkında neler söyleyebilirsiniz?

($E°_{Ag^+/Ag} = 0,7999$ V; $E_{D.\ Kolamel} = 0,2425$ V)

Çözüm:

a) — Hg | Hg_2Cl_2 (k) KCl (doymuş) || $AgNO_3$ | Ag +

$$E_{pil} = E°_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log a_{Ag^+} - 0,2425 = 0,7999 - 0,2425 + 0,06 \log a_{Ag^+}$$

$$E_{pil} = 0,5565 + 0,06 \log a_{Ag^+}$$

b) $3,6 \times 1 = 60 \cdot N' \rightarrow N' = \dfrac{3,6}{60} = 0,06$ N

c) $E_{(o)} = 0,5565 + 0,06 \log a,\ 06 = 0,483$ Volt

$$E_{(1)} = 0,5565 + 0,06 \log a_{Ag^+} = 0,5565 + 0,06 \log 0,043 = 0,4758 \text{ V.}$$

$$E_{3,6} = 0,5565 + 0,06 \log a_{Ag^+}$$

3,6 cc Ag^+ tamamının çökmesi için gereken I^- miktarı olduğuna göre, ortamda serbest halde Ag^+ iyonları ancak AgI'ün çözünmesinden ileri gelebilir. Buna göre;

$AgI \rightleftarrows Ag^+ + I^-$ Bir – bir değerlikli olduğundan

$[Ag^+] = [I^-]$ (ekivalens noktasında) bu düşünceden hareketle ve
$[Ag^+] \times [I^-] = k_{AgI} \rightarrow [Ag^+] = \sqrt{k_{AgI}}$

$$E_{3,6} = 0,5565 + 0,06 \log \sqrt{k_{AgI}} = 0,07438 \text{ Volt} \quad (k_{AgI} = 8,5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{lt}^2)$$

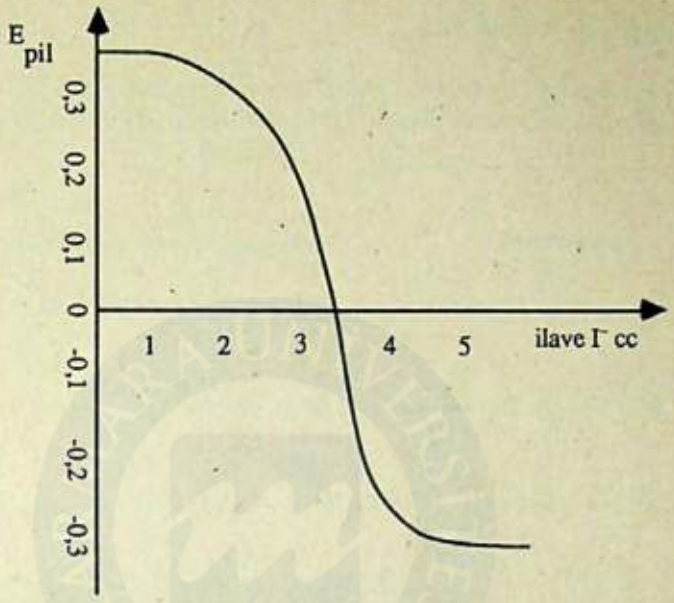
$$E_{4.8} = 0,5565 + 0,06 \log a_{Ag^+}$$

$$4,8 - 3,6 = 1,2 \text{ cc } I^- \text{ fazlalığı} = \frac{1,2}{64,8} = 0,018$$

$$[Ag^+] = \frac{8,5 \cdot 10^{-17}}{0,018}$$

$$E_{4.8} = 0,5565 + 0,06 \log \frac{8.5 \cdot 10^{-17}}{1,8 \cdot 10^{-2}} = -0,28 \text{ volt}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 8: $AgNO_3$ ın IN KI ile potansipometrik titrasyonu

c) Eğriden görüldüğü gibi KI ilavesiyle E.M.K. azalmakta ve değeri sıfırın altına düşmektedir. Bunun anlamı pilin kutupları işaret değiştirilmiştir. Yani pilin şeması;

$$- Ag \mid AgI\,(k)\, KI\,(1N) \parallel Hg_2Cl_2\,(k)\ \text{doymuş KCl} \mid Hg +$$

şeklini alır.

Problem: 50 cm^3 NaCl çözeltisi 1 N $AgNO_3$ ile titre ediliyor. $K_{AgCl} = 1{,}8 \times 10^{-10}$ mol^2 / lt^2 olduğuna göre, reaktiften 0;1;5;6 ve 10 cc ilave edildiğinde pilin elektromotor kuvveti ne olur. Hesaplayınız. 5 cm^3 $AgNO_3$ ortamdaki Cl^- iyonlarının tamamen çökmesini sağlıyor. Titrasyon eğrisini çiziniz.

7 - b) Asit ya da bazların titrasyonunun yapılması:

Potansiyometrik titrasyon
80 cm^3 CH_3 COOH çözeltisinin nötralleşmesi için 4 cc 1 N NaOH harcanıyor. Titrasyon işlemi potansiyometrik yolla izleniyor.

1) Titrasyon için nasıl bir pil yapılmalı, şemasını gösteriniz ve bu pilin elektrodlarının adını belirtiniz. Pilin E.M.K. ifadesini çıkarınız.
2) Asit çözeltisinin normalitesini bulunuz.
3) İlk anda asit çözeltisinin pH = 3,03 olduğuna göre asetik asidin sabitini bulunuz.
4) NaOH den 1,5; 2; 4 ve 6 cc ilavsindeki pH değerlerini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) $AgNO_3$ çözeltisiin konsantrasyonunu hesaplayınız.
c) KI den 0, 1, 3,6 ve 4,8 cc ilavesindeki teorik E.M.K. değerini hesaplayınız.
d) Titrasyon eğrisini gösteriniz.
e) Pilin kutupları hakkında neler söyleyebilirsiniz?

($E°_{Ag^+/Ag} = 0,7999$ V; $E_{D.\ Kolamel} = 0,2425$ V)

Çözüm:

a) — Hg | Hg_2Cl_2 (k) KCl (doymuş) || $AgNO_3$ | Ag +

$$E_{pil} = E°_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log a_{Ag^+} - 0,2425 = 0,7999 - 0,2425 + 0,06 \log a_{Ag^+}$$

$$E_{pil} = 0,5565 + 0,06 \log a_{Ag^+}$$

b) $3,6 \times 1 = 60 \cdot N' \rightarrow N' = \dfrac{3,6}{60} = 0,06$ N

c) $E_{(o)} = 0,5565 + 0,06 \log a, 06 = 0,483$ Volt

$$E_{(1)} = 0,5565 + 0,06 \log a_{Ag^+} = 0,5565 + 0,06 \log 0,043 = 0,4758 \text{ V.}$$

$$E_{3,6} = 0,5565 + 0,06 \log a_{Ag^+}$$

3,6 cc Ag^+ tamamının çökmesi için gereken I^- miktarı olduğuna göre, ortamda serbest halde Ag^+ iyonları ancak AgI'ün çözünmesinden ileri gelebilir. Buna göre;

$AgI \rightleftarrows Ag^+ + I^-$ Bir – bir değerlikli olduğundan

$[Ag^+] = [I^-]$ (ekivalens noktasında) bu düşünceden hareketle ve
$[Ag^+] \times [I^-] = k_{AgI} \rightarrow [Ag^+] = \sqrt{k_{AgI}}$

$E_{3,6} = 0,5565 + 0,06 \log \sqrt{k_{AgI}} = 0,07438$ Volt ($k_{AgI} = 8,5 \times 10^{-17}$ mol^2 / lt^2)

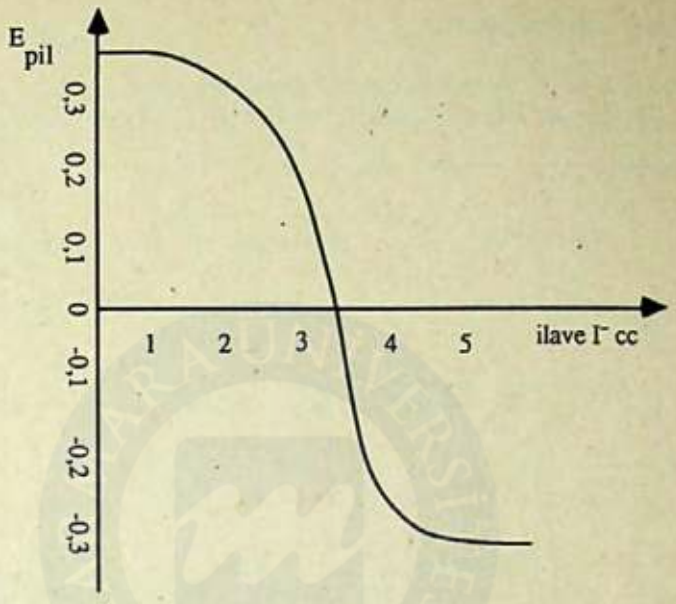
$$E_{4.8} = 0,5565 + 0,06 \log a_{Ag^+}$$

$$4,8 - 3,6 = 1,2 \text{ cc } I^- \text{ fazlalığı} = \frac{1,2}{64,8} = 0,018$$

$$[Ag^+] = \frac{8,5 \cdot 10^{-17}}{0,018}$$

$$E_{4.8} = 0,5565 + 0,06 \log \frac{8.5 \cdot 10^{-17}}{1,8 \cdot 10^{-2}} = -0,28 \text{ volt}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 8: $AgNO_3$ ın IN KI ile potansipometrik titrasyonu

c) Eğriden görüldüğü gibi KI ilavesiyle E.M.K. azalmakta ve değeri sıfırın altına düşmektedir. Bunun anlamı pilin kutupları işaret değiştirilmiştir. Yani pilin şeması;

$$-Ag \mid AgI\,(k)\ KI\,(1N) \parallel Hg_2Cl_2\,(k)\ \text{doymuş KCl} \mid Hg +$$

şeklini alır.

Problem: 50 cm^3 NaCl çözeltisi 1 N $AgNO_3$ ile titre ediliyor. $K_{AgCl} = 1{,}8 \times 10^{-10}$ mol^2 / lt^2 olduğuna göre, reaktiften 0;1;5;6 ve 10 cc ilave edildiğinde pilin elektromotor kuvveti ne olur. Hesaplayınız. 5 cm^3 $AgNO_3$ ortamdaki Cl^- iyonlarının tamamen çökmesini sağlıyor. Titrasyon eğrisini çiziniz.

7 - b) Asit ya da bazların titrasyonunun yapılması:

Potansiyometrik titrasyon
80 cm^3 CH_3 COOH çözeltisinin nötralleşmesi için 4 cc 1 N NaOH harcanıyor. Titrasyon işlemi potansiyometrik yolla izleniyor.

1) Titrasyon için nasıl bir pil yapılmalı, şemasını gösteriniz ve bu pilin elektrodlarının adını belirtiniz. Pilin E.M.K. ifadesini çıkarınız.
2) Asit çözeltisinin normalitesini bulunuz.
3) İlk anda asit çözeltisinin pH = 3,03 olduğuna göre asetik asidin sabitini bulunuz.
4) NaOH den 1,5; 2; 4 ve 6 cc ilavsindeki pH değerlerini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5) Titrasyon eğrisini çiziniz.

1) pH elektrodu $||CH_3COOH$ (çöz) $||$ Referans elektrod
Ag $|AgCl\,(k)\,HCl\,0{,}1\,N\,||$ cam $||CH_3COOH$ çöz $||$ Referans elektrod

↓

cam elektrod $||$ Asetik asit $||$ Referans elektrod

$$E_{pil} = E_{ref} - \left(E^\circ_g + \frac{RT}{nF} \ln a_{H_3O^+}\right) = E_{ref} - E^\circ_g - \frac{RT}{nF} \ln a_{H_3O^+}$$

$$E_{pil} = E_{ref} - E^\circ_g + 0{,}06pH = E' + 0{,}06pH$$

2) $80 \times N' = 4 \times 1 = \dfrac{4}{80} = 0{,}05\ N$

3) $pH = \dfrac{1}{2} pk_a - \dfrac{1}{2} \log c \rightarrow 3{,}03 = \dfrac{1}{2} pk_a - \dfrac{1}{2} \log g \rightarrow pk_a = 4{,}76$

4) $pH_{(1,5)}\ pk_a + \log \dfrac{Tuz}{Asit} = 4{,}76 + \log \dfrac{0{,}018}{0{,}032} = 4{,}51$

$$pH_{(2)} = 4{,}76 + \log \frac{0{,}025}{0{,}025} \rightarrow 4{,}76$$

$$pH_{(4)} = \frac{1}{2} pk_{su} + \frac{1}{2} + pk_a + \frac{1}{2} \log c$$

$$\frac{1}{2}(14 + 4{,}76 + \log 0{,}05) = 8{,}73$$

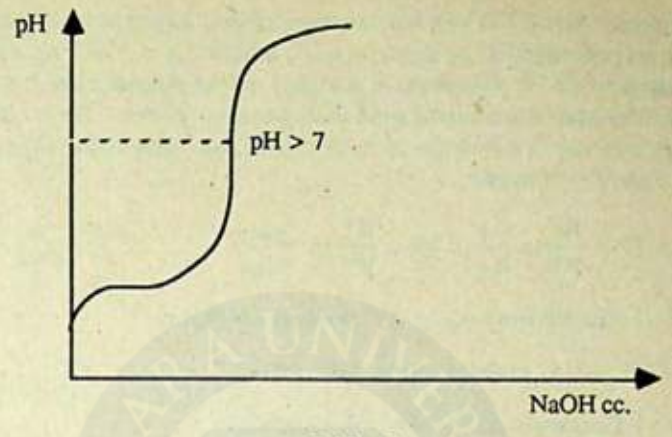
$pH_{(6)} = 14 - pOH \rightarrow 6 - 4 = 2$ cc baz fazlalığı var.

$2 \times 1 = 86 \,.\, N' \rightarrow N' = \dfrac{2}{86} = 0{,}02325$

$pOH = -\log 0{,}02325 \rightarrow 1{,}63$

$pH_{(6)} = 14 - 1{,}63 = 12{,}37$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil : 9

8) Oksido redüksiyon sistemler:

Elektron kaybetme oksidasyon elektron kazanma ise redüksiyon olayını gösterir. İkisi bir arada aksido - redüksiyon sistemi oluştururlar.
Genel olarak şu şekilde yazılabilir.

$OX + ne \rightleftarrows Red$

$OX_1 + Red_1 \rightleftarrows OX_2 + Red_2$

Birkaç örnekle konuyu biraz daha açıklamaya çalışalım.

1) $Fe^{3+} + e \underset{ox.}{\overset{Red}{\rightleftarrows}} Fe^{2+}$

2) $H^+ + e \rightleftarrows 1/2\ H_2$

3) $Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$

4) $Cu^{++} + Zn \rightleftarrows Zn^{++} + Cu$

5) $Sn^{4+} + Pb \rightleftarrows Pb^{++} + Sn^{++}$

6) $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Fe^{3+}$

1- 6 reaksiyonları redoks sistem oluştururlar. 1 - 3 reaksiyonları soldan sağa redüksiyon, sağdan sola ise oksidasyonu gösterirler. 4 - 6 reaksiyonunda Cu^{++}, Sn^{4+}, Ce^{4+} soldan sağa indirgenirken aynı yönde Zn, Pb ve Fe^{2+} oksitlenir. Bir sistemin diğerini oksitleyebilmesi için oksidasyon potansiyelinin daha büyük veya başka bir değişle indirğenme potansiyelinin daha küçük olması gerekir. Çinkonun oksidasyon

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

standart potansiyeli 0,763 volt bakırın standart oksidasyon potanisiyeli –0,337 volt (reküdsiyon potansiyelleri bu sayıların tersi) o halde Zn ve Cu^{++} bir arada bulunursa bakır indirgenir Zn ise yükseltgenir. Standart redoks potansiyeller, bir maddenin pil olarak kullanılması durumunda nasıl davranacağını gösterir. Bu konuyu açıklamak için aşağıda birkaç örnek verilecektir. Bir redoks sistemin elektrod potansiyeli daha önce şu ifade ile verilmiştir.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{reaktan}}{a_{ürün}}$$

8 – 1 Reaksiyonunun redoks potansiyel ifadesi

$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ ye standart potansiyeli denir.

8 – 6 Reaksiyonun redoks potansiyeli ise,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ce^{4+}} \cdot a_{Fe^{2+}}}{a_{Ce^{3+}} \cdot a_{Fe^{3+}}}$$

şeklindedir.

Problem: 25°C $E^\circ_{Hg^{++}/Hg_2^{++}} = 0{,}920$ volt $E^\circ_{Hg_2^{++}/Hg} = 0{,}789$ volt olduğuna göre

a) $E^\circ_{Hg^{++}/Hg}$ standart potansiyelini,

b) Hg ile dengede bulunan Hg_2^{++} ve Hg^{2+} tuzlarını içeren bir çözeltide bu iyonların aktivite oranını bulunuz. Yani Hg oksitlenirken daha çok hangi değerleri alır?

a) 1) $M \rightleftarrows M^{+Z_1} + Z_1 e \qquad \Delta G^\circ_1 = -E^\circ_1 \, Z_1 \, eF$

2) $M \rightleftarrows M^{+Z_2} + Z_2 e \rightarrow \Delta G^\circ_2 = -E^\circ_2 \, Z_2 \, eF$

3) $M^{+Z_1} \rightleftarrows M^{+Z_2} + (Z_2 - Z_1)e \rightarrow \Delta G^\circ_3 = -E^\circ_3 (Z_2 - Z_1) eF$

1) $Hg^{++} + e \rightarrow 1/2 \, Hg_2^{++} \qquad \Delta G^\circ_1 - 1 \times F \times 0{,}920$

2) $1/2 \, Hg_2^{++} + e \rightarrow Hg^\circ \qquad \Delta G^\circ_2 = -1 \times F \times 0{,}789$

3) $Hg^{++} + 2e \rightarrow Hg \qquad \Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_2$

$\Delta G^\circ_3 = -2FE^\circ_3 \; (E^\circ_{3\,Hg^{++}/Hg})$

$\pm 2 \times F \times E^\circ_3 = -1 \times F \times 0{,}920 - 1 \times F \times 0{,}789$

$$E^\circ_3 = \frac{0{,}920 + 0{,}789}{2} = 0{,}854 \text{ V.}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) $Hg + Hg^{++} \rightleftarrows 2Hg^{+}$ dengede

$$E_1^\circ + \frac{RT}{Z_1F} \ln_1 = E_2 + \frac{RT}{Z_2F} \ln a_2$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{Z_2F} \ln a_2 - \frac{RT}{Z_1F} \ln a_1$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$(0{,}789 - 0{,}854) = 0{,}05916 \log \frac{a_2}{a_1} = 0{,}05916 \log K$$

$$\left(k = \frac{a_{Hg^{2+}}}{a^2_{Hg_2^{2+}}} \right)$$

$$\frac{2(0{,}789 - 0{,}854)}{0{,}05916} = \log k = -2{,}197 \longrightarrow k = 6{,}35 \cdot 10^{-3}$$

o halde ortamda Hg^{+} fazladır.

Problem: Bakır metali anot olarak kullanıldığında Cu^{++} yoksa Cu^{+} şeklinde mi çözünür?

$E^\circ_{Cu^{++}, Cu} = 0{,}337$ V. $E^\circ_{Cu^{++}, Cu^{+}} = 0{,}15$ volt olduğuna göre,

$E^\circ_{Cu^{+}/Cu}$ i bulunuz.

1) $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu^\circ \rightarrow \Delta G^\circ_1 = -2\,F \times E^\circ_1 \rightarrow 2 \times 96500 \times 0{,}337 = -65041$ J

2) $Cu^{++} + e \rightarrow Cu^{+}$ $\Delta G^\circ_2 = -1 \times F.E^\circ_2$

3) $Cu^{++} + e \rightarrow Cu^\circ$ $\Delta G^\circ_3 = -1 \times F.E^\circ_3 \rightarrow E^\circ_{Cu^{+}/Cu}$

$\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_1 \rightarrow -1 \times F.E^\circ_3 = -2 \times FE^\circ_1 + 1 \times F.E^\circ_2$

$-1 \times F \times E^\circ_3 = -2 \times F.E^\circ_1 + 1 \times F \times E^\circ_2$

$-1 \times E^\circ_3 = -2 \times 0{,}337 + 1 \times 0{,}153 \rightarrow E^\circ_3 = E^\circ_{Cu^{+}/Cu} = 0{,}521$

$E_{Cu^{++}/Cu} = E_{Cu^{+}/Cu}$

$$0{,}337 + \frac{RT}{2F} \ln_{Cu^{++}} = 0{,}521 + \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Cu^{+}}$$

$$\frac{RT}{2F} \ln_{Cu^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Cu^{+}} = 0{,}521 - 0{,}337$$

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a^2_{Cu^+}} = 0{,}521 - 0{,}337$$

$$\log \frac{a_{Cu^{++}}}{a^2_{Cu^+}} = \frac{(0{,}521 - 0{,}337) \cdot 2}{0{,}05916}$$

$$\frac{a_{Cu^{++}}}{a^2_{Cu^+}} = 1{,}66 \times 10^6$$

Bakır anotta çözündüğünde Cu^{++} şeklinde çözünür.

Problem: Demir; anod olarak kullanıldığında ne gibi bir olay vuku bulunur.

$$Fe - 3e \rightarrow F^{3+}$$

$$Fe - 2e \rightarrow F^{2+}$$

$$E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44 \quad ; \quad E^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = -0{,}036$$

Dengede elektrod potansiyelleri şöyledir.

$$\left.\begin{aligned} E_{Fe^{2+}/Fe} &= E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}} = E_1 \\ E_{Fe^{3+}/Fe} &= E^\circ_{Fe^{3+}/Fe} + \frac{RT}{3F} \ln a_{Fe^{3+}} = E_2 \end{aligned}\right\} \; E_1 = E_2 \text{ denge halinde}$$

$$-0{,}44 + \frac{0{,}05916}{3 \times 2} \log a^3_{Fe^{++}} = -0{,}036 + \frac{0{,}05916}{2 \times 3} \log a^2_{Fe^{3+}}$$

$$-0{,}44 + 0{,}036 = \frac{0{,}05916}{6} \log \frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^3_{Fe^{2+}}}$$

$$\frac{-0{,}44 + 0{,}036}{0{,}01} = \log \frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^3_{Fe^{2+}}}$$

$$\frac{-0{,}036 + 0{,}044}{0{,}01} = \log \frac{a^3_{Fe^{2+}}}{a^2_{Fe^{3+}}}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$40,4 = \log \frac{a^3_{Fe^{2+}}}{a^2_{Fe^{3+}}} \qquad k = \frac{a^3_{Fe^{2+}}}{a^2_{Fe^{3+}}}$$

$$10^{40,4} = \log k = \frac{a^2_{Fe^{2+}}}{a^2_{Fe^{3+}}} \qquad 10^{6,9} = \frac{a^{1/2}_{Fe^{2+}}}{a^{1/3}_{Fe^{3+}}}$$

$a_{Fe^{2+}} > a_{Fe^{3+}}$ o halde Fe^{2+} vardır yani demir anot olarak kullanılıp oksitlendiği zaman Fe^{2+} verecek şekilde reaksiyon oluşur.

Problem: Bir ferrokrom alaşımı (Çelik çubuğu) [Fe^{2+}] = 10^{-5} M, ve [Cr^{+++}] = 0,2 M olan bir çözeltiye batırılıyor. Ne gibi olaylar olur açıklayınız.

1) 25 °C de denge sabitini

2) Denge halinde [Fe^{2+}] nu hesaplayınız.

$E°_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V $\qquad E_{Cr^{3+}/Cr} = -0,74$ V

$$3\,Fe^{2+} + 2Cr \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 3Fe°$$

$$E° = \frac{RT}{nF} \ln K \rightarrow -0,44 - (-0,74) = \frac{0,05916}{6} \log K$$

$$\log K = \frac{(-0,44\ 0,74) \cdot 6}{0,05916} = 30,435$$

$K = 2,6410^{30}$ denge sabitinin çok büyük olması dengenin tamamiyle demirin redüklenmesi yönündedir.

2) Reaksiyona göre,

$$K = \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^3} \rightarrow [Fe^{2+}]^2 = \frac{[Cr^{3+}]^2}{K}$$

$$[Fe^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{[Cr^{3+}]^2}{K}} = 3\sqrt{\frac{0,2^2}{2,64 \cdot 10^{30}}} = 2,51^{-11}\ mol/lt$$

Bu duruma göre ferrokrom çeliği anot olarak kullanıldığında krom oksitlenir. Demire birşey olmaz. Ancak krom oksitlendiği için çelik özelliğini kaybeder.

Problem: 5 M mol Fe^{2+} iyonu 0,1 M $Ce(SO_4)_2$ la elektrometrik olarak titre ediliyor.

1) Nasıl bir pil yapılmalıdır.
2) Bu pilin E.M.K. ifadesini bulunuz.
3) a) Titrasyon başlangıcında b) 20cm^3 $Ce(SO_4)_2$ ilavesinden sonra
c) Yarı oksidasyonda d) Stoichiometrik noktada
e) titrasyon eğrisini gösteriniz karakteristlik noktalarını belirtiniz.

$E_{kal} = 0{,}28$ volt $\qquad E°_{Ce^{4+}\,Ce^{3+}} = 1{,}61$ volt

$E°_{Fe^{3+}\,Fe^{2+}} = 0{,}77$

Çözüm :

1) $-Hg \mid Hg_2Cl_2\,(k)\,KCl\,(1M) \parallel \dfrac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \mid Pt$

2) Pildeki reaksiyonlar

$$2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2e$$

$$2Fe^{3+} + 2e \rightarrow 2Fe^{2+}$$

$$2Hg° + 2Cl^- + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + 2Fe^{2+}$$

$$E_{pil} = E_{sağ} - E_{sol}$$

$$E_{pil} = E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}05916 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad -0{,}28 = 0{,}49 + 0{,}05916 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

3) Başlangıçta ortamda yalnız demir 2 iyonları mevcut olduğnudan hesaplayamayız.

b) 20 cm^3 ilavesindeki durum

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

1000 cm^3	0,1 mol
20 cm^3	X

$$X = \frac{20}{1000} \times 0{,}1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$E = 0{,}77 + 0{,}05916 \log \frac{2 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} - 0{,}28$$

$E_{pil}\ (20)\ cm^3 = 0{,}48$ volt

c) Yarı oks. $Fe^{3+} = Fe^{2+}$

$E = 0{,}49 + 0{,}05916 \log 1 = 0{,}49$ volt

d) $E_{pil} = 1{,}19 - 0{,}28 = 0{,}91$ volt

$$E = E^\circ_{Fe^{2+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},\quad E = E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

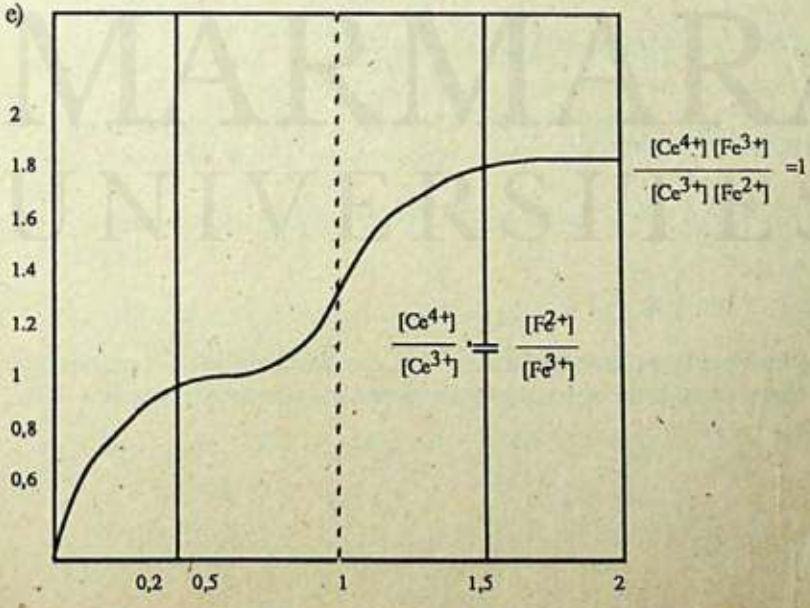
Ekivalen noktasında denge halinde

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$\frac{[Ce^{4+}]\ [Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}]\ [Fe^{2+}]} = 1$$

$$2E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} \rightarrow E = \frac{E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2}\ \text{olur.}$$

e)



Şekil 10 Fe^{2+} iyonlarının Ce^{4+} iyonlarıyla titrasyonu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Katyona göre reversibil aşağıdaki pilin E.M.K. ni 25 °C bulunuz.

$$- Ag \mid AgNO_3 (a_1 = 0{,}01) \parallel AgNO_3 (a_2 = 0{,}1m) \mid Ag +$$

$$E_{pil} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^2}{a^2} = 0{,}05916 \log \frac{0{,}1}{0{,}01} = 0{,}05916 \text{ volt}$$

Anyona göre reversibil aşağıdaki taşımalı konsantras on pilinin E.M.K. bulunuz.

$$- Ag \mid AgCl (k) NaCl (a_2 = 0{,}1), NaCl (a_1 = 0{,}01) AgCl (k) Ag +$$

$$E = \frac{\Upsilon}{\Upsilon_-} (t+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$E = 2 (t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Burada t_+, Na^+ iyonun taşıma sayısıdır. $t_{Na^+} = 0{,}332$

$$E = 2 \times 0{,}392 = 0{,}06 \log \frac{0{,}1}{0{,}01}$$

$$E = 0{,}04704 \text{ volt}$$

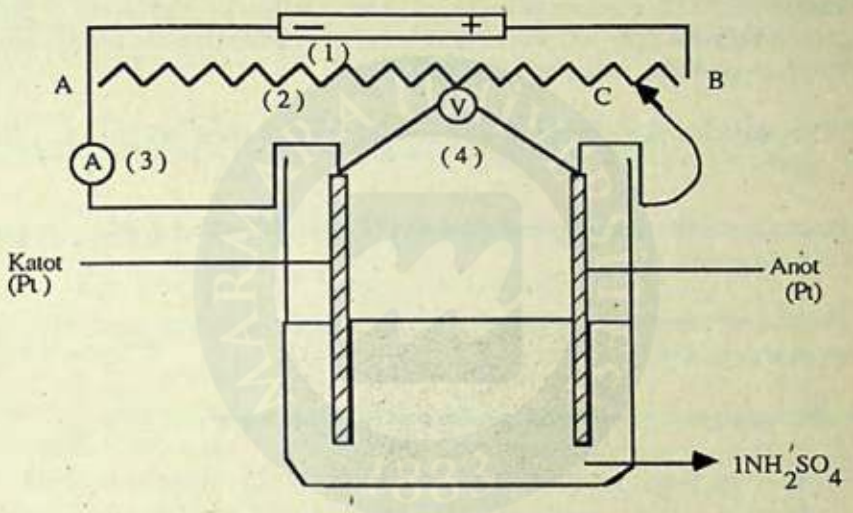
Katyona göre reversibil pillerde konsantrasyonu fazla olan elektrod (+), anyona göre reversibil olan elektrodlarda ise tersi, yani konsantrasyonu fazla olan elektrod (-) dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-1 ELEKTROLİZ - POLARİZASYON

Elektroliz :

Bu bölümde elektrolitik piller incelenecektir. Elektrolitik pil; daha önceden bilindiği gibi elektriksel enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren düzeneklerdir. Basit bir elektroliz devresi (Şekil 11) de gösterilmiştir.



Şekil 11 1 N H_2SO_4 'ün Pt elektrodlarla elektrolizi
1) Akümülatör 2) Reosta 3) Ampermetre 4) Voltmetre

1 N H_2SO_4 ün Pt elektrodlarla elektrolizini düşünelim, çözeltide H^+ ve OH iyonlarından başka iyon yoksa, katotta hidrojen, anotta ise oksijen deşarj olacaktır. Burda yapılan iş suyun elektrolizidir. H_2SO_4 katalitik görev yapmış; elektroliz ortamın iletkenliğini arttırmıştır. Verilen örnekte elektrolizin başlayabilmesi için minumum bir gerilime gerek vardır. Bu örnek için gerekli minumum potansiyel 1,70 volt dolayındadır.

Şimdi hidrojen ve oksiyen elektrodlarından oluşmuş bir galvanik, bir de elektrolitik pili karşılaşturalım.

1) – Pt, H_2 (1 Atm) | H_2SO_4 | O_2 (1Atm), Pt +, E_{pil} = 1,230 V (Galvanik pil)
Anot 1N (Katot)

2) – Pt,H_2 (1 Atm) | H_2SO_4 (1N) | O_2 (1 Atm), Pt +, E_{pil} = 1,70 V (Elektrolitik pil)
katot (Anot)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aynı maddeden oluşmuş iki pilden galvanik olması durumunda pilin E.M.K. i 1,23 volt, elektrolitik olması durumunda ise deşarj potansiyeli 1,70 volttur. İki pilin potansiyelleri arasındaki fark 1,70 - 1,23 = 0,47 volttur. Bu volt farkı pilin aşırı gerilimidir. Aşırı gerilim η sembolü ile gösterilir ve

$$\eta = E_i - E_{rev} = E_d - (E_{rev})_{i=0}$$

ifadesiyle verilir. E_i akımlı gerilim, E_{rev} akımsız gerilimdir. Yani devreden akım geçtiği andaki potansiyel ile devreden akım geçmediği andaki potansiyeller arasındaki farktır. Aşırı gerilimin başlıca nedenleri şunlardır.

1) Elektroliz sırasında elektrodlarda meydana gelen değişiklikten ileri gelen aşırı gerilim. (η_c)

2) Elektrodların yüzeyinde meydana gelen ince oksit tabakasından ileri gelen aşırı gerilim (Ohmik gerilim) (η_o)

3) Elektrod ve elektrolitte meydana gelen değişiklikten meydana gelen aşırı gerilim aktivasyon aşırı gerilimi (η_a)

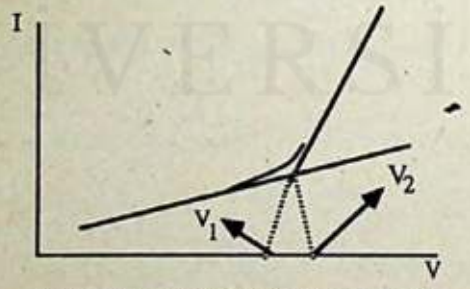
Bir pilde toplam aşırı gerilim bu üç gerilimin toplamından oluşur ve

$$\eta_T = \eta_c + \eta_o + \eta_a$$

ifadesiyle verilir.

Akım voltaj eğrileri, ayrışma gerilimi ve aşırı gerilimin tayini :

Bir elektroliz devresinde devreden geçen akım şiddeti elektroaktif türün [x] miktarı ile orantılı değilse, akım şiddeti voltaj eğrisi şekil (12) gösterildiği gibidir.



Şekil 12 Suyun ayrışma geriliminin tayini

x Elektroreaktif tür : Elektrolizde indirgenen veya oksitlenen türdür. Suyun elektrolizinde H^+ ve OH^- iyonları elektroaktif türlerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şekil (11) deki düzenekten yararlanarak şekil (12) deki akım voltaj eğrisi çizilir. Akımın elektroaktif türün konsantrasyonu ile orantılı olduğu durumlara karşılık, akım voltaj eğrileri polarografi konusunu işlerken inceleyeceğiz. Her iki tip eğriye de voltamogram konuya da voltametri adı verilir.

V_1 bazen de V_2 ayrışma gerilimidir ve grafik yolla tayin edilir. Aşırı gerilimi tayin etmek için aynı pil bir kez galvanik pil olarak E.M.K. i okunur. Aynı pile dışardan akım verilerek şekil (12) eğri çizilir. Bu eğriden V_1 ve V_2 ayrışma gerilimi bulunur. Aynı pilin ayrışma gerilimi ile E.M.K. farkından aşırı gerilim (η) bulunur.

Bir pilin deşarj potansiyeli anodun deşarj potansiyeli ile katodun deşarj potansiyelleri arasındaki farka elektroliz ünitesinin ohmik düşmesi olan IR ilavesiyle bulunur.

$$E_d = (E_d)_{anot} - (E_d)_{katot} + IR$$

$$(E_d)_{anot} = (E_{rev} + \eta)_{anot}\,;\ (E_d)_{katot} = (E_{rev} + \eta)_{katot}$$

ifadesi yazılabilir.

Deşarj potansiyeli (E_d) veya ayrışma gerilimi denen elektroliz başlangıç potansiyeli üzerine elektrolizde söz konusu olan maddenin reversibil potansiyeli ve elektrodun bu maddeye karşı gösterdiği aşırı gerilim etki eder. Aşırı gerilim ne kadar büyük ise, ayrışma gerilimi de o oranda artar. Sulu çözeltilerde hidrojenin ve oksijenin ayrışmasında hemen hemen tüm katot, anot malzemeleri etki eder. Aşırı gerilim elektrolizi zorlaştırır, daha fazla enerji harcamak demektir. O halde hidrojen ve oksijenin deşarjını katot, anot malzemeleri zorlaştırır. Aşırı gerilim polarizasyonu kantitatif olarak ifade eden bir miktardır.

Aşırı gerilimin olduğu yerde polarizasyon vardır. Polarizasyon da kalitatif bir terimdir. Bir elektroliz olayında elektroliz potansiyelinin reversibil değerinden farklı olup olmadığını belirler. Eğer deşarj potansiyeli reversibil değerden farklı ise, pilde polarizasyon vardır. Polarizasyonun sayısal ifadesi de aşırı gerilim olarak verilir. Yukarıda verilen suyun elektrolizinde polarizasyon vardır. Çünkü pilin reversibil değeri 1,23 volt deşarj potansiyeli 1,70 volt, ikisinin farklı olması polarizasyon olduğunu belirler. Polarizasyonunun sayısal olarak ifadesi de 1,70 - 1,23 = 0,47 volttur. Aşırı gerilim ile akım yoğunluğu arasında Tafel denklemi denen bir bağıntı vardır.

$$\eta = a \pm b \log J$$

a, b sabit, j akım yoğunluğudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-2 Elektrodlarda iyonların ayrışması sırasının bulunması:

İyonların elektrodlarda ayrışma sırası iyonların deşarj potansiyellerine bağlıdır. Katotta en büyük redüksiyon deşarj potansiyeline sahip olan en önce, anotta ise en küçük redüksiyon potansiyeline sahip iyon önce ayrılır. Sulu çözeltilerde her zaman hidrojen ve oksijen iyonları vardır. Anotta, OH^-, Cl^-, Br^- ve I'ün dışındaki iyonlar sulu çözeltilerde kolay kolay deşarj olmazlar. oksijen bu iyonların önüne geçer, bu iyonların başlıcaları NO_3^-, $SO_4^=$, $S^=$, NO_2^- v.s. dir. Bir iyonun deşarj potansiyeli şu ifade ile verilmiştir.

$$(E_d)_{Anot} = (E_{rev} + \eta)_{Anot}$$

$$(E_d)_{Katot} = (E_{rev} + \eta)_{Katot}$$

Hidrojen dışındaki katyonların hemen hemen hepsi kendi reversibil potansiyellerinde deşarj olurlar. Aşırı gerilim, formüllerde katot olayları için negatif (–), anot olayları için ise pozitif (+) işaretiyle alınır.

Problem : pH'si = 3 olan bir nitrat çözeltisinde şu katyonlar bulunmaktadır. $Ag^+ = 0{,}1$ mol, $Pb^{++} = 0{,}02$ mol, $Cd^{++} = 0{,}01$ mol, $Zn^{++} = 0{,}05$ mol, elektroliz Pt elektrotlarla yapılıyor. a) Çözeltideki iyonların konsantrasyonlarını, b) Ayrışma potansiyellerini ve elektrotlarda deşarj sırasını, c) Elektroliz başlangıç potansiyellerini bulunuz. Hidrojene karşıAg, Pb, Cd, ve Zn nin aşırı gerilimleri sırasıyla 0,2 V; 0,4 V; 0,22 V; 0,7 V; Pt in oksijene karşı aşırı gerilimi ise 0,66 volttur. $E°_{Ag^+/Ag} = 0{,}80$ V $E°_{Pb^{++}/Pb} = -0{,}126$ V, $E°_{Cd^{++}/Cd} = -0{,}403$ V, $E°_{Zn^{++}/Zn} = -0{,}763$ V, $E°_{O_2/OH^-} = 0{,}401$ V,

Çözüm : a) Çözeltideki iyonlar ve konsantrasyonları

Katyon : $[Ag^+] = 0{,}1$M, $[Pb^{++}] = 0{,}02$ M, $[Cd^{++}] = 0{,}01$ M, $[Zn^{++}] = 0{,}05$
$[H^+] = 0{,}001$ M

Anyon : Sulu çözeltide deşarj olabilecek sadece OH^- var ve korsantrosyonu 10^{-11}M olur ($P^H = 3$ olduğu için)

b) Hidrojen dışındaki katyonlar reversibil potansiyellerinde deşarj olduklarından Ag, Pb, Cd ve Zn' nun deşarj potansiyelleri şu şekilde bulunurr.

$$E_{d(Ag)} = E_{rev(Ag)} = E°_{Ag+/Ag} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+} = 0{,}8 + 0{,}06 \log 0{,}1 = 0.74 \text{ V}$$

$$E_{d(Pb)} = E_{rev(Pb)} = E°_{Pb^{++}/Pb} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Pb^{++}} = -0{,}126 + 0{,}03 \log 0{,}02$$

$= -0{,}170$ V.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$E_d(Cd) = E_{rev}(Cd) = E^\circ Cd^{++}/Cd + \frac{RT}{nF} \ln a_{Cd^{++}} = -0,403 + 0,03 \log 0,01 = -0,4630$ V.

$E_d(Zn) = E_{rev}(Zn) = E^\circ Zn^{++}/Zn + \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{++}} = -0,763 + 0,31 \log 0,05 = -0,802$ V.

Katyonların hidrojensiz deşarj sırası Ag (0,74 V.), Pb (– 0,170 V) Cd (– 0,463 V.) ve Zn (– 0,802) volt.

Bunun anlamı, katot başlangıçta Pt alınmıştı. Ag, Pb, Cd ve Zn ile kaplandı. O halde her katyonunun deşarjından sonra elektrod değişmiştir. Buna göre her bir katyonunun ayrışmasından sonra hidrojeninin bu yeni elektrodlar üzerindeki ayrışma gerilimi ne olur.

$E_d(H)Ag = E_{rev}(H) + \eta\, Ag(H) = 0,06 \log 10^{-3} - 0,2 = -0,38$ Volt.

$E_d(H)Pb = E_{rev}(H) + \eta\, Pb(H) = 0,06 \log 10^{-3} - 0,4 = -0,58$ V.

$E_d(H)Cd = E_{rev}(H) + \eta\, Cd(H) = 0,06 \log 10^{-3} - 0,22 = -0,4$ V.

$E_d(H) = E_{rev}(H) + \eta\, Zn(H) = 0,06 \log 10^{-3} - 0,7 = -0,88$ V.

Katotta aşırı gerilim (–) işaretiyle alındığından herbir maddenin hidrojene karşı gerilimi negatif işaretle alındı.

Sulu çözeltide Ag ve Cu gibi hidrojenden daha büyük potansiyelleri olan katyonların bulunması durumunda bu katyonlar hidrojenden daima önce ayrılırlar. Buna göre Ag ile hidrojenin deşarj potansiyelini karşılaştırmaya gerek yok. Çünkü Ag hidrojenden önce ayrılır. Ancak hidrojeninin gümüş elektrod üzerindeki deşarj potansiyeli gümüşten sonra ayrılan Pb nin deşarj potansiyeli ile karşılaştırmak gerekir. Pb'nin deşarj potansiyeli hidrojeninin Ag üzerindeki potansiyelinden büyük olduğu için ikinci olarak yine Pb ayrılır.

Bu kez elektrod Pb olduğu için, hidrojeninin kurşun üzerindeki deşarj potansiyeli kurşundan sonra gelen Cd'nin deşarj potansileli ile karşılaştırmak gerekir. Bu karşılaştırmaya devam edilirse katotta katyonların ayrışma sırası

1. Ag (0,74 V.) ; 2. Pb. (– 0,170 V) ; 3 Cd (– 0,463 V.) ; 4. H (– 0,4 V.) ve sonuncu Zn (– 0,802 V.) olur.

Anyonlardan tek OH^- olduğu için deşarj potensiyeli

$E_d(OH^-)Pt = E_{rev} + \eta_{pt} = E^\circ_{O_2/OH^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-} + \eta_{pt}(O_2)$

$= 0,401 - 0,06 \log 10^{-11} + 0,66 = 1,72$ V.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c) Elektroliz başlangıç potansiyeli

$E_d = (E_d)_A - (E_d)_K = (1,72)O_2 - (0,74)_{Ag} = 0,98$ V.

Bir çözeltide bulunan iyonların elektroliz yoluyla birbirinden kantitatif olarak ayrılması:

Bir iyonu elektroliz yoluyla 10^{-6} mol/L ye kadar çözeltiden ayırmak mümkündür. Pratikte elektroliz yoluyla bu konsantrasyondan daha aşağı inmek zordur. Bir iyonun konsantrasyonu x. mol /L ve x. 10^{-6} mol/L olduğunda deşarj potansiyelleri arasındaki fark

$$\Delta E_d = E° + \frac{RT}{nF} \ln x - (E° + \frac{RT}{nF} \ln x.10^{-6}) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{x}{x.10^{-6}} = \frac{RT}{nF} \ln 10^6 =$$

$$25\ C° \text{ için } \Delta E = \frac{0,05916}{n} \log 10^6 = \frac{0,355}{n}$$

$$\Delta E = \frac{005916}{n} \log 10^6 = \frac{0,355}{n}$$

n nin değerine göre deşarj potansiyelleri arasındaki fark

n	E volt (Tam)	E volt (Yaklaşık)
1	0,355	0,4
2	0,178	0,2
3	0,118	0,13

olması gerekir.

Problem : Bir çözeltide 0,001 M Cu^{++} ve 2M Pb^{++} bulunmaktadır. Bu iyonları elektroliz yoluyla pratik olarak birbirinden ayırmak mümkünmüdür? $E°_{Cu^{++}} = 0,337$ V, $E°_{pb^{++}/Pb} = -0,126$ V.

Çözüm : $E_{d\,(Cu)} = 0,337 + \frac{0,05916}{2} \log 10^{-3} = 0,248$ V.

$$E_{d\,(Pb)} = -0,126 + \frac{0,05916}{2} \log 2 = -0,117 \text{ V.}$$

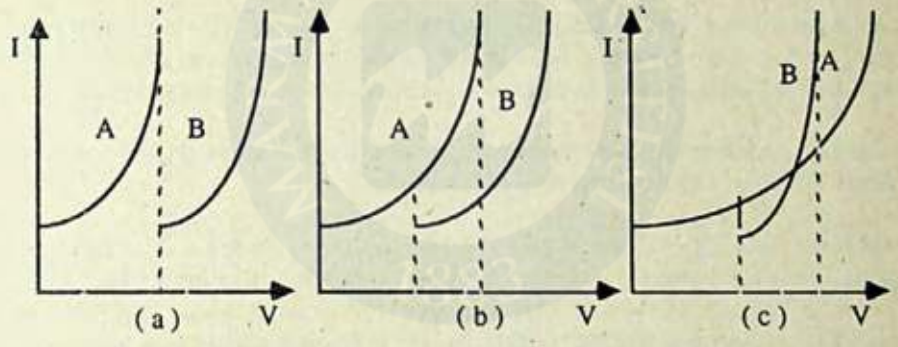
$$\Delta E = 0,248 - (-0,117) = 0,365 \text{ V.}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İki iyon da iki değerlikli (n = 2) olduğu için birbirinden tamamiyle ayırmak mümkündür.

İki iyonun deşarj potansiyellerini karşılaştırırken üç farklı durum gözlenebilir. Şekil (13- a,b,c,)

(a) da (A) maddesi tamamiyle deşarj olduktan sonra B maddesinin deşarjı başlıyor. (b) de önce (A) deşarj oluyor belli bir zaman sonra (B) ayrışmaya başlıyor. Bir süre (A) ve (B) beraber ayrılmaya devam ediyor. (A) nın tamamı bittikten sonra (B) yanlız başına kalıyor (c) de ise önce (A) ayrılıyor, bir süre sonra (A) ve (B) beraber ayrılıyor. Sonra (B) maddesi (A) nın önüne geçiyor. (b) ve (c) tipine uyar ktrolizlerde elektrokimyasal yolla katotta alaşım hazırlanabilir.



Şekil: 13 İki maddenin deşarj durumlarının şematik gösterilişi

4-3 Elektroliz Uygulamaları :

1) Faraday kanunlarına dayanan uygulamalar
a) Kantitatif olarak maddemiktarının tayini :
Elektrolizde katotta indirgenen, anotta oksitlenen madde miktarı devreden geçen akım miktarı ile orantılıdır.

$$m = K.Q = K.\, i.\, t$$

b) Elektrolizde bir faradaylık (96500 Coulomb) akım miktarları her maddenin bir eşdeğer gramının elektrolize uğramasını sağlar.
(a) ve (b) şıklarından yararlanarak bir maddenin hem analitik olarak tayini yapılabilir. Hem de elektrolizde aldığı verdiği elektron sayısıt tayin edilebilir. İki ifadeyi bir eşitlik altında toplamak mümkündür.

$$m = \frac{A}{n} \cdot \frac{i.t}{F} \quad \text{olur.}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2) Elektrolitik olarak metallerin saflaştırılması :

Saflaştırılmak istenen malzeme anot olarak elektroliz devresine yerleştirilir. Deşarj potansiyeli en küçük olandan başlıyarak anotta çözünme olur. Çözeltiye geçen iyonlardan en büyük deşarj potansiyeline sahip olanlar katotta birikir. Bakırın saflaştırılması bu şekilde yapılır. Örneğin Zn, Cu ve Au dan oluşmuş bir alaşım (Ham anod) anot olarak kullanıldığında önce Zn++ şeklinde çözeltiye geçer. Ancak çinkonun deşarj potansiyeli Cu'nunkinden çok negatif olduğundan katotta ayrışamaz bunun yerine Cu ayrışır. Au'nun çözünme potansiyeline ulaşılmadığından altın çözünmeden metalik olarak elektroliz kabının dibine çöker. Buna anot çamuru denir. Altın elde edilmesinde ham madde olarak kullanılır.

3) Elektrolitik kaplama işlerinde

Kaplanması istenen madde katota bağlanır. Hangi madde ile kaplanmak isteniyorsa onun uygun çözeltisi hazırlanır. Her kaplamanın kendine özgü şartları vardır. Bunların başında, elektrolitin konsantrasyonu, pH sı, sıcaklık ve akım yoğunluğu sayılabilir.

4) Anodik oksidasyonla kalıp çıkarma ve aloksal banyolarında aluminyum renklendirilmesi sayılabilen başlıca elektroliz uygulamalarıdır.

Problem : Kalınlığı yok sayılabilen 25 - 50 cm boyutunda bir demir saç bakırla kaplanmak isteniyor. Elektroliz banyosu Cu SO_4 ve anot ham bakır olur. Elektroliz 0,15 Amper/dm^2 akım yoğunluğu ile yapıldığına göre 2 mikronluk bir bakır kaplaması yapabilmek için elektroliz süresini bulunuz. Bakırın yoğunluğu 7,8 gram/cm^3 dir.

Çözüm : Faraday kanunlarından yararlanarak çözüm yapılır. Elektrolizde toplanan madde miktarı (m)

$$m = \frac{A}{n} x \frac{Q}{F} = \frac{A}{n} x \frac{i.t}{F} = V.d$$

Önce akım şiddetini bulalım, levhanın toplam alanı

$$25 \times 50 \times 2 = 2500\ cm^2 = 25\ dm^2$$

Akım yoğunluğu (J) x alan = Akım şiddeti

$$0,15\ Amp/dm^2 \times 25\ dm^2 = 3,75\ Amper$$

Toplanacak bakırın ağırlığı

$$m = V.d = S \times h \times d = 2500\ cm^2 \times 2 \times 10^{-4}\ cm \times 7,8\ g/cm^3 = 3,9\ gram\ Cu$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$3,9 = \frac{63,5}{2} \times \frac{3,75 \times t}{96500}$$

$$t = \frac{3,9 \times 96500 \times 2}{63,5 \times 3,75} = 3160,95 \text{ s (saniye)} = 52,7 \text{ dakika}$$

Problem : 0,5 N CdI_2 , çözeltisi Pt anot e Cd katot ile elektroliz ediliyor.
1) Elektroliz başlangıç potansiyelini bulunuz. 2) Hidrojen ayrılmaya başlandığında çözeltinin $pH^{'}$ sini bulunuz.

$$\eta_{Cd(H)} = 1 \text{ volt} ; \eta_{pt(O)} = 0,52 \text{ Volt.}$$

$$E^{\circ}_{Cd^{++}/Cd} = -0,403 \text{ V.} \quad E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = 1,36 \text{ V.}$$

$$E^{\circ}_{O_2/OH^-} = 0,401 \text{ volt}$$

1) Çözeltideki iyonlar, çözelti sulu çözelti ve pH sinden söz edilmediğine göre nötral çizelti kabul edilecek iyonların konsantrasyonları ise;

Katyon	Anyon
$(Cd^{++}) = 0,25$ M	$(Cl^-) = 0,5$ M $(0,25 \times 2)$
$(H^+) = 10^{-7}$	$(OH^-) = 10^{-7}$ M

Elektroliz başlangıç potansiyellerini bulabilmek için önce iyonların deşarj sırasını bulalım;

$$E_{d(Cd)} = E_{rev} = -0,403 + \frac{0,05916}{2} \log 0,25 = -0,420 \text{ V.}$$

$$E_{d(H)Cd} = E_{rev} + \eta_{Cd(H)} = +0,05916 \times \log 10^{-7} - 1 = -1,414 \text{ Volta } H_2$$

dir. Önce Cd ayrılır.

$$(E_d)_{Cl} = (E_{rev})_{Cl} = 1,36 - 0,05916 \log 0,5 = 1,378 \text{ volt}$$

$$(E_d)_O = (E_{rev})_O + \eta_{Pt(O)} = 0,401 - 0,05916 \log 10^{-7} + 0,52 = 1,335 \text{ volt}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Anyonların anodda deşarj sırası ise ; 1,335 volta O_2 1,378 volta Cl_2 dur, önce oksijen ayrılır.

$$E_d = (E_d)_{Anot} - (E_d)_k = (1,335)_{O_2} - (-0,420)_{Cd} = 1,755 \text{ V.}$$

2) İki iyonun deşarj potansiyelleri birbirine eşit olduğunda, iyonlar beraber deşarj olur. Anodda da oksidasyon poansiyelleri aynı olunca beraber oksitlenirler. Buna göre Cd ile hidrojenin deşarj potansiyellerinin karşılaştırması gerekir. Deşarj durumunda elektrolizde hidrojenin kadminyum üzerindeki deşarj potansiyeli kadminyumun deşarj potansiyeline eşit olmalıdır.

$$(E_d)_{Cd} = (E_d)_{H(Cd)}$$

$$(E_d)_{Cd} = -0,420 \text{ volt}$$

$$(E_d)_{H(Cd)} = 0,05916 \log a_{H_3O^+} - 1,000 = -0,05916\, pH - 1,000 \text{ V}$$

$$-0,420 = -0,05916\, pH - 1,000$$

$$pH = \frac{0,420 - 1,000}{0,05916} = -9,8$$

Cd ile H'nin beraber ayrılabilmesi için çözeltinin pH sinin – 9,8 olması gerekir. Bu ise imkansızdır. [x] Çözelti ne kadar asit olursa olsun pH bu kadar düşük olamaz. Bunun anlamı hidrojene karşı aşırı gerilim ne kadar yüksek ise hidrojenin deşarjı o kadar güçleşir.

4-4 ANOT-KATOT OLAYLARININ ÖZETLENMESİ

Elektroliz :

1) Katot olayları

2) Anot olayları

1) Katot olayları : Katottaki olaylar temelde basit olaylardır. Hidrojen dahil tüm katyonlar deşarj potansiyellerine göre katotta deşarj olurlar. Bundan başka nötral olup herhangi bir etkenle katotta bulunabilen nötral moleküller de katotta indirgenirler, örneğin hidrokarbonların indirgenmesi H_2, Cl_2 gibi moleküllerin indingenmesi sayılabilir.

2) Anot olayları : Prensip bakımından katot olaylarından daha karmaşıktır. Anotta meydana gelen olayları başlıca üç grup altında toplamak mümkündür.

(x) Yoğunluğu 1,84 gram / cm^3 olan % 98 lik H_2SO_4 de

$$[H^+] = \frac{1,84 \times 0,98}{100 \times 98} \times 1000 \times 2 = 1.84 \times 10 \times 2 = 36,8 \text{ mol / lt ve pH'si ise :}$$

$pH = -\log [H^+] = -1,56$ eder.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Oksitlenebilme özelliğine sahip tüm iyonlar, oksitlenebilir (OH^- , Cl^- , Br^- vs. anyonların oksitlenmesi). Çeşitli oksidasyon aşamalarında bulunabilen katyonlar da oksitlenebilir.

($Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$; $Cu^{+} - e \rightarrow Cu^{++}$ gibi)

b) Nötral moleküller özellikle organik moleküllerin oksitlenmesi,
c) Anot olarak kullanılan malzemenin oksitlenmesi.
Şeklinde ana başlıklarla özetlenebilir.

25 °C de (298 K) 1 N H_2SO_4 çözeltisi içinde çeşitli metal katyonların hidrojene karşı akım yoğunluğuna bağlı olarak gösterdikleri aşırı gerilimler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Akım yoğunluğu (Am/cm^2)	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Pt (siyah)	0,003	0,01	0,03
Pt (parlak)	–	0,02	0,07
Au	0,12	0,24	0,39
Fe	0,22	0,40	0,56
Ni	0,20	0,56	0,74
C	0,20	0,55	0,70
Ag	0,30	0,48	0,76
Cu	0,35	0,48	0,58
Pb	0,45	0,52	1,09
Al	0,50	0,57	0,83
Zn	0,55	0,72	0,75
Hg	0,60	0,78	0,93

25 °C de (298 K) 1 N H_2SO_4 içinde çeşitli anotların oksijene karşı aşırı gerilimleri volt olarak aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Metal	Aşırı gerilim (Volt)	Metal	Aşırı gerilim (Volt)
Ni (süngerli)	0,18	Pt (Siyah)	0,37
Ni (parlak)	0,25	Pt (parlak)	0,52
Co	0,26	Pb	0,37
Fe	0,37	Ag	0,65

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4 - 5 AŞIRI GERİLİM TEORİLERİ:

Gerek anot, gerekse katot olayları için aşırı gerilim oluşmasının nedenlerini açıklayan teoriler vardır. burada bu teoriler anlatılmayacaktır. Ancak teorilerin ortak noktası anot ve katotta birtakim reakosiyonların yer aldığı ve bu reaksiyonlarda bazı aşamaların hızları yavaştır. Yavaş olan bu aşamalar aşırı gerilime neden olur denilmektedir.

Katot aşırı gerilimin nedenleri:

Katot aşırı gerilimi denince; başka bir konudan söz edilmezse hidrojen aşırı gerilimi, katot malzemesinin hidrojene karşı gösterdiği aşırı gerilimdir. Hidrojene karşı aşırı gerilime neden olan olaylar şöyle sıralababilir.

1) H_3O^+ iyonlarının çözeltiden, elektrdola çözelti arasındaki elektrik çift tabakasına difüzlenmesi.
2) Bu iyonların elektrik çift tabakasından elektroda geçişi
3) H_3O^+ iyonlarının elektrodta $H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+$ şeklinde serbest hidrojen iyona dehitratasyonun olması
4) H^+ iyonlarının elektroda $H^+ + e \rightarrow H$ atomar hidrojen haline geçmesi.
5) Atomar hidrojenlerin birleşerek ($H + H \rightarrow H_2$) hidrojen moleküklerini oluşturması.
6) Hidrojen moleküllerinin elektroddan uzaklaşması.
7) Moleküllerin gaz olarak ortamdan ayrılması.

Bu aşamalardan en yavaş olanları aşırı gerllime neden olur. (2) ve (5) aşamaları en yavaş kabul edilir ve bunlar aşırı gerilime neden olurlar.

Katottaki toplam reaksiyon

$$M^+(H_2O)_n + e \rightarrow M(H) + nH_2O$$

Şeklinde gösterilirse bu reaksiyonun hızına etki eden her faktör aşırı gerilimin nedeni olur denilebilir. Yukarıda sayılan yedi (7) neden üzerine hangi katot malzemesinin nasıl davranacağı bilinemez. Ancak hidrojen için aşırı gerilimin asidik çözeltilerde daha büyük olduğu bilinmektedir. bu da hidrojenin çok kolay solvate olması (Su ile hirdate) nedeniyle H_3O^+ iyonlar halinde bulunması dolayısıyla hem elektrik çift tabakasından difüzlenmesi hem de elektrod yüzeyine H^+ iyonu şeklinde transfer olması güçlükler meydana getirir.

Anot aşırı gerilimi: Anot aşırı geriliminin nedenleri de çok kesin belirlenmiş değildir. En büyük aşırı gerilim oksijene karşı gösterilir. Okisjenin çıkışında yer alan reaksiyonlar için değişik mekanizmalar ileri sürülmektedir. Bunların yavaş olanı oksijenin aşırı gerilimine neden olur. İleri sürülen reaksiyon mekanizmaları şöyledir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1) $2OH^- \rightarrow 2OH + 2e$
2) $2OH + 2OH^- \rightarrow 2O^- + 2H_2O$
3) $2O^- \rightarrow 2O + 2e$
4) $2O \rightarrow O_2$
5) $2O^- + 2MO_x \rightarrow 2MO_{x+1} + 2e$
6) $2MO_{x+1} \rightarrow 2MO_x + O_2$
7) $4OH^- + 4M \rightarrow MOH + 4e$
8) $4MOH \rightarrow 2MO + 2M + 2H_2O$
9) $2MO \rightarrow 2M + O_2$

Bunlar ve benzeri reaksiyonlardan hangi aşamalar yavaş ise aşırı gerilime neden olurlar.

Aşırı gerilimin yarar ve zararları:
a) **Yararları:** En büyük yararı reversibil potansiyelleri birbirine eşit veya yakın olan olaylarda aşırı gerilimin farklı olmasından yararlanarak katotta katyonların birbirinden elektroliz yoluyla ayrıma olanağını sağlar. Anotta ise yüksek anot aşırı gerilimi gösteren anot malzemesinin çözünmesi önlenir. İkinci netice birinciden önemlidir. Malzemeleri oksitlenmeye karşı bir engel oluşturur.
b) **Zararları ise:** Fazla zaman ve enerji kaybına neden olur. Pekçok istenmeyen yan reaksiyonların oluşmasına meydan verdiği için bazı durumlarda reaksiyonları karıştırır.

Anot olayları ve elektrokimyasal pasiflik:
Şimdiye dek, elektroliz konusunda çoğunlukla katot olaylarından söz edildi. Elektrolizi katot ve anot olarak bir bütün şeklinde ele almak gerekir. Anotta başlıca üç olayın yeraldığı daha önceki bölümlerde belirtilmişti, bunlar;
a) İyonların oksitlenmesi,
b) Nötral moleküllerin oksitlenmesi,
c) Anot malzemesinin çözünmesi.

Burada bu üç olaydan sadece son şık olan anot malzemesinin çözünmesi üzerinde durulacaktır.

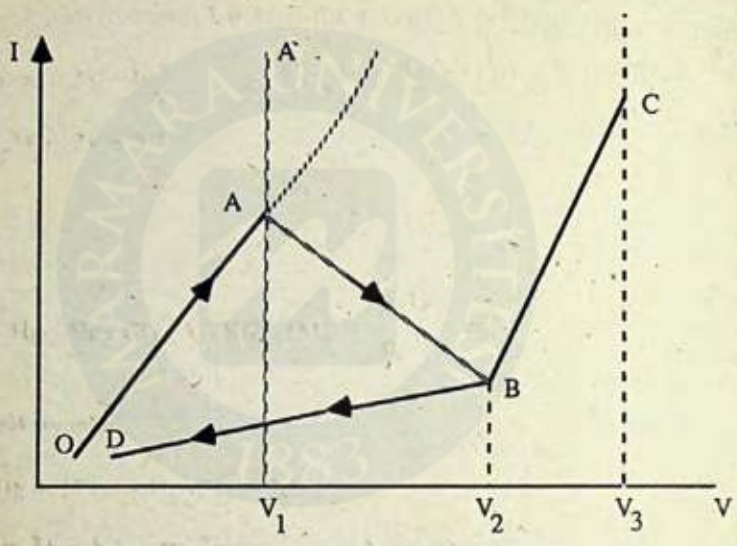
Amaca göre hemen hemen tüm iletkenler katot olarak kullanılabildikleri halde, anodun oksidasyona karşı sınırlı durumundan dolayı tüm iletkenler anot olarak kullanılamaz.

Laboratuar şartlarına en uygun ve en çok kullanılan anot malzemeleri Pt, Au ve C (grafit) olur. Az miktarda Ag içeren kurşun ve seyreltik H_2SO_4 çözeltilerinde PbO, Fe (çelik) ve Ni alkali çözelitilerinde kullanılabilir. Bu sayılanlar anotta çözünmeyen malzemelerdir. Anot malzemesinin çözünmesi durumunda ise, anodun oksitlenme potansiyeli, ortamda bulunan iyon ve moleküllerin oksitlenme potansiyellerinden daha küçüktür. Örneğin IN H_2SO_4 çözeltisinde oksjenin bakır anot üzerinde deşarj potansiyeli bakırın çözünme potansiyelinden daha büyük olduğundan bu çözeltide bakır

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

çöznür, anot olayı bakırın çözünmesi şeklindedir. Çünkü bu ortamda bakır ve bakır üzerine oksijenin oksidasyon potansiyelleri bakırın oksijene karşı hiçbir aşırı gerilim göstermemesi durumunda sırasıyla –0,3371 ve –1,243 volttur. Yani bu şartlarda bakır oksitlenir, oksijen açığa çıkamaz. Anot malzemesi oksitlenirken bazı durumlarda oksidasyon durur. Bu olaya **pasiflik** adı verilir.

Bir anodun çözünmesi sırasında akım voltaj eğrisi şekil (14) deki gibidir.



Şekil 14 OA Anodun çözünmesi, BC; elektrolitin oksitlenmesi

Şekil (14) de OA boyunca anot çözünür, çözünmenin devam ettiği, devreden akımla gözlenir. OA anodun teorik çözünme eğrisidir. V_1 voltajına varıldığında akımın geçmediği görülür bu olay V_2 voltajına kadar devam eder. V_2 voltajında akımın tekrar geçtiği görülür. BC eğrisi boyunca ortamda bulunan iyonların deşarjı başlar. V_2 noktası ortamın deşarj potansiyelidir.

AB boyunca akım yoktur. Çünkü anodun çözünmesi durmuştur. Bu olaya **pasiflik** adı verilir. Şimdi aynı eğri üzerinde örneğin C noktasından (V_3) başlayarak gerilimi azalttığımızı düşünelim CB boyunca iyonların oksidasyon potansiyelleri aralığında kalındığı için akım geçer, B noktasına gelindiğinde akım BA yonulu değil BD yolunu izler. Yani çözünmez hale gelen bir anoda ters yönde gerilim uygulandığında tekrar çözünür hale getirilmez. Ancak anot üzerinde oluşan ve gayet ince olan oksit tabakası mekanik yolla kaldırıldıktan sonra söz konusu anot tekrar çözünebilir hale getirilebilir. bu olaya aslında elektrokimyasal **pasiflik** te denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kimyasal Pasiflik:

Bir metalin reaksiyon verebileceği bir ortam içinde çözünürken çözünmez hale gelmesidir. Örneğin demir derişik nitrat asidi içersinde çözünürken belli bir süre sonra çözünme durur. Demir kimyasal yolla pasif hale getirilmiştir. Pekçok metali pasif hale getirecek ortamlar hazırlanmıştır ve Al gibi metalleri bile pasif hale getiren ortamlar mevcuttur. Örneğin Al için havanın nem ve oksijeni iyi bir pasifleştirici ortamdır.

4 - 6 Korozyon:

Genel anlamda bir metalin dıştan içe doğru aşınmasına korozyon adı verilir. korozyon çok önemli bir olaydır. Korozyon nedeniyle yılda pekçok servet kaybolmaktadır. Korozyon kimyasal ve elektrokimyasal olarak meydana gelir. Gerek kimyasal gerekse elektrokimyasal korozyon elektronegativileri farklı cisimler birbiriyle temasa gelmeleri durumunda aralarında kimyasal ya da elektrokimyasal bir reaksiyon oluşmasından ileri gelir. En önemli korozyon elektrkimyasal olanıdır.

Elektrokimyasal korozyon:

Elektronegativileri veya başka bir ifade ile oksidasyon potansiyelleri birbirinden farklı iki nokta bir iletken ile temasa getirildiğinde bir elektrokimyasal pil oluşturur. Bu pil galvanik pildir. Tabiatta bu tür pillerden sonsuz sayıda ve her yerde oluşabilir. Bu pili, redüksiyon olarak düşündüğümüzde, potansiyeli küçük olan nokta anot olur ve çözünür. Çözünmenin olduğu yerde korozyon vardır. Böylece oluşan pillere yerel pil denir. Örneğin temiz bir şekilde parlatılmış bir bakır yüzeyi düşünelim bu yüzeyin herhangi bir noktasında bir toz konsa ve bir miktar da nem bulunsa bakırın bu yerinde elektronegativileri farklı iki nokta oluşur. Noktalardan biri anot diğeri katot görevi görür, dolayısıyla oksitlenme başlar. Bu şekilde meydana gelen korozyonda esas yerel pillerin olşumasıdır ve bir dereceye kadar önüne geçilemez, ancak korozyonun hızı azaltılabilir.

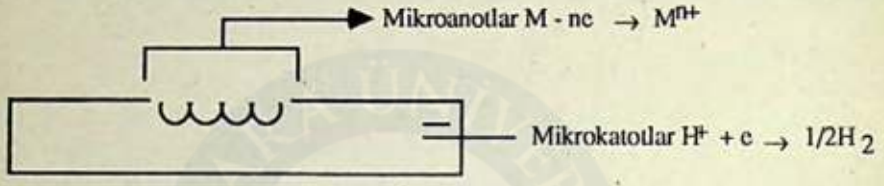
Elektrokimyasal korozyonun çeşitleri:

1) Hidrojen yayımı ile korozyon: Herhangi bir etkenle temasa getirilip oluşan yerel pilin katodunda suda bulunan H^+ iyonları $H^+ + e \rightarrow 1/2H$ şeklinde hidrojen olarak yayınlanırsa diğer tarafta bu reaksiyonunu yürümesi için gerekli elektronları sağlayan nokta oksitlenecektir. Hidrojen yayımı devam ettiği sürece bu işlem yürüyecektir. Hidrojen yayımı ile korozyonun olabilmesi için hidrojenden daha yüksek oksidasyon potansiyellerine sahip yerlerin olması gerekir. Örneğin bakır hidrojen yayımı ile korozyona uğramaz çünkü bakırın oksidasyon potansiyeli 1 molar bakır iyonu çözeltisinde –0,337 volt, ortamın nötral olduğunu düşünürsek ve bakırın hidrojene karşı aşırı gerilimi olan 0,58 voltta göz önüne alınırsa hidrojenin oksidasyon potansiyeli + 0,414 + 0,58 = 0,994 volt olduğundan bakır oksitlenmez. Hidrojen yayımında korozyon metalin sadece hidroyene karşı daha düşük oksidasyon potansiyellerinde bulunması yetmez. Hidrojene karşı aşırı gerilimin de yüksek olması gere-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kir. Korozyon mekanizmasını, yürüten faktör iki nokta arasındaki akımın geçişi, başka bir ifade ile elektron alışverişinin olmasıdır.

Hangi tip korozyon olursa olsun sonsuz sayıda mikro piller ve mikro anot - katotlar vardır. Hidrojen yayımı ile korozyonda oluşan pil ve mikro elektrodlar şekil (15) de görülmektedir.



Şekil 15 Hidrojen yayımıyla korozyonun şematik gösterilişi.

2) Depolarizanin bulunması durumunda korozyon:

Depolarizan bir maddeyi ortadan kaldıran etkendir. Örneğin hidrojenin depolarizanı oksijendir. Hidrojen yayımı ile korozyonda yayımlanan hidrojen, oksijenle ortamdan yok edilirse hidrojen yayımı hızlanır.

$$H_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O$$

Bu reaksiyonda, hidrojen depolarizanı tarafından ortadan kaldırılmıştır. Bu reaksiyon için kaynak havadır. Havayı ortamdan kaldırmadıkça bu tür reaksiyon oluşacaktır.

Paslanma: Pas yaygın haliyle demirin oksitlenmesi olarak bilinir. Ancak pasın bileşimi değişiktir. Oluştuğu ortamlardaki maddelerin bileşimlerine bağlıdır. en basit, saf su ortamını alalım ve saf suya batırılmış bir demirin paslanmasını görelim.

Saf su içinde demirin bir kısmı anot görevi görürken bir kısmı katot görevi görür. reaksiyonlar şöyledir.

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ Katot bölgesinde

$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$ Anot bölgesinde

oluşur, yayınlanan hidrojen oksijenle su verir. ($H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$) ve daha ileri aşamalarda

$$Fe + H_2O + 1/2\,O_2 \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$4\,Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 3\,H_2O + 2Fe_2O_3\,H_2O$$

Kırmızı kahverengi Fe^{3+} ü içeren pas oluşur. Pas tabakası okside olmayan demir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kısmına karşı katot görevi görür. Böylece demirin paslanmamış kısımları paslanmaya devam eder. Demirin tüm yüzeyi paslanıncaya kadar bu işlem yürür. Yukarıdaki reaksiyonda oksijenin miktarı az ise demirin tamamı Fe^{3+} haline geçemez ve yeşil magnetit hidrat oluşur.

$$6Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 . H_2O + 4H_2O$$

3)Farklı havalandırma ile korozyon:(Diferansiyel oksijenasyonla korozyon)

Bir metal, örneğin su veya nemle temas ediyorsa pas konusunda görüldüğü gibi oksidasyona uğrar. Hele demirin yüzeyinde ince bir Fe_2O_3 tabakası oluştuktan sonra oksijenin metalin yüzeyine üniform bir şekilde teması engellenir. Böylece metalin yüzeyinde oksijen konsantrasyonları farklı olan noktalar bir yerel pil oluşturur. Bu yerel pillerden metal üzerinde binlercesi vardır. Metallerin dıştan içe doğru oksitlenmesi bu mekanizmaya dayanır.

4) Kemirmeli korozyon: Alüminyum gibi bazı metallerin yüzeyinde onu koruyacak çok ince bir oksit tabakası oluşur. Herhangi bir nedenle bu ince filim delinirse metalin aktif yüzü ortaya çıkar. Bu aktif yerler anot görevini görür ve metal içlerine kadar korozyon devam eder.

5) Küçük akımla korozyon: Elektrik akımı ileten tellerin herhangi bir yerinde kaçak varsa bu akım örneğn demir rayları veya yer altındaki borulara girerse akımın girdiği yer katot çıktığı yer anot olacağından ray veya boru hattı aşınmaya uğrar.

Korozyondan korunma çareleri:
Korozyondan korunmak için korozyona etki eden faktörleri ortadan kaldırmak gerekir. Bunun için korozyondan kurtarılması istenen madde korozyon ortamı ile teması kesilir veya kendisine başka bir iletken eşlik ettirilerek ikinci iletkenin çözünmesi sağlanır. Birincisi korunur. Korozyondan korunmanın belli başlı yolları şunlardır.
1)Boyama: Mekanik yolla metalin yüzü temizlenir ve boya ile üniform bir şekilde kaplanır.
2) Metalin yüzü başka bir metalle kaplanır. (Demirin nikel veya kromla kaplınması buna örnektir.)
3) Katodik koruma ile: Bu tür koruma iki şekilde yapılabilir. a) **Akımsız,** b) **Akımlı,**

a) Akımsız koruma:
Korunması istenen metale kendisinden daha aktif olan ikinci bir metal eşlik ettirilir. Aktif olan metal anot görevi görür ve çözünür. Örneğin demir saçtan yapılan bir gemi gövdesini korumak için demirden daha aktif olan çinko, geminin gövdesine yakın bir yere bırakılır. Deniz suyu iletkinliği sağlıyarak çinkonun çözünmesi ve demirin gövdesinin korunması sağlanır. Özellikle limanlarda ve tersanelerde uzun zaman bekletilen gemiler bu şekilde korunabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) Akımlı koruma :
Korunması istenen metale yine ikinci bir metal eşlik ettirilir. İkisi de aynı kaynağın uçlarına bağlanır. Örneğin yeni döşenmiş demir rayları veya yer altı boruları akımla korunmak istenirse yeni demir veya borulara eskileri eşlik ettirilir. Dışardan küçük bir akımla beslenir, eski yeni ray - boru arasındaki toprak ve nemi iletken görevi görür. Eskisi oksitlenirken yenisi korunmuş olur.

4 - 7 ELEKTROLİZDE PRATİK PROBLEMLER

Elektrolize başlamadan önce aşağıdaki hususların çözümlenmesi gerekir. Bu aşamaların çoğu elektroliz için vazgeçilmez kademelerdir. Özellikle anottaki ve katottaki olaylarla ayrı ayrı ilgilendildiğinde bu aşamaların hepsine gerek vardır.

1) Elektroliz hücreleri,
2) Diyafragma malzemeleri,
3) Elektrod malzemesi,
4) Referans elektrodlar,
5) Çözücüler,
6) Elektrolitler,
7) Voltaj kaynakları.
Bunların hepsi başlı başına bir konudur. Bazılarına kısaca değinilecektir.

2) Diyafragma malzemeleri: Bir diyafragma malzemesinde aranması gereken özellikler: İyi bir izolasyon göstermiş, kimyasal olarak inert anot ve katot çözeltilerinin karışmasını en iyi önleyen ve en az direnç gösteren malzeme olmalıdır. Bunlar da iki tür olabilir.

a) Poros Malzemesi: Sinterlenmiş cam, seramik, sırsız porselen en önemlileri arasında sayılabilir.
b) İyon değiştirici (memranlar) (zarlar): Birçok hallerde katyon değiştirici (H^+ iyonu) zarlar kullanılır. Bunun yanında anyonların geçişini sağlayan zarlar da vardır.

3) Elektrod Malzemeleri: Bir elektrod malzemesinde genel olarak şu özellikler aranmalıdır. Hidrojen ve oksijenin çıkışlarına karşı aşırı gerilimlerinin fazla olması elektrod reaksiyonuna karşı katalitik etki göstermesi korozyona karşı yüksek direnç göstermesi gerekir.

Başlıca katot malzemeleri: (Organik elektrolizlerde)

Katot malzemesinin seçiminde katotta korozyon olmadağından anot malzemenin seçiminde çekilen güçlük görülmez. Birkaç maddenin dışında hemen hemen bütün metaller ve yarı iletkenler katot olarak kullanılabilir. Örneğin sulu ortamda alkali ve toprak alkali metaller kullanılmaz. En çok kullanılan katot malzemeleri Hg - Pb - Sn - Cu - Fe - Al - Pt - Ni ve C'dir. Katot malzemelerinin en büyük özellikleri hidrojene karşı aşırı gerilimi fazla olmalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Hg: Hidrojene karşı aşırı gerilimi fazladır. Saf olarak elde edilmesi gayet kolaydır. Laboratuar şartları altında saflaştırılması mümkündür.

Sıvı olduğu için istenen şekle kolayca girer. Özellikle polarografide Hg damla elektrodu yapımında kullanılır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda elektron verici olarak iş görür. Ancak anorganik maddelerle malgama oluşturur. Bazı organik maddelerle de organik cıva bileşikleri verir.

$$Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn^{\circ}$$

$$Zn + Hg \rightarrow Zn\,(Hg)$$

$$Zn^{++} + 2e + Hg \rightleftarrows Zn\,(Hg)$$

Anot olarak kullanılma voltaj aralığı çok dardır (Oksitlenir).

b) Pb: Hidrojene karşı aşırı geriliminin fazlalığından ve mekanik olarak kolay hazırlanabildiğinden organik elektrokimyada çok kullanılan bir elektrod türüdür.
c) Sn: Özellikle nitrobileşiklerinin reaksiyonunda yararlanılan bir elektrod türüdür. Elektroliz esnasında kalay yüzeyini kimyasal olarak değiştirdiği ve daha sonraki aşamalarda redüklediği bulunmuştur.
d) Al, Fe., Pt ve C: Al ve Fe (çelik) sanayide çok kullanılan elektrod türleridir. Laboratuarda pek kullanılmazlar. Pt ve Ni elektrolitik hidrojenlenme reaksiyonlarında kullanılır.

Başlıca anot malzemeleri: Hemen hemen tüm iletkenler katot olarak kullanıldığı halde korozyondan dolayı anot olarak kullanılmaları sınırlıdır. Laboratuar şartlarında en çok kullanılan anot malzemeleri Pt, Au ve C dur. az miktarda Ag içeren Pb ve PbO seyreltik H_2SO_4 çözeltilerinde Fe (çelik) ve Ni alkali çözeltilerde anot olarak kullanılır.

a) Pt: Pt hem mikro elektrod (dönen rink disk, dönen disk elektrod) hem de makro tipindeki elektrodlarda kullanılır. Pt doymuş kalomel elektroda nazaran + 0,75 voltta oksitlenerek yüzeyi bir oksit tabakasıyla kaplanır ve bu potansiylerin üstünde Pt-- oksit olarak iş görür. Özellikle aprotik çözeltilerde Pt anodun yüzeyi ince fakat iletken olmayan bir tabaka ile örtülüdür ve elektrod devre dışı kalabilir. Bu tabakanın kaldırılması ve elektrod yüzeyinin yenilenmesi elektrolizde karşılaşılan en büyük problemlerdendir. Pt üzerinde oluşan bu tabakanın atılması için anodu alevde yakmak, nitrik asitle muamele görmek ya da çoğu hallerde Pt nin yüzeyini mekanik olarak temizlemek tavsiye edilir.

b) C: Anot olarak kullanılan C elektrodlar korozyona karşı Pt kadar dayanıklı olmadıklarından belli bir kullanılma ömürleri vardır. Karbon (grafit cinsi), karbon şeklinde en çok kullanılan türdür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c) Pb: % 1 Ag ve %0.3 Sn alaşımları halinde ve saf olarak H_2SO_4 çözeltilerinde rahatlıkla anot olarak kullanılabilir. Aynı zamanda az miktarda Co da Ag ve Sn gibi Pb'nin korozyona karşı direncini artırır. Diğer bazı metallerin kurşuna ilavesi kurşunun selektif elektrod olarak kullanılabilmesini sağlar. Örneğin Pb ye az miktarda Sb ve Cd ilavesi o-to-luon sulfahamidin - sakkarin oksidasyonu kolaylaştırır. Birçok anot olaylarından anodun yüszeyi PbO ya oksitlenir ve esas anot görevini bu oksit tabakası görür.

d) Kararlı andolar: DSA) (Dimensionally stabe anodes)

(Titan) gibi bazı metaller RuO ile (rutenyum oksit) kaplanır. Bu şekilde hazırlanmış olan anodlar klor alkali endüstrisinde grafit yerine kullanılmaya başlanmışur.

4) Referans elektrodlar (İdeal referanselektrodlar), hem birinci hem de ikinci sınıftan elektrodlar referens elektrod olarak kullanılabilir. Bunlardan başka redoks elektrodlar da referans olarak kullanılabilir. Amaca göre hangi elektrod kullanılacaksa uygulayıcısı tarafından saptanır. İdeal bir referans elektrodda şu özellikler bulunması gerekir.

1) Çözelti ile reversibil olması ve Nernst ifadesine uyması.
2) Potansiyeli zamanla değişmemesi.
3) Elektrod üzerinden küçük bir akım geçtikten sonra elektrod potansiyeli eski değerine dönmesi.
4) Ag, AgCl; Hg, Hg_2 Cl_2 gibi ikinci sınıftan olan elektrod durumunda tuzların az çözünmesi
5) Sıcaklık katsayısı düşük olması gerekir.

Sulu çözeltilerde kullanılan referans elektrodlar:
1) Hidrojen elektrod (Pt - H_2)
2) Palladyum - Hidrojen elektrod (Pd - H_2)
3) Ag - AgCl elektrod
4) Hg - Hg_2 Cl_2 (Kalomel elektrod)
5) Hg - HgO (Cıva - Cıvaoksit) elektod Pt, H_2NaOH H_2O, Hg
6) Hg - Hg_2SO_4 (Cıva cıvasülfat) elektrod,

$$Cd\,(Hg)\ |CdSO_4\ \frac{8}{3}\ H_2O\,(K), Hg_2SO_4\,(k)\ |Hg$$

7) Talyum amalgam - talyumklorür elektrod

Tl (Hg) | TlCl (k) TlCl doy KCl

8) Metal ile çözümneyen tuz verebilen çözeltinin bulunduğu sistemdeki referans elektrodlar örneğin Cl^-. iyonlarının bulunduğu ortama metalik Ag veya Hg konulmasıyla oluşturulan elektroddur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Polar aporotik çözücülerde kullanılan referans elektrodlar:

1) Hidrojen elektrod
2) Kalomel elektrod, Ag - AgCl elektrod
3) Ag - Ag^+ iyonu elektrod, Ag | Ag

5) Çözücüler: Elektroliz, iletken olan ortamlarda yapılabildiğine göre en önemli özelliği iletken bir ortam meydana getirecek kapasitede olmalıdır. Bundan başka şu özellikler de aranmalıdır. Proton aktivitesi, kullahılma potansiyel aralığı, dielektrik sabiti, elektroliti ve elektrolizi yapılacak maddeyi çözebilme kapasitesi, kullanılma sıcaklık aralığı, buhar basıncı, viskositesi, zehir etkisi ve en sonuncu fakat en önemli etkenlerden biri de fiatının göz önüne alınması gerekir.

5 - 1 ÇÖZÜCÜLER

I) Protik çözücüler
II) Aprotik çözücüler

I) Protik çözücüler: Hetero (Heterojen) atoma proton bağlı bulunan çözücüler olarak düşünülebilir. Bu sınıfa asitler nötral çözücüer ve bazı bazlar dahil edilebilir.

1) Asit çözücüler: H_2SO_4, CH_3 COOH, HF, Metansülfonikasid, HCOOH ve CF_3 – COOH en çok kullanılan asit çözücülerdir.

2) Nötral çözücüler: H_2O, metanol ve diğer alkollerdir. Metanolun suya benzer karakteri vardır. Etanol ve diğer yüksek molekküllü alkoller pekçok elektrolit için iyi çözücü değildirler. Su ve H_2SO_4 karışımı şeklinde kullanılmaları tercih edilir.

3) Bazik çözücüler: Bazik, protik çözücülerin başında NH_3, primer ve segonder aminler gelir. Bu çözücülerin organik elektrokimyada üstünlükleri elektronları salvote etmeleri ve salvote olan elektronlar da özel indirgenme özelliğine sahip olurlar.

II) Aprotik çözücüler: sulu çözücülerin ya hiç sitemediği ya da az kullanılmaları istenildiği zamanlarda aprotik çözücülerin kullanılması özel bir önem taşır. Ne kadar kuru olursa olsun aprotik dediğimiz çözücüler dahi bir miktar su ihtiva ederler ve bu su miktarı çoğu valtametrik çalışmalarda elektro aktif dediğimiz esas maddenin konsantrasyonu mertebesindedir.

1) Acetonitril: Dielektrik sabiti 37 dir, pekçok taşıyıcı elektrolit için, hemen hemen tüm organik maddeler için iyi bir çözücüdür. Ancak saf olarak elde edilmesi ve saflaştırma işlemeri oldukça zordur.

2) Dimetil formamit (DMF): Dielektrik sabiti 37 dir. Sıvı kaldığı sıcaklık aralığı –61°C ile 153 °C dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3) N – Metilprolidon (NMP): Dielektrik sabiti 32 sıvı kaldığ sıcaklık aralığı –24 °C ile 205 °C dir.

4) Hekzametil fosforamid (HMPA): Dielektrik sabiti 30 ve sıvı kaldığı sıcaklık aralığı 7,2 ile 235 °C dir.

5) Piridin: Kuvvetli aprotik bir bazdır. Dilektrik sabiti 12 dir. Sıvı kaldığı sıcaklık aralığı –41 ile 115 °C dir. Dielektrik sabitinin küçüklüğüne rağmen pakçok tuz için iyi bir çözücüdür. İletken çözücüler hazırlama imkanı vardır.

6) Dimetil sulfoksit: Dielektrik sabiti 47 sıvı kaldığı aralık 18°C ile 189°C (PC) Eterler, Metilen klorür, sülfür dioksit sayılabilir.

E) tuzlar: Birçok ortamlarda tuzun konsattrasyonu o kadar fazla olurki bu ortama solvate olmuş tuz olarak bakılabilir. Normal şartlar altında sıvı olan tuz çok azdır. En önemlileri ve pekçok reaksiyonda hem taşıyıcı hem de çözücü görevini gören tetrahegzil amonyumbenzoat (THAB) tur.

Elektrolitler: Bir elektrolit için genel olarak şu özellikler aranır çözünürlüğü, dissosiasyon derecesi, kullanabilme potansiel aralığı kısaca çözücüler için aranılan bütün özellikler elektrolit için de aranır.

5 - 2 ELEKTROLİTLER :

a) Anyonik elektrolitler
(Anodik reaksiyonlar için elektrolitler)

b) Katyonik elektrolitler
(Katodik reaksiyonlar için elektrolitler)

a) Anyonik elektrolitler: Bu elektrolitlerde aranılacak en önemli özellik anyonların oksidasyon potansiyellerinin mümkün mertebe en yüksek olması istenir. Bunun yanında diğer bütün özellikler de aranır. oksidasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan elektrolitler şunlardır. Perkloratlar, aromatik sulfanatlar, Tetrafloroboratlar, Hegzaflorofosfatlar; Nitratlar, Karboksilat iyonları ve tetrafenilboratlardır.

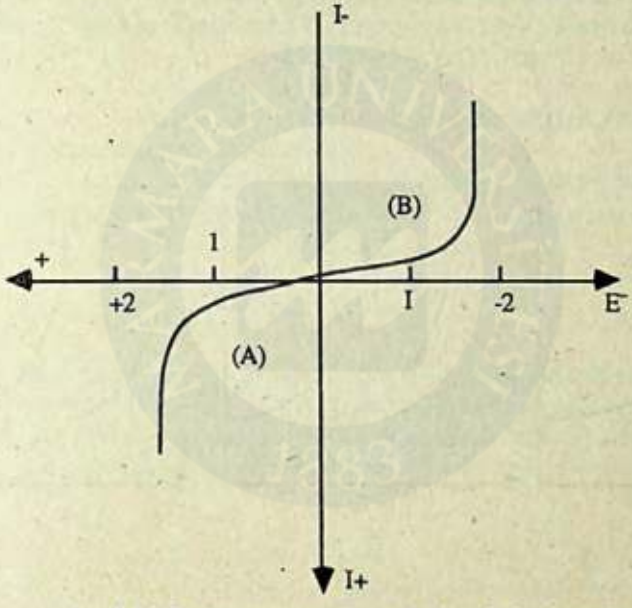
b) Katyonik elektrolitler: Bunlarda aranan en önemli özellik redüsiyon potansiyellerinin en negatif potansiyellere karşı bile direnme göstermeleridir. Pratikte alkali, toprak alkali metal iyonları NH_3 ve tetra alkil amonyum iyonlarıyla birlikte kullanılırlar.

c) Tampon çözeltiler: Özellikle organik reaksiyonlar için sabit pH da çalışmak önemli olduğundan tampon çözeltiden yararlanılır.
Tampon
a) Asidik tamponlar
b) Bazik tamponlar

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6 - 1 AKIM - VOLTAJ EĞRİLERİ

Bir elektrilizde akım voltaj eğrileri iki ana grup altında toplanabilir. Bunlardan birinci gruplardaki eğrilerde elektrolit ayrışmaya başladığında akım hızlı bir şekilde artar ve limit bir değere ulaşamaz (Şekil (12). Benzer eğri oksitlenen anot durumunda da elde edilebilinir. Anot ve katot bölgelerinde devamlı olan iki reaksiyonu özetleyen eğri Şekil (16) da gösterilmiştir.



Şekil 16 Çözünen anot ve devamlı deşarj olan katodun akım voltaj eğrisi: (A) bölygesi okdisadyonu, (B) bölgesi redüksiyonu gösterir. (+) oksidasyonu (–) redüksiyonu belirtmek içindir.

Şekilde görüldüğü gibi hiçbir bölgede (Anot - Katot) akım limit bir değere ulaşamıyor. Ancak ayrışma gerilimine ulaşıldığında voltaj değiştirilmezse devamlı elektroliz yapılabilir. Elektrolizde en çok rastlanan durum bu grup eğrileri verir. Bunlarda devreden geçen akım (I) elekroaktif türün konsantrasyonu ile orantılı değildir.

$$I \neq k.c$$

İyonlar hem akımı taşırlar, hem de elektrokimyasal reaksiyonlara uğrarlar. Diğer grup eğrilerde ise akımı taşıyan iyonlar başka, elektrokimyasal reaksiyonlara uğrayan türler başkadır. Akımı taşıyan ve elektrokimyasal reaksiyonlara uğramayan elektrolitlere taşıyıcı elektrolit denir. Elektrokimyasal reaksiyona uğrayan, elektro aktif türler ise elektroda ya konveksiyonla ya da difüzyonla gelirler. Bazen ikiside beraber yer alır (Konvektif difüzyon). Elektro - aktif türün difüzyonla elektroda ulaştığı elektroliz

olaylarında devreden geçen akım şiddeti, yoğunluğu) elektroaktif türün konsantrasyonu ile orantılıdır ve

$$J \equiv k \cdot c_o \text{ yazılabilir.}$$

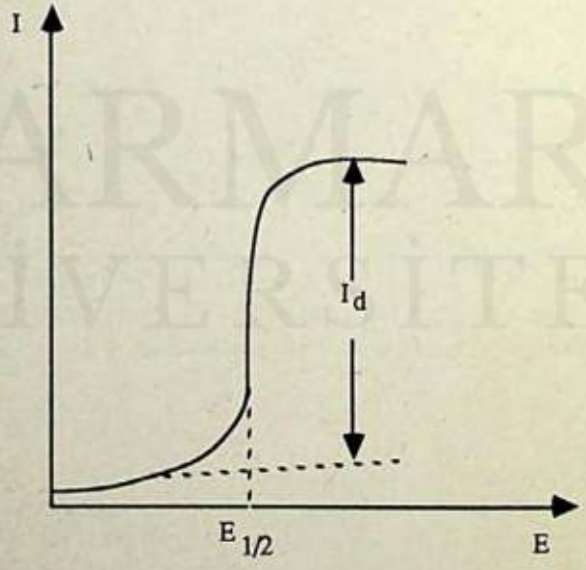
Bir elektrodun yüzeyine elektroaktif türün difüzyonla ulaşabilmesi için bu maddenin elektrolit ve elektrod yüzeyinde konsantrasyonunun farklı olması gerekir. Bir maddenin elektrod yüzeyindeki konsantrasyonu (c_o), elektrolitin içindeki konsentrasyonu da (c) olsun. $c - c_o$ farkından dolayı elektroaktif tür elektroda difüzlenir. Yani devreden geçen akım

$$I \equiv k\ (c - c_o) \text{ şeklini alır.}$$

Elektroda ulaşan iyonlar, reaksiyona girerse, başka bir ifade ile elektrodun yüzeyindeki konsantrasyon $c_o = 0$ ise o vakit devderen geçen akıma difüzyon akım denir ve

$$I_d = k \cdot c$$

durumunu alır. Elektroaktif türün, elektroda ulaşma ve reaksiyona girme hızı açısından düşünülürse v_1 elektroaktif türün elektroda ulaşma hızı, v_2 bu türün reaksiyona girme hızı ise bunlar birbirine eşit olduklarında ($v_1 = v_2$) $c_o = 0$ olur. Akım da çözeltide bulunan iyonların konsantrasyonlarıyle (c) orantılı olur. Bu gruba giren eğriler şekil 17 de görüldüğü gibidir.



Şekil 17 Akımın elektroaktif türün konsantrasyonuyla orantılı olduğu i-E eğrileri, tipik bir katot polagramı

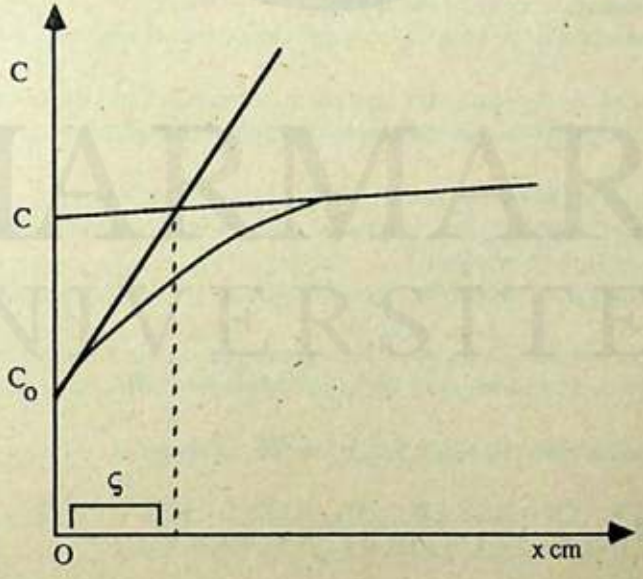
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu tür eğrilerden yararlanarak hem kalitatif hem de kantitatif tayinler yapılabilir. Elektro aktif türün elektroda ulaşabilmesi için sadece konsantrasyon farkı yeter değildir. Aynı zamanda difüzyon tabakası denen (ς) bir engeli aşması gerekir. Katot negatif elektrikle yüklü olduğundan çözeltiye batırılmış ve katot görevi gören metal ile çözelti arasında bir elektrik çift katmanı oluşur, Şekil 18, aynı durum anot için de geçerlidir.



Şekil 18 Elektrik Çift katmanı

Difüzyon tabakası şu şekilde gösterilebilir. c ve c_o sırasıyle elektrolit ve elektrodun yüzeyindeki konsantrasyonlar olsun c nin elektrod yüzeyinden itibaren değişimi, uzaklığın fonksiyonu olarak incelenirse şekil 19 elde edilir.



Şekil 19 Difüzyon katmanının kalınlığı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

x elektrod ile çözelti arasındaki herhangi bir nokta arasındaki mesafe, c_∞ ,$x = \infty$ olduğu andaki konsantrasyon, ç difüzyon katmanının kalınlığıdır. Şekilde görüldüğü gibi elektroaktif türün konsantrasyonu elektroddan uzaklaştıkça artar ve bir limit değer $c_\infty = c$ varır o vakit akım şiddeti difüzyon akımının değerini alır ve

$$I_d = k \cdot c_\infty = k \cdot c$$

olur,

Dönen Pt elektrod için ç nın değeri

$$= 1{,}61 \times D^{1/3} \times \eta_k^{1/6} \times W^{-1/2}$$

ifadesiyle verilmiştir. D difüzyon katsayısı, η_k ortamın kinematik viskositesi (cm^2 / s), $W^{-1/2}$ dönen platin elektrodun hızı (Radyan / saniye). Dakikata 600 devir yapan, dönen bir elektrod için sulu çözeltide difüzyon katsayısının $D = 10^{-5}$ cm^2 / s durumunda $ç = 10^{-3}$ cm mertebesindedir.

6 - 2 ELEKTROKİMYASAL REAKSİYONLARIN AÇIKLANMASINDA YARARLANILAN YÖNTEMLER

Bir elektrokimyasal reaksiyonun tanınabilmesi (açıklanması) için,
1) Elektron transferi reaksiyonların akışını,
2) Verilen potansiyelde ve ortamda kimyasal reaksiyonların bilinmesi gerekir.

Bu ana prensiplerin dışında a) Yer alan ara aşama sayısını, b) Redoks reaksiyonunun türünü, c) Adsorbsiyon olaylarının mekanizmalarını da bilmek gerekir.

Bu sayılan özellikleri tanıyabilmek için üç tür yöntemden yararlınılır.
a) Kimyasal yöntemler: Elekrokimyasal reaksiyon sonunda oluşan ürünün izole ve kimyasal yollarla belirtilmesi.
b) Elektrokimyasal yöntemler: Bu yöntemde I - E eğrilerinin açıklanmasından yararlanılır
c) Fiziksel yöntemler: Daha çok izole edilemeyen ara ürünlerin tanınmasında yararlınılır. Bunun için fiziksel yöntemlerle elektrokimyasal yöntemlerberaber kullanılır.

Elektroaktif türün elektroda ulaşmasında yararlanılan yöntemler.

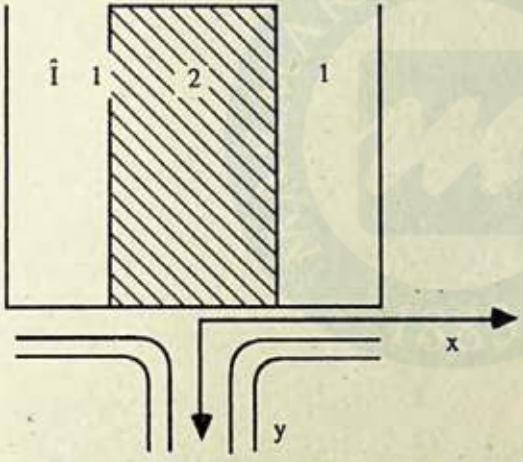
A) KÜTLE TRANSFERİNİN KONVEKSİYON - DİFÜZYONLA OLUŞTUĞU YÖNTEMLER

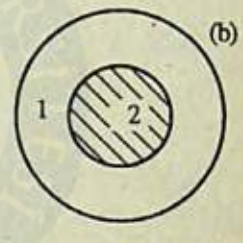
Bir elektro aktif türün elektroda konvektif difüzyonla ulaşabilmesi için çeşitli yollar düşünülebilir.

Birincisi; Düzlemsel ya da küresel sabit bir elektrod üzerine çözelti belli bir hızla akıtılır. Fakat bu tür uygulama pek yaygın değildir.

İkincisi; Durgun bir çözelti içinde, birkaç santimetre uzunluğunda ince bir tel dakikada 500 - 2000 devir yapacak şekilde yerleştirilir. Bu tür elektrodların en çok kullanılanları dönen disk elektrodlar ve dönen halka - disk elektrodlardır.

1) Dönen disk Elektrod (R.D.E.) : Silindir şeklinde bir iletken kısım (metal, karbon) iletken olmayan bir kısım ile (cam, teflon v.s.) kaplanır. Elektrodun dairesel şeklinde olan alt kısmı çözelti ile temas eder. Özellikle oksidasyonların yer aldığı organik elektrokimyasal reaksiyonlarda pekçok uygulamaları vardır.





1) Yalıtkan, 2) İletken kısımlar

Şekil 20 Dönen Disk Elektrot, (a) yandan kesit, (b) alttan

Elektrod dönmesinden dolayı meydana gelen santrifüj kuvvetinin sonucunda çözelti bir hız kazınır. Hareket eden bu sıvının yerine çözeltinin iç kısmından elektrod yüzeyine doğru bir çözelti akımı oluşur Şekil (20a). Elektrod yüzeyinden yana doğru akan çözelti elektrod yüzeyine doğru akımın devamlı olmasını sağlar. Elektrodun dönmesinden ötürü hakeret halinde olan sıvı tabakasının kalınlığı (ς_o).

$$\varsigma_o = 3\left(\frac{\eta_k}{w}\right)^{1/2}$$

(η_k Kinematik viskozite cm^2/s)

(w Radyan / s (hız))

İfadesiyle verilmiştir. ς_o nın değeri elektrodun yüzeyinden uzaklaştıkça artar. Bir örnek vermek için sulu çözeltide 1000 devir / dakika (r.p.m) yapan bir elektrod için birkaç cm mertebesindedir.

ς Çözelti girdaplı akmadığı hallerde difüzyon kalınlığının (ς)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$i = \frac{F \cdot A \cdot D \cdot c_o}{\varsigma + \frac{D}{k}}$$

ifadesiyle verilir. A elektrodun yüzeyi (cm^2) c_o elektroaktif türün mol/lt cinsinden derişimidir.

$$k = k_o e^{-\frac{\alpha F (E - E_o)}{RT}}$$

Ters yöndeki reaksiyonun hızı ihmal edilebilir bir değerde olduğunda k hız sabiti ifadesi için yukarıdaki ifade yazılabilir.

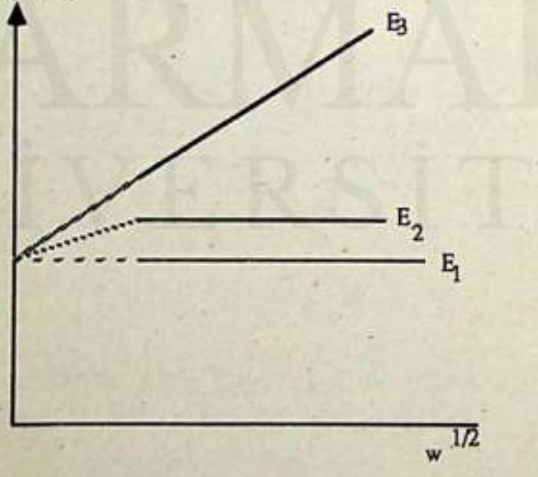
Büyük k değerleri için $\delta > \frac{D}{K}$

$$I_{limit} = 0{,}62\, FAc_o D^{2/3} | (\eta_k)^{-1/6} \cdot w^{1/2}$$

$$I_{limit} = F \cdot A \cdot kc_o = F \cdot A \cdot c_o k_o e^{\frac{-\alpha F (E - E_o)}{RT}}$$ ifadasiyle verilmiştir.

$$J_+ = \frac{(z+) F \cdot D+}{\delta} c_+$$

$$D_+ = \frac{\Lambda_+ RT}{(z+F)^2} c_+ \qquad J_+ = \frac{RT\Lambda_+}{F \cdot z} c_+$$



Şekil 21 Akım şiddetinin ($E_1 < E_2 < E_3$ oksidasyon potansiyellerine göre) $w^{1/2}$ değişimi

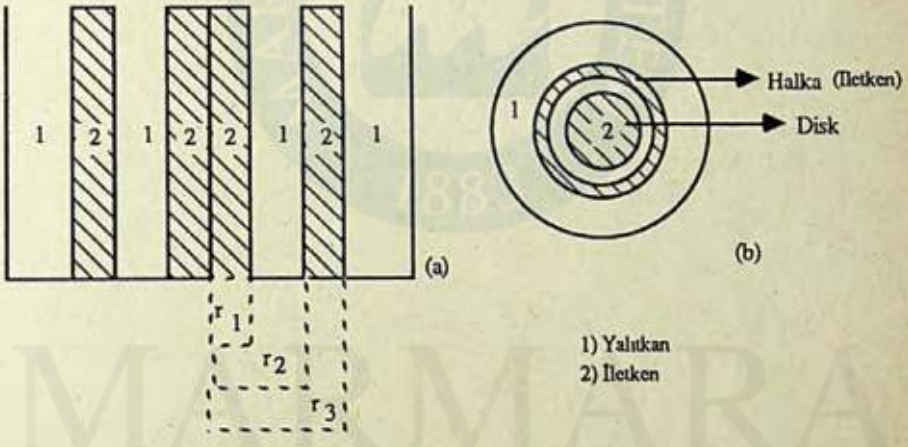
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

DÖNEN DİSK ELEKTRODUN UYGULAMALARI:

Dönen disk elektrodla elde edilen i - E eğrilerinden yararlanarak bir reaksiyon mertebesini, yük transferi, reaksiyon mekanizmasını, difüzyon katsayısını, $E_{1/2}$ sini ve benzer değerleri tayin etmeye yarar.

2) DÖNEN HALKA DİSK ELEKTROD (RRDE)

Dönen halka elektrod şekil 22 (a) ve (b) de görüldüğü gibi birbirinden bir yalıtkanla ayrılmış aynı merkezli iki silindirden meydana gelmiştir. İletken kısımların herbirinin potansiyeli aynı bir referans elektroda karşı ölçülür. Halka ve disk kısmının potansiyelleri farklı değerde tutulabilir. Eğer farklı potansiyellerde tutulmak istenirse her birine ayrı yardımcı elektrodla eşleştirmek gerekir. Bunun sonucu olarak halka ve diskin akımları bağımsız olarak tayin edilebilir.



Şekil 22 Dönen Halka Disk Elektrot (a) Yandan kesit,
(b) Alttan Kesit

$A \rightleftarrows B + e^-$ şeklindeki bir reaksiyonda A'nın disk üzerinden oksitlenmesiyle B meydana gelsin ve santrifüj kuvvetlerinin yardımıyla da B halka üzerine geçsin. Diskin potansiyeli $E_O = E_{R(h)}$ olsun halkanın üzerine gelen B maddesi redüklenerek A ya da başka bir maddeyi verir.

B) DİFÜZYON İLE MADDELERİN ELEKTRODA ULAŞTIĞI YÖNTEMLER:

Bu yöntemlerin başında polarografi, kronoamperometri, siklik voltametri ve kronopotansiyometri sayılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

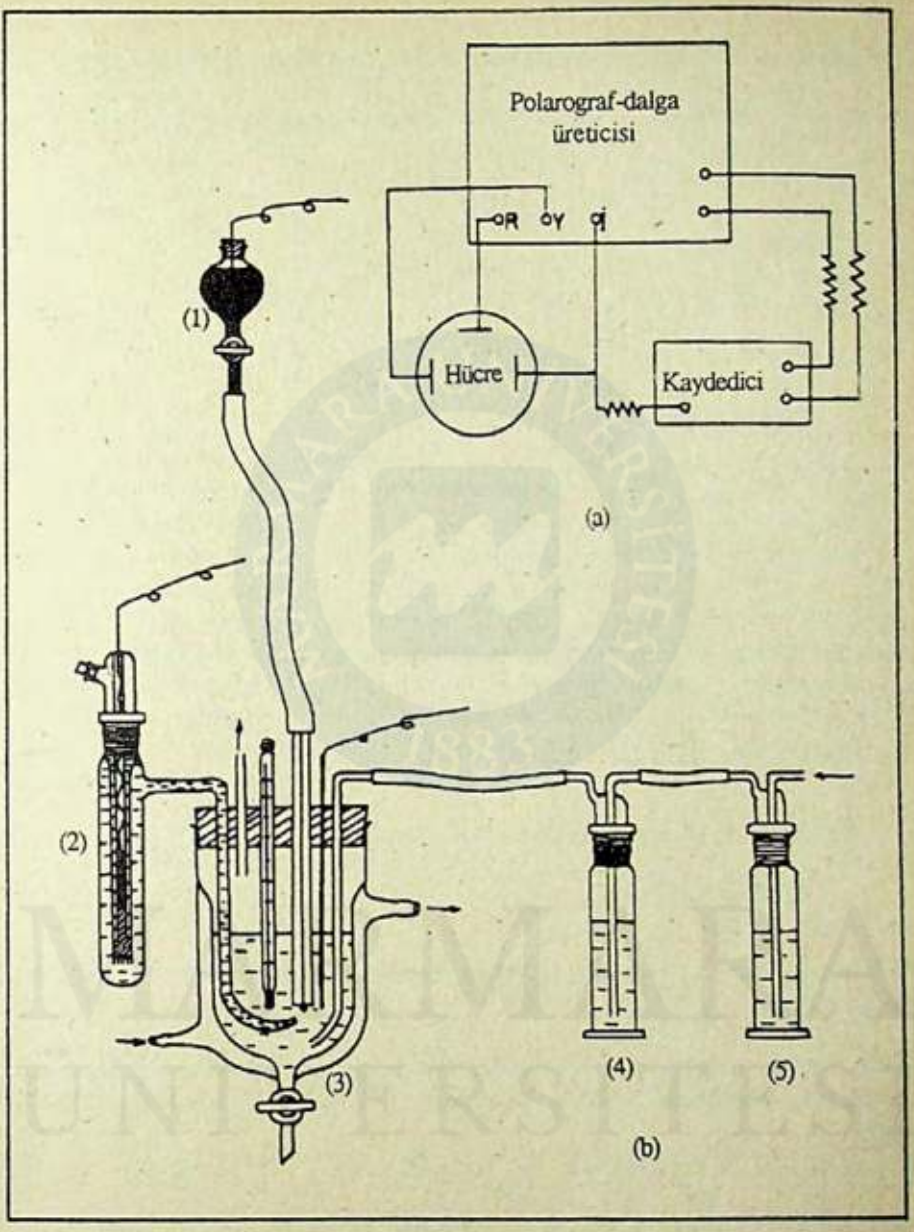
Polarografi: İntikatör elektrodu cıva damla (Şekil 23) elektrod olan voltamertenin özel bir koluna polarografi adı verilir. Hem oksidasyon hem redüksiyon olayları için uygun bir yöntemdir. Ancak oksidasyon olaylarında cıvanın oksidasyon potansiyeline kadar olan voltaj aralığında kullanılabilir. Katot olayları için taşıyıcı elektrolitin iyonlarının redüklenme potansiyeline kadar rahatlıkla kullanılabilir. sulu çözeltilerde doymuş kalomele karşı + 0,4 volt ile – 1,5 volt arasındaki oksidasyon ve redüksiyon olayları için çok kullanışlı bir yöntemdir. Tipik bir katot polarogramı şekil (17) de gösterilmişti. Polarogram üzerindeki $E_{1/2}$ maddenin kalitatif, I_d ise kantitaif tayininin yapılmasını sağlar.

Bir polarogram alınırken şu hazırlıklar yapılır.
1) Çözeltide çözünmüş oksijen inert bir gaz ya da kimyasal olarak atılır.
2) Maksimum yok edici ilave edilir. (Örneğin % 1'lik jelatin).
3) Taşıyıcı elektrolitin konsantrasyonu tayin edilecek maddenin konsantrasyonunun yanında 100 - 1000 kat olması sağlanır.
4) Cıva damlaların akışı dakikada 20-23 tane olacak şekilde ayarlanır.

Difüzyon akımının ifadesi;

$$I_d = 607\, nFD^{1/2}\, m^{1/2}\, t^{1/6} \,.\, c = k \,.\, c \text{ (İlkovic denklemi)}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 23: Elektroliz hücresi ve montaj şeması.
a) Montaj şeması: R/ Referans elektrod, Y) Yardımcı elektrod,
İ) İnidkatör elektrod.
b) Elektroliz hücresi ve kısımları: 1) Hg haznesi, 2) Referans elektrod, 3) Hücre, azot giriş - çıkış uçları, termometre ve elektrodlar, 4 ve 5) Yıkama şişeleri.

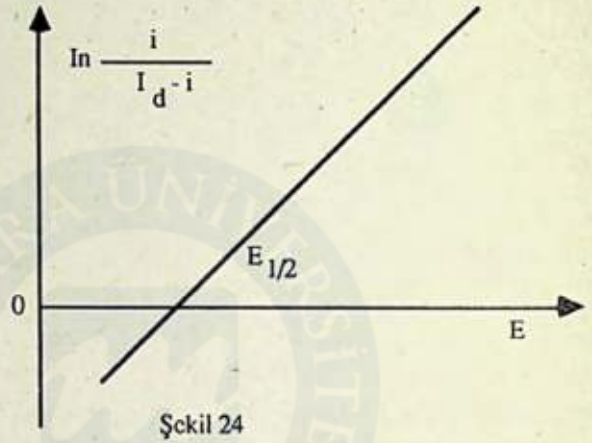
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yarım dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) uygulanan valtaj ve akım arasında şu bağıntı vardır.

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{I_d - i}$$

$i = \frac{I_d}{2}$ olduğunda

$E = E_{1/2}$ dir.



Şekil 24

Reversibil bir reaksiyon için Nernst ifadesine benzer bir eşitlik yazılabilir. (Kütle transferiyle kontrol edilebilir reaksiyon).

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_o}{D_R} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_R}{f_o} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox.}}$$

Eğer $D_o = D_R$ ve $f_R = f_0$ ise o vakit $E_{1/2} = E^\circ$ ve

$-E^\circ nF = \Delta G^\circ$ den $-E_{1/2} = \frac{\Delta G^\circ}{nF}$

Bu son ifade polarografik verilerin termodinamik fonksiyonlarının bulunmasında yararlı bir sonuçtur.

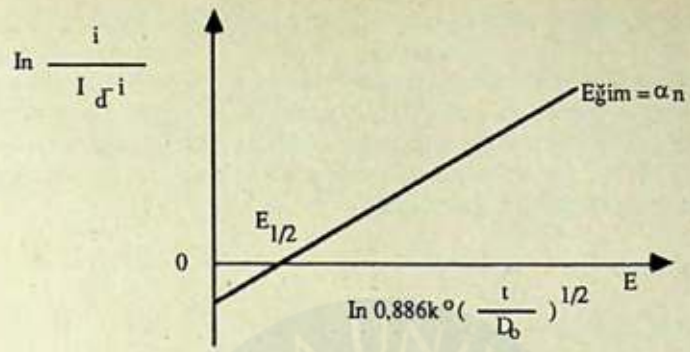
Elektro aktif türün elektroda kütle transfer hızından ziyade yük transferi hızıyla kontrol edilebilen ireversibil olaylarda yukarıdaki ifade için $E_{1/2}$ ve E° arasında şu bağıntı vardır.

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0{,}886 \left(\frac{t}{D_o} \right)^{1/2} - \left(\frac{nF}{RT} \right) E \text{ ireversibil olay}$$

için akımın ifadesi şu şekilde yazılabilir.

$$\ln \frac{i}{I_d - i} = 1 \, n \, 0{,}886 \, k^\circ \left(\frac{t}{D_o} \right)^{1/2} - \left(\frac{nF}{RT} \right) E,$$

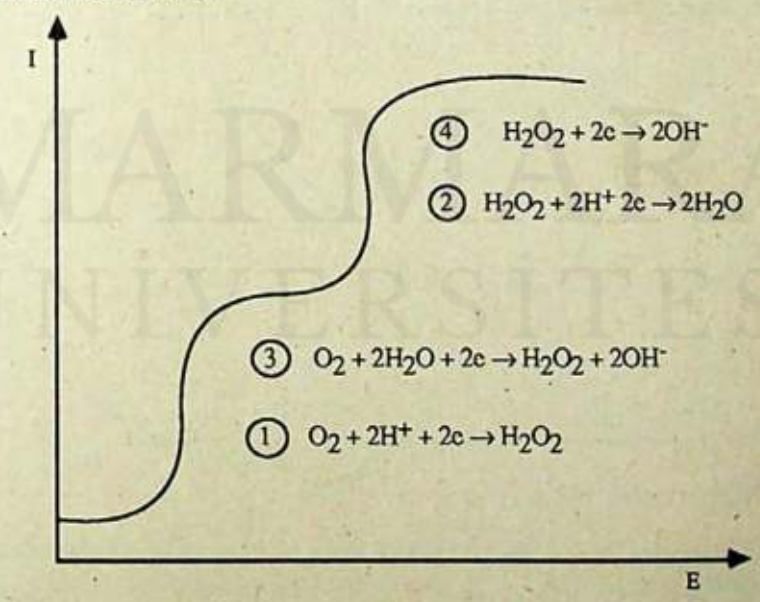
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 25

Organik polarografiyi (özellikle) ilgilendiren dört türlü limit akım vardır. a) Difüzyon akımı (I_d), b) Reaksiyonun hızıyla sınırlı olan (I_k) kinetik akım, c) Polarografik bakımdan inaktif olan bir türün katalitik etkisiyle oluşan katalitik akım (I_c), d) Elektroaktif türün DME elektrodu üzerinde adsorplanmasından meydana gelen adsorbsiyon akımı (I_a) şeklinde sıralanabilir.

Sulu çözeltilerde normal atmosfer basıncında (litrede yaklaşık olarak 10^{-4} mol oksijen çözünmüş olarak bulunur. Oksijen ortamdan uzaklaştırılmadığı takdirde cıva damla elektrodu üzerinde yükseklikleri birbirine eşit 2 palye verir. Bunlardan birincisinin yarım dalga ($E_{1/2}$) potansiyeli pH bağlı değil ve –0,5 ile –1,3 volt arasında oluşur. Maksimum yok edici katılmış fakat oksijeni aulmamış 0,1M KNO_3 çözelitisinin polarogramı Şekil 26 da verildi.



Şekil 26 O_2 nin Hg - damla elektrod üzerinde indirgenmesi
1) –(2) asit ortamda, 3-4 nötral veya kalevi ortamda

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$E_{1/2}$ üzerine etki eden faktörler

Bazı hallerde dönen disk elektrodlarla yapılan voltametrik çalışmalara anodik polarografi de denir. Ancak polarografi, cıva damla elektrodunun kullanıldığı voltametrik çalışmalar olduğu başta söylenmişti. Yukarıda yazılan ifadelere göre yarım dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$) $E°$, D, t, α, $k°$ bağlıdır. Bunlardan başka çözeltinin asit miktarına da bağlıdır. Bunun için şu reaksiyon düşünelim.

$$A + ne + mH^+ \rightleftarrows B$$

Şeklindeki bir reaksiyonún $E_{1/2}$ potansiyeli

$$E_{1/2} = E^\circ_{1/2} - 0{,}059 \frac{m}{n} \text{ pH ifadesiyle verilmiştir. Burada } E^\circ_{1/2} \text{ pH} = 0$$

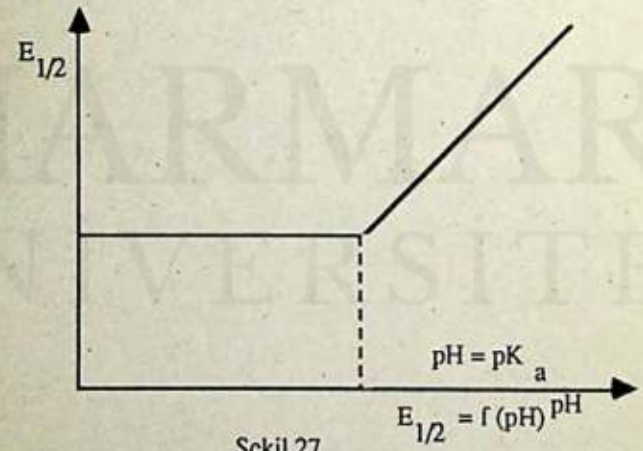
olduğu andaki yarım dalga potansiyelidir. Yani:

$$E_{1/2} = (E^\circ_{1/2})_{pH=0} - 0{,}059 \frac{m}{n} \text{ şeklinde yazılabilir.}$$

Bu denklemin başka bir yazış şekli de:

$$E_{1/2} = c + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]}{K + [H^+]}$$

yazılabilir. Çeşitli pH lerdeki $E_{1/2}$ leri ordinata pH'leri apsise alarak bir grafik çizilirse grafiğin iki lineer kısmının kesim noktası $pH = pK_a$ dır. (şekil 27).

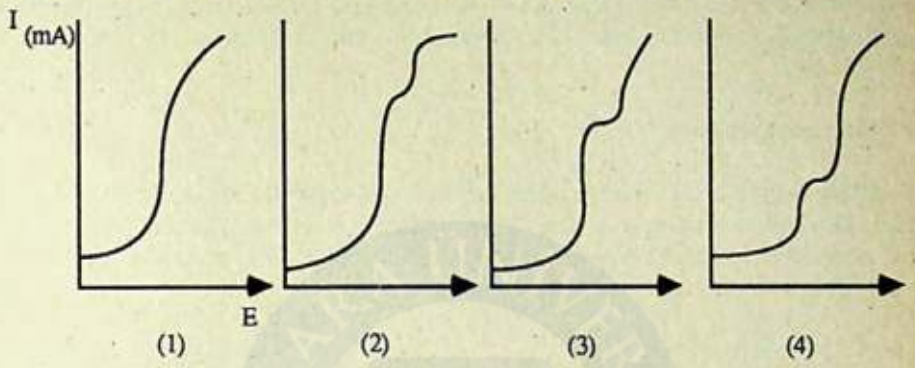


Şekil 27

Bu eşitlikten kolayca anlaşıldığı gibi yarım dalga potansiyelleri pH'a bağlı olarak değişir. Bu özellikten yararlanarak proton eşliğinde ve protonların yer almadığı reaksiyonlar birbirlerinden ayırt edilebilirler. aynı madde için bile pH değiştikçe meydana gelen polarogramların şekli ve yarım dalga potansiyellerinin değeri değişir. Bunun için

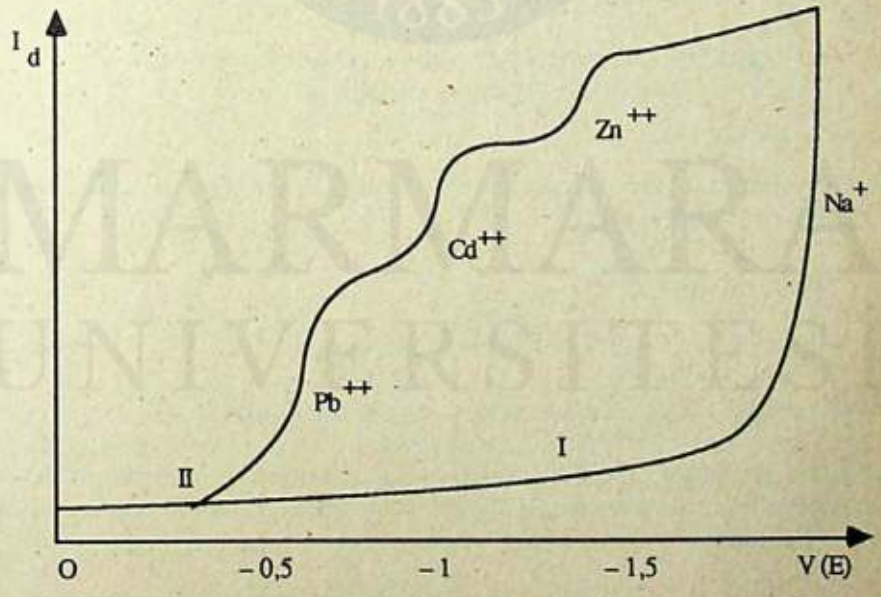
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

polarogramlar alınırken çözeltinin bileşimine ve özellikle pH'sine çok dikkat edilir ve çoğunlukla pH sı sabit tutulabilen tampon çözeltülerden yararlanılır.



Şekil 28 ftalimidin çeşitli pH lerde redüksiyonu
pH : (1) 3,95; (2) 5,65; (3) 687; (4) 7,45

Polarogramı alınan örnekte birden fazla indirgenebilir veya yükseltgenebilir tür varsa ve bunların sırasıyla indirgenme - yükselgenme potansiyelleri farklı ise polarogram üzerinde bunların sayısı kadar palye oluşur. Örneğin Pb^{++},, Cd^{++} ve Zn^{++} iyonları içeren 0,1N KNO_3 çözelüsi içinde bu iyonlar için alınan indirgenme polarogramı şekil 29 da görülmektedir.



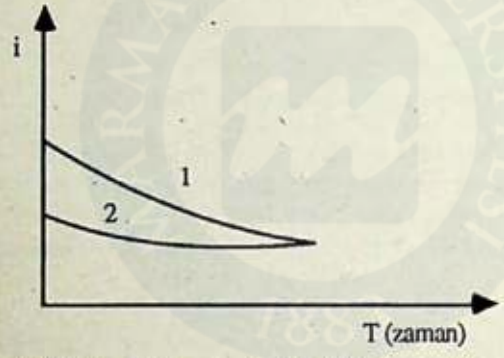
Şekil: 29 I. Oksijeni atılmış, jelatin katılmış 0, IN KNO_3 çözelsitinin polarogramı, II. Pb^{++}, Cd^{++} ve Zn^{++} iyonlarının (I) içinde polarogramları

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şekilde görüldüğü gibi eğri I de sadece taşıyıcı elektrolitin iyonları bulunduğundan bu iyonları (Na^+) indirgenme potansiyeline kadar herhangi bir olay olmuyor. Eğri II de ise Pb^{++} Cd^{++} ve Zn^{++} deşarj potansiyelleri sırasına göre indirgenmeleri yer alıyor. Bilindiği gibi palyelerin yükseklikleri iyonların konsantrasyonları ile orantılıdır ($I = k \cdot c$).

2) Kronoamperometri:

a) Sabit potansiyelde kronoamperometri; incelenecek maddenin oksidasyon ya da redüksiyon potansiyeline elektrod getirilir. Çoğunlukla bu yöntemde düzlemsel elektrod kullanılır. Bazı hallerde cıva damla elektrod da kullanılır. Yöntemin esası $i = f(t)$ eğrisini çizme esasına dayanır (Şekil 30)



Şekil 30. Sabit potansiyelde (1) hızlı, 1 elektronun harcandığı (2) yavaş, 1 elektronun harcandığı sistemler.

Hızlı ve 1 elektronun harcandığı sistemlerde düzlemsel bir elektrod için akımın zamana göre değişimi (Cottrell eşitliği)

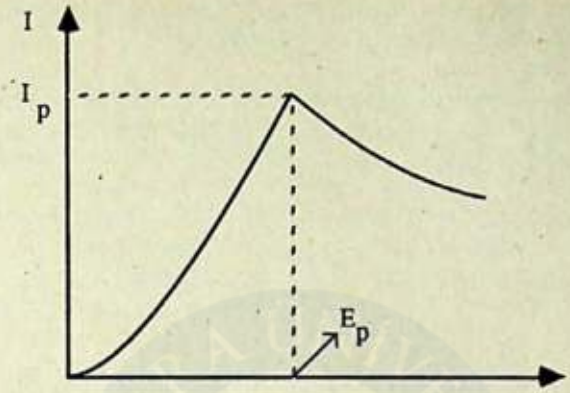
$$i = F \cdot A \cdot C_o \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2}$$

$i \cdot t^{1/2} = f(t)$ eğrisinden difüzyon katsayısı hesaplanır.

b) Voltaj zamanla lineer durumunda kronoamperometri:

Şekil 31 de görüldüğü gibi akım belli bir süre artar. Bir maksimumdan geçerek azalmaya devam eder. Bu maksimum durumdaki akıma pik (I_p) akımı, voltajına da pik voltajı (E_p) denir.

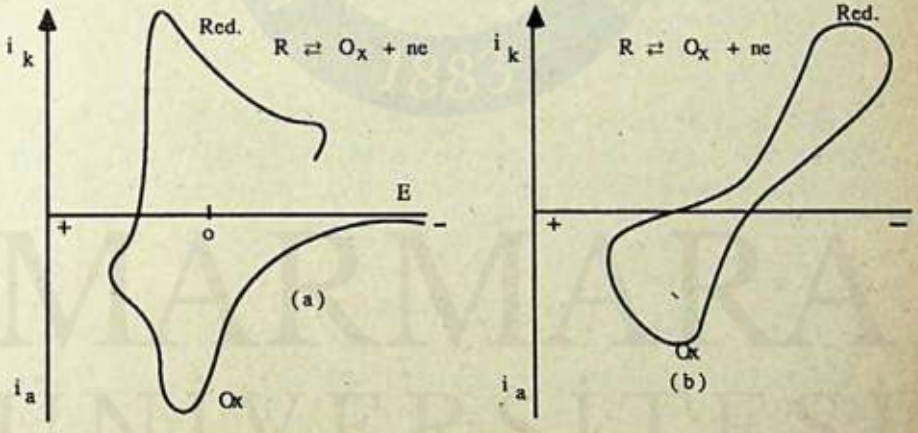
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 31

3) Siklik voltametri:

Potansiyeli anodik bölgeden katodik bölgeye, katodik bölgeden anodik bölgeye doğru taramaya yarayan bir tekniktir. Oksidasyon ve redüksiyon olayları siklik voltamogram üzerinde pikler oluşturur. Reversibil olaylarda pikler aynı potansiyelde, irreversibil olaylarda ise, pikler değişik potansiyelde meydana gelir.



Şekil 32 (a) reversibil (Hızlı) (b) irreversibil olay (yavaş)

Siklik voltamogram elde etmek için dakikada 1 volt (1 volt/dakika) dalga üreten dalga jeneratörleri ve voltamogramları da kağıt üzerine kaydedebilmek için x - y kaydedicilerinden yararlanılır. Reversibil bir olay için anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark

$$E_{p_a} - E_{p_k} = \frac{0{,}059}{n} \cdot V = \frac{60}{2} \text{ mV}$$

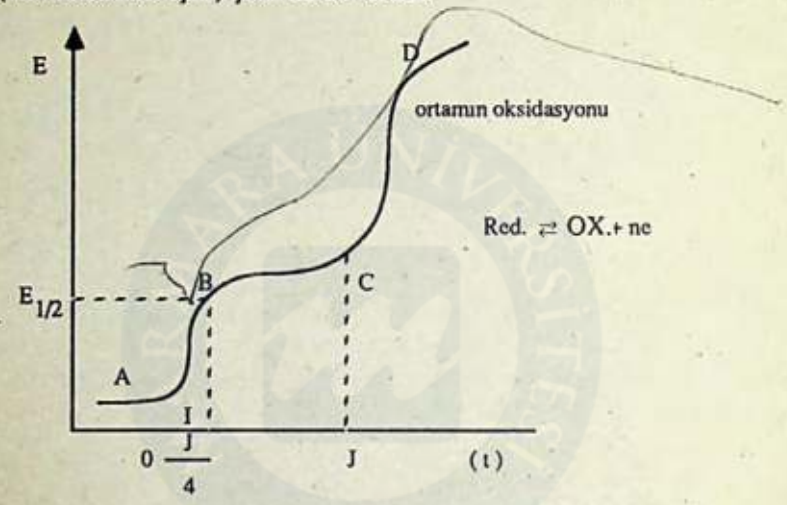
$$i_p = k \cdot n^{2/3} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C^b \, V^{1/2}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

V: Potansiyel tarama hızı (Volt / s) İp = Amper cinsinden akım, siklik voltametre yardımıyla bir reaksiyonun yük transfer sabiti hesaplanır.

4) Kronopotansiyometri:

Kronopotansiyometri: Elektrokimyasal olayların incelenmesinde yararlanılanen eski yöntemlerdendir. E = f (t) eğrilerinin çizimine dayanır. Tipik bir kronopotansiyorgram (1 e lu sistemler için) Şekil 33 de verildi.



Şekil 33

t = 0 anında sabit değerde bir akım elektrodlar üzerine gönderirler. Oksidasyon başlayıncaya kadar bu akım altında potansiyel hızlı bir şekilde artar. (B noktası) B ve C deki potansiyel yavaş bir şekilde değişir. Aktif türün oksidasyonu tamamlanınca potansiyel hızlı bir şekilde C den D ye yükselir. Dönüşüm zamanı

$$J^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} . F . D^{1/2} . C_{ox.}}{2i_o}$$ ifadesiyle verilmiştir,

i_o elektrodlara uygulanan akımın yoğunluiğu (Amp / cm)
J dönüşüm zamanıdır.

Eğri üzerindeki herhangi bir andaki (t) potansiyel şu ifade ile verilmiştir.

$$E = İ_{1/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{J^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$$

Burada $E_{1/4}$ i — E eğrilerinde $E_{1/2}$ karşılık olan potansiyellerdir ve

$$E_{1/4} = E_{1/2} = E° - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Ox}}{D_{red.}} \right)^{1/2}$$ ifadesiyle verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

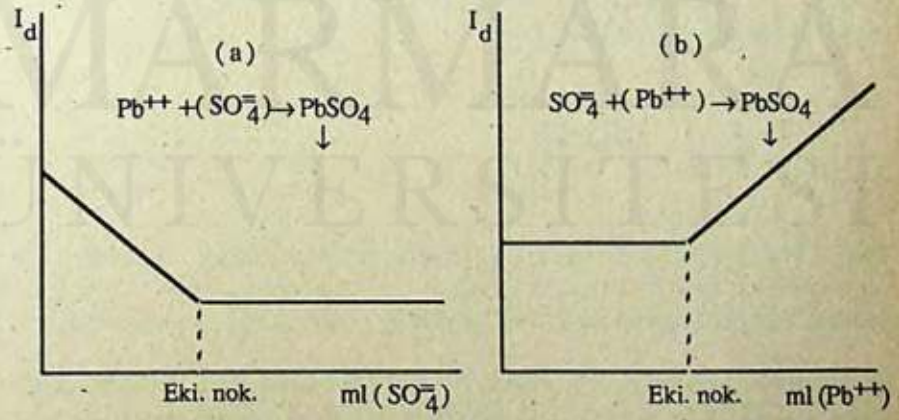
6 - 3 AMPEROMETRİK TİTRASYON

Amperometrik titrasyon bir fizikokimyasal titrasyon yöntemidir. Kondüktimetrik titrasyona çok benzer. Ancak kondüktimetrik titrasyonda iletkenliği reaktif ilavesiyle değişen her iyonun titrasyonu yapılabildiği halde amperometrik titrasyonda belli voltajlar arasında titrasyon yapılabilir. Amperometrik titrasyonda genelde bir indikatör elektrod bir de referans elektrod alınır. İndikatör elektrod çoğullukla Hg - damla elektroddur. Referans elektrodda kalomel elektrod alınır. Bazı durumlarda iki elektrod da aynı cins elektrod olabilir. Örneğin iki küçük platin elektrod kullanılabilir. Bu elektrodların ikisine de polarize olabilen elektrodlardır.

Amperometrik titrasyonun esası polarografiye dayanır. Difüzyon akımının katılan reaktifin miktarıyla değişimi incelenir. Amperometrik titrasyonu, yapılmak istenen madde ve reaktifin yarım dalga potansiyelinin biraz üstünde bir sabit potansiyel iki elektroda uygulanır. Reaktif ilavesiyle difüzyon akımının değişimi incelenir.

Amperometrik titrasyon yapmak istenirse şöyle hareket edilebilir. Basit bir elektrod düzeneği kurulur. Şekil 11 deki elektrodlardan biri Hg - damla diğeri kalomel elektrod veya her ikisi birbirine çok yakın yerleştirilmiş küçük Pt elektrodlar olabilir. Difüzyon akımı olduğu için ampermetre yerine bir mikroampermetre ya da galvonometre almak gerekir. Amperometrik titrasyon için polarografin bulunmadığı yerlerde diğer düzeneklerden yararlanılır.

Amperometrik titrasyon yapmak için polarografik analizde söylenen şartların hepsi yerine getirilmeli (ortamdan oksijenin atılması, taşıyıcı elektrolitin hazırlanması jelatin katılması v.s.).



Şekil: 34 (a) Pb^{++} iyonlarının $SO_4^{=}$ iyonlarıyla, (b) $SO_4^{=}$ iyonlarının Pb^{++} iyonlarıyla amperometrik sisrasyonu.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Pb^{++} iyonlarının, $SO_4^{=}$ iyonlarıyla amperometrik titrasyonu şekil 34 de gösterilmiştir.

Kurşun iyonlarının 0,1 N KNO_3 çözeltisinde doymuş kalomel elektroda karşı dalga potansiyeli –0,48 volt dolayındadır. Elektrodlar üzerine bu voltajın daha katotik (daha negatif) örneği –0,6 voltluk bir gerilim uygulanarak ilk anda difüzyon akımı okunur. Şekil 34 (a), (b) de difüzyon akımı Pb^{++} iyonlarından ileri gelir. (a) şıkkında ortamda kurşun iyonları bulunduğu için ilk anda difüzyon akımı fazla, ekivalans noktasına kadar difüzyon akımı azalır. Ekivalens naktasından sonra Pb^{++} iyonu kalmadığı için artık difüzyon akımı sabit kalır. (b) şıkkında ise $SO_4^{=}$ iyonları Pb^{++} ile titre edildiğinden ekivalens noktasına kadar herhangi bir akım söz konusu değildir. Bu noktadan sonra katılan Pb^{++} iyonları ortamda kaldığı için difüzyon akımı artmaya başlar. Her iki titrasyon eğrisinin de ekivalans noktası tam olarak görülmeyebilir. Bunun için doğruları uzatarak kesim noktasından ekivalens noktası doğru olarak bulunabilir.

Problem: $SO_4^{=}$ iyonlarını kantitatif olarak tayin etmek için 25 ml örnek alınıyor. Amperometrik titrasyon sonucunda 0,05 M $Pb(NO_3)_2$ ten 0,88 ml harcandığına göre verilen örneğin lt'sinde kaç gram Na_2SO_4 vardır. (Cevap: 0,2218 g/lt).

6 - 4 Polarografi ve limit akım yoğunluğu ile ilgili uygulamalar:
Polarografide ilkovic denklemindeki çoğunlukları ayrı ayrı hesaplayarak yapılan ölçümlere mutlak ölçüm adı verilir. Fakat uygulamada bu yol hem uzun hem de güç olduğundan pek kullanılan yöntem değildir. Bunun yerine karşılaştırma veya standart katma yolundan yararlanılır.

Karşılaştırma yönteminin esası analizi yapılacak maddenin belli konsantrasyonlu bir çözeltinin polarogramı alınır. Difüzyon akımı grafik üzerinden okunur. Aynı grafik üzerinden yarım dalga potasiyeli de ($E_{1/2}$) bulunur. Sonra bu referans çözeltisi boşaltılır yerine konsantrasyonu bilinmeyen çözelti konur. Yine difüzyon akımı ve $E_{1/2}$ si bulunur. Sonra aşağıdaki eşitlikten,

$$I_d = kc \qquad c' = c \frac{I'_d}{I_d}$$

$$I'_d = kc'$$

örneğin konsantrasyonu hesaplanır. I_d, c' konsantrasyonu bilinen maddenin sırasıyla difüzyon akımı ve konsantrasonu, I'_d ve c' bilinmeyen örnek için aynı değerlerdir. Bu yöntem daha çok kantitatif analiz yapıldığında başvurulan kolay ve basit yoldur.

Problem: Konsantrasyonu 10^{-5} mol / dm^3 olan Pb^{++} iyonlarının 0,1N KNO_3 taşıyıcı elektrolit içinde polarogramı alınmış ve difüzyon akımı için 18 μ A bulunmuştur. Aynı düzenekle konsantrasyonu belli olmayan diğer bir kurşun örneği için difüzyon akımı 6 μ A bulunduğuna göre: örneğin içindeki kurşunun konsantrasyonunu bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$18 = k \cdot 10^{-5}$

$6 = k \cdot c'$

$c' = 10^{-5} \times \frac{6}{18} = 3{,}33 \times 10^{-7}$ mol / lt olur.

Problem: 18 °C de M^+ iyonlarının Hg - damla elekrodunda redüksiyonu yapıldığında aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

Akım (μA):	5	15	25	35	45	50	50
Uygulama voltajı:	−0,465	−0,499	−0,520	−0,541	−0,575	−0,700	−1,000
$\log \frac{I_d - I}{I}$:	0,954	0,368	0,000	0,368	0,954		

$M^+ + e + Hg \rightarrow M$ (Hg) reaksiyonunun molar rebset entalpisini bulunuz. referans elektrodun potansiyeli 0,247 V dir.

Çözüm: $E_{pil} + E_{1/2} + 0{,}058 \log \frac{I_d - I}{I}$ den $\log \frac{I_d - I}{I} = f(E_{pil})$

grafiğinden $E_{1/2} = -0{,}520$ bulunur. Bu değer kalomele göredir. Hidrojene karşı ise $0{,}247 - 0{,}520 = -0{,}273$ volt olur.

$\Delta G = nE_{1/2}F = -(-0{,}273 \times 96500) = 26.34$ K.J. mol^{-1} olur.

Problem: 25 °C da Cu^{++} iyonlarının kansantrasyonu 0,01 mol / lt olan bi elektrodda limit akım yoğunluğunu hesaplayınız. $\delta = 0{,}5$ mm (difüzyon tabakasının kalınlığı), $\Delta_{1/2} Cu^{++} = 108 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$

$$J_+ = \frac{z+F.D+}{\Lambda} C_{Cu^{++}}$$

$$D_+ = \frac{RT\Lambda_+}{(Z_+F)^2} \qquad J_+ = \frac{(z+)(\Lambda)F.RT}{\delta.(z+^2).F^2} C_+ = \frac{RT\Lambda+}{F.\delta z} C_+ =$$

$$\frac{(298\,K)(8{,}31\,J)(108 \times 10^{-4}\,\Omega^{-1}.m^2 mol^{-1})}{96500 \times 2 \times 0{,}5 \times 10^{-3}} \times (0{,}01 \times 10^{-3}\,mol/m^3) =$$

$2{,}77\ Am^{-2}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Soru: Aynı sıcaklıkta, konsantrasyonları ve difüzyon tabakalarını kalınlıkları eşit aşağıdaki katyonlardan, aynı bir elektrot yüzeyi için limit akım yoğunluklarını büyüklük sırasına göre yazınız.

Katyon	Λ° ($\Omega^{-1} . m^2 mol^{-1}$)
H^+	$349{,}8 . 10^{-4}$
Na^+	$50{,}1 .$ "
1/2 Ba^{++}	$68{,}63 .$ "
1/2 Pb^{++}	$71.25 .$ "

Cevap: $J_{H^+} > J_{Pb^{++}} > J_{Ba^{++}} > J_{Na^+}$ sırasına göredir.

Buna göre limit eşdeğer iletkenlikleri büyük olan iyonlar akımın iletilmesinde en büyük rol oynarlar.

7 - 1 SINAİ PİLLERİ

Sınai piller, elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılan galvanik pillerdir. Sınai piller:

A) Primer piller
B) Sekonder piller (Akümülatörler)
C) Yakıt pilleri

olmak üzere üç gruba ayrılır. Primer ve yakıt pilleri prensip yönünden birbirlerine çok benzerdir. Ancak hem tarihi gelişimleri hem de teknolojinin birbirinden çok farklı olması nedeniyle ayrı incelemek adet olmuştur. Üç grup pillerin en önemlileri ve tarihi sıra içinde yapılışları aşağıdaki çizelgede gösterilmşitr.

Çizelge: Önemli primer pil, akümülatör ve yakıt pilleri:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Piller : (-) Anot (+) Katot Depolanzan Sulu elektrolit E.M.K. Gerili							
Yılı: Müellif							
1880	Volta	Zn	Cu	—	H_2SO_4	—	—
1836	Daniel	Zn	Cu	—	$ZnSO_4$ / $CuSO_4$	1,20	1,20
1838	Grove	Zn	Pt	HNO_3	H_2SO_4	1,96	
1843	bunsen	Zn	C	HNO_3	H_2SO_4	1,93	
1845	Poggendorff	Zn	C	$K_2Cr_2O_7$	H_2SO_4	2.00	
1865	leclanche'	Zn	C	MnO_2	NH_4Cl	1,56	1,50
1893	Weston	Cd (Hg)	Hg	—	Hg_2SO_4	1,0183	
1916	Fery	Zn	C	Hava	NH_4Cl	1,5	
1924	Lalende	Zn	Cu	CuO	NaOH	1,8	1,35
1942	Ruben	Zn	Hg	HgO	KOH	1,40	1,35
1947	Ruben-Mallory	Zn	C	MnO_2	KOH	1,56	1,50
	Mallory	Zn	Ag	Ag_2O_2	KOH	1,85	1,50
Akümülatörler:							
1843	de la Rive	Zn	Pb	—	$ZNSO_4$		
1859	Plante	Pb	PbO_2	—	H_2SO_4	2,1	1,90
1907	Edison	Fe	Ni_2O_3	—	KOH	1,36	1,25
1910	Junger	Cd	Ni_2O_3	—	KOH	1,30	1,20
1952	Mallory	Zn	Ag_2O_2	—	KOH	1,85	1,50
Yakıt pilleri:							
1859	Mond	H_2	O_2	—	H_2SO_4	1,23	0,73
1896	Bruches	C	O_2	—	NaOH	1,02	0,53
1946	Davityan	H_2	O_2	—	KOH	1,23	0,73
1952	Bacon	H_2	O_2	—	KOH	1,23	0,80

Gerek primer piller, gerek akümülatörler ve gerekse yakıt pillerinde serbest entalpi değişimi (ΔG) elektromotor kuvvet ifadelerinden hesaplanır. Serbest entalpiler mol başına Joule veya kalori cinsinden alınır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A - Primer Piller:

Pilin enerjisini sağlayan maddelerden biri tükendiği zaman çalışmaz hale gelen pillere primer pil denir. Bu piller şarj olmazlar, yenileyebilmek için pilde; tükenen maddeyi yeniden koymak gerekir. Bir primer pilde en önemli olan elemanlar şunlardır. 1) Pasifliğe dayanıklı anot, 2) Yüksek iletkenliği olan ve pil çalışmadığı zaman anoda etki etmeyen elektrolit. 3) Oldukça soy bir katot, 4) Katot bölgesinde bulunan ve katodu çevreleyen depolarizordur.

Primer pillerin hemen hepsinde, yukarıdaki çizelgede görüldüğü gibi açığa çıkan hidrojen için depolarizan olarak metal oksitleri veya havanın oksijeniyle birlikte metal rol alır. Reaksiyonlar aşağıdaki gibi oluşur.

$$2MO_2 + 2H^+ 2e \rightarrow 2MOOH$$

$$M + H_2O = e \rightarrow MH + OH^-$$

$$4MH + 2O \rightarrow 4M + 2H_2O$$

primer pillerin türlerinin çok olması nedeniyle burada hepsi incelenmeyecektir. Ancak örnek olarak birkaçından kısaca söz edilecektir.

1) Kuru pil: Anodu çinko, katodu C (grafit) ve elektroliti absorblayıcı madde olarak nişasta alınmak suretiyle hazırlanmış bir pildir.
Pilin şeması,

$$-Zn \mid NH_4Cl\ (\%20), ZnCl_2 \mid MnO_2, C +$$

şeklinde olup MnO_2 katot depolarizanıdır. Pildeki temel reaksiyonlar.

Anotta : $Zn - 2e \rightarrow Zn^{++}$ (1)
Katotta : $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (2)

Pilin şemasında gözükmeyen hidrojen iyonları (H^+) şu ara reaksiyonla oluşur ve katot reaksiyonunun temelini oluştururlar.

$$Zn^{++} + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2H^+ \quad (3)$$

Katot reaksiyonunda açığa çıkan hidrojeni katot bölgesinde birikir ve katodun direncini dolayısıyla çalışırken pilin gerilimini azaltır. Bunun için pilin yapımında hidrojen depolarizanı olarak MnO_2 kullanılır ve katottaki toplam reaksiyon

$$2\overset{+4\ -2}{MnO_2} + 2H^+ + 2e \rightarrow 2\overset{+3\ -2}{MnO(OH)} \quad (4)$$

şeklinde yürür. Elektron alışı Mn^{4+} ün Mn^{3+} indirgenmesi üzerinden yürür. MnO_2 nin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

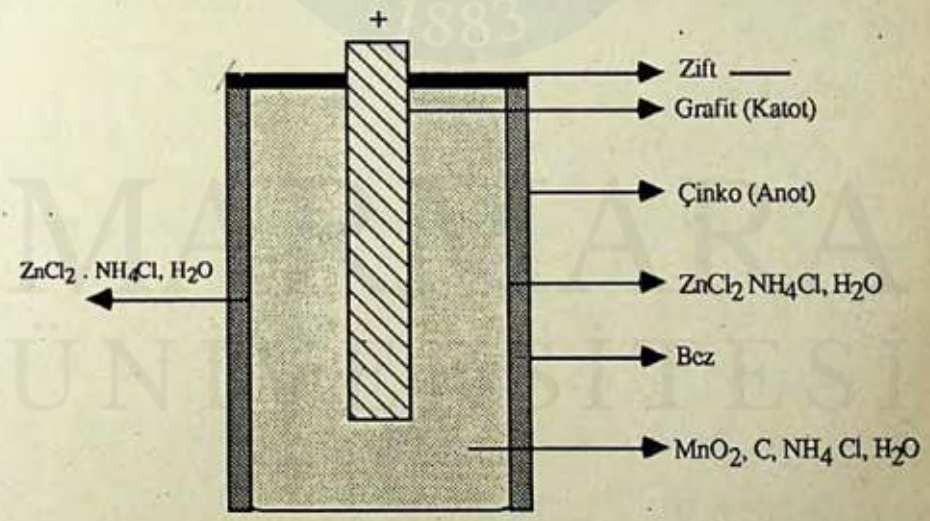
iletkenliğinin az olmasından dolayı depolarize bir miktar is ya da grafit tozu katılır. 25 °C de katodun elektrod potansiyeli;

$$E_{katot} = E° + \frac{RT}{nF} \ln a_{H_3O^+} = E° - 0{,}059\,pH$$

dir. E°, MnO_2 / MnOOH çiftinin standart elektrod potansiyelidir. Kuru pildeki toplam reaksiyon 1; 2; 3 ve 4 reaksiyonların toplamından oluşur.

$$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2MnOOH$$

Kuru pil çalışırken gerilimi 1,5 volttur. Pillerin kapasiteleri amper saat olarak ölçülür. Yani kaç amperle kaç saat çalışacağıdır. Örneğin normal bir kuru pilin kapasitesi 35 amper saattir. Yani bir amper akım şiddeti çeken bir devrede 35 saat çalışabilir. Cep fenerlerinde ise 4 amper saattir. Bir kuru pilin şeması şekil 35 de gösterilmiştir. 0,35 – 0,50 mm kalınlığında %3 Cd ve Pb içeren bir Zn anot görevini görür, aynı zamanda pilin kılıfını oluşturur. Çinko kılıfın iç yüzeyi % 26 NH_4Cl, % 9 $ZnCl_2$ ve nişastadan oluşmuş bir hamur konur, bu hamur pilin elektrolitini oluşturur. Elektrolitten sonra içine grafit çubuğun yerleştirildiği % 60 MnO_2, % 20 grafit, % 10 NH_4Cl ve % 10 H_2O hamuru yerleştirilir. Hamura kurumayı önlemek için az miktarda $CaCl_2$ veya gliserin, korozyonu da önlemek için bir miktar bikromat ve $HgCl_2$ klorür katılır. Pilin üst kısmı zift ile kaplanır.



Şekil 35 Kuru pil

Kuru pillerde çinko yerine, çinkodan daha elektropozitif metaller kullanılan kuru piller de vardır. Bunların çinko anodlu kuru pillere oranla bazı üstünlükleri vardır. Bunlardan Mg anodlu kuru pilin şeması;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

— Mg (malgama) | $MgBr_2$ (% 19 – 25), $BaCrO_4$, MNO_2 | C +

şeklindedir. Çinko kuru pilinc göre üstünüğü Mg'ün E° nın çinkonunkinden daha negatif olması ve hafif olması özellikler sayılabilir. Bu pilde yer alan reaksiyonlar

Anotta:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$$

$$Mg^{++} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2^+ + 2e$$

$$Mg + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + 2e \qquad 1$$

Katotta:

$$2MnO_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow 2MnOOH + 2OH^- \qquad 2$$

ve toplam reaksiyon ise (1) ile (2) toplamı olup

$$Mg + 2MnO_2 + 2H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2MnOOH \qquad 3$$

şeklindedir.

2) Alkali piller: En yaygın olanı Lalande pilidir. Pilin şeması ve toplu reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

—Zn (malgama) | NaOH (%20 - 25) CuO | Cu +

$$Zn + 2OH^- + CuO \rightleftarrows ZnO_2^{2+} + Cu + Hg_2O$$

3) Hava depolarizörlü piller: Bu pillerde depolarizor olarak havanın oksijeninden yararlanılır.

a) –Zn (malgama) | NH_4Cl (çöz) | C +

b) –Zn (malgama) | NaOH (% 20) C +

Her iki pilde fery pili olup (b) pilinin toplam reaksiyonu

$$2Zn + O_2 + 2OH^- \rightleftarrows 2HZnO_2^-$$

şeklinde oluşur.

4) Ruben pili) Uzun zaman akm sağlayan bir pildir. Pilin şeması

—Zn | Zn $(OH)_2$, KOH (% 40), HgO | Hg +

olup pilin toplam reaksiyonu ise

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Zn + HgO + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + Hg$$

$$E_{pil} = E^\circ_{pil} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg^{++}}}{a_{Zn^{++}}}$$

Problem:

$K_{Zn(OH)_2} = 4{,}5 \times 10^{-17}$, $K_{Hg(OH)_2} = 1, \times 10^{-26}$

$E^\circ Hg, HgO / OH^- = 0{,}854$, $E^\circ Zn^{++} / Zn = -0{,}763$ Volt ve % 40 lık

KOH çözeltisinin ortalama akitvite katsayısı (γ) = 2 olduğuna göre ruben pilinin E.M.K. bulunuz?

Çözüm: % 40 lık KOH çözeltisinin molalitesi 400 / 56 (KOH)

$$a_{OH^-} = (m \cdot \gamma \pm)_{OH^-}$$

$$E_{pil} = E^\circ_{pil} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg^{++}}}{a_{Zn^{++}}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{Hg(OH)_2} / a^2 OH^-}{K_{Zn(OH)_2} / \alpha^2 OH^-}$$

$$E_{pil} = 0{,}854 (-0{,}763) + 0{,}02958 \log \frac{1{,}7 \times 10^{-26}}{4{,}5 \times 10^{-17}} = 1{,}338 \text{ Volt}$$

7) Ruben - Mallori pili:

$$-Zn \mid KOH (\% 40) \; MnO_2 \mid C + \qquad 1{,}5 \text{ Volt}$$

$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2MnOOH$$

8) Mallory pili:

$$-Zn \mid KOH (\% 40), Ag_2O \mid Ag +$$

$$Zn + Ag_2O + H_2O \rightleftarrows Zn(OH_2 + 2Ag.$$

Bunlardan başka diğer bazı önemli piller vardır. Bunlardan Li anodlu Matsushita pilinde çözücü olarak propilen karbonat kullanılmaktadır, pilin şeması

$$-Li \mid LiClO_4 \text{ (Organik çözücü)} \mid CF_x +$$

CF_x bir karbon flüorür olup pilin E.M.K. i 4,57 volt dur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

B - Sekonder Piller (Akümülatörler):

Akümülatörler: Enerji kaynaklarından biri ya da ikisi tükendiği halde zıt bir akımla tekrar doldurulabilen pillerdir. Akümülatörler hem teker teker kullanılabilirler hem de kurşun - asit akümülatörlerinde olduğu gibi birkaç tanesi seri olarak bağlanarak kullanılabilir. En önemli iki tip akümülatör vardır.

1) Kurşun - asit akümülatörler:

Bu akümülatörlerin anodu gözenekli kurşun, katodu ise PbO_2 hamuru ile kaplı Pb – Sb dir. Elektrolit 27 - 30 Baume (Bc') lik H_2SO_4 dür (Yoğunluğu = 1,2 - 1,25 g/cm^3). Dolu bir akümülatörün şeması şu şekildedir.

$$-Pb \mid H_2SO_4 \text{ (çöz)} \mid PbO_2, Pb +$$

Pil çalışırken yer alan reaksiyonlar

Anotta;

$$Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$$

$$Pb^{++} + SO_4^{=} \rightarrow PbSO_4$$

$$Pb + SO_4^{=} \rightarrow PbSO_4 + 2e \qquad (1)$$

Katotta;

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$

$$Pb^{++} + SO_4^{=} \rightarrow PbSO_4$$

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{=} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \qquad (2)$$

toplam reaksiyon (1) ve (2) reaksiyonlarının taplamından oluşur ve

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{Dolma}}{\overset{\text{Boşalma}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Kurşun akümülatörün E.M.K ifadesi

$$E_{pil} = E^\circ_{pil} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H^+} \times a^2_{SO_4^{=}}}{a^2_{H_2O}} = E^\circ_{pil} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2So_4}}{a_{H_2O}}$$

Şeklinde yazılabilir. Bu ifadeden görüldüğü gibi akümülatörün E.M.K. i asid konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlı kalmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Öte yandan elektrod potansiyellerinin ifadesi gözönüne alındığında akümülatörün E.M.K. i

$$E_{katot} = E^{\circ}_{Pb^{4+}/Pb^{++}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Pb^{4+}]}{[Pb^{++}]}$$

$$E_{anot} = E^{\circ}_{Pb^{++}/Pb} + \frac{RT}{nF} \ln [Pb^{++}]$$

$$E_{pil} = E^{\circ}_{Pb^{4+}/Pb^{++}} - E^{\circ}_{Pb^{++}/Pb} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Pb^{4+}]}{[Pb^{++}]^2}$$

18 °C PbO_2 ve H_2SO_4 ile doyurulmuş yoğunluğu 1,2 g / cm^3 olan H_2SO_4 içinde $[Pb^{4+}] = 0{,}91 \times 10^{-4}$ mol ve $[Pb^{++}] = 1{,}336 \times 10^{-4}$ mol, ayrıca $E^{\circ}\ Pb^{4+} / Pb^{++} = 1{,}75$ V, $E^{\circ}\ Pb^{++} / Pb = -0{,}120$ V göz önüne alınarak akümülatörün E.M.K. ini bulunuz.

$$E_{pil} = 1{,}75 - (-0{,}12) + 0{,}0291 \log \frac{0{,}9 \times 10^{-4}}{(1{,}336 \times 10^{-4})^2} = 2{,}093 \text{ Volt}$$

bulunur. Yoğunluğu 1,2 olan H_2SO_4 elektrolitinde 18°C da akümülatörün E.M.K. inin asidin yoğunluğuna bağlı olarak denel bulunan değeri şu ifade ile verilmiştir.

$$E = 1{,}85 + 0{,}917 \, (D_{H_2SO_4} - d_{H_2O})$$

$$E_{pil} = 1{,}85 + 0{,}917 \, (1{,}2 - 1) = 2{,}034 \text{ volt.}$$

Bir kurşun - asit akümülatöründe şu kısımlar vardır. 1) Plakalar, 2) Ayırıcılar, 3) Elektrolitler, akümülatörün verimi amper saat ya da watt - saat cinsinden ifade edilir.

Bir akümülatörün doldurma sırasında kendisine verilen amper - saatten boşalma sırasında kendisinin verdiği amper - saatte oranı olup % 94 - 97 dolayındadır.

2) Alkali akümülatörler: Alkali akümülatörlerde elektrolit kalevi çözeltidir. Diğer alkali pillerde olduğu gibi alkalilerden KOH tercih edilir. Alkali akümülatörlerin yaygın üç tipi vardır.

a) Nikel demir akümülatörleri ya da Edison akümülatörleri.
b) Nikel katminyum akümülatörü ya da Junger akümülatörü.
c) Gümüş - çinko akümülatörü ya da Mallory akümülatörü.

a) Nikel - Demir - Edison akümülatörü: Akümülatörün enerjisini sağlayan $Fe(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$ dir. Pilin şeması ve reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.

$$- Fe \mid Fe(OH)_2, KOH\ (\%\ 20);\ Ni(OH)_2, NiOOH \mid Ni +$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Anotta;

$$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2$$

$$Fe + 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2e \qquad (1)$$

Katotta;

$$2NiOOH + 2H_2O \rightleftarrows 2Ni^{3+} + 6OH^-$$

$$2Ni^{3+} + 2e \rightleftarrows 2Ni^{2+}$$

$$2Ni^{2+} + 4OH^- \rightleftarrows 2Ni(OH)_2$$

$$2NiOOH + 2H_2O + 2e \rightleftarrows 2Ni(OH)_2 + 2OH^- \qquad (2)$$

Akümülatörde toplam reaksiyon, (1 ile 2) nin toplamıdır ve

$$Fe + 2NiOOH + H_2O \underset{\text{dolma}}{\overset{\text{boşalma}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

şeklindedir. Pilin E.M.K. ifadesi ise,

$$E_{pil} = E^{o}_{Ni^{3+}/Ni^{2+}} - E^{o}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ni^{3+}]^2}{[Fe^{2+}][Ni^{2+}]^2}$$

biçiminde olup, elektromotor kuvveti elektrolitin konsantrasyonuna bağlı değildir. Sadece NiOOH, $Ni(OH)_2$ ve $Fe(OH)_2$ elektrolit içindeki çözünürlüklerine bağlıdır. Yani elektrolit direkt olarak değil dolaylı olarak akümülatörün elektromotor kuvvetine etki etmektedir. Bunun için elektrolit hazırlanırken % 20lik KOH çözeltisi kullanılması tavsiye edilir.

b) Nikel - Kadminyum akümülatörleri:

–Cd; $Cd(OH)_2$ KOH (%20)$Ni(OH)_2$; $Ni(OH)_3$ Ni +

Anotta : $Cd + 2OH^- \rightleftarrows Cd(OH)_2 + 2e$

Katotta : $2Ni(OH)_3 + 2e \rightleftarrows 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

$$Cd + 2Ni(OH)_3 \underset{\text{dolma}}{\overset{\text{boşalma}}{\rightleftarrows}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Akım verimi % 62 dir. Hafif olması asit içermemesi ve şarj ile deşarjdan fazla etkilenmemesi dolayısıyla kurşun asit akümülatörlerine oranla birtakım üstünlükleri vardır. Bunlar kadminyumun yan reaksiyonlar vermemesi ve pasif hale geçmemesi sayılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bilindiği gibi demir elektroliz olaylarında kolaylıkla pasif hale geçen bir elementtir.

c) Gümüş - çinko akümülatörü:

Pildeki aktif maddeler anotta Zn, katotta AgO dur. Elektrolit % 40 lık KOH dır. Pilin şeması ve reaksiyonları aşağıya çıkarılmıştır.

$$-Zn \mid K_2ZnO_2\ KOH\ (\%\ 40);\ AgO \mid Ag +$$

Anotta:

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$$
$$Zn^{++} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

$$Zn + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2e \qquad (1)$$

Katotta:

$$2AgO + H_2O + 2e \rightarrow Ag_2O + 2OH^-$$
$$Ag_2O + H_2O + 2e \rightarrow 2Ag + 4OH^-$$

$$2AgO + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 2Ag + 4OH^- \qquad (2)$$

Pildeki toplam reaksiyon (1) ve (2) reaksiyonlarının toplamından oluşur.

$$2Zn + 2AgO + 2H_2O \underset{\text{dolma}}{\overset{\text{boşalma}}{\rightleftarrows}} 2Ag + 2Zn(OH)_2$$

Tüm alkali pillerde dikkat edilecek noktalardan biri de elektrolitin havanın karbondiaksidiyle teması sonucunda karbonatlaşarak aktivitesinin azalmasını önlemektir. Bunun için elektrolitin konsantrasyonu sık sık kontrol edilmeli ve akümülatörlerin kapaklarının iyi kapatılarak elektrolitle havanın temasının önlenmesi gerekir. Kapakların üzerini parafinle sıvamak iyi olur.

Ag - Zn akümülatörlerinde verim alkali akümülatörlere oranla oldukça yüksek olup % 90 - 95, enerji verimi ise, % 80 dir. pilin kullanma gerilimi 1,5 volttur. Çok sabit akım verir. Sağlam ve kullanışlı bir akümülatördür. Ancak gümüşün pahalı olması nedeniyle diğer akümülatörlere oranla çok daha pahalıdır. Özellikle uzay ve uzay gemilerinde kullanılmaya elverişlidir. Bu pilin çinko kutbu yerine Cd alınarak yapılan akümülatörler de vardır. Bunlardaki reaksiyon

$$AgO + Cd \rightleftarrows Ag + CdO$$

gümüş katminyum akümülatörlerin gerilimi 1. 1 volttur. Diğer birçok akümülatörler bugün araştırılma aşamasındadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

C - YAKIT PİLLERİ

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi yüksek bir verimle elektriksel enerjiye çeviren primer pillerdir. Şarj olmazlar fakat yapımları sağlam ve kusursuz ise uzun zaman kullanılabilirler. Enerji dönüşümünde prensip şu sıraya göredir.

Kimyasal enerji → Isı enerjisi → Mekanik enerji → Elektrik Enerjisi

Bu dönüşüm sırasında enerji verimi % 10 - 40 dolayındadır. Buna karşılık kimyasal enerji Elektrik enerjisi sistemlerine dönüşümü teorik olarak % 100 dür. Uygulamada ise % 50 civarına varılmaktadır. Bu da klasik dönüşümdeki verimden çok çok yüksektir.

Yakıt pilleri; bir yakıt elektrodu, bu elektrod pilin anodunu, bir de katodunu oluşturan hava elektrodundan oluşur. İki elektrod arasında ya asit ya da bazdan oluşan bir elektrolit vardır. Pilin şeması

Yakıt; Elektrod | Elektrolit | Elektrod; Oksijen

Yakıt olarak kullanılan maddeler: Gaz yakıtlar (Hidrojen ve hidrokarbonlar), sıvı yakıtlar (Hidrazin ve metanol) olmak üzere iki gruba ayrılır.

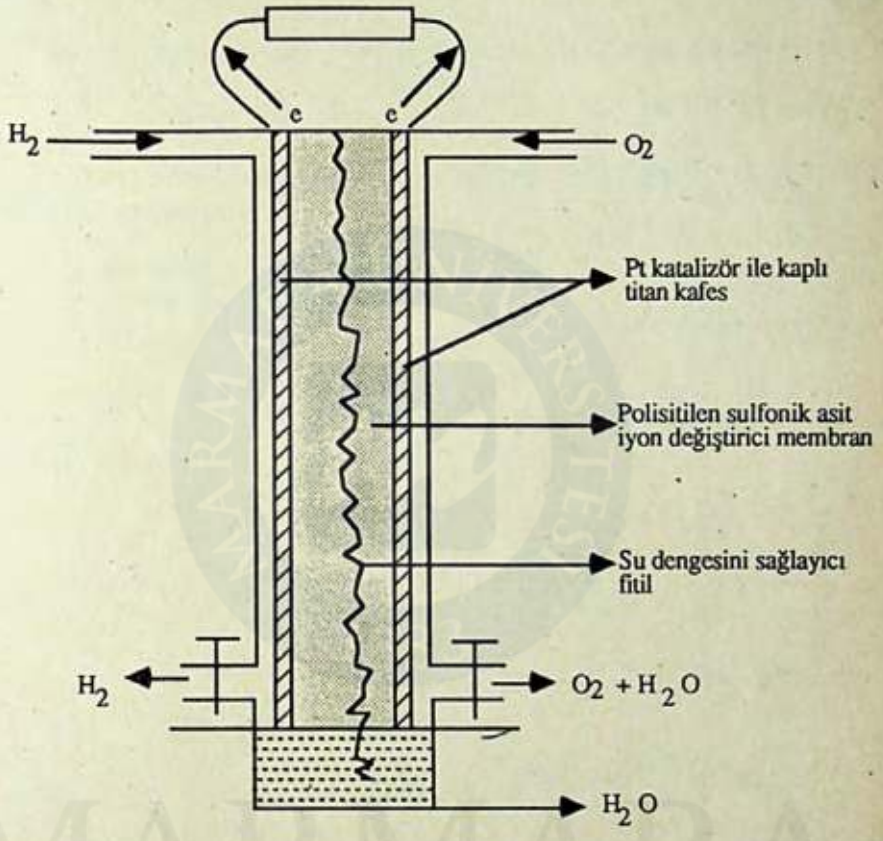
Elektrod malzemelerinde aranılan en önemli özellikler dayanıklı olmalarının yanında; İletken olmaları yakıt, elektrolit ve oksijen arasında bir yüzey oluşturmaları elektrod reaksiyonu için katalitik görev görmeleri istenir. Bu özelliklere sahip elektrodlar gözenekli metal, karbon veya plastikle kaplı metallerdir.

Yakıt pillerinde reaksiyonun hızlı olması gerekir. Hızlı olmayan reaksiyonlar için katalizör kullanılır. Veya sıcaklık yükseltilir. elektrodun kendisi katalizör görevi gören piller bu iş için uygundur.

Pt grubu metalleri bu özelliğe sahiptir. Ancak pahalı olduklarından oksidan olarak pratikte havanın oksijeninden yararlanılır. Özellikle elektrolidin kalevi olması durumunda havanın CO_2 siz olması sağlanmalıdır.

Elektrolit olarak kalevilerden KOH, Na OH; asitlerden H_2SO_4 ve H_3PO_4 çözeltilerinden veya erimiş tuzlardan yararlanılır. Yakıt pillerinin değişik türleri vardır. Bunlardan bir tanesi Şekil (36) da gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 36 Tek bir Gemini - Hidrojen - Oksijen yakıt pili

Yakıt pilleri, düşük sıcaklık, orta sıcaklık ve yüksek sıcaklık pilleri olarak üç bölümde sınıflandırılabilir.

a) Düşük sıcaklık yakıt pilleri 100 °C ın altında çalışırlar yakıt olarak hidrojen, hidrazin ve metanol kullanılır. Yakıt oksijendir. Gemini yakıt pili (Şekil 36) bu tip pillerdendir.

Problem: Bir hidrojen - oksijen yakıt pilinde özel olarak hazırlanan karbon elektrodlar merkezleri aynı silindirler olarak yerleştirilmişlerdir. Bu iki elektrodun arası % 30 luk KOH çözeltisi ile ayrılmıştır. 1 Atmosfer basınçta çalışan yakıt elektrodu 30 °C da hidrojen ihtiva etmektedir. Bu elektrodun basıncı 3,5 atmosferdir. Suyun standart serbest oluşum entalpisi 30 °C – 53,8 k kalori / mol ve 30 °C suyun buhar basıncı 31,7 mm Hg ise böyle bir pilde elde edilen teorik pil potansiyelini hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

$-C \mid H_2$ (1Atm) % 30 KOH Hava (% 20,5 O_2) $\mid C+$

Sol: $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$

Sağ: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$

$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$

$$P_{H_2O} = \frac{31,7}{760} = 0,04 \text{ . Atm.}$$

$$P_{O_2} = 3,5x * \frac{20,5}{100} = 0,717 \text{ Atm.}$$

$$E_{pil} = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P^2_{H_2O}}{P_{O_2} \cdot P^2_{H_2}}$$

$$\Delta G^o = -nFE^o \rightarrow E^o = \frac{\Delta G^o}{nF} = \frac{-53,800 \times 4,18}{2 \times 96500} = 1,165 \text{ V.}$$

$$E = 1,165 - \frac{0,05916}{4} \log \frac{(0,04)^2}{(0,717)(1)^2} = 1,205 \text{ V.}$$

Problem: Hidrojen / oksijen yakıt pili prensibine uygun olarak çalışan, Propan / oksijen yakıt pilinin E.M.K.ni hesaplayınız. Pilde oluşan reaksiyonunun standart Gibs-fonksiyonu – 2108 kJ mol^{-1} 25 °C yanma entalpisi –2220 kJ mol^{-1} olduğuna göre dışarıya verilen sekonder ısı ve entropiyi hesaplayınız.

Çözüm: Pilin şeması,

$-C \mid C_3H_8$ (g), Hava Oksijeni $\mid C+$

Anot:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 20c \qquad (1)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Katot:

$$5O_2 + 20H^+ + 20e^- \rightarrow 10H_2O \qquad (2)$$

$$C_3H_8 + 10CO_2 + 20H^+ \rightarrow 3CO_2 + 14H_2O \qquad (3)$$

Pildeki toplam reaksiyon (1) ve (2) reaksiyonlarının toplamından ibarettir. Her mol C_3H_8'in yanmasıyla 20 elektron harcanır.

Termodinamik ifadelerden hareket edilerek (3) reaksiyonu için E°, ΔS° ve 298 K de TΔS° aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F$$

$$\Delta G^\circ_{max} = \frac{-2108\,kJ}{20} = -105.4\,kJ/1F \qquad E^\circ = \frac{+105,4 \times 10^3}{96,49 \times 10^3} = 1,09\,V.$$

$$T\,\Delta S^\circ = -112\ kjmol^{-1} \qquad 298\ K\ de$$

$$\Delta S^\circ = -\frac{112 \times 1000}{298} = -375,83\ J \cdot mol^{-1}\ derece^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = -89,91\ calmol^{-}\ derece^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

25°, C da en çok kullanılan standart elektrod potansiyellerinden bazılarının indirgenme (redüklenme) değerleri.

Elektrod	Asidik Ortamlarda Reaksiyonu	E (Volt)
Li^+/Li	$Li^+ + e \rightleftarrows Li$	-3,045
K^+/K	$K^+ + e \rightleftarrows K$	-2.925
Cs^+/Cs	$Cs^+ + e \rightleftarrows Cs$	-2,923
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftarrows Ba$	-2.906
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	-2.866
Na^+/Na	$Na^+ + e \rightleftarrows Na$	-2.714
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	-2.363
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	-1.662
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	-0.7628
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} 2e \rightleftarrows Fe$	-0.4402
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$	-0.4029
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	-0.136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb$	-0.126
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e \rightleftarrows Fe$	-0.036
$D^+/D_2/Pt$	$2D^+ + 2e \rightleftarrows D_2$	-0.0034
$H^+/H_2/Pt$	$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$	0.00
$Sn^{+4}, Sn^{2+}/Pt$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	+ 0.15
$Cu^{2+}, Cu^+/Pt$	$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^+$	+ 0.153
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^+$	+ 0.337
$I^-/I_2/Pt$	$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$	+ 0.5355
$Fe(CN)_6^{4-}, Fe(CN)_6^{3-}/Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-}$	+ 0.69
$Fe^{2+}, P^{3+}/Pt$	$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	+ 0.771
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$	+ 0.7991
$Hg^{2+}Hg$	$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg$	+ 0.854
$Hg_2^{2+}, Hg^{2+}/Pt$	$2Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+ 0.92
$Br^-/Br_2/Pt$	$Br_2 + 2e \rightleftarrows 2Br^-$	+ 1.0652
$Mn^{2+}, H^+/MnO_2/Pt$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1.23
$Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, H^+/Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} = 7H_2O$	+ 1.33
$Cl^-/Cl_2/Pt$	$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	+ 1.3595
$Ce^{3+}, Ce^{4+}/Pt$	$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}$	+ 1.61
$Co^{2+}, Co^{3+}/Pt$	$Co^{3+} + e \rightleftarrows Ce^{2+}$	+ 1.808
	Bazik Ortamlarda	
$OH^-/Ca(OH)_2/Ca/Pt$	$Ca(OH)_2 + 2e \rightleftarrows 2OH^- + Ca$	-3.02
$H_2PO_2^-, HPO_3^{2-}OH^-/Pt$	$HPO_3^{2-} + 2e \rightleftarrows H_2PO_2^- + 3OH^-$	-1.565
$ZnO_2^{2-}, OH^-/Zn$	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows Zn + 4OH^-$	-1.215
$SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^-/Pt$	$SO_4^{2-}, + H_2O + 2e \rightleftarrows SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.93
$OH^-/H_2/Pt$	$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2OH^-$	-0.82806
$OH^-/Ni(OH)_2/Ni$	$Ni(OH)_2 + 2e \rightleftarrows Ni + 2OH^-$	-0.7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II

KİMYASAL TERMODİNAMİK

Konuya girmeden önce termodinamikte kullanılan bazı önemli senboller ve termodinamiğin, özellikle kimyasal termodinamiğin ilgilendiği alanların bir özetini verelim.

1) Termodinamikte kullanılan bazı önemli senboller:

T: Mutlak sıcaklık
P: Basınç
V: Hacım
g: veya d: yoğunluk
μ: Kimyasal potansiyel
q:(Q) : Isı enerjisi
H: veya A: entalpi
G: veya F: Serbest entalpi
E: veya U: İç enerji
W: İş
S: Entropi

İki niceliğin arasındaki farkı göstermek için Δ veya δ (d) sembollerinden yararlanılır.

Δ : Büyük farklar için $P_2 \gg P_1$ ise $\Delta p = P_2 - P_1$ olur.
d : Küçük farklar için $P_2 \geq P_1$ ise $\delta p = P_2 - p_1 = dp$ olur.

$\frac{dx}{dt}$, $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dc}{dt}$ gibi ifadeler de türevi gösterir.

$\frac{d^2y}{dx^2}$ ifadesi de y = f(x) fonksiyonunun x'e göre ikinci türevi demektir.

Diferansiyel : y = f (x) fonksiyonun diferansiyel , f'(x) türevi ile Δx artma miktarının çarpımına diferansiyel denir ve dy ile gösterilir.

$$dy = f'(x) \cdot dx, \left(\frac{dc}{dt}\right) dt, \frac{dc}{dt} = f'(x)$$

2) Termodinamiğin ilgilendiği alanlar:

Her şeyden önce termodinamiğin ilgilenmediği bir fizik, kimya, biyolojik saha düşünülmeyecek kadar azdır. Ancak en önemli iki sahası şunlardır.

1) Kimya mühendisliği termodinamiği

2) Kimyasal termodinamik.

İkincisinin sahasına giren konuları da aşağıdaki başlıklar altında toplamak mümkündür.

a) Kimyasal denge kanunlarının incelenmesinde yararlanılan ifadelerin türetilmesinde
b) Termodinamiğin birinci kanunundan yararlanarak ısı alışverişiyle ilgili ifadelerin çıkarılmasında
c) Kimyasal bağ, rezonans enerjisinin hesaplanmasında.
d) Fazlar kuralının türetilmesinde
e) Sıvı ve buhar basınçlarının sıcaklıkla değişiminden yararlanarak bunlarla ilgili ifadelerin türetilmesinde.
f) Reaksiyon türlerinin ve sonuçlarının önceden belirlenmesinde yararlıdır.

8-1 Temel Kavramlar:

Termodinamik genel anlamda, bir sistemdeki enerjiden ve bu enerjinin sonunda meydana gelen olaylardan bahseder. Eğer, sistem, kimyasal bir reaksiyonun olduğu ortam ise bu haldeki enerji ve enerjinin doğuracağı sonuçlardan bahseden termodinamiğin özel koluna da kimyasal termodinamik adı verilir. Şu reaksiyonu düşünelim:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \; (\Delta H_{298} = -11{,}020 \text{ Kcalmol}^{-1}) \text{ veya}$$
$$= -46.063\,6 \text{ KJmol}^{-1}$$

Bu reaksiyon elementlerinden başlayarak NH_3 sentezi için Haber yöntemidir. Reaksiyonda açığa çıkan enerji, bu enerjinin ürünün miktarı üzerine etkisi, reaksiyonun dengeye varma koşulları denge durumunda ürün ile reaktanların arasındaki oran reaksiyonda kullanılan madde miktarının, sıcaklığın, basıncın etkisi, kısaca reaksiyonun her yönüyle ilgilenen konu kimyasal termodinamiktir. Reaksiyonun hızı ile kimyasal kinetik ilgilenir.

Termodinamik düşüncede, daima olaylar bir sistem içinde düşünülür. Kimyasal bir reaksiyon için sistem; reaksiyonun meydana geldiği ortamdır. Örneğin yukardaki reaksiyonun basınç altında bir çelik tüpte sıkıştırılmış gazların bulunduğu yer olsun. Bu halde reaksiyonun sistemi çelik tüptür. Kimya labaratuvarlarında basit bir çökelme reaksiyonu yapmaya çalışan bir öğrencinin sistemi ise elindeki basit malzemedir (tüp, erlen v.s.). Sistemin dışında olan herşey ise sistemin çevresidir. Eğer sistem çevresiyle ısı, iş ve madde alışverişinde bulunmazsa bu sisteme **izole sistem**, çevre ile ısı, iş ve madde alışverişimde bulunmuşsa bu sisteme de **izole olmayan** sistem denir. Bir kimyasal reaksiyonda çevre ile kimyasal madde alışverişi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yoksa bu sisteme kimyaca izole sistem denir. Örneğin yukarıdaki amonyak sentezi ağzı kapalı çelik tüpte yapıldığında reaksiyon süresince ortama ne N_2, H_2 gazı verilir ne de NH_3 alınmazsa, sistem bu durumu ile kimyaca izole sistemdir. Sistemin her noktası aynı bileşime sahipse **homojen** sistem, bileşimi her noktasında aynı değilse **heterojen** sistem adı verilir. Bir sistem dışardan etki etmeden dengesini korursa bu sisteme denge halindedir denir. Termodinamik, prensipte denge halinde olan olayları inceler. Bir sistemin denge durumuna etki eden faktörleri iki kısma ayırmak mümkündür.

1) Kapasite faktörleri: Isı miktarı, Hacım, iç enerji entropi
Bu etkenler sistemin kütlesine bağlıdır. Sistemin kütlesi yani miktarı ne kadar çok ise ısısı, hacmi, iç enerjisi ve entropisi o kadar çoktur.

2) Şiddet veya denge faktörü: Sıcaklık, basınç, yoğunluk, kimyasal potansiyel. Bunlar sistemin miktarına bağlı olmayıp uygulanan şartlara bağlıdır. Bunlar dışardan değiştirilebilen faktörlerdir.

2 sistem belli zaman arasında halinde bir değişiklik olmazsa sisteme kararlı sistem denir. Denge halinde olan bir sistemin denge faktörlerinden biri ya da birkaçı değiştirilirse sistem yeni dengesini kuracak şekilde hareket eder. Örneğin soğuk bir odada (10°C da), bir balonun sıcaklığı yükseltilir (25°C) ve ısı kaynağı uzaklaştırılır, balon izole değilse absorbe ettiği fazla enerjiyi etrafa vererek çevresiyle dengeye ulaşır. Buradaki dengeden amaç sistemin eski haline değil yeni denge durumuna ulaşması anlaşılmalıdır. Bu örnekte sistemin termik dengesinde değişiklik yapılmıştır. Yeni termik denge normal olarak ilk denge halinden farklı olacaktır.

Belli sıcaklıkta, belli kimyasal dengede bulunan bir sistemin termik dengesi değiştirilirse kimyasal dengesi de değişir. Kısaca denge faktörlerinden birinin az ya da çok değişmesi durumunda denge de değişir. Bazı sistemlerde, değişmeler dışardan müdahale edilmeden kendiliğinden olur. Bu olaylara doğal olaylar denir. Örneğin nemli yerde bulunan demir bulunduğu yerden uzaklaştırılmazsa paslanır, yaşıyan bir canlı belli zaman sonra ölür, bu gibi olaylara **irreversibil** olay denir. O halde irreversibil olay; şartları içinde dıştan kontrol edilemeyen olaydır, atom bombasının patlaması, fırtına, kasırga ve benzeri olayların tümü irreversibil olaylardır. İrreversibil olaylar ani olur. Çoğu kez mikro saniye mertebesinde bir zaman diliminde yer alır. Bununla beraber uzun zaman oluşan irreversibil olaylar da vardır. Demirin uzun zaman içinde paslanması, yaşayan canlıların zamanla ölmesi uzun zamanda gerçekleşen irreversibil olaylardır. İrreversibil olaylar çevre ile denge halinde değildir.

Reversibil olaylar; bir seri aşamalardan ilerler ve tekrar aynı aşamalardan dönerek eski haline gelebilen olaylardır. Örneğin; 0°C de 100 ml suda 29,4 gram çözünmüş NH_4 CI içeren doymuş bir çözeltinin sıcaklığı yavaş yavaş artırılırsa NH_4CI'ün çözünürlüğü sıcaklıkla arttığı ve şu şekilde olduğu bulunur.

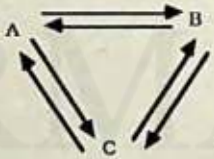
Sıcaklık	:	0°C	20°C	40°C	60°C	100°C
Çözünen NH_4CI (gram)	:	29,4	37,2	45,8	55,2	77,3

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şimdi tersi yapılırsa, 100°C da ısıtılmış doymuş NH_4Cl sulu çözeltisi yavaş yavaş soğutulmuş olsun ve yine 100°C, 60°C, 40°C, 20°C ve 0°C'larda aynı miktar çözünmüş NH_4Cl bulunursa, NH_4Cl' ün çözünme ve kristallenme olayı reversibil bir olaydır. Reversibil olaylarda örneğimizde bir ilk halden (A hali 0°C), bir son hale (B hali 100°C) geçiş ve tekrar ilk hale dönüşte aynı yollardan geçilir. Reversibil olaylar denge halinde olan olaylardır. Reversibil olaylar uzun zamanda meydana gelir. Yani reversibil olayların hızına sonsuz küçük olarak bakılabilir. Reversibil olayların dengesi her an kontrol edilebilen türdendir.

Termodinamik, denge halindeki olaylardan bahseder. Dengeye varma bazen kısa sürede, bazen de uzun sürede olur. Basit bir kimyasal reaksiyonda dengeye varma birkaç dakika içinde sağlandığı halde birçok reaksiyonlarda seneleri alır. Eğer termodinamik bir olayın olmasını olağan görürse bu olay muhakkak olur. Termodinamik bir olayın olmasını olağan görmezse bu olayın da olması imkansızdır. Termodinamiğin olur dediği şey muhakkak gerçekleşir, yeterki gerekli şartlar yerine getirilsin gerisi kolay. Termodinamik bakımından grafitin elmasa dönüşmesi mümkün oncak zaman ister çünkü bu dönüşümün hızı çok yavaştır. Ancak gerekli şartlar sağlandığında (1000-3000 K, 30.000 - 100.000 kg/cm^2 ve katalizör) birkaç saatte bu dönüşüm sağlanmıştır.

Termodinamik prensip bakımından olması mümkün olanı ifade eden bir bilimdir. Termodinamik olayları açıklamak için başlıca üç kanundan yararlanır. Bir de termodinamiğin sıfırıncı prensibi olarak bilinen dördüncü bir prensip daha vardır. Bu prensibe göre: Bir A sistemi hem B ve hem C sistemleriyle ayrı ayrı termik dengede ise B sistemi ile C sistemi de birbiriyle termik denge halindedir denir. Şu şekilde gösterilebilir.



Termodinamiğin 1.2 ve 3. kanunları sırasıyla incelenecektir. Termodinamik kanunlar denel olarak ortaya konmuşlardır. Herhangi bir şekilde ispatlanmış değillerdir. Fakat şimdiye kadar bu kanunların söylediğinin aksine bir olaya raslanmamıştır.

Termodinamik enerji ve enerjinin meydana getireceği işten ve bunların dönüşümünden bahsettiğine göre önce enerji ve işin ne olduğunu görelim.

8.2 Enerji: Bir sistemin iş yapabilme gücüdür. Isıtılmış suda, kömürde, odunda, sıkıştırılmış gazda, gerilmiş yayda, atomun çekirdeğinde kimyasal bileşikte ($NaOH, H_2SO_4$ v.s.) enerji vardır. Enerji; mekanik, ısı, kimyasal, elektrik, nükleer, magnetik, ışık v.s. halinde olup belli oranlar dahilinde birbirine dönüşebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İş: Kısaca mekanik bir sistemden diğer bir sisteme transfer olan enerjidir. Bir kuvvetin iş yapabilmesi için kendisinden büyüklük bakımından farklı olan ikinci bir kuvvetin üzerine etkide bulunarak onu yerinden oynatması gerekir. Bu yaklaşım mekanik işin tanımıdır. Bir kütleye F kuvveti etki ettiğinde uygulanan kuvvet doğrultusunda kütle hareket eder ve aldığı yol l ise iş = Fx l olur.

Termodinamik düşüncelerde daima bir sistem göz önüne alınır demiştik. Şimdi sistemi iş açısından düşünelim.

Örnek : 5 kg lık bir kuvvet bir cismi kuvvet doğrultusunda 500 cm hareket ettiriyor, yapılan iş ne kadardır?

İş = W = Fxl = FxΔl = 5 (kg) x 5 (m) = 25 kgm

1) İş yapmayan sistem: Bir çocuk bahçesindeki kayacağın üst kısmında yuvarlanmaya hazır olan taşı düşünelim. Taş yukardan aşağıya doğru yuvarlanırken bir iş yapmaz. Kayacağın üst kısmında iken sahip olduğu potansiyel enerjiyi sürtünme enerjisine çevirerek kayacağın alt kısmına varmıştır. Taşın bu yuvarlanma işleminden kimse ne yarar ne de zarar görmüştür. Taş bir daha kendiliğinden üst kısma çıkamaz. Söz konusu taşı sistem olarak düşünürsek enerjisini kaybetmiş fakat iş yapmamış bir sistem olarak bakabiliriz. Birbirine bağlı fakat aralarında musluk olan biri gaz ile dolu, diğeri vakum olan iki baloncuk düşünelim (şekil 37).



Şekil 37

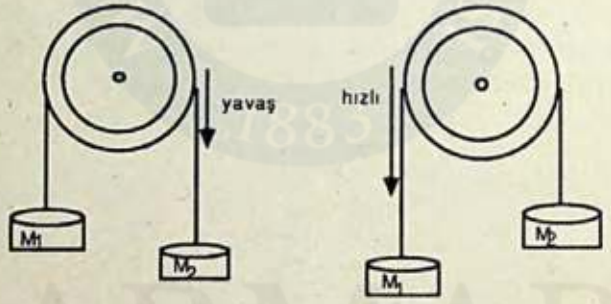
Musluk açıldığında gaz boşluğa doğru genişleyecektir. Bu genişleme sırasında hiçbir iş meydana gelmez. Çünkü gazın etki ettiği bir karşı kuvvet yoktur. Tepeden aşağıya yuvarlanan taş gibi gaz da iş yapmamıştır.

2) İş yapan sistem: Şimdi de kayacağın üst kısmında aşağıya doğru yuvarlanmaya hazır taşa, iple bağlı ve kayacağın diğer tarafından aşağıya doğru sarkmış bir ağırlığı düşünelim. Taş kayacaktan aşağıya doğru yuvarlanırken kendisine bağlı olan ağırlığı yukarı doğru çekecektir. Başka bir örnek ise makara ile bir yükü aşağıdan yukarıya çıkarmaya çalışan kişinin hareketidir. Bu iki örnekte de iş yapılmıştır.

Reversibillik ve maksimum iş: Yükseğe çakılmış makaradan geçirilen ipin

iki ucuna birbirine ağırlık bakımından çok yakın iki kütle asalım (M_1 = 1kg, M_2 = 1,01 kg) ipin iki tarafındaki ağırlıklar birbirine yakın olduğu için aşağıya ve yukarıya doğru bir hareket gözükmez. ağırlığı fazla olanın (M_2) üzererine çok az bir miktar daha koyacak olursak kendisi aşağıya doğru yavaş yavaş hareket ederken diğerini de yukarı doğru çeker. Ağırlıkların hareket hızı kütlelerin arasındaki fark ile orantılıdır. $M_2 - M_1$ farkı ne kadar küçük ise hareket te o kadar yavaştır. $M_2 - M_1$ arasındaki fark sıfıra doğru yaklaşırsa iki kütle birbiriyle denge halinde olur. Denge halinde olan sözkonusu iki kütlenin arasındaki hareket reversibil harekettir. İki kütleden birinin diğerini az bir miktar hareket ettirebilmesi için çok fazla kuvvet harcaması gerekir. Bir tür kiloları birbirine eşit iki güreşçinin birbirini yenmek için olanca güçlerini harcamalarına benzer. Halbuki güçleri birbirinden çok farklı olsa güçlü rakip, diğerini kolaylıkla yenecektir. O halde güçleri, yada kuvvetleri birbirine yakın olan iki sistem birbiri üzerine etkide bulunduklarında en büyük iş yapmış olurlar. Reversibillik dengede bulunma hali olduğuna göre reversibil halde yapılan iş en büyük olur.

Reversibil ve irreversibil sistemleri şematik olarak aşağıdaki düzeneklerde gösterilmiştir. Şekil (38a) reversibil, Şekil (38b) irreversibil sistemlere örnektir.



$M_1 = M_2 \pm dM$ $\Delta M > dM$ $M_1 = M_2 \pm \Delta M$

Şekil (38a) Şekil (38b)

Özetle; reversibil değişmeler yavaş, irreversibil değişmeler ise hızlı bir şekilde oluşur.

Yukarıda verilen örnekler mekanik olayları özetler ve hareketleri sonucunda iş yapmayan olaylar olup, potansiyel enerjilerini sürtünme enerjilerine çevirmişlerdir.

Kimyasal reaksiyonların çoğunda ısı; ya absorbe edilir veya yayınlanır. Isı yayınlayan sistem enerjisini etrafa yayarak dengeye ulaşır. Isı yayınlayan sistem etrafını ısıtır. Bir miktar katı NaOH suda çözünürse ısı yayınlar. NaOH-H_20 dengeye ulaştığında, NaOH sulu çözeltisi, katı haldeki NaOH den daha az enerjisi vardır. Isı yayınlayan bu olaylara **Ekzotermik** olaylar denir. Ekzotermik sistem gücünü kaybeden sistemdir. Bir miktar suya biraz $NaNO_3$ katılacak olursasa meydana gelen sulu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

çözelti soğur. Bu çözelti etrafıyla dengeye gelmesi için etrafından ısı absorbe eder. Bu olay ise **Endotermik** olaydır. Endotermik olayın iş yapma gücü artmıştır. Ekzotermik olaylar enerjilerini kaybederken endotermik olaylar enerjilerini artırırlar.

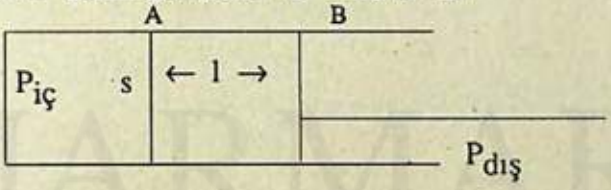
Bir sistem ısı absorbe ederse $Q>0$, iş alırsa $W<0$, tersine yayınlanan ısı $Q<0$, verdiği iş $W>0$ dır.

Termodinamik, düşünceleri izah edebilmek için sistemler daima ideal sistemler olarak kabul edilir. Olayların incelenmesinde en kolay hal olan maddenin gaz hali örnek alınır ve gazın ideal olduğu kabul edilir. Hemen hemen tüm gazlar gerçek gazlardır. H_2 ve He gibi gazlar ideal gazlara en yakın gazlardır. İdeal gazların birkaç yönden tanımı yapılabilir. Birincisi;

$$PV = nRT$$

ifadesini gerçekleyen gazdır. İkincisi; iç enerjisi gazın basınçı ve hacmına bağlı olmayıp sadece sıcaklığına bağlı olan gazdır. Başka bir ifade ile sıkıştırıldığında ısınmayan, genişlediğinde soğumayan gazdır. İdeal gazlarda moleküllerin arasında elastik çarpışmalardan başka bir etkinin olmadığı gazlardır. Ancak şunu söylemek gerekir ki iyiki tüm gazlar ideal gaz değildir. Eğer gazların tümü ideal olsalardı soğutma sistemi diye birşey olmayacaktı. Isı alışverişi olmayacak havada ısı iletimi olmayacaktı. Kısacası hayat olmayacaktı.

8-3 ideal bir gazın genişleme ve sıkışma işi:



Şekil 39

Şekilde görüldüğü gibi silindirin içinde bir miktar gazın sürtünmesiz ideal bir pistonla sıkıştırılmış olduğunu düşünelim;

Silindirin içindeki basınç $P_{iç} = P_{dış} + dp$ olsun, genişlemeden dolayı yapılan iş:

$$W = Fxl\rightarrow \qquad \frac{F}{s} = P_{dış} \qquad W = P_{dış}\ xsxl \text{ dir.}$$

Burada s pistonun yüzeyi l de gaz genişlerken aldığı yoldur.
$sxl = dV$ gazın hacminde meydana gelen değişme olduğuna göre;

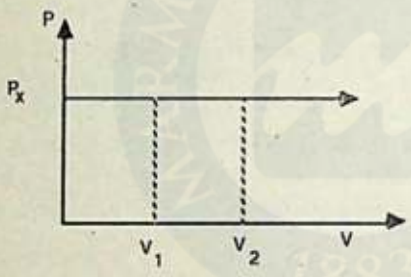
$W = P_{dış} \times dV$ olur.

Piston, A noktasında iken hacım V_A, B noktasında iken V_B olsun. Bu iki hacım arasında integre edilirse

$$W = \int_{V_A}^{V_B} P_{dış} \cdot dV = P_{dış} (V_B - V_A)$$

Reversibil genleşmelerde $P_{dış} \cong P$ olduğundan, ideal gaz genleşirken yaptığı iş:

$$W_{rev} = P (V_B - V_A) = P\Delta V$$

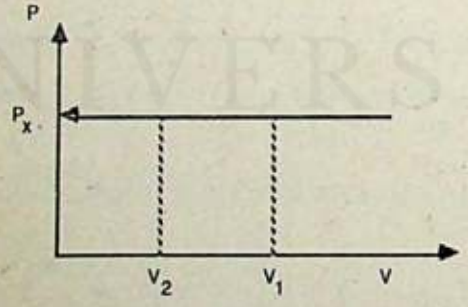


$W = P_{dış} \times (V_2 - V_1)$
$V_2 > V_1$
$W > 0$

Şekil 40a

Sıkışma işi, büyüklük bakımından aynı, işaretçe terstir ve

$W = - P\Delta V$ dir.



$W = P_{dış} \times (V_2 - V_1)$
$V_2 < V_1$
$W < 0$

Şekil 40b

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek: İdeal varsayılan 10 lt gaz, a) 2 atmosfer dış basınça karşı 15 lt ye kadar genişletildiğinde, b) Boşluğa karşı genişletildiğinde yapılan işleri hesaplayınız.

a) 2 atmosfer dış basınca karşı yapılan iş

$W = 2(15 - 10) = 1\ (Atm) \times 5\ (lt) = 10$ lt-Atm.

b) Boşluğa karşı genişletildiğinde yapılan iş

$W = 0(15 - 10) = 0$, iş yamamıştır.

Boşluğa karşı iş yapılamaz.

İş ve enerjinin çeşitli birimleri:

İş ve enerji aynı birimlerle ifade edilebilen niceliklerdir.
Gazın genişlemesindeki iş= P. dV olduğundan basınç atmosfer, hacım litre ise işin birimi lt-atmosfer olur.

Genel gaz kanunundan yararlanarak mekanik işlerin çeşitli birimlerle ifadeleri gösterilebilir. Bir atmosfer basınçta 273,16 K bir mol ideal gazı düşünelim (N.Ş.A.) ideal gaz kanununun genel ifadesinden

$$R = \frac{PV}{nT} \quad \text{olur.}$$

Gaz sabiti R nin birimi şu şekilde çıkarılabilir.

$$R = \frac{1\ (\text{Atmosfer}).\ V\ (22,4\ \text{lt})}{1\ \text{mol} \times 273,16\ K} = 0,082\ \text{lt-Atm.}\ \text{mol}^{-1}\ \text{derece}^{-1}\ \text{olur.}$$

lt- Atmosfer birimi, mekanik iş birimi cinsinden ifade edilmiştir. Gaz sabiti R'nin kalori cinsinden ($1,98\ \text{cal.mol}^{-1}\ \text{der}^{-1}$) değeri hatırda tutulabilirse diğer bütün enerji ve iş birimlerini birbirlerine çevirmek mümkündür.

(R) gaz sabitinin değerleri :

$$\left(\frac{\text{lt. Atm}}{0,082}\ \frac{\text{Kalori}}{1,98}\ \frac{\text{Joule}}{8,31}\ \frac{\text{Erg}}{8,31 \times 10^{7}}\right)^{\text{mol}^{-1}\ \text{derece}^{-1}}$$

Örnek : 1 mol ideal gazın, basıncı 0,8 Atmosfer ve hacmı 16 lt dir. Bu gazın sahip olduğu enerjiyi, lt-atm,kalori, Joule ve erg cinsinden hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$PV = nRT$ | 0,082 lt-Atm. | 1,98 kalori
$0,8 \times 16 = 12,8$ lt-At. | 12,8 lt-Atm. | x

$$x = \frac{12,8 \times 1,98}{0,082} = 309,07 \text{ Kalori}$$

309,07 Kalori = 1291,9 Joule = $1,2919 \times 10^{10}$ erg.

İdeal bir gazın reversibil ve izotermal (eş sıcaklık) genişlemesindeki iş:

İzotermal genleşme ve sıkışmada gazın hem hacmı hem de basıncı, sabit sıcaklıkta değişir.

Reversibil genişlemede iş $W_{rev} = PdV$ ve ideal gaz kanunundan

$P = \frac{nRT}{V}$ yazılır ve iş ifadesinde yerine konursa,

$W_{rev} = nRT \frac{dV}{V}$ olur. V_2, V_1 değerleri arasında integre edildiğinde;

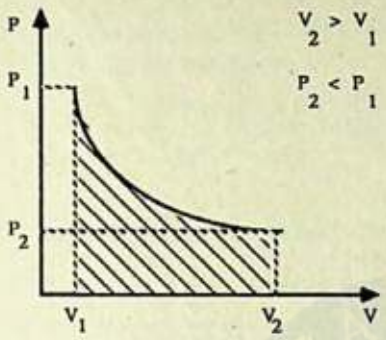
$$W_{rev} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Öte yandan $P_1V_1 = P_2V_2$ den $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ olur.

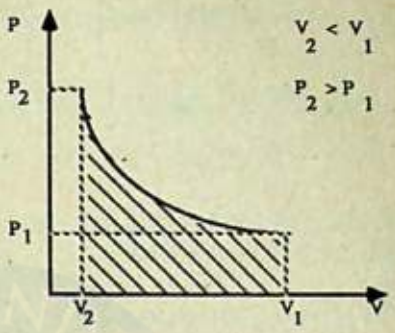
$W_{rev} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$ elde edilir.

Sıkışma işi genleşme işiyle büyüklük bakımından aynı olup işaretçe tersidir. Hem genleşme hem de sıkışma işleri şekil 5 a.b. de gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil: 41a genleşme işi
(İzotermal)



Şekil: 41b sıkışma işi
(İzotermal)

Şekil 41a da P_1 dış basınç P_2 ye düşerken gazın hacmı V_1 den V_2 ye yükselmiştir dolayısıyla gaz genleşmiş oldu. Şekil 41b de ise gazın üzerindeki P_1 dış basıncı P_2 ye yükselmiştir. Bu arada gazın hacmı V_1 den V_2 ye düşmüştür. Aynı sıcaklıkta olan bu genişleme ve sıkışmalarda her iki durumda da sayısal değerler birbirine eşit olması halinde işler birbirinin aynı işaretçe terslcridir. Şekil 5a ve şekil 5b de gösterilen genleşme ve sıkışma işlerinin değeri eğrinin altındaki taralı alana eşittir.

İzotermal değişmede sistem enerjisini genişleme veya sıkışma işi şeklinde verir.

örnek : 25°C de 0,5 mol ideal gazın 2 lt den 6 litreye izotermal reversibil genişlemesindeki işi hesaplayınız, sıkışma işi ne olur?

$$W_{rev} = nRT\ln \frac{V_2}{V_1} = 0{,}5 \times 0{,}082 \times 298\ \ln \frac{6}{2} = 13{,}42\ \text{lt.Atm.}$$

0,082 lt-At	1,98 Kalori
13,42	x

x = 324,04 Kalori
Sıkışma işi = - 13,42 lt-Atm.

Bir sistemde genleşme işi ile sıkışma işinin toplamı net işi verir.

$$W_{net} = W_{genleşme} + W_{sıkışma}$$

Problem: 10 lt hacmindeki bir gaz 5 Atmosfer dış basınca karşı toplam hacım 20

lt olacak şekilde önce genişletiliyor. Aynı gaz bu kez toplam hacım 15 lt olacak şekilde 5 atmosfere karşı sıkıştırılıyor. Yapılan işi hesaplayınız.

$$W_{net} = P(V_2-V_1)_{gen.} + P(V_2-V_1)_{sık} = 5(20-10) + 5\,(15-20)$$

$$= 5x\,(35-30) = 25 \text{ lt-Atm olur.}$$

Bir gaz arka arkaya kademeli olarak genişletilir veya kademeli olarak sıkıştırılırsa, toplam iş her kademede yapılan işlerin toplamı olur.

$$W_{top} = W_1 \text{ (birinci kademe)} + W_2 \text{ (ikinci kademe)} + W_3 + \ldots\ldots W_n$$

Problem : 300 K de 20 lt hacmindeki gazın basıncı 5 Atm. dir. Son hacım 50 lt olacak şekilde gaz, önce 2,5 atmosfer dış basınca karşı ve sonra 2,45 Atm. dış basınca karşı genişletildiğinde yapılan işin toplamı ne kadardır?

Çözüm : İzotermal genişleme yapıldığına göre gazın genişleme sonucunda hacmı ne olur?

Birinci kademe için:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \rightarrow V_2 = \frac{P_1\,V_1}{P_2} = \frac{5x20}{2,5} = 40 \text{ lt}$$

$$W_1 = 2,5\,(40-20) = 50 \text{ lt-Atm.}$$

İkinci kademe için: Hacmı bu kez 40 lt olan gaz 2,45 atmosfer dış basınca karşı genişlemiş oluyor.

$$W_2 = 2,45\,(50-40) = 24,5 \text{ lt-Atm.}$$

$$W_{top} = W_1 + W_2 = 50 + 24,5 = 74,5 \text{ lt-atm. dir.}$$

Aynı gaz tek kademede genişletilseydi, aynı iş yapılabilirmiydi?

Çözüm: Gazın genişlediği toplam dış basınç 2,5 + 2,45 = 4,95 Atm.

Hacımler ise ilk hacım 20 son hacım 50 lt dir. Buna göre iş:

$$W = 4,95\,(50-20) = 148,5 \text{ lt-Atm.}$$

Tek aşamada yapılan iş durumunda gazın iç basıncı (5Atm), gazın kendisine karşı

genişlediği yani dış basınç (4,95 Atm.) çok yakın olduğundan tek aşamadaki iş reversibil işe daha yakındır. Reversibil iş maksimum olduğundan, tek kademede yapılan iş daha büyüktür. İki işin arasındaki fark.

ΔW = (Tek kademede) - W (İki kademede) = 148,5 - 74,5
ΔW = 74 lt-Atm. olur.

Problem: 300 K de 20 lt ve 5 atmosferde bulunan gaz son hacım 50 lt olacak şekilde genişletiliyor. Yapılabilecek maksimum iş nedir?

Çözüm: İzotermal dönüşümlerde maksimum iş:

$$W_{max} = nRT\ln \frac{V_2}{V_1}$$ ifadesiyle verilmiştir.

Gazdaki mol sayısı : $P_1.V_1 = nRT_1 \rightarrow n = \frac{P_1V_1}{RT_1} = \frac{5X20}{0,082X300} = 4,0$ mol.

$$W_{max} = \frac{P_1V_1}{RT_1} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 5x20\ln \frac{V_2}{V_1}$$

W_{max} = 91,62 lt-Atm.

Bu işi diğer iş birimlerine çeviriniz.

$$\frac{1,98 \times 91,62}{0,082} = 2212,50 \text{ cal.} = 9248,30 \text{ J} = 9,248 \times 10^{10} \text{erg}$$

Joule = W x saniye = Volt x Coulomb = kg. $m^2.s^{-2}$
Joule'u kgm'e çevirmek için, Joule değerini yerçekimi ivmesinin uygun biriminden (m/s^2) değerine bölmek gerekir.

$$kgxm = \frac{\text{Joule} = kgxm^2.s^{-2}}{g = mxs^{-2}} = kgxm \text{ olur.}$$

1 Kalori = 4,18 Joule (kgm^2s^{-2})

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ivm $m.s^{-2}$

$$\frac{4,18\ kg.m^2xs^{-2}}{9,8\ m.s^{-2}} = 0,4265\ kg.m$$

0,082 lt Atm.		1,98 cal
1	lt Atm.	x

x = 24,2 cal. olur.

1 kalori = 4,18 Joule = 0,4265 kg.m dir.

Yukarıdaki problemde maksimum iş değeri olarak bulunan 372,01 lt-Atm in kg.m cinsinden değerini bulalım.

1 lt-Atm.	24,2 kg.m
372,01 lt-Atm	x

x= 8982,68 kgm eder.

Problem : İzotermal olarak genleşen bir gazın ilk hacmı 3 lt, ilk basıncı 1,25 atmosferdir. Son hacmı 6 lt. olacak şekilde genişletildiğinde son basıncı kaç atmosfer olur?

$$nRTln\ \frac{V_2}{V_1} = nRTln\ \frac{P_1}{P_2} \text{ den } \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \rightarrow P_2 = \frac{P_1.V_1}{V_2}$$

$$P_2 = \frac{1,25 \times 3}{6} = 0,625 \text{ Atmosfer.}$$

Kimyasal dönüşmelerde hacım değişikliği olduğunda yapılan iş mekanik işe karşılıktır. Kimyasal reaksiyonlar çoğu hallerde sabit hacımda olur. Sabit hacımda meydana gelen değişmelerde sistemin absorbe ettiği ısı (Q) ile yaptığı işin (W) farkı sistemin iç enerjisinin değişimine sebep olur ve;

$\Delta E = Q - W$

küçük değişimler için

$dE = dQ - dW$ olur. Bu ifade ilerde görüleceği gibi termodinamiğin 1. kanunudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sabit hacımda genişleme işi (dW = 0) olduğundan

$$\Delta E = Q, \qquad dE = dQ \text{ olur.}$$

Sabit hacımda meydana gelen değişmelerde absorplanan ısı sistemin iç enerjisinin değişiminde harcanır.

O halde bir sistem ısı absorbe ettiğinde iki olay olur. Birincisinde sistem absorbe ettiği ısıyı genişleme işinde kullanır, dolayısıyla sistemin sıcaklığında herhangi bir değişme olmaz, bunun sonucu olarak sistemin iç enerji değişimi sabit kalır. Yani $\Delta E = 0$ olur. ikincisinde sistemin hacmında bir değişiklik olmaz. Sistem absorbe ettiği ısıyı sıcaklığını arttırmakta harcar. Bu halde genişleme işi yapılmaz. Sistemin iç enerjisi artar. Kimyasal değişmelerde işten çok iç enerjide meydana gelen değişim önemlidir.

8-4 Adiabatik değişmelerde İş:

Bir sistem çevresinden ısı alışverişinde bulunmamış ise bu sistem adiabatik haldedir denir. Sistem çalışırken meydana gelen ısı ya iş şeklinde kendini gösterir, ya da sistemin sıcaklığını arttırır.

$$\Delta E = dQ - dW \qquad dQ = 0$$

$$dE = C_v dT = -PdV$$

a) Adiabatik dönüşmeler (Dönüşmenin sıcaklık değişimine etkisi)

Bir dönüşme işleminde dışla ısı alışverişi yoksa bu sistem adiabatik dönüşüm yapıyor denir. Q = 0 olur. Yapılan iş sadece sistemin sıcaklığının değişiminde dolayısıyla iç enerjisinin değişiminde kullanılıyorsa sıcaklık değişimi şöyle hesaplanır.

$$dE = dQ - PdV$$

$$dE = C_v dT = -PdV \qquad \text{P yerine } \frac{RT}{V} \text{ değeri konulursa;}$$

aşağıdaki eşitlikler bulunur.

$$C_v dT = -RT \frac{dV}{V} \; ; C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

T_2, T_1 ve V_2, V_1 aralığındaki değerler için,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$C_v \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V}$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ; \quad C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2} \quad ; \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{R}{C_v}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} \quad ; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}$$

$$C_v \ln T = -R \ln V + \text{sabit} \quad ; \ln T = -\frac{R}{C_v} \ln V + \text{sabit}$$

$$\ln T + \frac{R}{C_v} \ln V = \text{SABİT} \quad ; \quad \frac{R}{C_v} = \gamma - 1$$

$$T.V^{\gamma - 1} = \text{sabit}$$

$$R = Cp - Cv \qquad Cp / Cv = \gamma$$

$$PV = PT \rightarrow T = \frac{PV}{R}$$

$$\frac{PV^1}{R} .V^{\gamma - 1} = \frac{PV^{\gamma}}{R} = \text{sabit}$$

Örnek : 1 mol N_2 gazı 20°C'de ilk hacminin yarısına sıkıştırıldığında sıcaklığı kaç derece olur. ($C_p = 6,98$, $C_v = 4,98$)

$$V_1 = 2V_2 \qquad \frac{T_2}{293} = \left(\frac{2}{1}\right)^{\frac{6,98-4,98}{4,98}} \qquad \rightarrow T_2 = 293 \times \left(\frac{2}{1}\right)^{0,40}$$

$T_2 = 386,6$ K sıkışmada yapılan iş gazın sıcaklığını artırmıştır.

Aynı gazın basıncı, ilk anda 5 atmosfer olduğuna göre son durumda ne olur?

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{2}{6,98}} \qquad (T_2 = 386,6 \text{ K bulunmuş})$$

$$\frac{386,6}{293} = \left(\frac{P_2}{5}\right)^{0,286} \qquad P_2 = 13,1 \text{ Atm. bulunur.}$$

Örnek: Helium gazının adiabatik genişlemesinde sıcaklık 0°C den - 230 °C 'a dönüştüğüne göre ilk ve son basınç oranı neye eşittir? $C_p = 5$ kal. derece^{-1} mol^{-1}.

$$T.V^{\gamma-1} = \text{sabit}; \; T.\left(\frac{RT}{P}\right)^{\gamma-1} = \text{sabit}; \; \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{2/Cp} \text{ olur.}$$

$$\log \frac{-230 + 273,16}{273,16} = \frac{2}{5} \log \frac{P_2}{P_1} \rightarrow \frac{P_2}{P_1} = 0,099$$

Adiabatik dönüşümlerde iş :

$dE = C_v dT = C_v (T_1 - T_2) = PdV$ genişlemede meydana gelen iştir.

($T_1 > T_2$), sıkışmada $T_2 > T_1$ olduğundan iş

$$dE = C_v (T_2 - T_1) = -PdV = W$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yukarıdaki örnekte gaz sıkışırken aldığı işi kalori ve Joule olarak bulunuz. Sıkışma adiabatik olduğu için iş;

$$W = dE = Cv\,(T_1 - T_2)$$

$$W = 4{,}98\ (\text{Kalori})\ (293 - 386{,}6) = -466{,}12\ \text{Kalori} = -1948\ \text{Joule}$$

İş gaza verildiği için işareti negatiftir, başka bir ifade ile gazın sıcaklığı artmıştır.

Adiabatik dönüşmelerde gazın basıncında meydana gelen değişmeler:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$ eşitliğinden yararlanarak

$T.V^{\gamma-1}$ = sabit olduğu göz önüne alınırsa ve ideal gazlar için genel denklemdeki V nin yerine eşitliği yazıldığında

$$\left(V = \frac{RT}{P}\right),$$

$$T.V^{\gamma-1} = T.\left(\frac{RT}{P}\right)^{\gamma-1} = \text{Sabit}$$

R sabit içine alındığında

$$\frac{T.T^{\gamma-1}}{P^{\gamma-1}} = \text{Sabit}$$

$$\frac{T^{\gamma}}{P^{\gamma-1}} = \text{Sabit buradan}$$

$$T^{\gamma}.P^{1-\gamma} = \text{Sabit olur.}$$

T^{γ}'nın yerine genel gaz denklemindeki eşitliği göz önüne alındığında

$$T = \left(\frac{PV}{R}\right);$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\left(\frac{P.V}{R}\right)^{\gamma} . P^{1-\gamma} = \text{Sabit}$$

R sabit içine geçirilirse

$P.V^{\gamma}$ = sabit olur.

Öte yandan:

$\frac{T^{\gamma}}{P^{\gamma-1}}$ = sabit, Eşitliğin Ln'ı alınır ve gerekli düzenlemeler yapılır.

$d\gamma \ln T - (\gamma-1)\, d\ln P = \ln \text{Sabit}$. Eşitliğin iki yanı γ ile bölündüğünde

$$d \ln T - \frac{\gamma-1}{\gamma} d \ln P = \frac{\text{Sabit}}{\gamma} = \text{SABİT olur.}$$

Buradan;

$\frac{T^{\gamma}}{P^{\gamma-1}}$ = sabit elde edilir. T_1 ve T_2 sıkcaklıklarındaki basınçlar sırasıyle P1 ve P2 olacağını göz önüne alarak

$$\frac{T_2}{P_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \frac{T_1}{P_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$ eşitliği elde edilir.

Problem : İki atomlu 0,5 mol gazın ilk basıncı 2 atm ve ilk hacmı 15 lt dir. Gaz reversibil ve adiabatik olarak P_2 = 30 Atm. olacak şekilde sıkıştırılıyor. a) Son hacım nedir? b) İlk ve son sicaklık nedir? C_p = 6,98, C_v = 4,98

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : Gaz reversibil ve adiabatik olarak sıkıştırıldığına göre;

a) $P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$ ifadesinden yararlanılır.

$$2 \times (15)^{C_p/C_v} = 30 \times (V_2)^{C_p/C_v}$$

$$\log 2 + \frac{6,98}{4,98} \log 15 = \log 30 + \frac{6,98}{4,98} \log V_2 ; \quad V_2 = 2,17 \text{ lt.}$$

b) İlk ve son sıcaklık $P_1 V_1 = nRT_1$ ve $P_2 V_2 = nRT_2$ ifadelerinden bulunur.

$$T_1 = \frac{2.15}{0,5 \times 0,082} = 731,7 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{30 \times 2,17}{0,5 \times 0,082} = 1587,8 \text{ K}$$

c) Yapılan iş : $- nC_v dT = 0,5 \times 4,98$ (cal/derece) (1587,8 - 731,7) derece

$= -2,13$ k. cal.

8-5 Potansiyel ve Kinetik Enerji:

Potansiyel enerji: Bir cismin bulunduğu konumdaki enerjidir. Temel hal olarak yerin yüzünü alırsak yerden yükseldikçe potansiyel enerjide artma olur. Yüksğe çıkarılmış bir taşta, havaya atılan mermide, havadaki uçakta potansiyel enerji vardır. Potansiyel enerjisi:

$$Ep = hxmxg$$

ifadesiyle verilmiştir. Burada h cismin temel halden (yerden) yüksekliği m cismin kütlesi g yerçekimi ifadesidir.

Kinetik enerji : Bir cismin hareketi dolayısıyla hızından dolayı kazandığı enerjidir. Uçan kuşta, hareket eden arabada, havada hareket halinde bulunan uçakta, kısaca hareket eden her şeyde kinetik enerji vardır. Kinetik enerji:

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ifadesiyle verilir. Burada da m hareket helindeki cismin kütlesi, v cismin hızıdır.

Cisimlerden yararlanabilecek enerji olarak bulundurdukları enerji

E_T = (toplam enerji) = $E_p + E_k$ olarak bakılabilir.

Problem: 50 kg, bir ağırlık yerden 40 metre yükseklikten yere bırakılmaktadır. a) Cismin bu yükseklikteki potansiyel ve kitetik enerjilerini b) Cismin yere düştüğü andaki kinetik, potansiyel enerjilerini ve hızını c) Cismin yere çarptığında yere verdiği enerjiyi bulunuz?

Çözüm: a) E_p = h (m) xm (kg) xg (ms^{-2}) = 40 (m) x 50 kgx 9,8 ms^{-2} =

$E_p = 40 \times 50 \times 9{,}8\ (mxkgms^{-2}) = 19600\ kgm^2xs^{-2} = 19600$ J

E_k = 0 hareket halinde olmadığı için

b) Kinetik enerji (E_k) = $1/2mv^2$ dir. Cisim yere düştüğünde potansiyel enerjisinin tamamını kinetik enerjiye çevirir.

E_k = 19600 J, E_p = 0 dir.

Cismin hızı ise: $E_k = 1/2mv^2$ den

$$19600\ J = \frac{1}{2}\ m(kg)v^2$$

$$19600\ kgm^2s^{-2} = \frac{1}{2}\ 50\ kgxv^2$$

$$V = \frac{2 \times 19600\ m^2s^{-2}}{50} = 28\ m/s \text{ olur.}$$

c) Cisim yere çarptığında kinetik enerjisinin tümünü yere verir.

Q = E_k = 19600 Joule = 4688,9 cal. = 4,6889 kcal.

Problem: 10^7 m/s hızla hareket eden bir elektron ani olarak bir metal tarafından durdurulursa metale vereceği enerjiyi bulunuz?

$m_e = 9{,}109 \times 10^{-31}$ kg

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: Hareket halinde olduğuna göre elektronun kinetik enerjisinin bulunması gerekir: Bu enerjiyi metale verir.

$$E_k = 1/2\,mv^2 = \frac{1}{2} \times 9,109 \times 10^{-31}\ kg \times (10^7)^2 \frac{m^2}{s^2} = 4,55 \times 10^{-17}\ kgm^2 s^{-2}$$

$$4,55 \times 10^{-17} J$$

Problem: 5000 g lık bir top mermisi namlusundan 1200 ms^{-1} lik hızla çıkıyor. Hedefine çarptığı anda da aynı hızda olduğu varsayıldığına göre cisme ne kadarlık enerji verir (hedefine).

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \times 5\,kg \times (1200)^2\ m^2 s^{-2} = 3,6 10^6\ J$$

Problem: Gaz H_2 deki moleküllerin ortalama hızları 15 cm/s olsa 1 mol H_2 gazı moleküllerinin hareketinden doğacak enerjiyi bulunuz?

Çözüm: Hidrojen molekülünün kütlesi $3,248 \times 10^{-27}$ kg alınacaktır. Moleküller hareket halinde olduklarından kinetik enerjileri söz konusudur. Moleküller bu hareketleri esnasında birbirleriyle çarpışmadıkları varsayılacaktır.

Bir tane molekülün kinetik enerjisi

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \times 3,248 \times 10^{-27}\ kg\,(15 \times 10^{-2})^2\ m^2 s^{-2} = 365,4 \times 4 \times 10^{-31}\ J.$$

1 moldeki moleküllerin enerjisi ise,

$$N_A . E_k = 6,02 \times 10^{23} \times 3,654 \times 10^{-29} = 21,97 \times 10^{-6}\ J \text{ olur.}$$

PROBLEMLER

1) İdeal varsayılan 20 lt gaz, a) boşluğa karşı genişletildiğinde, b) Son hacım 30 lt olacak şekilde 5 Atm dış basınca karşı genişletildiğinde, c) Son hacım 5 lt olacak şekilde 2 Atm dış basınca karşı sıkıştırıldığında yapılan işleri hesaplayınız.

2) 50°C 2,5 mol gaz hacmı ilk hacminin yarısı olacak şekilde sıkıştırılıyor. Aynı gaz bu kez hacmı ilk hacminin 10 katı olacak şekilde genişletiliyor. a) Herbir kademedeki iş b) Bu işlemler esnasında gazın toplam işini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3) 2. problemdeki gazın toplam işini sağlayabilmek için 2000 Watt gücündeki bir ısıtıcıyı kaç saniye çalıştırarak sağlayabilirsiniz?

4) 2 mol I_2 gazı (C_p = 6,98 cal mol^{-1} $der.^{-1}$) ilk hacmının dört katına genişletiliyor. Gazın ilk andaki sıcaklığı 25°C olduğuna göre; adiabatik yapılan bu genişleme sonucunda gazın sıcaklığı ne olur?

5) 10^5 m/s hızla hareket eden 1.10^{-3} kg kütleli bir mermi ani olarak bir engel tarafından durdurulduğunda bu engele vereceği enerjiyi bulunuz?

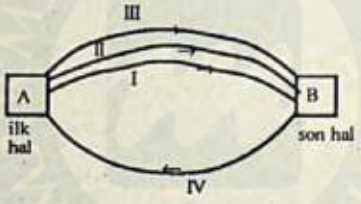
6) Hangi durumlarda maksimum iş yapılır nedenleriyle açıklayınız?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9-1 İç enerji ve Termodinamiğin Birinci Kanunu:
Her sistemin bir enerjisi vardır. Bu enerji sistemdeki partiküllerin (elektron, atom, molekül) dönme, titreşim, ötelenme ve elektron hareketlerinden ileri gelir. Sistemin toplam enerjisi: İç enerji (E), potansiyel enerji (P) ve kinetik enerjilerinin (E_k) toplamıdır.

Etrafından izole edilmiş bir sisteme Q kadar ısı verilir ve sistemden W kadar iş alınırsa $\Delta E = Q-W$ kadar enerji sistem tarafından kazanılır. Dönüşüm izotermal değilse sistemin sıcaklığında değişme olabilir. Bu enerjiyi herhangi bir iş harcamadan sistemden almak mümkün değildir. Aşağıdaki şema üzerinde A ve B noktaları arasında kapalı dönüşüm yapan bir sistemin iç enerjisinde meydana gelen değişimi inceleyelim.



Sistem A halinden B haline değişik (I, II ve II) yolları izleyerek geçtiği ve tek bir yoldan (IV) geriye (ilk haline) dönüşmesi sırasında sırasıyla Q_1, Q_2, Q_3 ısılarını absorbe etsin ve W_1, W_2, W_3 işlerini yapsın. Son halden ilk hale dönerken Q_4 ısısını yayınlasın ve W_4 işini alsın. A ve B noktaları arasındaki geçiş izole olduğu için toplam enerji değişimi sıfırdır.

$$1)\ -(Q_1 - W_1) + (Q_4 - W_4) = 0 \quad \text{ise} \quad Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2$$

$$2)\ -(Q_2 - W_2) + (Q_4 - W_4) = 0 \quad \text{ise} \quad Q_2 - W_2 = Q_3 - W_3$$

$$3)\ -(Q_3 - W_3) + (Q_4 - W_4) = 0 \quad \text{ise} \quad Q_1 - W_1 = Q_3 - W_3 \quad \text{olur.}$$

Q_4, W_4 işaretçe Q_1, Q_2, Q_3 ve W_1, W_2, W_3 ün tersidir. A dan B ye geçerken izlenen yollar farklı, fakat toplam enerji değişimi sabit kalır.

Bir sistemin iç enerjisi Başlangıç hali ile son hal arasındaki enerji farkı olup sisteme verilen ısı ile sistemden alınan iş arasındaki farktır.

$$\Delta E = E_{son} - E_{ilk} = Q - W$$ iç enerji basınç, sıcaklık gibi hal fonksiyonudur.

Bir sistemin iç enerjisi, sistemin hacmına, basıncına ve sıcaklığına bağlıdır. Küçük değişimler için,

$$dE = dQ - dW$$ yazılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Değişim izotermal yapılırsa;

$dE = C_V dT$ olduğundan, $dE = 0$ (izotermal değişim için)

$dQ = dW$ veya $Q = W$ sistemin absorbe ettiği ısıyı işe çevirir.

Değişim sabit hacımda yapıldığında; $dW = 0$ veya $W = 0$ olduğundan

$\Delta E = Q_V$ sistemin absorbe ettiği ısı, iç enerjisini (ΔE), dolayısıyla sıcaklığını artırır.

Burada iç enerji; sabit hacımda absorblanan ısıya eşittir. O halde iç enerji bir sistemin sabit hacımdeki reaksiyon ısısıdır.

Termodinamiğin birinci kanunu çeşitli şekillerde ifade edilebilir.

Bunlardan en çok kullanılan ifade şekilleri şunlardır:

Enerji yoktan var edilemez var iken yok olmaz. Ancak bir türden diğer türe dönüşebilir. Örneğin mekanik enerji ısı enerjisine; elektrik enerjisi mekanik işe v.s.

İzole bir sistemin enerji toplamı sabittir veya izole bir sistemin enerjilerinin cebrik toplamı sıfırdır.

İç enerji, basınca, sıcaklığa ve hacme bağlı olmakla beraber, basınç ve sıcaklığın büyüklüğü değil bunlarda meydana gelen değişme miktarı, iç enerjinin miktarına etki eder. Hacım ise direkt olarak maddenin kütlesiyle ilgili olduğundan kütlenin büyüklüğü oranında iç enerji de büyür.

İç enerjiyi matematiksel kolarak birkaç şekilde ifade etmek mümkündür.

$$1)\ \Delta E = \int_A^B dE = \Delta E = E_B - A_A$$

A başlangıç ve B son hal arasında tam integral halinde ifade edilir.

2) İç enerji birkaç değişkene bağlı ise, o vakit kısmi diferansiyellerin toplamına eşittir. Bir sistemin iç enerji değişimine sıcaklığın (T) ve hacmın (V) etki ettiği düşünülsün;

$$E = f(T, V)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v . dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Denklemin sağındaki birinci ve ikinci terimler kısmi diferensiyellerdir. $\frac{\partial E}{\partial T}$ ve $\frac{\partial E}{\partial T}$ sırasıyla iç enerjinin sıcaklığa ve hacme göre değişimleridir. Buradan iç enerjinin toplamsal bir fonksiyon olduğu anlaşılır.

Termodinamik; kimyasal sistemleri karakterize eden hal fonksiyonlarıyla geniş anlamda ilgilenir. Fakat kimyasal termodinamik konuları içinde incelenen q ve w hal fonksiyonları değildir. Bunların yardımıyla pek çok kimyasal olaylar incelenebildiğinden bunların da incelenmesi konunun ayrılmaz bir parçası kabul edilir.

Problem: 2 mol N_2 gazı adiabatik olarak genişlediğinde sıcaklığında 5°C azalma bulunuyor. İç enerjisinde meydana gelen değişim nedir?

$(C_v)_{N_2} = 4{,}98$ cal.mol^{-1} der.$^{-1}$

Çözüm: $dE = nC_v.dT = Q - W$
$Q = 0$ (Adiabatik dönüşüm olduğundan)
$dE = 2 \times 4{,}98 \times (-5) = 0 - W$
$dE = -49{,}8$ cal.
$W = 49{,}8$ cal.

Sistem iş yönünden izole olmadığı için iç enerjisinde artma olmaz bunu iş olarak çevreye verir.

Problem: 2 mol azot gazı sabit hacımda 49,8 kalorilik bir ısı absorbe ettiğine göre sıcaklığında meydana gelen değişimi bulunuz?

Çözüm: Dönüşüm sabit hacımda olduğundan $P\Delta V = 0$

$dE = nC_v dT = Q - W = Q - 0$
$nC_v dT = Q$
$2 \times 4{,}98\ dT = 49{,}8$
$dT = 5$ sıcaklık 5 derece artar.

Bu ister yüksek sıcaklıktaki bir gaza, ister düşük sıcaklıktaki bir gaza verilsin C_v sıcaklıkla değişmediği sürece sıcaklıkta meydana gelen değişim (dT) aynı olur. Ancak şunu hemen belirtmek gerekir, N_2 gibi gazların C_v ve C_p değerleri sıcaklığa bağlıdır.

Sonuç olarak iç enerji; bir reaksiyonun sabit hacimdeki enerjisidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9-2 Entalpi :

Kimyasal sistemler iş yapmaya çok yatkın değildir. Kimyasal sistemlerde ençok karşılaşılan iş türü; genleşme ve sıkışmadan ileri gelen sıkışma ve genleşme işi, bir de elektrokimyasal pillerde meydana gelen reaksiyonların yaptığı iştir. Sabit hacımda çalışan bir kimyasal sistem,

$$dW = PdV = 0 \; ; \; dE = d_q - dW \text{ den } dE = (d_q)_v \quad \text{ya da } \Delta E = (Q)_v$$

olduğu iç enerji konusunda görülmüştü. Yani sabit hacimde meydana gelen değişmelerde iç enerjide meydana gelen artma absorbe edilen ısıya eşittir.

Çoğu kimyasal reaksiyonlar sabit hacımdan çok sabit basınçta meydana gelir. Bu durumda sistemde genleşme veya sıkışma olduğu için yapılan iş sıfır değildir. Sabit basınçta,

$dW = PdV$ ve $W = PdV$ olur. Sistemin iç enerjisinde meydana gelen değişme

$$\Delta E = Q - W = E_B - E_A = Q_P - P(V_B - V_A)$$

$$E_B - E_A = Q_P - P(V_B - V_A)$$

$$E_B - E_A + P(V_B - V_A) = Q_P$$

$(E_B + PV_B) - (E_A + PV_A) = Q_P$ şekillerinde yazılabilir.

E_B ve E_A sırasıyla sistemin son ve ilk hallerindeki iç enerjisi PV_B ve PV_A genişleme işleridir.

$E + PV$; E gibi bir hal fonksiyonudur. Aynı anda sistemin iç enerjisini ve genişleme işini ifade eden bu fonksiyona entalpi adı verilir.

Q_P sabit basınçta absorbe edilen ısıdır.

$$Q_P = E_B - E_A + P(V_B - V_A)$$

$$\Delta H = H_{son} - H_{ilk} = \Delta E + P\Delta V = Q_P$$

Entalpi : Sabit basınçta çalışan bir sistemin absorbe ettiği yada yayınladığı ısıya entalpi denir. Bu ısı iç enerjinin artmasında ve genişleme işinde kullanılır. Sabit basınçta çalışan sistemin iç enerjisi artar ve genişleme işi yapar. Entalpi değişimini ilerde görülecek olan serbest eltalpi değişimi (ΔG) ile karıştırmamak gerekir.

Sabit basınç, sistemin kendisine karşı genişleme yaptığı basınçtır. Örneğin; bir gaz reaksiyonu kapalı bir kapta meydana geldiğini düşünelim. Reaksiyon süresince sistemin iç basıncı değişir. Fakat dış basınç sabit kaldığı için sistemin genleşmesi sabit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

basınçta oluyor denir.

Bir sistemin entalpisi iç enerjiye benzer bir ifade ile yazıldığında:

$$\Delta H = nC_p (T_2 - T_1) = nC_p dT$$

şeklinde ifade edilebilir.

Sistemin sabit basınçta entalpi değişmesi $\Delta H > 0$ sistem ısı absorbe eder. Bu ısı sistemin absorbe ettiği ısıya eşittir.

Entalpi değişmesi, $\Delta H < 0$ ise sistemin sabit basınçta yayınladığı ısıya eşittir.

9-3 ΔH ve ΔE arasındaki bağıntı

$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ olduğundan ve $PV = nRT$ den

$P\Delta V = nRT$ dolayısıyla

$\Delta H = \Delta E + nRT$ dir.

Örnek : 1 mol H_2O 373 K de ve 1 atmosferde kaynatıldığında ΔH ve ΔE'si arasındaki fark ne kadardır. 373 K de 1 mol ideal gazın hacmi 0,03 m^3 sıvı suyun hacmı ise ihmal edilebilecek kadar azdır. (1 Atmosfer = 1 x 10^5 Nm^{-2} dir) Suyun molar buharlaşma entalpisi 38129,6 Joule mol^{-1} olduğuna göre iç enerjisini bulunuz?

Çözüm: $\Delta H - \Delta E = P\Delta V = 1 \times 10^5 (Nm^{-2}) \times 0{,}03 m^3 = 3 \times 10^3$ N.m

$= 3 \times 10^3$ Joule Nxm = J

veya;

$\Delta H - \Delta E = P\Delta V = 1$ At. 30 lt = 30 lt-At

0,082 lt-At 8,31 Joule

30 lt-At X

$$x = \frac{30 \times 8{,}31}{0{,}082} = 3 \times 10^3 \text{ Joule}$$

$\Delta E = \Delta H - p\Delta V = 38129{,}50 - 3000 = 35129{,}6$ Joule

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir reaksiyonda V ve n de bir değişiklik yoksa, yani ne hacım değişmesi ($\Delta V = 0$) ne de mol değişmesi ($\Delta n = 0$) yoksa

$\Delta H = \Delta E$ olur.

Yoğunlaşmış sistemlerde hacım değişmesi ihmal edilebilir ve

$\Delta H = \Delta E$ dir. Yine mol değişmesi olmayan şu reaksiyonlarda hacım değişmesi olmadığı hallerde;

$$I_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows 2HI\ (g)$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows CO\ (g) + H_2O\ (g)$$

$\Delta H = \Delta E$ olur.

Δn'nin hesabında aynı halde bulunan maddelerin mol farkları alınır. Örneğin gazların mol farkı söz konusu ise denklemin her iki yanında gaz olarak yazılan maddelerin mol farkları alınır.

Katı ve sıvı dönüşümler için ΔH ve ΔE birbirlerine çok yakındır.

Problem: Bir reaksiyon 25°C, sabit basınç ve sabit Hacımda absorbe ettiği ısı miktarı arasında 150 kalorilik bir fark olduğuna göre, gaz fazında olan bu reaksiyon için meydana gelen mol değişimi farkını bulunuz.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$
$$\Delta H - \Delta E = \Delta nRT$$

$$= \frac{\Delta H - \Delta E}{RT} = \Delta n$$

$$\Delta n = \frac{150}{1{,}98 \times 298{,}16} = 0{,}25 \text{ mol eder.}$$

Örnek : 25°C da ve sabit basınç altında

$$H_2\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (Sıvı)$$

Reaksiyonun entalpisi $\Delta H = Q_p = -68000$ kal mol^{-1} olduğuna göre sabit hacımdaki reaksiyonun ısısını (ΔE) bulunuz?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\Delta E = Q_V = \Delta H - \Delta nRT$

$\Delta E = Q_V = -68000 + 1,5 \,.\, 1,98.\, 298$ kal mol^{-1} ($\Delta n = -1,5$)
$\Delta E = -\, 68000 \,.\, 4,18 + 1,5 \times 8,31 \times 298$ Joule $mol^{-1} = -280525,30$ J.

Örnek: Bir mol sıvı benzenin 18°C da sabit basınçtaki yanma ısısı $\Delta H = -783400$ kal mol^{-1} dir. Aynı sıcaklıkta sabit hacımdaki yanma ısısını hesaplayınız.

Çözüm : C_6H_6 (sıvı) + $7\ \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow 3H_2O$ (sıvı) + $6\ CO_2$ (g)

$\Delta H = -\, 783400$ kal mol-1

Reaksiyonda mol değişim ; $7\ \frac{1}{2}$ mol gaz girdiği ve 6 mol gaz çıktığı için

$\Delta n = 6 - 7\ \frac{1}{2} = -\, 1,5$ mol azalması vardır.

$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$

$\Delta E = -\, 783400.\, 4,18 - (-15 \times 1,98 \times 4,18 \times 291)$ Joule

$\Delta E = 4,18\ (-783400 + 1,5 \times 8,31 \times 291) = -\, 4,18 \times 782536,6$ Joule

Örnek: 50 gram O_2 sabit basınçta 20°C den 120°C a kadar ısıtmak için ne kadar Joule gereklidir. Bu enerji 12 Amper ve 2 voltluk bir potansiyelle sağlandığında işlem ne kadar sürecektir?

$\Delta H = nC_p\ (T_2 - T_1) = \frac{50}{32} \,.\, 6,76 \times 4,18\ (120 - 20)$ Joule = 4415,8 Joule

Volt x Coulomb = Volt. Amperxsaniye = Joule = 2 x 12xt (saniye)

t = 184 saniye

Örnek : 250 V ve 8 amperle çalışan bir elektrikli ısıtıcı 300 K deki 1 Kg suyu kaç saniyede kaynatır. Suyun ısı kapasitesi 4200 $Joulekg^{-1}$ dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$250 \times 8.\ t\ (\text{saniye}) = 1.4200\ (373 - 300)$$

$$t = \frac{4200.73}{250.8} = 153{,}3 \text{ saniye}$$

9-4 Isı kapasitesi ve molar ısılar:

Isı kapasitesi: Bir cismin kütlesi ile spesifik ısısının çarpımına o cismin ısı kapasitesi adı verilir. Spesifik ısı cismin sıcaklığını 1°C artırmak için verilmesi gereken ısı miktarıdır. Isının birimi kalori veya Joule dir. 14,5 °C de bulunan 1 gram suyun sıcaklığını 15,5°C ye çıkarmak için verilmesi gerekli ısı miktarına 1 kalori denir. Buna göre suyun spesifik ısısı 1 kaloridir. 1000 gram suyun ısı kapasitesi,

Q = Kütle x Spesifik ısı = 1000 x 1 = 1000 kalori olur.

Kütle olarak cismin mol tartısı birim alınırsa, cismin ısı kapasitesi molar ısı olur. Gazların molar ısıları tanımlanırken sabit hacımda ya da sabit basınçtaki molar ısılar göz önüne alınır. Ve sırasıyla C_v ile C_p sembolleriyle gösterilir. Sabit hacımda 1 mol gazın absorbladığı ısı miktarı dQ_V ve bu ısıyı absorplarken sıcaklığında meydana gelen değişme dT ise,

Benzer şekilde sabit basınçta 1 mol gazın absorpladığı ısı miktarı dQ_p ve bu ısıyı ab-

$$C_v = \left(\frac{dQ_v}{dT}\right)_v = \left(\frac{dE}{dT}\right)_v$$

sorplarken sıcaklığında meydana gelen değişme de dT ise,

$$C_p = \left(\frac{dQ_p}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \qquad \text{olur.}$$

ΔH ve ΔE birbirlerine bağlı olan temel fonksiyonlar olduğu için C_p ve C_v de birbirine bağlı, maddeyi karakterize eden önemli değerlerlerdir. Buradan hareketle,

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta nRT$$
$$dH = dE + d(dV)$$

$$Cp = \frac{dH}{dT} = \frac{d(E+PV)}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$\frac{dE}{dT} = C_v, \quad \frac{d(pV)}{dT} = R$$

$$C_p = C_v + R \qquad C_p - C_v = R$$

R bilinen gaz sabitidir.

Molar ısılar yukarıda söylendiği gibi cismin kütlesine bağlı miktarlardır. Bu ifadeye göre her gazın molar ısısı farklıdır ve o gaza özgü bir sabittir. Molar ısılar (C_p, C_v) sadece sıcaklıkla değişir. Maddenin mol tartısı ve sıcaklığı değişmedikçe sabit kalir.

Aşağıdaki çizelgede bazı gazların $calmol^{-1}$ der^{-1} cinsinden molar ısıları verilmiştir.

Gaz	C_p	C_v	Maddenin atom sayısı
Ar	4,98	2,98	Tek atom
Ne	4.98	2.98	Tek atom
He	4.98	2.98	Tek atom
Hg (buharı)	4.98	2.98	Tek atom
H_2	6.96	4.96	İki atomlu
O_2	6.96	4.96	İki atomlu
CO_2	7.96	5.96	Üç atomlu
H_2O (buharı)	7.96	5.96	Üç atomlu

Tek atomlu gazların spesifik ısıları sıcaklığa bağlı değildir. Dolayısıyla molar ısıları da sıcaklıkla değişmez ya da hemen hemen sabit kaldığı için değişmediği varsayılır. Örneğin Helium - 256°C ile 350 °C arasında molar ısısı (C_v) sabit olup, 2,98 $calmol^{-1}$ der^{-1} dir.

Moleküllerindeki atomların sayısı birden fazla olan gazlarda spesifik ısılar sıcaklıkla değişir, sıcaklık artıkça C_v ve ona bağlı olarak C_p de artar. Örneğin hidrojen gazının molar ısısının sıcaklıkla değişimi aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Sıcaklık (K)	29	50	100	333	1000	1400	2000
$(Cv)_{H_2}$	2,98	3,01	3,42	4,91	5,34	5,62	6,34

($calmol^{-1}$ $der.^{-1}$)

9-5 Termodinamik koordinatları:

Bir sistemin halini açıklayan temel değişkenler, basınç hacım ve sıcaklıktır. Bunlara "termodinamik koordinatlar" denir. Bunların herbiri diğer ikisinin fonksiyonudur. Bir sistem için bunların ikisi bilinirse diğeri bulunabilir. Örneğin bir gazın, basıncı, hacmı (belli kütledeki gazın) bilinirse sıcaklığı, basıncı, sıcaklığı bilinirse hacmı,

hacmi ve sıcaklığı bilinirse basıncı bulunabilir. Fonksiyon değişimi olarak matematiksel ifadeleri şu şekilde verilebilir.

$$P = f(V, t)$$
$$V = f(P, t)$$
$$T(t) = f(P, V)$$

Pekçok özellikler bu üç özelliğin miktarına göre değer alır ve bunların fonksiyonudur.

Örneğin bir sistemin iç enerjisi (E) hacmin ve sıcaklığın fonksiyonudur.

$$E = f(V, T)$$

Benzer şekilde entalpi de basınç ve sıcaklığın fonksiyonudur.

$$H = f(P,T)$$

E = f (V, T) denkleminin tam diferansiyeli, kısmi diferansiyellerin toplamı olduğundan,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

şeklinde yazılır ve termodinamiğin birinci prensibine göre,

$$dQ_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dP - V dP$$

$$dQ_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dP$$

$$dE = dQ - PdV \; ; \; dQ = dE + PdV$$

$$dQ_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT$$

Hacım sabit halinde eşitliğin sağ tarafındaki ikinci tekim sıfır olur. (dV = 0)

Her iki taraf dT ile bölündüğünde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \qquad \text{ve } dE = C_v dT \text{ n mol için } dE = nC_v dT$$

T_1, T_2 aralığında integral alınırsa

$$\Delta E = E_2 - E_1 = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = nC_v (T_2 - T_1) \text{ olur.}$$

Benzer düşünceler entalpi için uygulandığında

$$dH = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dP \qquad \text{ve } H = E + PV$$

$H = E + PV$ ifadesinin türevi alındığında,

$dH = dE + PdV + Vdp$, $dE = dQ_p - PdV$ konursa,

$dH = dQ_p - PdV + PdV + VdP$

$dH = dQ_p + VdP$; $dQ_p = dH - VdP$

$$dQ_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dP - VdP$$

$$dQ_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dP$$

Sabit basınçta eşitliğin ikinci tarafının ikinci terimi sıfır olduğundan

$$dQ_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT \qquad \text{ve her iki taraf } dT \text{ ile bölünürse,}$$

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) \rightarrow \quad dQ_p = C_p dT \qquad n \text{ mol için } dQ_p = nC_p dT$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

T_2, T_1 aralığında integre edilirse,

$$dQ_p = nC_p \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_p (T_2 - T_1) \text{ olur.}$$

9-6 Molar ısıların sıcaklıkla değişimi:

Tek atomlu gazların molar ısıları sıcaklığa bağlı değildir ve

$$C_v = \frac{3}{2} R, C_p = \frac{5}{2} R \quad \text{ifadeleriyle verilmiştir.}$$

Çok atomlu gazların molar ısıları sıcaklığın fonksiyonu olup artan sıcaklıkla artar. Molar ısıya bağlı olan ΔH ve ΔE fonksiyonları bu gibi gazlarda artan sıcaklıkla artar.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Büyük olmayan sıcaklık farkları için

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1) \text{ den bulunur.}$$

Büyük sıcaklık farkları için molar ısılar sıcaklığın üstel fonksiyonu olup genel olarak şu ifade ile verilmiştir.

$$C_p (C_v) = a + bT + cT^2 + dT^3$$

a, b, c ve d birer sabit olup her faz için farklı değerleri vardır.

Aşağıdaki çizelgede bazı gazların molar ısılarının sıcaklıkla ilişkileri gösterilmiştir.

Gaz	C_p nin sıcaklıkla ilişkisi ($C_p = a+bT+cT^2$) $calmol^{-1}der.^{-1}$(300-1500 K)
H_2	$6{,}620 + 0{,}81 \times 10^{-3} T$
N_2	$6{,}760 + 0{,}605.10^{-3} T + 1{,}3 \times 10^{-7} T^2$
H_2O	$7{,}219 + 2{,}374.10^{-3} T + 7{,}40.10^{-7} T^2$
CO	$6{,}60 + 1{,}2 \times 10^{-3} T$
CO_2	$5{,}166 + 15{,}17K \times 10^{-3} T - 95.78.10^{-7} T^2$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9-7 entalpinin sıcaklıkla değişimi:

Molar ısıları sıcaklığa bağlı olmayan sistemlerin entalpisi $\Delta H = nC_p dT$ ifadesiyle verildiği daha önce belirtilmişti. Molar ısıların sıcaklıklara bağlı olarak değişen sistemler için

$$dH = C_p dT \qquad \frac{dH}{dT} = C_p$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^3)\, dT \text{ den}$$

$$\Delta H = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T^2{}_1) + \frac{c}{3}(T^3{}_2 - T^3{}_1) + \frac{d}{4}(T^4{}_2 - T^4{}_1)$$

ifadesiyle verilmiştir.

Benzer ifade ΔE için de yazılabilir.

$$\Delta E = C_v dT\,; \quad \frac{dE}{dT} = C_v$$

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT = cT^2 + dT^3)\, dT \text{ den}$$

$$\Delta E = a(T_2 - T_1) = \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^2 - T_1^3) + \frac{d}{4}(T_2^4 - T_1^4)$$

şeklindedir.

Veya,

$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$

$\Delta H - \Delta E = \Delta n\,(C_p - C_v)dT$

ΔH ve ΔE bulunabilir.

Örnek : 1 mol gram N_2 sabit basınçta 0°C den 100°C a kadar ısıtılıyor. a) Azotun bu sıcaklıklar arasında molar ısısının (C_p) sabit kaldığı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) $C_p = 6,76 + 0,605.10^{-3}T - 1,3 \times 10^{-7}T^2$ kal mol^{-1} der^{-1}.olduğuna göre ΔH ve ΔE yi bulunuz.

a) $\Delta H = nC_p (T_2 - T_1) = 1 \times 6,76 (100-0) = 676$ Kalorimol^{-1}

$\Delta H = \Delta E + nRdT$
$\Delta E = \Delta H - nRdT$
$\Delta E = 676 - 1x2.100 = 476$ Kal mol^{-1}

b) $\Delta H \int_{T_1}^{T_2} (6,76 + 0,605.10^{-3}T - 1,3 \times 10^{-7} T^2)\, dT$

$$\Delta H = 6,76 (T_2 - T_1) + \frac{0,605}{2} \times 10^{-3} (T_2^2 - T^2_1) - \frac{1,3}{3} x10^{-7} (T^3_2 - T_1^3)$$

$$\Delta H = 6,76 (373 - 273) + \frac{0,605}{2} .10^{-3} (373^2 - 273^2) - \frac{1,3}{3} 10^{-7}(373^3 - 273^3)$$

$\Delta H = 678,98$ cal mol^{-1}

$\Delta E = \Delta H - n\, 5C_p - C_v)\, dT$

$\Delta E = 696,73 - 1\ (6,76 - 4,76)\ (373 - 273)$

$\Delta E = 496,73$ Kalori mol^{-1}

9.8 TERMOKİMYA

Termokimya kimyasal değişmelerde alınan verilen ısıdan bahseder.

Hess kanunu (İlk ve son haller prensibi): Bir reaksiyonda ΔH ve ΔE reaksiyonunun geçirdiği ara kademelere ve izlediği yola bağlı değildir. İlk ve son hal arasındaki farka eşittir.
Hess kanunu (Hess prensibi) yardımıyla doğrudan hesap edilemeyen reaksiyon ısılarını dolaylı olarak hesaplanabilme imkanı verir.

Örneğin: C den CO'ın oluşum ısısının hesaplanmasını görelim.

1) C (grafit) $+O_2$ (g) $\rightarrow$ CO_2 (g) $\Delta H_1 = -94052$ $Kalmol^{-1}$
2) CO (g) $+ 1/2O_2$ (g) $\rightarrow$ CO_2 (g) $\Delta H_2 = -67636$ $Kalmol^{-1}$

---

3) C $+ 1/2O_2$ (g) $\rightarrow$ CO(g) $\Delta H_3 = -94052 + 67636 = -26416$ $Kalmol^{-1}$

3 reaksiyonu 1 ile 2 reaksiyonlarının farkıdır.

Başka bir örnek:

1) $C\ (k) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)\ \Delta H_1 = -94052\ Kalmol^{-1}$
2) $H_2\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (sıvı)\ \Delta H_2 = -68320\ Kalmol^{-1}$
3) $CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) \rightarrow 2H_2O\ (sıvı) + CO_2\ (g)\ \Delta H_3 = -212800\ Kalmol^{-1}$

Yanma ısılarından yararlanarak metanın elementlerinden itibaren oluşum ısısını (ΔH) hesaplayınız.

2. reaksiyonu 2 ile çarpar ve 1. reaksiyonla toplarsak şöyle bir sonuç elde ederiz.

$$C\ (k) + 2O_2\ (g) + 2H_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (sıvı)$$

$$\Delta H' = -94052 + (-2 \times 68320)$$

Bu yeni reaksiyon toplamından 3. reaksiyon çıkarılırsa yani,

$C\ (k) + 2O_2\ (g) + 2H_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (sıvı)\ \Delta H' = -230692\ Kalmol^{-1}$
$-CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) \rightarrow 2H_2O\ (sıvı) + CO_2\ (g)\ \Delta H' = -212800\ Kalmol^{-1}$

$C\ (k) + 2H_2\ (g) \rightarrow CH_4\ (g)\ \Delta H' = -17892\ Kalmol^{-1}$

Problem : Suyun 25°C sıvı ve gaz olarak oluşum ısılarından yararlanarak 25°C suyun buharlaşma ve yoğunlaşma ısılarını

a) Reaksiyon denkleminden
b) Şematik gösterişten yararlanarak bulunuz.

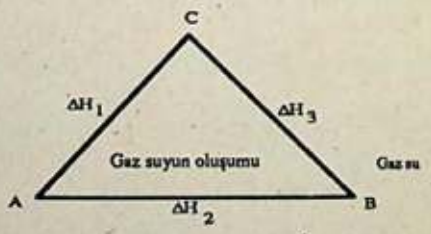
1) $H_2\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (g)\ \Delta H\ (g) = -57800\ Calmol^{-1}$

2) $H_2\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (sıvı)\ \Delta H_{sıvı} = -68320\ Calmol^{-1}$

---

3) (1) - (2) = $H_2O \rightarrow H_2O\ (g)\ \Delta H\ (g)_{sıvı} = -57800 - (68320) = 10520\ Calmol^{-1}$

1 mol suyun buharlaşma ısısı, $-10520\ Calmol^{-1}$ ise suyun yoğunlama molar ısısıdır.



$-57800\ calmol^{-1}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sıvı suyun oluşum ısısı $\Delta H_1 = -68320$ cal.
Suyun buharlaşma ısısı $\Delta H_3 = ?$

AB yolunda yayınlanan ısı ile A C B yolunda yayınlanan (ΔH_1) ile absorbe edilen (ΔH_3) ısılarının toplamı birbirine eşit olmalı çünkü her iki yolun başlangıç noktası (A) ve son noktası (B) de sırasıyla reaktanlar (H_2, O_2) ve ürün H_2O (g) aynı fiziksel haldedirler.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3$$

$$-57800 = -68320 + \Delta H_3$$

$\Delta H_3 = 10520$ calmol^{-1} .1 mol suyun 25°C de buharlaşması için suya verilmesi gerekli ısı miktarıdır. Tersi ise yani 25°C 1 mol suyun yoğunlaşma ısısı -10520 calmol^{-1} dir.

9-9 KALORİMETRİ

Isı alışverişinden, bunların ölçümünden bahseden bilim dalıdır. Bu ölçümlerin yapılmasında kullanılan düzeneklere kalorimetre adı verilir. Kalorimetrik ölçümler iki prensibe dayanır.

1) Isı alışverişinde eşitlik prensibi; iki cisim birbiriyle sadece ısı alışverişinde bulunursa bunların birbiriyle değiştirdikleri ısı miktarı birbirine eşit işarekçe terstir.

2) Reversibil değişmelerde bir halden diğer hale geçerken verilen ya da alınan ısı ters değişim halinde yapıldığında aynı ısı alınır ya da verilir.

Bir sistemde alınan ya da verilen ısı şu ifade ile verilmiştir.

$$Q = (M + m)(T_2 - T_1)$$

Q; alınan verilen ısı

M ve m ısıyı alan ya da veren cisimlerin kütleleri ile spesifik ısılarının çarpımı, buna cismin su cinsinden değeri denir (ısı kapasitesi).

T_2 = Son sıcaklık
T_1 = İlk sıcaklık

Örnek: İçinde 1000 gram su ve kısımlarının (karıştırıcı, termometre v.s.) ısı kapasitesi 1245 olan kalorimetrenin içindeki suyun ilk sıcaklığı 18°C dir. İçinden bir miktar gaz geçirilerek sistemin sıcaklığı 23°C a yükseltilmiştir. Sistemin absorbe ettiği ısıyı bulunuz.

$Q = (1000 + 1245)(23 - 18)$
$Q = 2245 \times 5 = 11225$ Kalori ısı absorbe edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10-1 TERMODİNAMİĞİN İKİNCİ KANUNU

Termodinamiğin birinci kanunu evrendeki toplam enerjinin sabit olduğunu enerji türlerinin birbirlerine dönüşebileceğini ve bu dönüşmeler arasında daima sabit bir oranın bulunduğunu ifade eder. Halbuki bazı enerji türleri diğerlerine her zaman dönüşebildiği halde bazılarında dönüşüm tam değildir. Örneğin mekanik enerji ısı enerjisine daima dönüşebildiği halde, ısı enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmek için bazı koşullara gerek vardır. Bu dönüşüm koşullarının neler olduğunu Termodinamiğin ikinci kanunu açıklar.

Bir sistem bir ilk halden bir son hale kendiliğinden dönüşebiliyorsa bazı fonksiyonların değişmesi gerekir. Oda sıcaklığında bulunan buz sıvı su haline geçerken ısı alır buna karşılık düzenli olan kristal su, düzensiz bir yapı olan sıvı hale geçmiştir. Sistem birtakım özellikler kazanırken birtakım özellikler de kaybetmiştir. Bilgisini artırmak için gece gündüz kitap okuyan insan bilgisini artırmış, buna karşılık ömründen ve gözünden birşeyler kaybetmiştir. İkinci prensip de birinci gibi ispatlanmış değildir. Ancak aksi bir olaya da rastlanmamıştır.

Termodinamiğin ikinci kanunu için bazı tanımlar:

Tek bir ısı kaynağından ısı almak suretiyle iş yapmak mümkün değildir.

Dıştan ısı verilmeden düşük sıcaklıkta bulunan bir kaynaktan kendisinden daha yüksek sıcaklığa sahip bir hazneye ısı taşınması mümkün değildir. Yani 20°C de bulunan bir oda ile irtibat halinde bulunan 22-24°C daki odanın sıcaklığını iş yapmaksızın 23°C a çıkarmak imkansızdır.

İkinci prensibin üzerinde durduğu en önemli nokta, ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüşme koşullarını incelemektir.

10-2 (CARNOT) KARNO ÇEVİRİMİ:

Isı alışverişinde bulunan merkezlere ısı kaynakları adı verilir.

Isı alışverişinde bulunan iki kaynağın sıcaklıkları aynı ise burada bir ısı alışverişi söz konusu değildir. Ancak ısı değişiminden söz edilebilir.

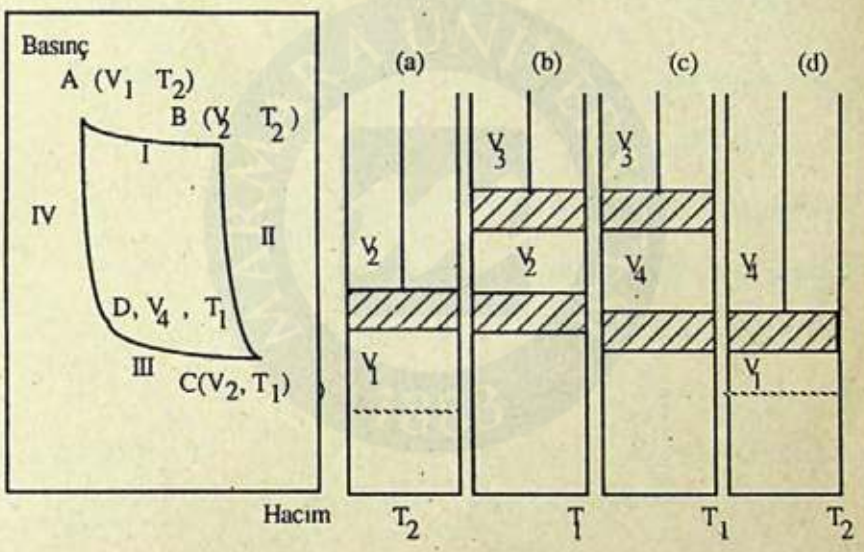
Tek bir ısı kaynağından iş yapmadan ısı almak suretiyle ısıyı işe dönüştürmek mümkün olmadığından ısı akımından iş elde edebilmek için en az iki ısı kaynağına ihtiyaç vardır. Isıyı verene sıcak, ısıyı alana da soğuk kaynak denir. Sıcak kaynaktan ısı alıp soğuk kaynağa ısı veren ve bu arada iş yapan makineye ısı makinesi adı verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Reversibil olarak çalışan bir makine ile, ısı enerjisini sürekli olarak işe dönüştürebilen bir çevrim Karno çevrimidir.

İDEAL BİR GAZA KARNO ÇEVRİMİNİN YAPTIRILMASI:

Karno çevrimi arka arkaya bir izoterm bir adiyabatik, yine bir izoterm bir daha adiyabatik olarak peş peşe dört reversibil değişimden oluşur.



Şekil : 42

Şekilde görüldüğü gibi I. izotermal genişleme, II. adiabatik genişleme III. izotermal sıkışma, IV adiabatik sıkışmadan ibarettir. Bu aşamalar sırasıyla (a), (b), (c) ve (d) pistonlarında şematik olarak gösterilmiştir.

Şimdi bu dört aşamada yapılan işleri ve toplam işi hesaplayalım:

a) İzotermal genişlemede yapılan iş: Genişlemeden dolayı gazın sıcaklığında meydana gelecek artma genişleme işinde harcanmıştır.

$$\Delta E = 0;\ Q_1 = W_1 = RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) Adiabatik genişlemede yapılan iş:
Adiabatik genişlemede ısı absorbe edilmez, Q = 0

$$-\Delta E = W_1 = C_v (T_2 - T_1)$$

c) İzotermal sıkışmada yine ΔE = 0 olduğundan yapılan iş:

$$Q_3 = W_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

d) Adiabatik sıkışmada ise Q = 0 olduğundan yine yapılan iş:

$$-\Delta E = W_{IV} = C_v (T_1 - T_2)$$

İç enerji değişiminde meydana gelen değişim şeklindedir.

Sistemin bu dört aşamada yaptığı toplam iş:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$W = RT\ln \frac{V_2}{V_1} + C_v (T_2 - T_1) + RT\ln \frac{V_4}{V_3} + C_v (T_1 - T_2)$$

(W_1) (W_2) (W_3) (W_4)

$W_{II} + W_{IV} = 0$ olduğundan (işaretçe birbirinin tersi)

$$W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Öte yandan,

$TV^{\gamma-1}$ sabit olduğundan sabit olmayan sıcaklıklardaki noktalar için (A, D) ve (B, C) noktalarında

$T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$ (A, D) noktalarında

$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$ (B, C) noktalarında

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu ifadeler taraf tarafa bölünürse,

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \text{ veya } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad \text{olduğundan}$$

$$W = W_T = R\,(T_2 - T_1)\ln\frac{V_2}{V_1} \quad \text{olur.}$$

$$W_1 = Q_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$
(alınan)

$$W_3 = Q_3 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad \text{taraf tarafa bölünürse,}$$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{T_2 \ln \dfrac{V_2}{V_1}}{T_1 \ln \dfrac{V_3}{V_4}} \quad \text{Buradan} \quad \frac{Q_1}{Q_3} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_3}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

(Q_1 sıcak kaynağın Q_3 soğuk kaynağın ısısı)

$$W_{max} = Q_1 - Q_3 = Q_1 \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Buna göre mekanik bir sistem için verim;

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \text{ dir.}$$

Örnek : Sıcaklığı 250°C olan bir ısı kaynağından sıcaklığı 0°C olan başka bir kaynağa ısı nakledilivor. Bu sistemin verimini bulunuz?

$$\eta = \frac{(250 + 273) - 2273}{250 + 273} = \frac{250}{523} = 0{,}478 \equiv \% 48$$

Örnek : Nasıl bir sistem oluşturalım ki verim % 100 olsun. Verimin % 100 olması için $T_1 = 0$ olması gerekir. T' nin sıfır olduğu yer mutlak sıcaklık noktasıdır.

$$\% 100 = \frac{T_2 - O}{T_2} = 1$$

o halde $T_1 = 0$ alınmak koşulu ile T_2 ne olursa olsun verim daima % 100 olur. Fakat pratikte T = 0 noktasına varmak imkansız olmasa da bir değeri yoktur. Yani bu sıcaklıkta çalışan bir makinadan pratik olarak yararlanılamaz.

Problem : Sıcak kaynağın sıcaklığı $T_2 = 300$ K, soğuk yerin sıcaklığı ise, $T_1 = 200$ K dir. Bu iki kaynak bir ısı makinası olarak çalıştırıldığında verim ne olur?

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{300 - 200}{300} = 0{,}33 \text{ veya } \% 33 \text{ olur.}$$

Bir ısı makinesinde verim katsayısı: İkinci kaynağın absorbe ettiği ısının sistemin işine oranına denir. Buna göre verim katsayısı:

$$\frac{Q_2}{W} \text{ veya } \frac{T_1}{T_2 - T_1} \qquad T_2 > T_1 \text{ dir.}$$

Buna göre yukardaki örnekte verim katsayısı $= \frac{200}{300 - 200} = 2$

Problem : 200°C daki su buharı kazanından 2000 cal değerinde ısı alınıyor. Bu işlem sonunda su buharının sıcaklığı 30°C da düşüyor. Bu işlemde yapılması gerekcn maksimum iş (W_{max}) nedir?

Çözüm :

$$W_{max} = Q_1 \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$W_{max} = 2000 \frac{(200 + 273,16) - (273,16 + 30)}{200 + 273,16} = 718,57 \text{ cal.}$$

Kazanın sıcaklığı, 500°C a çıkarılmış olsa ve kazandan yine 2000 cal lık ısı alındıktan sonra tekrar sıcaklık 30°C düşerse yapılan maksimum iş ne olur?

$$W_{max} = 2000 \frac{(500 + 273,16) - (273,16 + 30)}{500 + 273,16} = 1215,80 \text{ Cal.}$$

görülüyor ki sıcaklıkta % 150 artma olmasına karşılık yapılan işteki artış:

$$\frac{1215,80 - 718,57}{1215,80} \times 100 = \% 40,89 \cong \% 41 \text{ kadardır.}$$

O halde ısı enerjisini büyük bir yüzde miktarıyla işe çevirme imkanı yoktur.

Problem : Bir ısı makinasının verimi % 39 dur. Saatte 5 kg kömür yakıldığına göre kaç beygir gücü (buhar beygiri) verir? 1 kg. kömür yandığında 8.106 kalori verir.

5 Kg kömür yandığında $5x8x10^6 = 40x10^6$ kalori, işe dönüşen ısı:

$Q = W = 40 \times 10^6 \times 0,39 = 15,6 \times 10^6$ kalori / saat

$15,6 \times 10^6 \times 4,18$ Joule $= 15,6 \times 10^6 \times 4,18$ Watt. saniye

$$= \frac{15,6 \times 10^6 \times 4,18}{3600} \text{ Watt}$$

1 B. b (B. beygiri) = 736 Watt

$$= \frac{15,6 \times 10^6 \times 4,18}{3600} \text{ Watt} \qquad \text{kaç B. b eder?}$$

$$\frac{15,6 \times 10^6 \times 4,18}{3600} = 24,6 \text{ B.b eder?}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Problem: 150°C ile 22°C arasında çalışan bir ısı makinesi, çevrim başına 20.000 kgm lik iş yapıyor. Çevrim başına alınan verilen ısıları bulunuz.

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{150 - 22}{423} = 0{,}33$$

$$\text{İş} = W = 20000 \text{ kgm} = \frac{20.000}{0{,}4267} = 46948{,}36 \text{ Kalori (1 Kalori} = 0{,}4267 \text{ Kgm)}$$

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \qquad Q_2 = \frac{46948{,}36}{0{,}30} = 156494{,}53 \text{ Kalorilik}$$

ısıyı yüksek kaynak yerir. Düşük sıcaklıktaki kaynak ise,

156494,53 - 46948,36 = 109546,17 Kalorilik ısı absorbe eder.

Problem: Bir Carnot çeviriminde 5 mol ideal gaz ilk hacmı $V_1 = 30$ lt den son hacmı 50 lt olacak şekilde izotermal ve reversibil olarak $T_2 = 300$ K de genişletiliyor. Soğuk kaynağın sıcaklığı $T_1 = 170$ K olduğuna göre bu çeviriminde yapılan işi kalori, Joule cinsinden işi ve herbir noktadaki P değerlerini bulunuz.

Çözüm :

$$W_T = nR\,(T_2 - T_1)\ln\frac{V_2}{V_1} = 2{,}303\ nR\,(T_2 - T_1)\ \log\frac{V_2}{V_1}$$

$$W_T = 2{,}303 \times 5 \times 1{,}98\,(300 - 170)\log\frac{50}{30} = 657{,}55 \text{ cal.} = 2748{,}56 \text{ J.}$$

Şimdi herbir noktadaki basınçları hesaplayalım:

$$P_1 = \frac{5 \times 0{,}082 \times 300}{30} = 4{,}1 \text{ Atm.}$$

$$P_2 = \frac{5 \times 0{,}082 \times 300}{50} = 2.46 \text{ Atm.}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1} \ ,$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{T_2}{T_1} V_2^{\gamma-1} = V_3^{\gamma-1} .$$

$$\frac{300}{170} (50)^{0,4} = (V_3)^{0,4}$$

$$\log \frac{300}{170} + 0,40 \log 50 = 0,4 \log V_3 \qquad V_3 = 206,84 \text{ lt.}$$

$$P_3 = \frac{5 \times 0,082 \times 170}{206,84} = 0,34 \text{ Atm.}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \qquad V_4 = \frac{V_3 . V_1}{V_2} = \frac{206,84 \times 30}{50} = 124,10 \text{ lt.}$$

Sonuçlar Carnot çevirimindeki düşüncelerle uygunluktadır.

Soru: 200°C bulunan bir ısı makinesinden 3000 kalorilik bir enerji alınıp hiçbir iş yapmadan 250°C da bulunan bir ısı makinasına verilebilir mi?

Cevap: Düşük sıcaklıktaki bir ısı kaynağından, iş yapmadan daha yüksek sıcaklıkta bulunan bir kaynağa ısı nakledilemez.

11-1 ENTROPİ

Reversibil ve istemli (Spontaneous) reaksiyonları gördükten sonra kimyasal reaksiyonları büyük çapta ilgilendiren ve fiziksel değişmelerde büyük bir faktör olan ENTROPİ terimini gözden geçirelim. Entropi üzerine pekçok şeyler söylenebilir. Bunlara geçmeden önce şu sorulara cevap bulmamız gerekir.

1) Entropi nedir?
2) Entropi nasıl ölçülür?
3) Bir reaksiyonun istemli olarak oluşup oluşamayacağı hakkında entropi neler söyler?

1) Entropinin anlamı:

Reversibil bir şekilde meydana gelen olayda absorblanan ısı dQ_{rev} ve olayın oluştuğu ortamın sıcaklığı T ise her reaksiyona bağlı olarak bunların arasında sabit

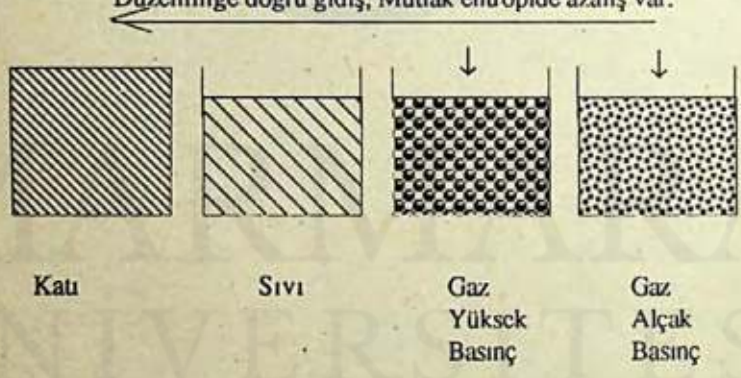
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bir oran vardır ve bu oran

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

şeklinde yazılabilir. $dQ_{rev} = TdS$ sistemin yararsız hale dönüşen işidir. Burada dS sistemin entropisinde meydana gelen değişikliktir. Entropi; bir sistemin düzeninde, düzensizliğe doğru gitme eğilimi olarak bakılabilir. Entropi düzen ve istikrardan kaçış anlamını taşır. Yüksek basınç altında bulunan bir gaz düşünelim. Bu gazdaki moleküllerin üzerindeki basınç azaldığında hareketleri daha serbestleşir. Bulundukları ortamın içinde gelişigüzel hareket ederler. Birbirlerine çarpma ve ortalama serbest yollarına etkileri artar. Moleküllerin hareketlerinde tamamıyla bir düzensizlik hakim olur. Halbuki yüksek basınç altında bulunan gazlardaki moleküllerin hareketi birbirinin hareketiyle sınırlı olduğundan belli düzen içinde hareket etmek zorundadırlar. Maddenin tanecikleri (atom, molekül v.s.) hareketleri sınırsızlığa doğru artıkça taneciklerin arasındaki düzensizlik artar. Düzensizlik artınca da entropi artar. Entropi enerji değildir. Kararsızlığın, düzensizliğin ölçüsüdür.

Maddenin üç halini göz önüne alalım ve aşağıdaki şema üzerinde taneciklerin hareketlerinin serbestliğine bağlı olarak entropinin nasıl değiştiğini görelim.



Şekil: 43

Düzenli olma ve düzensiz kalma ya da düzensizliğe doğru gidiş durumlarını şu şekilde daha kolayca açıklayabiliriz.

İçinde bir beyaz bir mavi bilye bulunan şeffaf bir kutuyu düşünelim, kutuyu sallayıp bıraktığımız vakit bilyelerden biri diğerine göre sağda diğeri de ötekine göre solda olacaktır. Bu işi defalarca tekrar etsek bir üçüncü ihtimal düşünemeyiz. Bilyelerin bir-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

birlerine göre durumu maksimum ve minimum olmak üzere iki durum alır. Ya beyaz ya da mavi sağda veya solda bulunacaktır. Dolayısıyla bu bilyelerin kutunun içinde yerleşmeleri bir düzen içinde yer alacaktır. Şimdi bilyelerin sayısını ve renklerini değiştirelim. Beyaz, mavi kırmızı ve sarı olmak üzere dört bilyeyi aynı şeffaf kutuya koyalım ve kutuyu sallayıp bırakalım. Bilyelerin birbirlerine göre durumlarını gözleyelim. Aynı şeyi tekrar tekrar yaptığımızda ihtimaliyet sınırları çok değişik olan manzaralar elde ederiz. Bilyelerin belli bir düzen içinde olmalarını bekleyemeyiz. Bil-yelerin sayısı artıkça bu düzensizlik artacaktır. Gelişigüzel olarak vasıflandıracağımız bu hareket, maksimum sayıda vaziyet alacak şekilde sıralanma olacaktır.

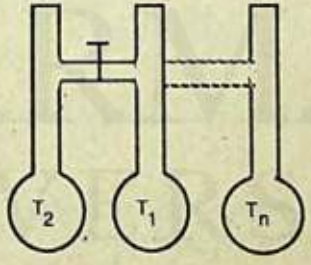
O halde entropi hal fonksiyonu olup maksimum düzensizliğe doğru giden bir davranış gösterir.

Şimdi de reversibil ve irreversibil olaylarda entropinin durumunu inceleyelim:

Kapalı devre halinde çalışan ısı makinelerini göz önüne alalım. yüksek sıcaklıkta bulunan bir kaynaktan (T_2), Q_2 ısısını alıp T_1 sıcaklığındaki bir kaynağa Q_1 ısısını nakleden bir ısı makinesinin reversibil ve irreversibil olarak çalıştığını düşünelim;

a) Dönüşüm reversibil olsun ve arka arkaya sonsuz sayıda değişim yapılsın:

Herbir makinenin sıcaklığı $T_2, T_1 \ldots\ldots T_n$ olsun ve $T_2 > T_1 \ldots\ldots > T_n$ düşünülsün şekil (44) iki ısı makinesi dengeye ulaştığında makineler arasında termik ve ısısal denge sağlanır. ($Q_2 = Q_1 = \ldots\ldots Q_n$, $T_2 = T_1 = \ldots\ldots T_n$ olur.)



Şekil : 44

Sistemin aldığı ısı pozitif verdiği ısı negatif kabul edildiğine göre arka arkaya yapılan ısı alışverişlerinde şu eşitlikler vardır.

$$\frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{|Q_1|}{T_1} \quad \text{veya} \quad \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

Isı makineleri arasında arka arkaya yapılan ısı alışverişleri, sonsuz sayıdaki alışveriş

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

için tüm oranların toplamı sıfır olur yani;

$$\sum \frac{Q_{rev}}{T} = 0$$

Küçük değişimler için

$$\sum \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

Buna göre reversibil dönüşmelerde entropi toplamı sıfırdır.

b) Dönşüm irreversibil olsun aynı şekilde arka arkaya sonsuz sayıda değişim yapılsın:

Dönüşümler irreversibil olduğu için $Q \neq Q'_1 \quad T_2 \neq T_1$ olduğundan

$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q'_1}{T_1} < 0$ dir. $Q_2 > Q'_1$ dir çünkü;

Q'_1 irreversibil kapalı çevrimde soğuk kaynağa verilen ısı miktarıdır. Her iki çevrim için verim;

$$\eta_{rev.} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \qquad \text{ve} \quad \eta_{irr..} = \frac{Q_2 - Q'_1}{Q_2}$$

yazılabilir. Q'_1 ve Q_1 soğuk kaynaklara verilen ısılar olduklarından işaretleri negatiftir.

Reversibil çalışan sistemlerde maksimum iş yapıldığından bu sistemlerin verimi de irreversibil çalışan sistemin veriminden büyüktür.

$\eta_{rev.} > \eta_{irr.}$ o halde:

$|Q'_1| > |Q_1|$ olmalıdır. Buradan $|Q_2| > |Q'_1|$ olduğu kolayca görülebilir. Buradan da yukarda yazılan

$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q'_1}{T_1} < 0$ sonucuna kolaylıkla varılabilir.

Bunun anlamı şu; Q_1 iki kaynak arasında kendiliğinden akan ısı, Q'_1 ısısı ise dışardan iş harcayarak sıcak kaynaktan alınan ısıdır. Q'_1 nün Q_1 den büyük olması beklenen bir sonuçtur. Bundan ötürü,

$$\sum \frac{Q_{irr}}{T} \leq 0 \quad , \quad \text{yazılabilir.}$$

küçük değişimler için,

$$\sum \frac{dQ_{irr}}{T} \leq 0$$

Genel olarak (reversibil, irreversibil dönüşümler için)

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0 \quad ,$$

veya

$$\sum \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad , \quad \text{olur.}$$

Entropi: Bir sistemde T sıcaklığındaki bir halden bir başka hale reversibil olarak geçişte absorbladığı ısı miktarının T mutlak sıcaklık cinsinden sıcaklığa oranı olduğuna göre şu şekilde yazılabilir.

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Küçük değişimler için

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Bir sistemin etropisinde meydana gelen değişme, sistem bir durumdan diğer duruma geçerken izlediği yollara bağlı olmayıp sadece ilk ve son hallere bağlıdır. Entropi de iç enerji gibi madde miktarına ve sıcaklığa bağlı olan bir termodinamik fonksiyondur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Entropide meydana gelen değişme;

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad \text{veya;}$$

$$\Delta S = \sum S_{\text{ürün}} - S_{\text{reaktan}}$$

Bu ifadelerden sisteme sabit bir T sıcaklığında Q kadar bir ısı verildiğini düşünelim verilen Q ısısı,

$$Q_{rev} = \Delta S.T$$

verilen ısının sıcaklıkta bir değişme yapmadan sistemin entropisini değişmede harcanmıştır. Verilen ısı herhangibir iş karşılığı değildir. ΔST'ye bir tür harcanmış enerji olarak bakılabilir.

Bir sistemin iç enerjisinde meydana gelen değişim;

$$dE = dQ - dW$$
$$dW = dE + dQ$$

olduğundan ve dQ yerine dST eşitliği yazılırsa

$$dW = dE + dST$$

elde edilir. dST terimi kullanılmaya uygun olmayan enerji olduğu için dST terimi artıkça dW yararlılık yönünden azalacaktır.

Yani bir sistemin entropisi arttığında iş yapma gücü azalır demektir. Sonuç olarak entropileri artan sistemler iş yapma güçlerini kaybederler.

Bir sistemin toplam entropisi yönünden üç şey söylenebilir.

1) Sistemin kaybettiği ısı tamamen çevresine verilirse sistem ve çevresi ısı yönünden dengededir. Sistemin verdiği Q' ısısını, çevre almıştır (Q"). | Q' | = | Q" | bundan ötürü sistemin toplam entropisi $\Delta S_T = 0$ dir. Bu sistemlere reversibil denir.

2) $\Delta S_T > 0$ olabilir yani sistemin entropisinde artma vardır. Sistem kararsız hale doğru gidiyor demektir.

3) $\Delta S_T < 0$ olamaz. Çünkü bir sistemin toplam entropisinde azalma olamaz. Ancak entropisi yüksek olan durumdan, entropisi daha düşük olan duruma geçebilir. Örnek

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

buharın entropisi yüksek, sıvının ve katının entropileri düşük olduğu gibi.

Bir sistemde birden fazla değişim söz konusu ise bunların hepsinde ayrı ayrı meydana gelen değişimlerin entropilerinin toplamı sistemin toplam entropisini verir.

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \ldots\ldots\ldots \Delta S_n \text{ dir.}$$

- 20°C da bulunan buz 150°C su buharı haline geçinceye kadar geçirdiği fizik değişmelerin hepsinde meydana gelen entropi değişimlerinin toplamı toplam entropiyi verir.

Isı alışverişinde bulunan iki sistemden birinin entropisi artarsa diğerinin entropisi azalır. Reversibil sistem için entropi değişimi sıfır, irreversibil değişim için entropi değişimi pozitiftir.

$$\Delta S > O \rightarrow \text{İrr}$$
$$\Delta S = O \rightarrow \text{Rev.}$$

11-2 Entropinin Fizik anlamı :
Entropi fizik bakımından düzensizlik, kargaşalık olarak ifade edilir.

$$\Delta S = k \ln \frac{\text{İkinci haldeki düzensizlik}}{\text{Birinci haldeki düzensizlik}}$$

Bu söylenenlerden şu sonuca varılır.

1) Evrenin toplam enerjisi sabittir (E sabit).
2) Evrenin toplam entropisi artar (S artar).

Bu sonuçlardan ikincisinin anlamı çok önemlidir. Entropinin artması yani düzensizliğin artması demek olan bu ifade, kendiliğinden olan dönüşmelerde daima faydalı durumdan daha az yararlı duruma geçilmektedir. Bunu şöyle de ifade etmek mümkündür. Evrenin iş yapma gücü giderek azalmaktadır.

Entropinin fonksiyonları, Entropinin bağlı olduğu etkenler:
Entropi, sistemin hal fonksiyonlarından biri olduğu için termodinamik fonksiyonların bağlı olduğu değişkenlere bağlıdır. Bunlar bilindiği gibi temel değişkenler sıcaklık (T), hacım (V) ve basınç (P) dir. T bağımsız değişken kabul edilirse,

$S = f(T, V)$
$S = f(T, P)$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

şeklinde ifade edilebilir.

Değişkenler T ve V ise,

S = f (T, V) fonksiyonunun kısmı türevi alındığında ve gerekli düzenlemeler yapılıp denklemin düzenlenmesi sonucunda

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dV$$

eşitliği elde edilir.

Değişkenler T ve P ise,

S = f (T, P) fonksiyonunun yine kısmi türevi alınır ve gerekli düzenlemelerden sonra

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

sonucu elde edilir.

11-3 Entropi değişiminin hesabı:
Her zaman olduğu gibi ideal şartlarda hesap yapmak hem kolay hem de güvenilir olduğundan, entropinin hesaplanması işleminde de ideal gazların entropilerinin hesaplanmasını örnek alalım.

a) Sabit hacimdaki entropi değişiminin hesaplanması:
İdeal gaz kanunlarından yararlanılarak bir mol ideal gaz için sabit hacimde, basıncın sıcaklıkla değişimi şu şekilde yazılabilir.

$$PV = RT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_v = \frac{R}{V}$$

olur. Diğer yandan bir sistemin iç enerjisinde meydana gelen değişme;

$C_v dT = dE = dQ_{rev} - (pdv)$ ve $TdS = dQ_{rev.}$ eşitliklerinden

yararlanarak;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$dE + (pdv) = dQ_{rev} = TdS$ yazılacak olursa,

$C_v dT + d(pdv) = TdS$ olur. Her iki yanı T ile bölersek

$$dS = \frac{C_v dT}{T} + \frac{P}{T}\, dv$$

$$C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{RT}{T}\right) \frac{dV}{V} = dS$$

$$\Delta S = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2{,}303\, Cv \log \frac{T_2}{T_1} + 2{,}303 R \log \frac{V_2}{V_1}$$

elde edilir.

Dönüşüm sabit sıcaklıkta yapılırsa sıcaklık terimi kalkar ve

$$\Delta S = 2{,}303\, R \log \frac{V_2}{V_1}$$

elde edilir.
Benzer şekilde sabit hacım için,

$$\Delta S = 2{,}303 C_v \log \frac{T_2}{T_1}$$

sabit hacımdaki değişim için ifadesi elde edilir.

C_v'nin sıcaklığa bağlı olmadığı değişim sınırları arasında hem sıcaklığa hem de hacme bağlı olarak entropi değişimi için,

$$\Delta S = 2{,}303 C_v \log \frac{T_2}{T_1} + 2{,}303\, R \log \frac{V_2}{V_1}$$

ifadesi elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Problem : İki atomlu (C_v = 4,98 cal.mol^{-1}. derece $^{-1}$) 2 mol idcal gaz 20°C da 4 lt hacım işgal ediyor. Aynı gaz 120 °C da 80 lt hacımda bulunduğunda entropisinde meydana gelen değişmeyi bulunuz?

$$\Delta S_T = 2{,}303\ nC_v \log \frac{T_2}{T_1} + 2{,}303 nR \log \frac{V_2}{V_1} = 2{,}303n \left(Cv \log \frac{T_2}{T_1} + R \log \frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S_T = 2{,}303 \times 2 \left(4{,}98 \log \frac{393{,}16}{293{,}16} + 1{,}98 \log \frac{80}{4}\right) = 14{,}79 \text{ E.b.}$$

b) Sabit basınçtaki değişimler için entropi değişimi:

$$\Delta S = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P} \text{ alınırsa}$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} = R \frac{dp}{p}$$

integre edildiğinde

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} Cp \frac{dT}{T} - \int_{P_1}^{P_2} R \frac{dp}{p}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = 2{,}303\ C_p \log \frac{T_2}{T_1}\ 2{,}303\ R \log \frac{P_2}{P_1} \text{ ifadesi elde edilir.}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sabit basınç için

$$\Delta S_p = 2{,}303\ C_p \log \frac{T_2}{T_1}$$

İzotermal genleşme ve sıkışmalarda (ideal gazlarda) entropi değişimi

$$\Delta S_T = 2{,}303\ R.\log \frac{V_2}{V_1} = -\ 2{,}303\ R \log \frac{P_2}{P_1}$$

Örnek : Tek atomla ($C_p = 4{,}96$) bir mol ideal gazın 0°C ve 0,5 Atm. basınçtan 200°C ve 3 Atmosfer basınca çıkarılmasında entropi değişimini hesaplayınız.

$$\Delta S = 2{,}303 \times 4{,}96 \log \frac{473}{273} - 2{,}303\ R \log \frac{3}{0{,}5}$$

$$\Delta S = 2{,}303 \times 4{,}96 \log \frac{473}{273} - 2{,}303.\ 8{,}3\ \log \frac{3}{0{,}5} = -\ 3{,}49 \text{ Joule}$$

Örnek : Sabit sıcaklıkta bir atomlu bir mol gazın hacmi 10 kat artırıldığında entropisi ne kadar değişir?

$$\Delta S_T = 2{,}303 \times R \log \frac{V_2}{V_1} = 2{,}303 \times 8{,}3 \log \frac{10V_1}{V_1} = 19{,}13 \text{ Joule.mol}^{-1} \text{ derece}^{-1}$$

Bu değişim sonunda basınç 0,5 atmosfere düştüğünü kabul ederek başlangıçta gazın basıncı kaç atmosferdir bulunuz?

Fiziksel dönüşümlerde entropi değişmesinin hesabı:
Fiziksel değişmeler, erime, buharlaşma, sublimleşme gibi olaylar sabit sıcaklık ve basınçta reversibil değişmelerdir. Bu dönüşümlerde entropi değişimi

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{dir.}$$

Arka arkaya erime, buharlaşma, süblimleşme olayları meydana gelirse herbir kademedeki entropi değişimlerinin toplamı toplam entropiyi verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek: Bir mol gram suyun 100°C 1 Atm. basınç altında buhar haline geçerken entropisinde meydana gelen değişimi bulunuz.

$$H_2O\ (sıvı) \rightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta H = 540 \times 18$$

$$\Delta S = \frac{540 \times 18}{373} = 26{,}06 \text{ kal. derece}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1 Atmosfer basınç altında alınan bir mol sıvı (100°C) suyun 0,1 Atm. basınç altında buhar haline geçmesi için entropisindeki değişimi bulunuz? Bu problemde iki değişim vardır. İzotermik buharlaşma ve izotermik genişleme

$$\Delta S = \Delta S_{buharlaşma} + \Delta S_{genişleme}$$

$$\Delta S = \frac{540 \times 18}{373} + 2{,}303 \times 1{,}98 \log \frac{1}{0{,}1} = 26{,}06 + 4{,}57 = 30{,}54 \text{ Kalori mol}^{-1} \text{ derece}^{-1}$$

0°C 1 mol buzun erimesindeki entropi değişimini bulunuz ve buharlaşma etropisi ile karşılaştırınız.

$$\Delta S = \frac{79{,}7 \text{ Kal.g}^{-1} \times 18\text{g}}{273 \text{ K}} = 5{,}26 \text{ Kalori mol}^{-1}\text{. derece}^{-1}$$

Aynı madde miktarı için buharlaşma entropisi daha fazla olduğu görülmektedir. Çünkü buharlaşmada moleküllerin düzensizliği erime durumundan daha fazladır.

Problem : 0°C da alınan 10g buz yalıtılmış bir sistemde 40°C da olan 50 gram suya katılıyor. Entropi değişimi nedir? Buzun erime ısısı 80 kal. g^{-1} suyun spesifik ısısı 1 $kalg^{-1}$

Karışımın son sıcaklığı;

Buzun erimesinden aldığı ısı + Belli sıcaklığa varıncaya kadar aldığı ısı = 40°C bulunan 50 gram suyun verdiği ısıdır.

$10 \times 80 = 50 \times 1\ (40 - \theta) \rightarrow \theta = 20°C$ olur.

$$\Delta S = \Delta S_{eri.} + \Delta S_{ısınma} - \Delta S_{soğuma}$$

$$\Delta S = \frac{10 \times 80}{273} + 2{,}303 \times 10 \times 1. \log \frac{293}{273} - 2{,}303\ 50 \times 1. \log \frac{313}{293}$$

$$= 0{,}344 \text{ Kalori. derece}^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Problem: -10°C da alınan bir mol buzun 100°C da buhar haline getirildiğindeki entropi değişmesini hesaplayınız? Buzun spesifik ısısı 0,5 kal. erime spesifik ısısı 79,8 kal. suyun spesifik ısısı 1, buharlaşma spesifik ısısı 540 kalori.

Bu işlemde arka arkaya sırasıyla dört değişim meydana geliyor.

1) -10°C buz → 0°C da buz → $\Delta S_1 \rightarrow 2{,}303 C_p \log \frac{T_2}{T_1}$

2) 0°C buz → 0°C da su → $\Delta S_2 \rightarrow \Delta H_{eri}/T$

3) 0°C su → 100°C da su → $\Delta S_3 \rightarrow 2{,}303 C_p \log \frac{T_2}{T_1}$

4) 100°C su → 100°C da buhar → $\Delta S_4 \rightarrow \Delta H_{bu.}/T$

toplam entropi bu dört aşamadaki entropilerin toplamından oluşur.

$$\Delta S_T = 2{,}303\ (0{,}5 \times 18) \log \frac{273}{263} + \frac{79{,}8 \times 18}{273} + 2{,}303 \times (18 \times 1) \log \frac{373}{273}$$

$$+ \frac{540 \times 18}{373} = 37{,}2753 \text{ e.b}$$

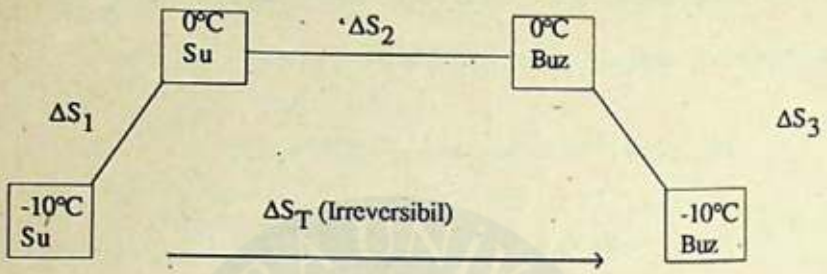
Problem: Entropi değişimi bir dönüşümün geçirdiği ara kademelere bağlı olmayıp sadece ilk ve son hale bağlı olduğu bilindiğine göre -10°C de aşırı soğutulmuş 2 mol suyun -10°C buz haline geçmesi sırasında entropisinde meydana gelen değişimi bulunuz?

Çözüm: Aşırı soğutulmuş suyun irreversibil şekilde buza dönüşmesi bir aşamada olur. -10°C su → −10 °C buz.

Reversibil bir dönüşüm olsaydı üç kademeden geçmesi gerekirdi. Bunlar a) -10°C daki 1 mol su 0°C su, b)0°C daki suyun donması ve c) 0°C deki buzun -10°'a kadar soğutulmasıdır. Sistemin toplam entropisi, irreversibil olarak tek aşamadaki entropisine eşittir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ olmalı, şematik olarak şu şekilde gösterilmiştir.



$$\Delta S_1 = \int_{263,16}^{273,16} C_v dT = 2 \times 18 \times 2,303 \log \frac{273,16}{263,16} = 1,34 \text{ e.b/2 mol}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{2 \times 18 \times 80}{273,16} = -\frac{2880}{273,16} = -10,54 \text{ e.b/2mol}$$

Donma ısısı erime ısısının aynı işaretçe tersidir.

$$\Delta S_3 = \int_{273,16}^{263,16} \frac{dT}{T} = 2x18x0,5x2,303 \log \frac{263,16}{273,16} = 0,67 \text{ e.b/2 mol}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 1,34 + (-10,54) + (-0,67) \text{ e.b./2mol}$$

$\Delta S = -4,94$ e.b./mol bulunur.

11-4 ideal gazlar izotermal olarak karıştırıldıklarında Entropi değişmeleri:

Mol sayıları sırasıyla n_1 ve n_2 olan iki ideal gaz (He, Ne gibi) hacimleri de yine sırasıyla V_1 ve V_2 olsun. Bu iki gaz aralarında musluk bulunan iki balonda ayrı ayrı bulunmuş olsunlar. Musluk açılınca gazlar birbirine karışır. Gazlar ideal olduğu için aralarında herhangi bir etki olmayacağından karışma sonucunda gazların sadece toplam hacimları sabit kalacak şekilde $(V_1 + V_2)$ herbir gazın hacmı değişmiştir. Gazların sırasıyla entropileri şöyle olacaktır.

a) Birinci gazın entropisi:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
Teknik Eğitim Fakültesi
Kütüphanesi

b) İkinci gazın entropisi;

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_2}$$

olacaktır. Karışımın toplam entropisi,

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} + n_2 R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_1}$$

$$= n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_2}$$

Son ifadeden anlaşılacağı üzere, idcal gazların karışması sonucunda herhangi bir reaksiyon olmamasına karşılık entropileri artar.

Sabit bcsınçta ve sabit sıcaklıkta n_1 ve n_2 mol sayılarında bulunan V_1 ve V_2 hacmindaki iki gazın mol sayıları arasındaki oran idcal gaz denklcminden

$$PV_1 = n_1 RT$$
$$PV_2 = n_2 RT$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

Şeklinde olduğu görülür.
Herbir gazın mol kesrini x_1 ve x_2 ilc göstcrecek olursak

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad , x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{n_1}{n_1 + n_2}}{\frac{n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{x_1}{x_2} \quad , n_1 \sim x_1, n_2 \sim x_2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2}$ olur. Buradan,

$\frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{x_1 + x_2}{x_2}$ ve $\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{x_1 + x_2}{x_1}$ olur.

$$\Delta S = R \left(x_1 \ln \frac{x_1 + x_2}{x_1} + x_2 \ln \frac{x_1 + x_2}{x_2} \right)$$

ifadesi elde edilir.

$x_1 + x_2 = 1$ olduğundan, $\ln (x_1 + x_2) = 0$ dır.

$\Delta S = - R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$ olur.

Problem : Mol kesirleri sırasıyla 0,1 ve 0,9 olan He ve Ne gazları izotermal bir şekilde karıştırılıyor. Sistemin entropisinde meydana gelen değişimi bulunuz.

$\Delta S = - R (0,1 \ln 0,1 + 0,9 \ln 0,9) = - R (-0,32) = 0,64$ e.b mol^{-1} olur.

Entropi enerji olmadığına göre, enerji birimleriyle ifade edilmez. Çoğu kez e.b (entropi birimi) şeklinde ifade edilir. Birimi R, C_v, ve C_p'nin birimlerine bağlıdır. Formüllerden görüleceği üzere entropinin birimini tayin eden bu üç sabittir.

12- 1. TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ PRENSİBİ:

Fiziksel ve kimyasal değişimlerde çoğu kez maddenin makroskobik alanda meydana gelen değişimleriyle ilgileniriz. Halbuki bir maddenin makroskobik ve mikroskobik özelliklerini beraberce göz önüne alırsak her iki durumda da birtakım değişiklikler olacağı aşikardır. Maddenin makroskobik alandaki değişmeleriyle ilgilenen konu klasik mekaniktir. Bu özellikler de erime, donma v.s. gibi özelliklerdir. Bunların yanında maddeyi oluşturan taneciklerin, molekül, atom, hatta elektronların da hareketlerini göz önüne almak gerekir. Özellikle moleküllerin hareketi sıcaklıkla artar ve dolayısıyla bunların hareketi termik hareket olarak kabul edilebilir. Maddenin mikroskobik özellikleriyle ilgilenen konu kuantum mekaniğidir. Kuantum mekaniği açısından da maddenin çekirdek dışındaki olayları son derece önem taşır.

Biz düşünceleri biraz molekül düzeyde tutalım ve moleküllerin hareketinin sıcaklıkla değişimini göz önüne alalım. Moleküllerin hareketi sıcaklığa bağlıdır. Yani kinetik enerjileri sıcaklık düşünce azalır. Mutlak sıfır noktasında bu hareketin pratik olarak

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sıfır olduğu varsayılır. Dolayısıyla mutlak sıcaklık noktasında entropi sıfır olmalıdır.

Eğer mikroskobik hallerin sayısına W dersek o vakit sistemin 1 mol için mutlak entropisi;

$$S = \frac{R}{N} \ln W$$

yazılabilir. Burada R gaz sabiti N avagadro sayısıdır. 1mol maddeiçin $W = 10^{23}$ mertebesindedir. Mutlak entropiler de madde miktarına bağlı olduğu ortaya çıkmaktadır.

Maddenin taneciklerinin hareketinin en büyükk etkeni sıcaklık olduğunu varsayarak termodinamiğin üçüncü prensibi için şunu söyleyebiliriz.

Tüm katı kristal cisimlerin entropileri mutlak sıfırda sıfırdır.
$S_{OK} = 0$ dır.

Herhangibir sıcaklıkta bir maddenin entropi değişimi

$\Delta S = S^{o}_{TK} - S^{o}_{OK}$ dır.

Örneğin 25°C da bir maddenin entropisinde meydana gelen değişim,

$\Delta S = S^{o}_{298K} - S^{o}_{OK} = S^{o}_{298K}$

Bu, maddenin mutlak entropisidir.

Solid cisim OK ile 298 K dereceleri arasında herhangibir değişme (fiziksel, kimyasal) uğramassa, entropisi şu şekilde hesaplanır.

$$S^{o}_{298} = \Delta S = \sum \frac{Q_{rev}}{T} = n \int_{0}^{298} C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Solid (katı) cisim birtakım fiziksel değişimlere uğrar ve molar ısısı da sıcaklıkla değişirse tüm aşamalardaki entropi değişimlerin toplamı katının mutlak entropisini verir. Arka arkaya beş kademe gösteren bir maddenin entropisi;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$S_T = \int_0^{T_e} C_p d\ln T + \frac{\Delta He}{T_e} + \int_{T_e}^{T_b} C_p d\ln T + \frac{\Delta H_b}{T_b} + \int_{T_b}^{T} C_p d\ln T$$

1 2 3 4 5

şeklinde ifade edilir.

Örnek : Bir atmosfer basınçta katı mağnezyumun molar ısı kapasitesi 0°C - 600°C arasında $C_p = 20{,}0 + 5{,}46 \times 10^{-3} T \quad 28{,}6\, T^{-2}\ JK^{-1}\ mol^{-1}$ ile verildiğine göre 27°C - 227°C arasında ısıtılan katı mağnezyumun entropi değişmesi ne olur?

Çözüm: Mağnezyum verilen sıcaklıklar arasında erimediği ve herhangi bir değişime uğramadığından entropisi sadece taneciklerin termik hareketinden ileri gelir. Verilen sıcaklıklar arasında entropi için şu bağıntıdan yararlanılır.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{300}^{500} (26{,}0 + 5{,}46 \times 10^{-3}\, T - 28{,}6\, T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{300}^{500} \frac{26{,}0}{T}\, dT + 5{,}46 \times 10^{-3}\, dT - 28{,}6 \times T^{-3}\, dT \text{ olur.}$$

değerler yerine konursa,

$$\Delta S = 26 \ln \frac{T_2}{T_1} + 5{,}46 \times 10^{-3} (T_2 - T_1) - \frac{28{,}6}{(-2)} (T_2^{-2} - T_1^{-2})$$

$$\Delta S = 26 \ln \frac{500}{300} + 5{,}46 \times 10^{-3} (500 - 300) + 14{,}3 \left(\frac{1}{500^2} - \frac{1}{300^2}\right) = 13{,}4 \text{ e.b.}$$

Problem: Erime noktası 172,12 K olan klorun bu sıcaklıkta katı klordan 298,15K'e kadar bir mol klor gazının sıcaklığının değişmesinde, standart mutlak entropisini, aşağıda klor için verilen bilgilerden yararlanarak bulunuz.

Verilenler:

ΔH_e = 1,531k.calmol^{-1}, klorun kaynama sıcaklığı 239,05 K
C_p = 172,12 - 239,05K ≡ 15,70 cal mol^{-1} derece^{-1}.
ΔH_b = 4,878 k.calmol^{-1}

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$C_p = 239,05 - 298,15K \equiv 8,2 \text{ calmol-1 derece}^{-1},$$

Çözüm: Klor, bu problemde iki fiziksel değişim ve iki ayrı alanlarda sıcaklığı değiştirmektedir. Yani dört basamaktan geçecektir.

1. Basamak klorun 172,12 K de erimesi

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta H_e}{T} = \frac{1531}{172,12} = 8,89 \text{ e.b/mol}$$

2. Basamak klorun 172,12 K den kaynama noktası olan 239,05 K sıcaklığına yükselmesi

$$\Delta S_2 = C_p \int \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 \times 15,70 \log \frac{239,05}{172,12}$$

$$= 5,16 \text{ e.b. mol}$$

3. Basamak klorun buharlaşmasındaki entropi değişimi

$$\Delta S_3 = \frac{4878}{239,05} = 20,40 \text{ e.b/mol}$$

4. Basamak 237,05 den 298,15 K'e sıcaklığın yükselmesidir.

$$\Delta S_4 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 \times 8,21 \log \frac{298,15}{239,05} = 1,81 \text{ e.b/mol}$$

ΔS_T = Klorun bu sıcaklıklar arasında entropisinde meydana gelen değişme,
$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 8,89 + 5,16 + 20,40 + 1,81 = 36,26$ e.b/mol olur.

12-2 Standart Mutlak Entropiler:
Gazların 1 atmosfer basınç altında, sıvıların aktiviteleri 1 olması durumunda; katıların ise kristal hallerinin düzgün olması halinde entropilerine mutlak entropi adı verilir. Bu değerler cetveller halinde verilir.

Mademki OK de her maddenin mutlak entropisi sıfır olarak kabul ediliyor. Buna göre 25°C (298 K) da maddelerin entropileri, onların standart mutlak entropileri-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

dir.Aşağıdaki çizelgede bazı element, bileşik, gaz ve iyonların standart mutlak entropileri verilmiştir.

Madde	Durumu	S°	Madde	Durumu	S°
Ag	Element	10,20	He	(Tek atomlu gaz)	30,13
Fe	"	6,49	H_2	(İki atomlu gaz)	31,21
B	"	1,70			
AgCl	Bileşik	22,97	NO	(İki atomlu gaz)	50,34
C_uO	"	10,40	CO_2	(Üç atomlu gaz)	51,06
$Na_2SO_4.10H_2O$	"	141,70			
			H^+	(İyon)	0,00
$Ca(OH)_2$	"	17,40	Mn^{++}	"	-20,00
			F^-	"	-2,30
C_2H_4	(Bileşik gaz)	52,45	MnO_4^-	"	45,40

Mutlak entropi sıcaklığa bağlı olarak

$$S° = C_p \frac{dT}{T}$$

İfadesiyle verildiğine göre, iki çarpanın (Cp/T ile dT veya Cp ile lnT) fonksiyonudur. Yani yüzey boyutundadır. Buna göre mutlak entropiler grafik yolla hesaplanabilir. Şekil (45a) ve Şekil (45b) de mutlak entropilerin grafik yolla bulunmasını gösterir.

Şekil (45a) için mutlak entropi değişimi (taralı kısım)

$$S = C_p \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)\left(\frac{T_2 - T_1}{2}\right)$$

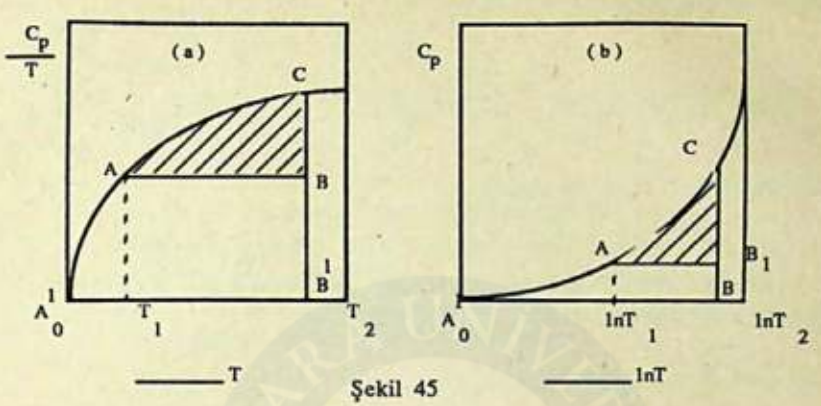
Şekil (45b) için mutlak entropi değişimi (taralı kısım)

$$S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

dir. Her iki durumda da ABC taralı kısmın alanlarını verir.

C_p'nin sıcaklıkla değişik değerleri alınacaktır. Üçgenin alan formülü geçerlidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 45

Şekil (45a.b) : T_2, T_1 sıcaklıkları arasında entropide meydana gelen değişme taralı alanlarla gösterilen kısımlardır.

Benzer A'B'C' şekillerinin alanlarından da mutlak sıfır noktasından başlayarak standart mutlak entropiler hesaplanabilir. Ancak mutlak entropilerin hesabında OK'e inmeye gerek yoktur. 10-15 K den başlayarak hesap yapmak daha uygundur. 0,01K'e kadar ulaşılmış ama oldukça zor bir işlemdir. OK-ile 15K arasında mutlak entropinin;

$$S_{(0\text{-}15)K} = C_p/3$$

ifadesiyle hesaplanacağı ifade edilmiştir.

Problem: 25°C bulunan 50 gram suyu 40°C çıkarmak için entropisi ne kadar değişir grafik yolla bulunuz. Suyun standart entropisi 16,72 kalori.mol^{-1} derece^{-1} olduğuna göre 40°C ki mutlak entropisini a) Grafik yolla, b) Hesap yolla bulunuz.

Çözüm: 40-25°C arasında entropide meydana gelen değişim:

a)

$$S = C_p \left[\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right] \left[\frac{T_1 - T_2}{2}\right] = 50x1 \left[\frac{1}{298} + \frac{1}{313}\right]$$

$$\left[\frac{313 - 298}{2}\right] = 2.39 \text{ e.b/mol}$$

$$\Delta S_{313} = \Delta S_{298} + C_p \int_{29}^{313} \frac{dT}{T} = 16,72 + 2,39 = 19,17 \text{ e.b/mol}^{-1}$$

b) Aynı problemi hesap yoluyla çözelim

$$\Delta S_{313} = \Delta S_{298} + C_p d\ln T \rightarrow 16{,}72 + 50 \times 1x\ 2{,}303 \log \frac{313}{298} = 19{,}17$$

Kalori. mol^{-1} $der.^{-1}$ (c.b/mol)

12-3 Kimyasal reaksiyonların standart entropilerinin değişimi:
Genel şekliyle bir kimyasal reaksiyon şu şekilde yazılır.

$$aA + bB + ... \rightleftarrows kK + lL + ...$$

$\Delta S° = (kS°_K + lS°_L + ...) - (aS°_A + bS°_B + ...)$ genel ifadesinden,

yararlanarak diğer tüm termodinamik fonksiyonlar gibi standart entropiler de hesaplanır.

Örnek:
$CaCO_3$ (k) → CaO (k) + CO_2 (g)

Reaksiyonunun standart mutlak entropi değişmesini bulunuz? Reaksiyonda yer alan maddelerin standart mutlak entropileri şöyledir.

$$S°_{CaO} = 9{,}50 \text{ c.b}, S°_{CO_2} = 51{,}10 \text{ c.b}, S°_{CaCO_3} = 22{,}20 \text{ c.b.}$$

$\Delta S° = S°CaO + S°CO_2 - S°CaCO_3 = 9{,}50 + 51{,}10 - 22{,}20 = 38{,}4$ c.b/ formül gram.

Bir sistemin entropisine düzensizlik açısından bakacak olursak,

$$\Delta S = k\ln W = k\ln \frac{\text{İkinci haldeki düzensizlik}}{\text{İlk haldeki düzensizlik}} = \frac{R}{N} \ln W$$

$S_o = k\ln W = k\ln 1 = 0$ (Mutlak sıcaklık noktasında atomların veya moleküllerin sadece bir düzenleri vardır.)
Dolayısıyla mutlak sıcaklık noktasında $S_o = 0$ dır.
Örnek: Bir sistemin düzensizliği sıcaklıkla 40 kat değiştiğine göre; entropisinde a) Molekülbaşına, b) Molbaşına meydana gelen değişimi bulunuz.,

$$a)\ \Delta S = k\ln W = \frac{R}{N} \ln w = \frac{8{,}31}{6{,}02 \times 10^{23}} \ln 40 = 5{,}13 \times 10^{-23} \text{ erg.der.}^{-1} \text{ molekül}^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) $\Delta S = R\ln w = 8{,}31 \ln 40 = 30{,}65$ erg. derece^{-1} mol^{-1}

13- 1 TERMODİNAMİĞİN KİMYADAKİ UYGULAMALARI, SERBEST ENERJİ VE DENGE:

Bir reaksiyonun entropi değişiminin büyüklüğü, reaksiyon hakkında bir fikir vermekle beraber reaksiyonun dengesi hakkında kesin bir fikir veremez. Örneğin; $\Delta S = 0$ reaksiyonu reversibil, $\Delta S > 0$ reaksiyonu irreversibil olabilir. Fakat kesin neticeye varabilmek için başka bir termodinamik fonksiyona gerek vardır. Bu fonksiyon serbest entalpidir. Serbet entalpi değişik kaynaklarda farklı farklı sembollerle gösterilir. (A, F, G). Bizim göstereceğimiz sembol G olacaktır.

$$H = E + PV$$

$$G = H - TS$$

$$G = E - TS + PV$$

$$G_2 - G_1 = \Delta G = W_{max} - P\Delta V = W_{net}$$

Bir sistemin serbest entalpisine sistemin net işi olarak bakılmalıdır. Örneğin reversibil bir pilin E.M.K = E ise bu pilin 1F lık elektrik miktarı için net işi, diğer bir ifadeyle serbest entalpi değişimi,

$$\Delta G = -nFE$$

$G = E - TS + PV$ ifadesinin diferansiyeli alınır. Gerekli düzenlemeler yapıldığında,

$$dG = dE - TdS - SdT + PdV + Vdp$$
$$dG = dE - TdS + PdV - SdT + Vdp$$
$$dG = dE - dE - SdT + Vdp$$
$$dG = -SdT + Vdp$$
$$dE = Q_{rev} - PdV$$
$$dE = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Sabit basınçta $dp = 0$

$$dG = -SdT$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sabit sıcaklıkta $dT = 0$ ve $dG = Vdp$ den

$$\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial V}\right)_T = -\Delta V \text{ bulunur.}$$

Standart Serbet Enerjiler:
İç enerji ve entalpide olduğu gibi serbest entalpide de ancak değişimden söz edilebilir. Yani bir sistemin mutlak entalpisi söz konusu değildir. Ancak bir başlangıç ve bir son hal arasında standart serbest entalpide meydana gelen değişimden söz edilir. Bununla beraber uygulamada elementlerin standart hallerinde, 25°C birim aktivitede ve hidrojenin birim aktivitede (molalitede) serbest entalpisi sıfır kabul edilir.

$$G^\circ (a_{H+} = 1)_{298} = 0 \text{ dır.}$$

Örneğin bir reaksiyonun 25°C da standart entalpisi ΔH° ve standart entropisi ΔS° belli ise reaksiyonun serbest entalpisi bulunabilir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ olur.}$$

Standart serbest entalpiler cetveller halinde verilir.

Kimyasal reaksiyonlarda standart serbest entalpilerin hesaplanması: Genel kural geçerli olup, ürünlerin standart serbest entalpilerinden reaktanların standart serbest entalpilerini çıkarmakla bulunur.

$$aA + bB + \ldots\ldots \rightleftarrows cC + dD + \ldots\ldots$$

$$\Delta G^\circ = (cG^\circ_C + dG^\circ_D + \ldots\ldots) - (aG^\circ_A + bG^\circ_B + \ldots\ldots)$$

şeklindedir.

Örnek:

$$C_6H_6\,(s) + 7{,}5O_2\,(g) \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O\,(\text{sıvı})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{ürün}} - \Delta G^\circ_{\text{reaktan}} =$$

$$\Delta G^\circ = [\,6G^\circ(CO_2) + 3G^\circ(H_2O)\,] - [\,G^\circ(C_6H_6) + 7{,}5\,G^\circ(O_2)\,] =$$

$$\Delta G^\circ = [\,6(-94260) + 3(-56690)\,] - [\,29656 - 7{,}5\,(0)\,] = -765386 \text{ cal.mol}^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek :Suyun 25°C elementlerinden itibaren oluşun stkandart entalpisini bulunuz?

$$H_2\,(g) + 1/2O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(g)$$

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{H_2O} - G^\circ_{H_2} - G^\circ_{O_2} = -\,54{,}600 - 0 - 0 = -\,54{,}6 \text{ k. calmol-1}$$

ΔH, ΔE, ΔG nin mutlak değerlerini hesaplamak zordur. Ancak değişimleri olabilir. ΔS in mutlak değeri OK de = 0 dir.

13-2 Kimyasal dengenin termodinamik koşulları:
Bir sistemin dengede olup olmadığını sistemin entropisi ve serbest entalpisine bakarak söylemek olanağı vardır.

Bir sistemin denge şartlarını belirleyen kanun termodinamiğin ikinci kanunudur.

KAPALI SİSTEMLERDE

A) Entropi bakımından denge koşulları:

Adiabatik dönüşümlerde alınan verilen ısı $dQ = 0$ olduğundan

$dE = -\,dW = -\,pdV$

Sabit hacımda $dv = 0$ $\qquad dE = 0$ olur.

O halde kapalı bir sistemde, bir adiabatik işlemde sabit hacımda denge için:

$$(dS)_{E,V,n_i} = 0$$

Kendiliğinden dönüşüm için,

$$(dS)_{E,V,n_i} > 0$$

Sabit basınçta bir adiabatik işlem için:

$dQ = 0$ dan $dE = -dW = -\,PdV$
$dE + d(PV) = 0, dH = 0$

O halde denge için $(dS)_{H,P,n_i} = 0$

Kendiliğinden dönüşüm için $(dS)_{H,P,n_i} > 0$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) Serbest entalpi bakımından denge koşulları:

$(dG)_{T,P,n_i} = dH - TdS \qquad dH = dQ$

$(dG)_{T,P,n_i} = dQ - TdS$

Denge için $(dG)_{T,P,n_i} = 0$ olmalı

Kendiliğinden dönüşüm için $(dG)_{T,P,n_i} < 0$ dır. 0 halde serbest entalpi yönünden denge şartı; serbest entalpi değişiminin sıfır olması gerekir.

Entalpi ve Entropi değişimlerine göre bir reaksiyonun kendiliğinden olup olamayacağının önceden saptanması

Bir reaksiyonun kendiliğinden olup olmaması ΔG nin işaretine bağlıdır.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G < 0$ yapan $\Delta H - T\Delta S$ değerleri reaksiyonun kendiliğinden olmasını sağlar.

Suyun erimesi ve 1 atmosfer basınç altında buharlaşması örnek verilebilir.
Suyun erimesi durumunda,

H_2O (k) $\rightarrow$ H_2O (sıvı) (1 Atmosfer basınç)

Bu dönüşüm için ΔH ve ΔS in ikisi de pozitiftir.

$T > 273$ için; $\Delta H - T\Delta S = \Delta G < 0$ için $\Delta H < T\Delta S$ olmalı
$T = 273$ için; $\Delta H - T\Delta S = \Delta G = 0$ için $\Delta H = T\Delta S$ olmalı
$T < 273$ için; $\Delta H - T\Delta S = \Delta G > 0$ için $\Delta H > T\Delta S$ olmalı

$$\Delta S_{erime} = \frac{\Delta H_{erime}}{T} = \frac{18 \times 79,9}{273} = 5,26 \text{ Kalori mol}^{-1} \text{ derece}^{-1} \text{ (c.b/mol}^{-1})$$

Demek ki katı su $T > 273$ K nin üstünde kendiliğinden erir suyun buharlaşma durumunda ise;

H_2O (sıvı) $\rightarrow$ H_2O (g.1 Atm)
$T > 373$ için $\Delta H - T\Delta S = \Delta G < 0$
$T = 373$ için $\Delta H - T\Delta S = \Delta G = 0$
$T < 373$ için $\Delta H - T\Delta S = \Delta G > 0$

Burada da $T > 373$ halinde su kendiliğinden buharlaşır. Dışardan ısı vermeye gerek yoktur.
Aşağıdaki çizelgede bir reaksiyon için bu üç fonksiyon (ΔH, ΔS ve ΔG) karşılaştırılmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ΔH	ΔS	ΔG kendiliğinden olma durumu
-	+	- reaksiyon her sıcaklıkta olur.
+	-	+ reaksiyon hiçbir şekilde olmaz.
-	-	reaksiyon alçak sıcaklıkta olur.
+	+	reaksiyon yüksek sıcaklıkta olur.

Sonuç olarak ΔH ve ΔS reaksiyonunun nihayi durumu için fazla bir şey söylemez. Kesin sonuç ΔG nin durumuna bağlıdır.

Bir reaksiyonun standart serbest entalpisinin negatif olması o reaksiyonun kendiliğinden olması reaksiyonun hızını belirlemez. Termodinamik bakımından mümkün olduğunu belirler. Reaksiyonun oluşması zamana gerek gösterir.

Grafit; zaman, sıcaklık ve basıncın etkisiyle elmasa dönüşebilir. Bu olay termodinamik bakımından mümkündür. Fakat normal şartlarda bu dönüşümün hızı ölçülemeyecek kadar küçüktür. Füzyon olayı termodinamik bakımdan mümkündür. Ancak bugün başarılı bir şekilde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Mademki termodinamik bakımdan mümkündür, soğukta da gerçekleşmesi bir teknik meselesidir. Bir gün yararlanılacak hale getirilebilecektir.

Aşağıdaki reaksiyonun serbest entalpisinin negatif olmasına karşılık H_2 ve O_2 gazları reaksiyon vermeden yanyana durabilir. Bir katalizörle başlatıldığında reaksiyon hemen yürür. : 0 halde $\Delta G^\circ < 0$ olabilirliği ifade etmekle beraber onun ölçüsü değildir.

$$H_2\,(g) + 1/2O_2\,(g) \rightleftarrows H_2O\,(g)\ \Delta G^\circ_{298} = -56690\ kalmol^{-1}$$

AÇIK SİSTEMLERDE DURUM

Bu sistemlerde çevre ile madde alışverişi olduğu için reaksiyonlar tamdır. Örneğin açık ortamda ısıtılan kireç taşının tamamı bozununcaya kadar devam eder. Karbondioksit ortamdan uzaklaştığı için bir denge hali söz konusu değildir.

13-3 DENGE ŞARTLARINDAN YARARLANARAK CLAPEYRON - CLAUSİUS DENKLEMİNİN ELDE EDİLİŞİ

Serbest entalpi fonksiyonu, hal değişimlerine (erime, buharlaşma v.s.) uygulanabilir.

$$dG = Vdp - SdT$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Denklemini saf bir katı ile bu katının sıvısının dengede olduğu bir sisteme uygulayalım. Denge halinde sıvının, katının serbest entalpileri birbirine eşittir.

$$dG_{(k)} = dG_{sıvı}$$

$$(Vdp - SdT)k = (Vdp - SdT)_{sıvı}$$

$$(V_k - V_{sıvı})dp = (S_k - S_{sıvı})\,dT$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{V_k - V_{sıvı}}{S_k - S_{sıvı}} = \frac{\Delta V}{-\Delta S} \qquad (S_{sıvı} > S_k)$$

Denge halinde,

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V_k - V_{sıvı}).T}{-\Delta H} = \frac{dT}{dp} = \frac{-\Delta VT}{\Delta H} = \frac{(V_{sıvı} - V_k)T}{\Delta H} = \frac{\Delta VT}{\Delta H}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta VT}{\Delta H}$$

Buharın ve sıvının dengede olduğu haller için,

$$V_b \gg V_s$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V_{bu} - V_{sıvı})T}{\Delta H} = \Delta V = V_b - V_s \sim V_b$$

yazılabilir. Buradan da

$$\frac{dT}{dp} = \frac{V_b \times T}{\Delta H}$$ yazılır.

Öte yandan buharın ideal gaz kanunlarına uyduğu varsayılırsa

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$PV = RT$ den $V = \frac{RT}{P}$ alınır ve gerekli düzeltmeler yapılırsa,

$$\frac{dT}{dp} = \frac{RT^2}{P.\Delta H} = \frac{dT}{T^2} = \frac{Rd_p}{\Delta H.P}$$

Denklem durumunu alır.

$$\frac{\Delta H}{R}\ \frac{dH}{T^2} = \frac{dp}{p} \Rightarrow \int \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

(P_2, P_1 ve T_2, T_1 aralığında ΔH sabit kabul edilir ve integre edilirse)

$$d\ln P = \frac{\Delta H}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 . T_1}\right]$$

Örnek :
Sodyumun 1 atm. basınçta erime noktası 97,8°C dir. Erime ısısı 630 cal.mol-1 dir. Erime noktasında hacım 0,0279 cm^3g^{-1} artıyor. Sodyumun 10 Atm. basınçtaki erime noktası nedir?

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta VT}{\Delta H} \rightarrow dT = \frac{\Delta V.T.dP}{\Delta H}$$

$$dT = \frac{0{,}0279 \times 10^{-3} \times 23 \times \text{ltmol}^{-1}.\ 370{,}96 \text{ derece}.\ 9 \text{ At.}}{\frac{630 \times 0{,}082}{1{,}98}\ \text{lt. Atmol}^{-1}} = 0{,}082 \text{ derece.}$$

$T = 97{,}8 + 0{,}82 = 97{,}88$ derece.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Problem: Suyun 90°C ile 100°C arasında molar buharlaşma entalpisi $\Delta Hb = 9720$ calmol-1 dir. 90°C da buhar basıncı 529 mmHg olduğuna göre 100°C daki buhar basıncını bulunuz?

Çözüm:

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_b}{2{,}303\ R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}\right]$$

$$\text{Log}P_2 = \text{Log}P_1 + \frac{\Delta H_b}{2{,}303 \times 1{,}98}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}\right]$$

$$\text{Log}P_2 = \text{Log}529 + \frac{9720}{2{,}303 \times 1{,}98}\left[\frac{100 - 90}{373 \times 363}\right]$$

$$\text{Log}P_2 = 2{,}7230 + 0{,}1574 = 2{,}8804$$

$$P_2 \cong 760 \text{ mmHg}$$

Kimyasal termodinamikte yararlanılan ve CLAUSIUS - CLAPEYRON denklemine benzer düşüncelerle çıkarılan pek çok yarayışlı denklemler vardır. Bunlardan birkaçı ile ilgili uygulama verilecektir.

1) Birkatının bir sıvı içindeki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini veren Van't Hoff denkleminden yararlanılarak çözünme entalpisi ve bir sıcaklıktaki çözünürlük bilinince diğer sıcaklıktaki çözünürlük hesaplanabilir. Tersi de mümkün; yani iki sıcaklıktaki çözünürlükler belli olunca çözünme entalpileri bulunabilir.

$$\frac{d\ln C}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

veya

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{\Delta H_{\text{çöz}}}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1}\right]$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek: Katı bir maddenin 0°C ile 25°C lar arasında sudaki çözünürlüğü kısmi molar konsantrasyonlar yönünden sırasıyla 0,00418 ve 0,01258 olduğuna göre, bu maddenin bu sıcaklıklar arasında sabit olduğu var sayılan çözünme entalpisini bulunuz?

Çözüm:

$$\Delta H_{çöz} = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \text{ xR.ln } \frac{C_2}{C_1} = \frac{298.273}{25} \text{ . 8,311n } \frac{0,01258}{0,00418}$$

$$= 29795 \text{ Jmol}^{-1}$$

2) Yine Van't Hoff denkleminin denge ifadelerine uygulanışından, verilen sıcaklıklar arasında ΔH (reaksiyonun entalpisi) ve T_2 veya T_1 sıcaklıklarında K_2, K_1 denge sabitlerinden ikisi bilinirse üçüncüsü hesaplanabilir.

Denge sabitinin sıcaklıkla olan bağıntısı için Van't Hoff denklemi

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]$$

Şeklindedir.

Örnek: $1/2N_2$ (g) + $3)2H_2$ (g) ⇄ NH_3 (g) reaksiyonunun 400°C ve 500°C lerde denge sabiti (K_p) sırasıyla $1,3 \times 10^{-2}$ ve $3,8 \times 10^{-3}$ olduğuna göre bu sıcaklıklar arasında sabit olduğu düşünülen reaksiyonun entalpisini ve 450°C deki denge sabitini bulunuz?

Çözün:

$$\Delta H = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \text{ . Rln } \frac{K_2}{K_1}$$

$$\Delta H = \frac{773 \times 673}{100} \text{ .8,31xln } \frac{3,8 \times 10^{-3}}{1,2 \times 10^{-2}} = -49711,80 \text{ J/1 mol } NH_3 \text{ için}$$

Şimdi de 450°C daki denge sabitini aynı ifadeden bulalım.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\ln \frac{K_{450}}{K_{400}} = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 . T_1}\right]$$

$$\ln K_{450} = \ln K_{400} + \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 . T_1}\right]$$

$$\ln K_{450} = \ln 1{,}3 \times 10^{-2} + \frac{-49711{,}80}{8{,}31}\left[\frac{450 - 400}{723 \times 673}\right]$$

$\ln K_{450} = -4{,}4228 - 0{,}6147 = -4{,}0375$

$\ln K_{450} = 6{,}48 \times 10^{-3}$ bulunur.

Bu reaksiyonun denge sabitlerinin değeri artan sıcaklıkla azalmaktadır.

$K_1 > K_2 > K_3 > \rightarrow 1{,}2 \times 10^{-2} > 6{,}48 \times 10^{-3} > 3{,}8 \times 10^{-3}$ şeklindedir. Dengenin küçülmesi demek artan sıcaklıkla daha az NH_3 elde etmek demektir.

3) Vizkozite de sıcaklığa bağlı termik bir denge oluşturur ve viskozitenin sıcaklığa göre,

$$\eta_2 = A e^{E/RT_2}$$

$$\eta_1 = A e^{E/RT_1}$$

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = e^{E/RT_2} . e^{-E/RT_1}$$

$$\ln \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\ln \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{-E}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]$$

Örnek: Sıvıların viskozitesi sıcaklıkla azalır. Suyun 20°C da viskositesi 1,187 poise ve 50°C 1,015 poise olarak bulunduğuna göre bu sıcaklıklar arasındaki akışkanlığa karşı gelen kuvveti (E) bulunuz?

$$-E = \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} R \ln \frac{\eta_2}{\eta_1}$$

$$-E = \frac{323 \cdot 2931}{30} \cdot 8{,}31 \times 10^7 \text{ (erg)} \ln \frac{1{,}015}{1{,}187}$$

$E = 4.10 \times 10^{10}$ erg olur.

Serbest entalpi dolayısıyla denge hallerinden yararlanarak birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerin hesaplanması yanında entropi ve enerji için şu iki önemli sonucu çıkarabiliriz.

1) Sistemler enerjilerini minumum yaparak, kararlı hallerine geçmeyi tercih ederler.

2) Entropilerini maksimuma çıkarma eğilimindedirler.

Bu ifadelerden birincisini şu şekilde açıklamak kolay olur. Herhangi bir şekilde uyarılmış sistemler uyarma enerjilerini etrafa vermek suretiyle kararlı durumlarına geçerler.

Havaya atılan bir cisim, bulunduğu yerdeki potansiyel enerjisini vererek kararlı hale geçer. Dolayısıyla iş yapma gücünü kaybeder demektir.

İkinci ifadenin anlamı ise; belli bir düzene sahip olan sisteme mudahale edilirse sistem düzenini kaybeder. Dolayısıyle entropisi artar.

Serbest entalpi; birbirine zıt gibi görünen bu iki ifadeyi dengelemek için var olan termodinamik fonksiyondur.

Serbest entalpi değişmesinin hesabı:

$G = H - TS = E + PV - TS$

$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$dE = dq - PdV$ ve $dq = TdS$
$dG = Vdp - SdT$ olur.

Sabit sıcaklıkta:

$(dG)_T = VdP$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} Vdp$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = G_2 - G_1 = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P}$$

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{Bir mol için } \Delta G = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G_T = RT \, n \ln \frac{P_2}{P_1} \quad n \text{ mol için } \Delta G = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

ifadeleri bulunur.

Problem : 2 mol ideal gaz 298 K de basıncı ilk basıncının 2 katı olacak şekilde sıkıştırılıyor. Gazın serbest entalpisinde meydana gelen değişmeyi bulunuz: Bu olay kendiliğinden olan bir dönüşümmüdür?

Çözüm:

$$\Delta G = 2 \times 298 \times 1.98 \times \ln \frac{2P_1}{P_1} = 2x298.1,98.\ln 2 = 817,98 \text{ cal/mol}$$

$\Delta G > 0$ olduğundan olay kendiliğinden olan bir dönüşüm değildir.

13-4 Serbest entalpi ve denge

Termodinamik açısından, bir kimyasal reaksiyonun denge haline ait hesaplamaları yapabilmek için onun denge şartlarını bilmek gerekir. Bir reaksiyonun denge halini en kesin şekliyle ifade eden serbest entalpisidir. Reaksiyonun serbest entalpisi sıfır olunca ($\Delta G = 0$) reaksiyon dengededir denir. Dengede bulunan bir reaksiyonu, duran

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bir olay gibi düşünülmemelidir. Dengede olduğu halde reaksiyon devam edebilir. Özellikle iki yönlü reaksiyonlarda reaksiyon hızları hiçbir zaman sıfır olmaz. Ancak hızları arasındaki fark sıfır olabilir. Yani reaksiyonların ileri ve geriye doğru olan hızları birbirine eşittir. Genel olarak

$$aA + bB + \ldots\ldots \underset{V_2}{\overset{V_1}{\rightleftarrows}} dD + cE + \ldots$$

şeklinde yazılan bir reaksiyonun denge şartı $V_1 = V_2$ dir.

Bu reaksiyonun serbest entalpi değişimi:

$$\Delta G = \sum G_{\text{ürün}} - \sum G \text{ reaktan} = \Delta G^\circ + RT\ln \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

şeklinde verilmiştir. Burada denge şartını yani $\Delta G = 0$

konacak olursa

$$\Delta G^\circ = RT\ln \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = -RT\ln K$$

elde edilir.

$$K = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$ K'ya termodinamik denge sabiti

denir. Burada, a_E, a_D, a_A, a_B sırasıyle E,D,A ve B'nin aktiviteleridir. O halde aktivitelere göre yazılan denge sabitine termodinamik denge sabiti denir. Bir de konsentrasyonlara göre yazılan denge sabitleri vardır. Ve:

$$k = K_c = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$ ($k = K_c$'ye bazen izafi (göreli) denge sabiti de denir.)

Şeklinde yazılır. $a = c.f_{\pm}$ olduğuna göre bu iki denge sabiti

arasındaki bağıntı şu şekilde yazılabilir.

$$K = K_c \times \frac{f^e_E \cdot f^d_D}{f^a_A \cdot f^b_B}$$

Özellikle gaz fazlarının yer aldığı reaksiyonlarda ise denge sabiti için benzer ifade yazılabilir. Yukarıda yazılan ifade için basınçlar söz konusu olduğunda aktiviteler yerine kısmı basınçlar alınır. Denge sabiti için de

$$K_p = \frac{P^e_E \cdot P^d_D}{P^a_A \cdot P^b_B}$$

ifadesi bulunur.

Aktivite ve molaritede olduğu gibi benzer şekilde genel gaz denkleminden yararlanarak K_p ve K_c arasındaki bağıntı çıkarılabilir.

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT \Rightarrow P = CRT$$

$$K_p = \frac{C^e_E \cdot C^d_D}{C^a_A \cdot C_B} \cdot \frac{(RT)^e_E \cdot (RT)^d_D}{(RT)^{\ e}_A \cdot (RT)^b_B} = k_c\ (RT)^{\pm \Delta n}$$

$(\Delta n = n_{\text{ürün}} - n_{\text{reaktan}})$ $\Delta n = 0$ ise $K_p = K_c$ olur.

Örnek: $1/2\ N_2\ (g) + 3/2\ H_2\ (g) \rightleftarrows NH_3\ (g)$ reaksiyonun 298 K de basınçlara göre ifade edilen denge sabiti (Kp) $7{,}9 \times 10^{-3}\ Atm^{-1}$ olduğuna göre; kosentrasyona göre ifade edilen (k_c) denge sabitinin değerini bulunuz.

Çözüm:

$\Delta n = 1 - (0{,}5 + 1{,}5) = -1$
$k_c = k_p . RT$
$k_c = 7{,}9 \times 10^{-3}\ (Atm^{-1}) . 0{,}082\ (lt\text{-}Atm \times mol^{-1} der.^{-1}) . 298\ der.$
$k_c = 1{,}93 \times 10^3\ lt.mol^{-1}$

Örnek : $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ reaksiyonu için 500°C da $k_p = 45$ dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

k_c = ? çözüm : $k_p = k_c = 45$ olur.

13-5 Serbest entalpi, kimyasal potansiyel, aktivite, fügasite:
Bir sistemin serbest entalpisinde meydana gelen değişme dG değişik şekillerde ifade edilebilir. Bunlardan birisi

$$dG = \sum n_i \mu_i$$

şeklinde yazılan ifadedir.

Burada n_i ortamdaki bileşenlerin konsantrasyonu, μ_i kimyasal potansiyeldir.
Termodinamikte kullanılan en önemli fonksiyonlar, en genel anlamıyla, sıcaklık, basınç ve sistemde bulunan bileşenlerin konsantrasyonlarına göre belirtilir.
O halde uygun bağımsız değişkenler göz önüne alınmak suretiyle homojen bir sistem için

$$E = f_1 (S, V, n_1, n_2 \ldots\ldots n_i)$$

$$S = f_2 (E, V, n_1, n_2 \ldots\ldots n_i)$$

$$H = f_3 (S, P, n_1, n_2 \ldots\ldots n_i)$$

$$A = f_4 (T, V, n_1, n_2 \ldots\ldots n_i)$$

$$G = f_5 (T, P, n_1, n_2 \ldots\ldots n_i)$$

Burada $n_1, n_2 \ldots\ldots n_i$ her bir fazdaki bileşenlerin konsantrasyonudur.

Düşüncelerimizi en sık kullanılan serbest entalpi (dG) üzerinde yoğunlaştıracağız.
Reversibil bir kimyasal reaksiyon için sistemde çok küçük bir değişim olması durumunda serbest entalpide meydana gelen değişiklik şu şekilde ifade edilebilir.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT_{(P, n_1, n_2 \ldots\ldots n_i)} + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP_{(T, n_2 \ldots n_i)} +$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right) dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right) dn_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i$$

$$\overline{G_i} = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) (T, P, n_1 \ldots)$$

μ_i kimyasal potansiyeldir. Kimyasal potansiyel şu şekilde tanımlanabilir;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kimyasal Potansiyel : Sabit basınç ve sıcaklıkta sistemin genel bileşiminde bir değişiklik olmaksızın bir i bileşeninin bir molunun tersinir olarak oluşması yada harcanması sırasında sistemdeki serbest entalpi (veya maksimum iş) değişimine i bileşeninin kimyasal potansiyeli adı verilir.

$$\mu_i = \mu^\circ_i + RT\ln a_i$$

Genel olarak bir kimyasal reaksiyon

$$n_A A + n_B B + \ldots\ldots \rightleftarrows n_C C + n_D D + \ldots\ldots$$

yazıldığında sistemin serbest entalpisindeki değişim şu şekilde ifade edilebilir.

$$\Delta G = (n_c\mu_c + n_D\mu_D + \ldots\ldots) - (n_A\mu_A + n_B\mu_B + \ldots\ldots) + RT\ln \frac{a_C{}^{n}C \cdot a_D{}^{n}d}{a_A{}^{n}A \cdot a_B{}^{n}B}$$

$$\Delta G = \sum n\mu^\circ + RT\ln Q = -nFE$$

Öte yandan bir pilin E.M.K° i

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

olarak verildiğine göre

$$\sum n\mu^\circ + RT\ln Q = -ZeFE = E^\circ - \frac{RT}{ZeF} \ln Q$$

$$E = -\frac{n\mu^\circ}{ZeF} - \frac{RT}{ZeF} \ln Q$$

$$\frac{\sum n\mu^\circ}{ZeF} = E^\circ \quad \text{olur.}$$

İdeal bir çözelti için aktivite, molalite, molarite ve kısmı molar konsantrasyon sayıca birbirine eşittir.

Buna göre aktivite şöyle tanımlanabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aktivite : İdeal çözeltilerde molalite, molarite veya kısmı molar miktarlar yerine alınması gereken miktardır. Aktivite ile aktivite katsayıları arasında şu bağıntılar vardır.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \quad ; f_i = \frac{a_i}{c_i} \quad ; y_i = \frac{a_i}{x_i}$$

(m_i : molalite ; c_i : molarite ; x_i : kısmı molar miktar)

$G = G° + RT\ln P$
$\mu_i = \mu_i° + RT\ln P$
P fügasitedir.

Fügasite : İdeal olmayan hallerde kısmi basınç yerine alınması gereken miktara fugasite denir. (f)

$$\mu_i = \mu_i° + RT\ln f$$

Yukardaki ifadelerden açıkça görüleceği üzere serbest entalpide meydana gelen değişim (ΔG)' için şu ifadeler yazılabilir.

$$\Delta G = nRT\ln \frac{a_2}{a_1} \; ; \Delta G = nRT\ln \frac{P_2}{P_1} \text{ ve } \Delta G = nRT\ln \frac{f_2}{f_1}$$

Bilindiği gibi a_2, a_1 ; p_2, p_1 ; f_2, f_1 sırasıyle aktivite basınç ve fugasiteleri gösterir.

Örnek: 2 mol NH_3 gazının 50°C da 30 Atmosferden 250 Atm. izotermal olarak genişlemesinde serbest entalpisinde meydana gelen değişimi hesaplayınız? Aynı şartlar altında gazın fügasitesi ise 25 Atm. den 120 atmosfere yükseldiğine fügasiteleri göz önüne alarak serbest entalpi değişimini hesaplayınız? Her iki yolla bulunan sonuçları karşılaştırınız.

Basınçlar göz önüne alındığında;

$$\Delta G = 2 \times 8.31 \times 323.16 \ln \frac{P_2}{P_1} = 2 \times 8.31 \times 323.16 \ln \frac{120}{30}$$

$= 11389.82$ Joule

Fugasiteler göz önüne alındığında;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\Delta G = 2 \times 8.31 \times 323.16 \ln \frac{f_2}{f_1} = 2 \times 8.31 \times 323.16 \ln \frac{120}{25} .$$

$= 8426.43$ Joule

Buna göre basınçlar göz önüne alınarak yapılan hesapta ΔG'nın değeri gerçek değerden daha büyük çıkıyor. O halde böyle bir hesapta basınç yerine fügasiteleri göz önüne almak daha doğru sonuç alınmasına yardımcı olur. Verilen örnekte de görüleceği gibi yüksek basınçlarda basınç ile aktivite arasındaki fark çok büyüktür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

- Elektrokimya : A.R. Berkem, 1984, İ.ü. Yayınları
- Elektrokimya : O. Alpaut, 1977, H.Ü. Yayınları
- Elektrokimyanın Prensipleri : A. İsfendiyaroğlu, 1978, i.T.Ü. Yayınları
- Modern Electrochemistry Vol.1,2 : J.D. Bockris, 1970, Macdonald
- Organic Electrochemistry : M.M. Baızer, 1973, Marcel Dekker. Inc. New York
- Kimyasal Termodinamik : O. Alpaut, 1980, H.Ü. Yayınları
- Basic Chemical Thermodynamics : E.B. Smith, 1973 Clarendon Press Oxford
- Physical Chemistry : W. J. Moore, 1974, Longman group Limited - London
- Physical Chemistry : N.K. Adam. 1958, Clarendon Press-Oxford
- Fizikokimya : A.R. Berkem ve S. Baykut, 1980 İ.Ü. Yayınları
- Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller : C. Şenvar, 1987, M.Ü. Yayınları
- Fizikokimya I : B.Pekin, 1985, Çağlayan Kitabevi
- Fizikokimya Problemleri : B. Pekin, 1971, Çağlayan Kitabevi
- Experimental electrochemistry For Chemists : D.T. SAWYER, J.L. ROBERTS. JR. JOHNWILEY - SONS Newyork-London-Sydney-Toronto Copyright 1974

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KONU İNDEKSİ

A

Adiabatik Dönüşümlerde İş 124
Akım Yoğunluğu 5,65
Aktivite 195
Alkali Akümülatörler 103
Amperometrik Titrasyon 93
Anot 15
Aşırı Gerilim 56
Ayrışma Gerilimi 56

B

Birim Sistemleri 2
Birinci sınıftan İletkenler 6

C

Carnot Çevirimi 150
Cıva Damla Elektrod 84, 85
Clapeyron-Clausius 183

D

Daniel Pili 14
Deşarj Potansiyeli 57
Diferansiyel 111
Difüzyon Akımı 78, 80
Dönen Disk Elektrod 81
Dönen Halka Elektrod 83

E

Ekzotermik, Endotermik 116
Elektrik Potansiyel Farkı 3
Elektriksel İş 3
Elektrod 17
Elektrod Potansiyeli 20
Elektrod Türleri 23
Elektrokimyasal Korozyon 69
Elektrolit 6
Elektrolitik Pil 14,55
Elektroliz 55,64
E.M.K. 14
Enerji 4,114
Entalpi 137
Entalpi ve İç Enerji arasındaki Bağıntı 138
Entropi 157
Entropinin Fizik Anlamı 163
Eşdeğer İletkenlik 5

F

Faraday Kanunları 61
Fugasite 195

G

Galvanik Pil 14,55
Gaz Sabiti (molar) 4, 119
Genleşme ve Sıkışma İşi 117
Gümüş Çinko Akümülatörler 105

H

Hess Kanunu 147
Hittorff Yöntemi 12
Homojen, Heterojen sistem 113

I

Isı Kapasitesi 141

İ

İç Enerji 134
İdeal Gaz 117
İdeal Sistem 117
İş 115
İş Yapan Sistem 115
İş Yapmayan Sistem 115
İyon Mobilitesi 12
İzafi (göreli) Denge 191
İzole Olmayan Sistem 112
İzole Sistem 112
İzotermal 118

K

Kalomel Elektrod 21
Kalorimetri 148
Kapasite Faktörleri 113
Kap Sabiti 5
Katot 15

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KONU İNDEKSİ

Kimyasal Pasiflik 69
Kimyasal Potansiyel 194
Kinetik Enerji 130
Kondüktimetrik Titrasyon 9,93
Korozyon 69
Kronoamperometri 90
Kronopotansiyometri 92
Kurşun-asit Akümülatörler 102
Kuvvetli Elektrolit 7

L

Limit Eşdeğer İletkenlik 8

M

Maksimum İş 115
Mekanik Bir Sistemde Verim 153
Molalite 3
Molar Isılar (C_p, C_v) 141
Molarite 3
Mutlak Entropi 173

N

Nernst 15
Normalite 4

P

Paslanma 70
Pik Potansiyeli 91
Poggendorff 19
Polarografi 84,94
Polarogram 78
Potansiyel Enerji 130
Primer Piller 28,98
Reversibil Olaylar 113

S

Sekonder Piller (Akümülatörler) 28,102
Serbest Entalpi ve Denge 15,179,190
Siklik Voltametri 91
Spesifik İletkenlik 5
Spontaneous 157
Standard Elektrod 24
Standard Elektrod Potansiyelleri 110
Standart Mutlak Entropiler 175
Standart Pil 19
Standart Serbest Enerjiler (Entalpiler) 180
Su cinsinden Değer (Isı Kapasitesi) 149

Ş

Şiddet veya Denge Faktörleri 113

T

Tafel Denklemi 57
Taşımalı Kimyasal Piller 30
Taşımasız Pil 31
Termodinamiğin Birinci Kanunu 134
Termodinamiğin İkinci Kanunu 150
Termodinamiğin Üçüncü Prensibi 172
Termodinamik Denge 191
Termodinamik Koordinatlar 142
Termokimya 147
Tuz Köprüsü 14

V

Verim Katsayısı 154

Y

Yakıt Pilleri 106
Yarım Dalga Potansiyeli 78,86,88

Z

Zayıf Elektrolit 7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ISBN 975 - 400 - 013 - 1

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ
DÖNER SERMAYE İŞLETMESİ

Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı

0009765