

Elektrokimya

Elektronik iletkenlik (metalik iletkenlik): Metallerdeki iletkenlik elektronların hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. ***Metalik iletkenlik yükselen sıcaklıkla düşer.*** Sıcaklık yükseldikçe daha etkin hale gelen atomların termal titreşimleri elektronların saçılmalarını arttırarak, direnci yükseltir .

Elektrolit iletkenlik: Elektrolit çözeltilerindeki iletkenlik iyonların hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. ***Elektrolit iletkenlik yükselen sıcaklıkla artar.*** Sıcaklık yükseldikçe solvatasyonun azalması ve viskozitenin düşmesi iyonların daha hızlı hareket etmesine yol açmaktadır.

Bir elektrik devresinden 1 mol elektron geçmesi durumunda devreden 96487 coulomb (C) elektrik yükü geçmiş olur. Buna 1 faradaylık (F) yük denir.

$$F = e \cdot N_A = (1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \mathbf{96487 \text{ C/mol}}$$

$$Q_i = n_i z_i F \quad \left. \vphantom{Q_i = n_i z_i F} \right\} \begin{array}{l} z_i \text{ değerlikli iyonlar için, } n_i \text{ mol iyonun} \\ \text{taşıdığı toplam yük } Q_i \end{array}$$

* Q ile simgelenen elektrik yükünün SI birimi coulomb olup C ile simgelenir.

Faraday Yasaları

Faraday, elektroliz sırasında çözültiden geçen elektrik miktarı ile elektrotlarda ayrılan maddelerin miktarları arasındaki ilişkiyi araştırmıştır:

$$\text{eşdeğer madde miktarı (n')} = nz = \frac{m}{E} = \frac{m}{M/z} = \frac{Q}{F}$$

E = eşdeğer molar kütle

* Buna göre, farklı elektroliz hücrelerinden aynı miktarda elektrik geçirildiğinde elektrotlarda ayrılan elementlerin kütleleri ve madde miktarları farklı olduğu halde eşdeğer madde miktarları aynıdır.

Elektrik akım şiddeti (I): Bir iletkenin herhangi bir kesitinden *birim zamanda* geçen elektrik miktarına denir.

$$I = Q/t \quad \text{amper} = \text{C/s}$$

Elektrik akım yoğunluğu (J): Bir iletkenin *birim kesitinden* birim zamanda geçen elektrik miktarına denir.

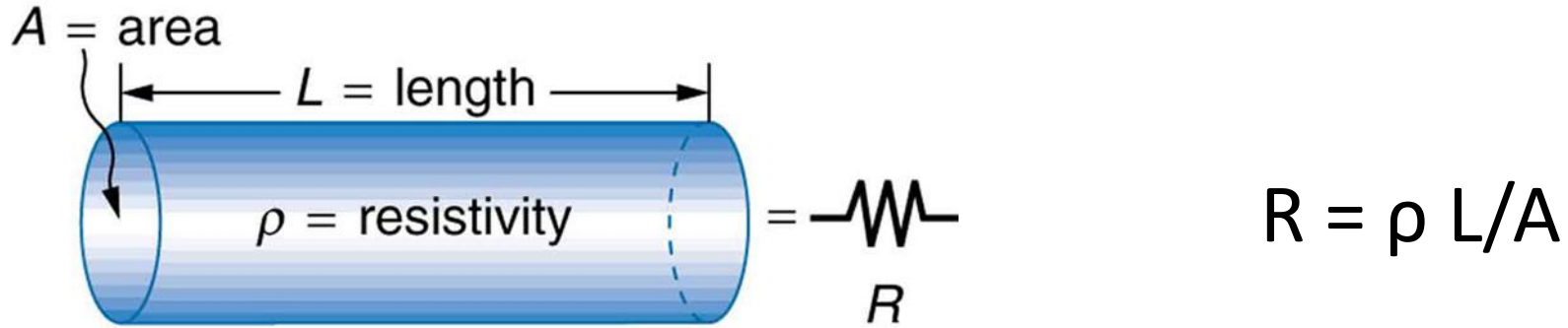
$$J = I/A \quad \text{A/m}^2$$

Potansiyel fark ($\Delta\Phi$): Bir iletkenin iki ucu arasındaki elektrik potansiyelleri farkına denir. Potansiyel farkın iletkenden geçen akım şiddetine oranı daima sabittir. Bu orana **direnç** adı verilir.

$$R = \Delta\Phi/I \quad \text{ohm} = \text{V/A}$$

Bir iletkenin direnci (R);

- **L** uzunluğu ile doğru orantılı, **A** kesiti ile ters orantılıdır.
- **L / A** = hücre sabiti
- **ρ** orantı katsayısına **dirençlilik (öz direnç)** adı verilmektedir. Birimi: $\Omega \cdot m$



Elektrik iletimi (S): R direncinin tersine elektrik iletimi adı verilmektedir.
Birimi: Siemens (S) = Ω^{-1}

İletkenlik (K): Dirençliliğin tersi **iletkenlik (öz iletkenlik)** olarak tanımlanmaktadır. Direnç sıfıra gider iken iletkenlik sonsuza gitmektedir. Direnci “0” olan maddelere süper iletken adı verilmektedir. Birimi: S/m

$$K = 1/\rho = L/R.A = \text{hücre sabiti}/R$$

Molar iletkenlik (Λ): Aralarındaki uzaklık 1 m olan iki elektrot arasında bulunan ve hacmi ne olursa olsun 1 mol elektrolit içeren çözeltinin toplam iletkenliğidir.

$$\Lambda = K/c$$

Birimi: $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$

Eşdeğer iletkenlik (Λ_e) $\Lambda_e = \Lambda/z = K/c.z$

$A_{v+}X_{v-}$ elektrolitinde, tesir değeri $z = v_+z_+$

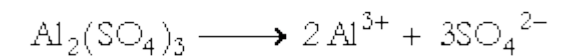
$$\Lambda_{eq} = \left(\frac{1}{n^+ \times z^+} \right) \Lambda_m$$

where,

n^+ = number of cations

z^+ = Charge on a cation

For Example, in case of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



$$\Lambda_{eq} = \left(\frac{1}{2 \times 3} \right) \Lambda_m [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$$

Hence, $\Lambda_{eq} = \frac{1}{6} \Lambda_m$

Molar iletkenliğin derişime bağlılığı

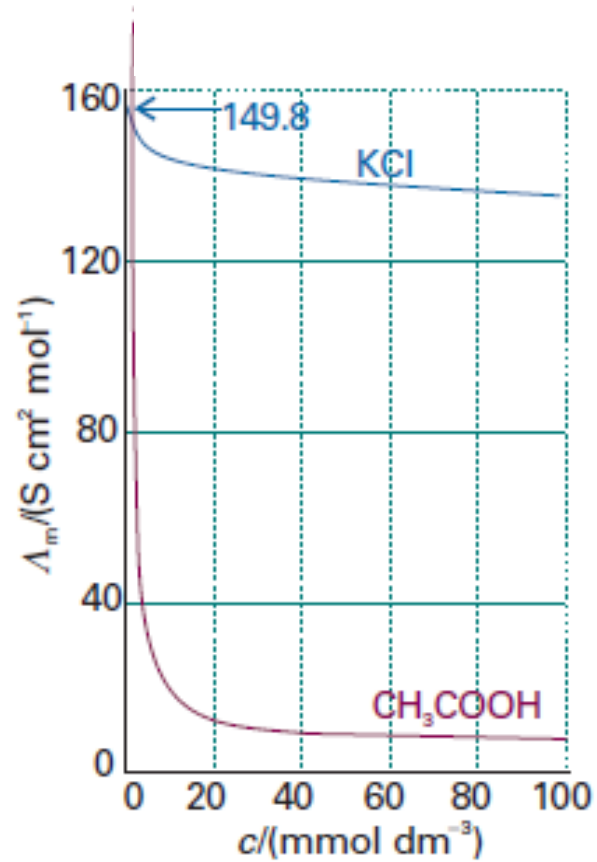


Fig. 21.14 The concentration dependence of the molar conductivities of (a) a typical strong electrolyte (aqueous potassium chloride) and (b) a typical weak electrolyte (aqueous acetic acid).

- Molar iletkenliğin derişime bağlılığı kuvvetli elektrolit çözeltilerinde az olduğu halde zayıf elektrolit çözeltilerinde fazladır.
- Tam iyonlaşmamadan dolayı iyon sayısının elektrolit derişimi ile orantılı olmaması ve iyonlar arası etkileşmeler nedeniyle molar iletkenlik derişime bağlıdır.

Kohlrausch Denklemi

Düşük derişimlerdeki çözeltilerde, kuvvetli elektrolitlerin molar iletkenlikleri **Kohlrausch kuralına** uyar ve molar iletkenlik molaritenin karekökü ile doğrusal olarak azalır.

$$\Lambda = \Lambda^\circ - ac^{1/2}$$

$\Lambda^\circ =$ **sınır molar iletkenlik** = molaritenin 0'a yaklaştığı andaki molar iletkenlik.

a sabiti = elektrolitin cinsinden çok stokiyometrik yapısına bağlıdır.

Synoptic table 21.5* Limiting ionic conductivities in water at 298 K

	$\lambda / (\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$		$\lambda / (\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$
H^+	34.96	OH^-	19.91
Na^+	5.01	Cl^-	7.63
K^+	7.35	Br^-	7.81
Zn^{2+}	10.56	SO_4^{2-}	16.00

Sonsuz seyreltik çözeltilerde iyonlar sınır molar iletkenliğe birbirinden bağımsız olarak katkıda bulunurlar:

$$\Lambda^\circ = V_+ \lambda_+^\circ + V_- \lambda_-^\circ$$

$\lambda_+^\circ, \lambda_-^\circ$ katyon ve anyon için **iyonik sınır molar iletkenlikler**

HCl, NaCl, CuSO_4 için $V_+ = V_- = 1$

MgCl_2 için $V_+ = 1$ & $V_- = 2$