

Elektrokimya

Yazar

Yrd.Doç.Dr. Hayrettin TÜRK

ÜNİTE

14

Amaçlar

Bu niteyi çalıştıktan sonra;

- elektrokimya hakkında bilgi edinecek,
- elektrokimyasal hücrenin kısımlarını ve yazım şeklini öğrenecek,
- bir elektrokimyasal hücrenin standart elektromotor kuvvetini hesaplayabilecek,
- elektromotor kuvvetinin derişime bağlılığını görecek,
- elektromotor kuvveti ile denge sabiti arasındaki bağıntıyı ıkarmabilecek,
- elektrolizi aıklayabileceksiniz.

İindekiler

- | | |
|---|-----|
| • Giriş | 283 |
| • Elektrotlar ve Kimyasal Hücre Yazım şekli | 286 |
| • Faraday Yasaları | 288 |
| • Elektromotor Kuvveti | 290 |
| • Elektroliz | 298 |
| • zet | 299 |
| • Değerlendirme Soruları | 300 |

Çalışma Önerileri

- Bu üniteyi çalışmadan önce Ünite 5 ve Ünite 10'u gözden geçiriniz.
- Ünite de verilen örnekleri dikkatle inceleyiniz ve değerlendirme sorularını çözünüz.

1. Giriş

Genel anlamda **elektrokimya** elektrik enerjisi üreten veya harcayan **redoks** (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarını inceler. Elektrokimya pratikte büyük öneme sahip bir konudur. Piller, akümülatörler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir ve günlük hayatımızda çok çeşitli amaçlar için elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Bazı metallerin saf eldesi veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Bu işlemlerde elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür ve bu işlem elektroliz olarak bilinir. Doğada çok sık karşılaşılan ve gerçekleşmesi istenilmeyen bir olay olan korozyon da bir elektrokimyasal süreçtir.

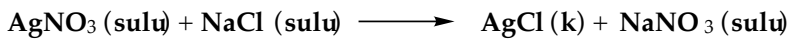
Doldurulabilen (şarj edilebilir) pillerin doldurma (şarj etme) işlemi nasıl yapılır?

Bütün kimyasal reaksiyonlar genel olarak **redoks olmayan** reaksiyonlar ve **redoks reaksiyonları** olarak iki temel sınıfa ayrılırlar.

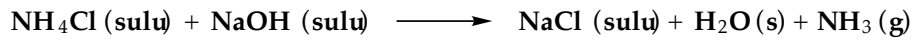
Redoks olmayan reaksiyonlarda, reaksiyon sırasında reaksiyon bileşenlerinin (atomların, iyonların) yükseltgenme (oksidasyon) sayılarında değişiklik olmaz. Buna karşılık redoks reaksiyonlarında reaksiyon sırasında reaksiyon bileşenlerini oluşturan atomların, iyonların bir kısmının ve elementlerin yükseltgenme sayılarında değişiklik olur.

Gerek redoks olmayan reaksiyonlar gerek redoks reaksiyonları kendi içlerinde çeşitli türlerde reaksiyonlar içerirler.

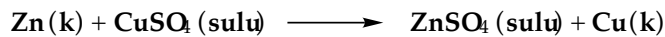
Redoks olmayan reaksiyonlara bir örnek olarak



reaksiyonu verilebilir. Bu reaksiyon sırasında **Ag, N, O, Na** ve **Cl**'un yükseltgenme sayılarında bir değişiklik olmaz, yani **Ag +1, N +5, O -2, Na +1** ve **Cl -1** yükseltgenme sayılarını reaksiyon süresince korurlar. Aynı şekilde



reaksiyonunda redoks olmayan bir reaksiyondur. Buna karşılık



reaksiyonu bir redoks (yükseltgenme-indirgenme) reaksiyonudur. Bu reaksiyonda **Zn**'un başlangıçta **0** olan yükseltgenme sayısı **+2**'ye değişmiş, **Cu**'ın başlangıçta **+2** olan yükseltgenme sayısı ise **0**'a düşmüştür. Bir başka ifade ile element çinko 2 elektronunu vererek **Zn²⁺** iyonu haline geçmiş dolayısıyla yükseltgenmiştir. **Cu²⁺** iyonu ise çinkonun vermiş olduğu iki elektronu alarak yükselt-

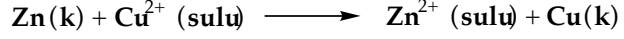


Redoks reaksiyonlarında bileşiklerdeki atomların, iyonların bazılarının ve elementlerin yükseltgenme sayıları değişir.

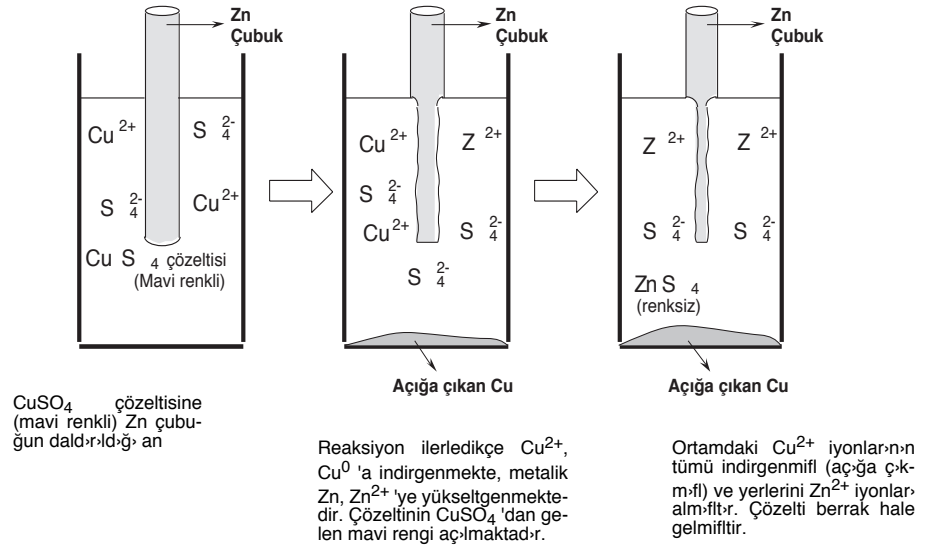


genme sayısını +2'den 0'a düşürmüş dolayısıyla indirgenmiştir. Reaksiyon bileşenlerinde bulunan S ve O'nin yükseltgenme sayılarında ise bir değişiklik olmamıştır. Bu reaksiyon Şekil 14.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

Buradaki net reaksiyon



olur. Bu reaksiyonun tersi ise kendiliğinden yürümez yani istemli değildir. Dolayısıyla ZnSO_4 çözeltisine Cu(k) daldırılırsa hiç bir reaksiyon gözlenmez.

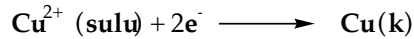


Şekil 14.1: $\text{Zn (k)} + \text{Cu}^{+2} (\text{sulu}) \longrightarrow \text{Zn}^{+2} (\text{sulu}) + \text{Cu (k)}$ reaksiyonunun ilerleyişi



Redoks reaksiyonları **yükseltgenme** ve **indirgenme yarı-reaksiyonları** halinde yazılabilir.

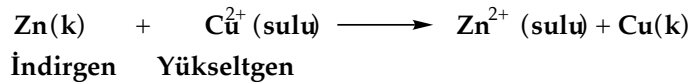
Her redoks (yükseltgenme-indirgenme) reaksiyonu yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını temsil etmek üzere iki yarı-reaksiyon halinde yazılabilir. Yarı-reaksiyonların toplamı net reaksiyonu verir. Yukarıda örnekte verilen reaksiyonun yarı-reaksiyonları şu şekilde yazılabilir:



Bu yarı-reaksiyonların toplamı yukarıda verilen net reaksiyonu verir.



Bir redoks reaksiyonunda indirgenmeyi sağlayan maddeye **indirgen**, yükseltgenmeyi sağlayan maddeye ise **yükseltgen** denir.



Redoks reaksiyonlarında indirgenmeyi sağlayan madde indirgen, yükseltgenmeyi sağlayan madde yükseltgendir.

Yukarıda verilen reaksiyonda **Zn** metali **indirgen**, **Cu²⁺** iyonu ise **yükseltgendir**.

Kendiliğinden yürüyen (istemli) bir **redoks** reaksiyonunda (yani elektron alış veriş olan istemli bir reaksiyonda), indirgen tarafından salınan elektronlar yükseltgen olarak davranan maddeye bir tel (veya iletken) üzerinden iletilirse; ortaya reaksiyon enerjisi olarak **elektrik enerjisi çıkar**.

Yani reaksiyon enerjisinin bir kısmı elektrik enerjisine dönüşür. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere "elektrokimyasal hücre" veya "pil" denir.

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere "elektrokimyasal hücre veya pil" denir.



Bu durumun aksine **kendiliğinden yürümeyen** (yani istemsiz) **redoks** reaksiyonları, ancak ortama **elektrik enerjisi verilerek yürür** haline getirilebilir.

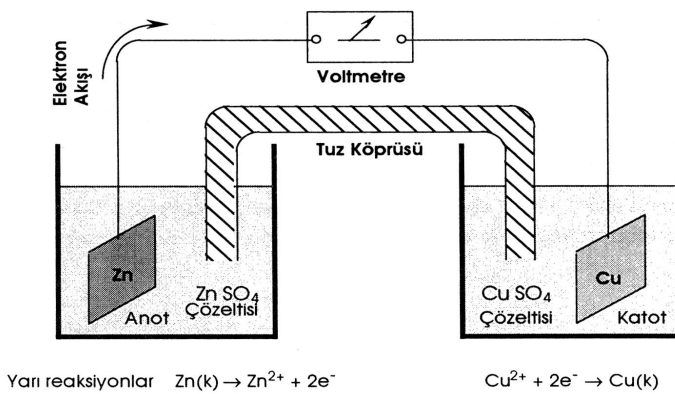
Bir **elektrokimyasal hücrenin (pilin)** basit bir şekli Şekil 14.2'de verilmiştir. Bu elektrokimyasal hücrede Şekil 14.1'de verilen **Cu²⁺** iyonlarının **Zn(k)** tarafından indirgenmesi reaksiyonu yürütülebilir. Bir elektrokimyasal hücre (pil) yarı-reaksiyonların yürüdüğü yarı hücreler, tuz köprüsü ve yarı hücreleri dıştan bağlayan bir iletken oluşur. Elektrik akımı sulu çözeltilerde iyonlar tarafından, metallerde (örneğin bir telde) ise elektronlar tarafından taşınır. Yarı hücrelerde bir **elektrot** ve elektrotun daldırıldığı bir **elektrolit** bulunur. Şekil 14.2'deki yarı hücrelerde bulunan **Zn** ve **Cu** metalleri "**elektrot**", **ZnSO₄** ve **CuSO₄** çözeltileri ise "**elektrolittir**". Tuz köprüsü, elektrokimyasal reaksiyon sırasında yarı-reaksiyon nedeniyle yarı hücrelerdeki **yük denliğinin bozulmamasını** sağlar. Dış iletken ise yükseltgenmenin olduğu yarı hücredeki elektronları indirgenmenin olduğu yarı hücreye iletir.

Bir elektrokimyasal hücre 2 yarı hücre, tuz köprüsü ve dış iletken oluşur.

Yarı hücrelerde elektrot ve elektrolit bulunur.

Yükseltgenme anotta, indirgenme, katotta gerçekleşir.

Yükseltgenmenin gerçekleştiği yarı hücredeki elektrot "**anot**", **indirgenmenin** gerçekleştiği yarı hücredeki elektrot "**katot**" olarak adlandırılır.



Şekil 14.2: Bir Elektrokimyasal Hücrenin (pilin) Şematik Gösterimi

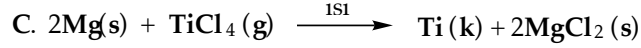
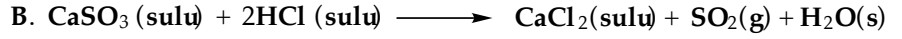
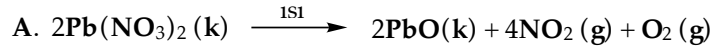
Bu nedenle elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında ortamda bulunan katyonlar "**katota**", anyonlar "**anota**" doğru hareket ederler. Şekil 14.2'de elektrokimyasal hücrede **Zn(k)** elektrotu **anot**, **Cu(k)** elektrotu **katottur**.



Bir kalem pilde (kuru pilde) katot ve anot olarak çalışan parçaları ayırdedebilirsiniz mi?

Çözümlü Soru 1

Aşağıdaki reaksiyonlardan redoks (yükseltgenme-indirgenme) reaksiyonları olanları belirleyiniz.



Cevap

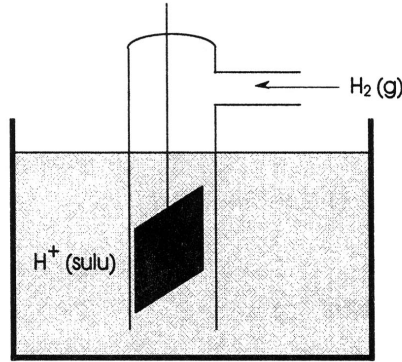
A ve C, redoks reaksiyonlarıdır.

Reaksiyon A'da N'un +5 olan yükseltgenme sayısı +4'e inmiş, O 'nin -2 olan yükseltgenme sayısı 0'a yükselmiştir.

Reaksiyon C'de Mg'un 0 olan yükseltgenme sayısı +2'ye değişmiş ve Ti 'nin +4 olan yükseltgenme sayısı ve 0'a inmiştir.

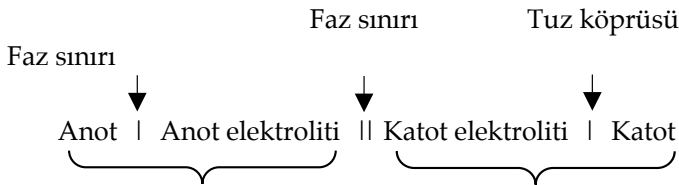
2. Elektrotlar ve Elektrokimyasal Hücre Yazım Şekli

Elektrot olarak en sık karşılaşılanlar **metal elektrotlar** ile **inert** (reaksiyona girmeyen) bir iletkenle birlikte kullanılan **gaz elektrotlardır**. Şekil 14.2'deki **Zn(k)** ve **Cu(k)** **metal** elektrotlara örnektirler. **Gaz** elektrot olarak **Pt | H₂ (g) | H⁺(sulu)** elektrotu en çok rastlanılan elektrottur (Şekil 14.3) ve ileride göreceğimiz üzere standart koşullardaki hali "**standart elektrot**" olarak seçilmiştir. Bu elektrottaki platin iletkenliği sağlayan, ancak reaksiyona girmeyen yani inert bir metaldir.



Şekil 14.3: Hidrojen Gaz Elektrotu

Bir elektrokimyasal hücredeki elektrotların neler olduğu, indirgenmenin ve yükseltgenmenin hangi şekilde gerçekleştiğini anlayabilmek için **standart bir elektrokimyasal hücre yazım şekli (terimler dizgesi)** kabul edilmiştir. Bu yazım şekli aşağıda verildiği gibi **anotla başlar katotla biter**.



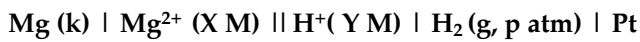
Yükseltgenme yarı hücresi İndirgenme yarı hücresi

Bu yazımda "|" simgesi, farklı fazlarda bulunan maddelerin **temas halinde** bulunduğunu, "||" simgesi ise, elektrolitlerin karışımını engelleyen ancak iyon geçişine izin veren **tuz köprüsü** gibi yarı hücre bölmesi şeklinde bir bağlantının bulunduğunu gösterir.

Yukarıdaki örnek reaksiyonumuzu elektrolit derişimleri 1 M iken elektrokimyasal hücre yazım şekline göre yazarsak



elde ederiz. Elektrokimyasal hücre yazım şekline bir başka örnek olarak metalik magnezyumun yükseltgendiği ve H^+ iyonunun H_2 gazına indirgendiği elektrokimyasal reaksiyonu verebiliriz.

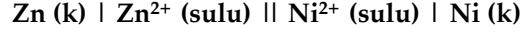


Bir elektrokimyasal reaksiyonda **anot** olarak davranan bir madde bir başka reaksiyonda **katot** olarak davranabilir.



Çözümlü Soru 2

Aşağıdaki elektrokimyasal hücreye ilişkin, verilen ifadelerden hangisi veya hangileri doğrudur?



- A. Ni(k), katottur.
- B. Zn(k), indirgendir.
- C. Zn²⁺, indirgendir

Cevap

A ve B Doğrudur

3. Faraday Yasaları

***Michael Faraday (1791-1867):** Elektrik motoru ve jenaratörü icat eden ve adıyla anılan ünlü "Faraday Yasalarını" ortaya koyan İngiliz Bilim adamı

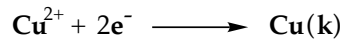


Elektrotlarda açığa çıkan maddelerin aynı eşdeğer kütleleri için devreden aynı miktarda yük geçer.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, hücreden geçen elektrik miktarıyla kimyasal değişim arasında nicel bir ilişkinin olduğu 1833'de M. Faraday* tarafından bulunmuştur.

*Bu ilişkiye göre elektrotlarda açığa çıkan maddelerin kütleleri, devreden geçen **yük** miktarı ile doğru **orantılıdır** ve devreden geçen aynı miktarda elektrik yüküne karşı farklı maddelerin **aynı eşdeğer kütleleri** (ek) açığa çıkar.*

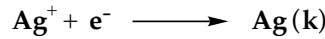
Bu nedenle bir elektrokimyasal hücrede elektrik yükünü taşıyan elektronları bir reaksiyondaki reaktant veya ürün gibi düşünüp hesaplamalar yapılabilir. Örneğin bakır(II) iyonunun indirgenmesi sırasında devreden 1 mol elektron geçerse



reaksiyonuna göre,

$$1 \text{ mole}^- \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mole}^-} = \frac{1}{2} \text{ mol Cu}$$

yani **1 eşdeğer-gram bakır** açığa çıkar. Eğer indirgenen Cu²⁺ yerine Ag⁺ iyonu ise



reaksiyonu gereği 1 mol elektron (e⁻) devreden geçince **1 eşdeğer-gram** yani 1 mol gümüş açığa çıkar. Görüldüğü gibi **aynı miktar elektron tarafından aynı eşdeğer kütleyle sahip bakır ve gümüş açığa çıkmıştır.**



Elektrik akımının miktarı (q), devreden geçen akımın şiddeti (I) ile bu akımın devreden geçme süresinin (t) çarpımına eşittir.

$$q = It$$

Elektrik yükü miktarının birimi **Coulomb (C)** olup, "1 C, 1 amperlik (A) bir akımın 1 saniyede taşıdığı elektrik yükü" olarak tanımlanır. Elektrik katılarda elektronlar tarafından iletildiğinden 1 mol elektronun taşıdığı yük 96485 C'dur ve bu miktar elektrik yükü "1 Faraday (F)" olarak bilinir. Hesaplamalarda 1 F'lık elektrik yükü için 96500 C alınabilir.



$$q = It$$

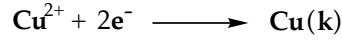
q : Elektrik yükü (C)

I : Amper (A)

t : Zaman (s)

$$1F = 96485C$$

Aşağıda verilen reaksiyonda



1 mol Cu açığa çıkması için

$$2 \text{ mole}^- \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mole}^-} = 193000 \text{ C}$$

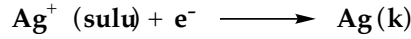
veya 2 F'lık elektrik yükü gerekir.

Çözümlü Soru 3

Bir AgNO_3 çözeltisinden 4825 C'luk bir elektrik yükü geçirildiğinde açığa çıkan gümüşün mol sayısını bulunuz.

Cevap

Gümüşü açığa çıkaran reaksiyon



olduğuna göre

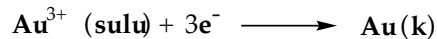
$$n_{\text{Ag(k)}} = 4825 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mole}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ ek Ag}}{1 \text{ mole}^-} \times \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ ek Ag}} = 0,050 \text{ mol}$$

Çözümlü Soru 4

Bir süs eşyası, KAuCl_4 çözelti içinde 0,20 A'lık akım kullanılarak altınla kaplanacaktır. 100 mg altın kaplama yapabilmek için elektroliz işlemi ne kadar süre yapılmalıdır.

Cevap

KAuCl_4 'de Au'n yükseltgenme sayısı +3'dür. O halde altını açığa çıkaran reaksiyon



olur.

$$n_{\text{Au}} = \frac{0,100 \text{ g}}{197 \text{ g mol}^{-1}} = 5,08 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Bu kadar altını açığa çıkarmak için gerekli elektrik yükü hesaplanırsa

$$q = 5,08 \times 10^{-4} \text{ mol Au} \times \frac{3 \text{ mole}^-}{1 \text{ mol Au}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mole}^-} = 147 \text{ C}$$

Bu kadarlık elektrik yükünün geçmesi için gereken süre

$$t = \frac{q}{I} = \frac{147 \text{ C}}{0,20 \text{ A}} = \frac{147 \text{ A.s}}{0,20 \text{ A}} = 735 \text{ saniye} = 12,25 \text{ dakika}$$

4. Elektromotor Kuvveti

Bir elektrokimyasal hücrede, iki yarı hücrenin gerilim farkı elektromotor kuvveti veya pil gerilimi olarak bilinir.

Bir elektrokimyasal reaksiyonda, elektronların bir dış iletken aracılığıyla anottan katoda doğru akması iki elektrot arasındaki **gerilim** farkından kaynaklanır. Anot, katoda göre daha yüksek negatif gerilime sahip olduğundan elektron akışı anottan katoda doğru olur.



Bir elektrokimyasal hücreyi oluşturan iki yarı hücrenin gerilim farkı "**elektromotor kuvveti (emk)**" veya "**elektrokimyasal hücre gerilimi**" veya "**pil gerilimi**" olarak bilinir ve değeri, reaksiyonun **bileşenlerine**, **sıcaklığa** ve **derişime** bağlıdır. Elektromotor kuvvetinin birimi **volt** olup, değeri elektrolit hacmine ve elektrotların boyutlarına bağlı olarak değişmez.



Aynı türden olup farklı boyutlardaki pillerin, örneğin kalem pil ile ince kalem pilin, pil gerilimleri farklı mıdır?

4.1. Standart Elektrot Gerilimleri

Standart hidrojen elektrotu, referans elektrotu olup standart elektrot gerilimi 0,0000 V'dur.

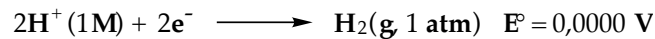
Elektrokimyasal reaksiyonların emk'leri, elektrokimyasal hücre (pil) oluşturularak ölçülebildiğinden yarı-reaksiyonların gerilimleri (elektrot gerilimleri) yalnız başlarına belirlenemez. Bu nedenle elektrot gerilimlerini belirleyebilmek için bir standart referans elektrot tanımlanmış ve elektrot gerilimleri bu referans elektrota bağlı olarak belirlenmiştir.



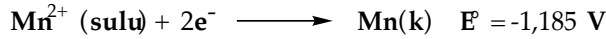
Standart referans elektrotu olarak **standart hidrojen elektrotu (SHE)** seçilmiş ve bu elektrotun 298,15 K sıcaklığındaki **standart elektrot gerilimi (E°) 0,0000 V** olarak kabul edilmiştir.



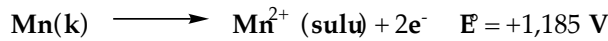
Yarı hücresinde yürüyen standart yarı-reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Diğer bileşik, element ve iyonlar için standart elektrot gerilimleri, standart hallerindeki SHE'na karşı elektrot gerilimleri ölçülerek belirlenmiştir. Standart hal olarak 298,15 K sıcaklık, sulu çözeltiler için 1M'lık derişim, gazlar için 1 atmosferlik basınç ve saf katı ve saf sıvılar için bu maddelerin 1 atmosferdeki en kararlı halleri seçilmiştir. Bazı yarı-reaksiyonların standart elektrot gerilimleri Tablo 14.1'de verilmiştir. Bu tablodaki standart elektrot gerilimleri indirgenme reaksiyonlarına göre düzenlenmiştir. Örneğin aşağıdaki yarı reaksiyonda standart indirgenme gerilimi -1,185 V olarak verilmektedir.



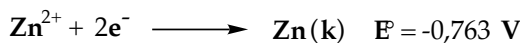
Eğer bir yarı-reaksiyon bir **yükseltgenme** reaksiyonu olarak yürüyorsa (veya o şekilde yazılırsa), standart elektrot gerilimi **mutlak değerce aynı** olur; ancak **işareti değişir**.



Tablo 14.1'deki yarı-reaksiyonların elektrot gerilimleri (E°) en küçük (en eksi) değerden başlayarak en büyük (en artı) değere doğru sıralanmıştır. Böyle bir sıralama ile oluşturulmuş tabloda yukarıya doğru gidildikçe iyonların indirgenmeleri güçleşir (bir başka ifade ile yükseltgenmeleri kolaylaşır) aşağı doğru gidildikçe iyonların yükseltgenmeleri güçleşir (bir başka ifade ile indirgenmeleri kolaylaşır).

Standard indirgenme gerilimlerine ilişkin Tablo 14.1'deki gibi bir sıralamada tablonun üst kısmında yer alan yarı-reaksiyonların ürünleri ($\text{Li}(\text{k})$, $\text{K}(\text{k})$, $\text{Ba}(\text{k})$ gibi) iyi birer **indirgen**; alt kısmında yer alan yarı-reaksiyonların reaktantları ise, iyi birer **yükseltgendir**. Bir başka yönden sıralamanın üst kısmında yer alan reaktantlar (Li^{+} , K^{+} , Ba^{2+} gibi) zayıf **yükseltgenler**, alt kısmında yer alan reaktantlar (O_3 , F_2 gibi) ise, **kuvvetli yükseltgendirler**.

Örneğin tabloda



olarak verilmiştir. Bu iki yarı-reaksiyonun standart elektrot gerilimlerine bakarak, standart koşullarda Cu^{2+} 'nin $\text{Cu}(\text{k})$ 'ya indirgenmesinin Zn^{2+} 'nin $\text{Zn}(\text{k})$ 'ya indirgenmesine göre daha kolay olduğu görülür. O halde bu iki yarı-reaksiyonun yer aldığı bir elektrokimyasal hücrede standart koşullarda Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{k})$ 'ya indirgenir, $\text{Zn}(\text{k})$ ise Zn^{2+} 'ye yükseltgenir. Yani burada $\text{Zn}(\text{k})$ **indirgen**, Cu^{2+} ise **yükseltgendir**. O halde elektrokimyasal hücre reaksiyonu



şeklinde dir.

Bir yarı-reaksiyon tersine çevrilirse elektrot geriliminin işareti değiştirilir.



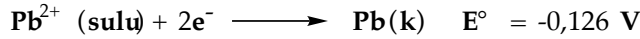
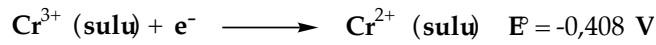
Tablo 14.1: 25°C'de Bazı Standart Elektrot Gerilimleri

Elektrot	Yarı-reaksiyon	E°/V
Li Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,045
K K ⁺	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,925
Ba Ba ²⁺	Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2,906
Na Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,714
Mg Mg ²⁺	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,363
Al Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,662
Mn Mn ²⁺	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,185
Zn Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,763
Cr Cr ³⁺	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0,744
Fe Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,440
Pt Cr ²⁺ , Cr ³⁺	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺	-0,408
Pb PbSO ₄ SO ₄ ²⁻	PbSO ₄ + 2e ⁻ → Pb + SO ₄ ²⁻	-0,359
Ni Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,250
Ag AgI I ⁻	AgI + e ⁻ → Ag + I ⁻	-0,152
Pb Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,126
Pt H ₂ H ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,0000
Pt Cu ⁺ , Cu ²⁺	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	+0,153
Ag AgCl Cl ⁻	AgCl + e ⁻ → Ag + Cl ⁻	+0,223
Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ + 2Hg	+0,268
Cu Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+0,337
Pt I ₂ I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	+0,536
Pt O ₂ H ₂ O ₂	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂	+0,682
Pt Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0,771
Hg Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ → 2Hg	+0,788
Ag Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0,799
Pt Br ₂ Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	+1,065
Pt Cl ₂ Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	+1,360
Au Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+1,498
Pt Mn ²⁺ , MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
Pt H ₂ O ₂ H ⁺	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	+1,776
Pt O ₃ H ⁺	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	+2,07
Pt F ₂ F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ → 2F ⁻	+2,87

Yükseltgenme eğilimi artar

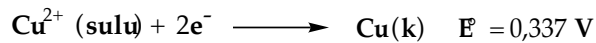
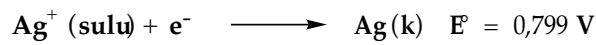
İndirgenme eğilimi artar

Bu konuya ilişkin bir başka örnek verelim:



Yukarıdaki yarı-reaksiyonların yürüdüğü bir elektrokimyasal hücrede, standart koşullarda Cr^{2+} iyonu, Pb^{2+} iyonunu $\text{Pb}(\text{k})$ 'ya indirger. Çünkü Tablo 14.1'de bulundukları konumlardan anlaşılacağı üzere Cr^{2+} , $\text{Pb}(\text{k})$ 'ya göre daha iyi indirgen, Pb^{2+} , Cr^{3+} 'e göre daha iyi yükseltgendir. Sonuçta Cr^{2+} , Pb^{2+} iyonunu indirger.

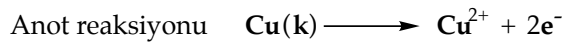
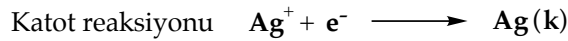
Çözümlü Soru 5



olduğuna göre bu iki yarı reaksiyonun yürüdüğü bir elektrokimyasal hücrede yükseltgen ve indirgen nedir? Katot ve anot reaksiyonları nelerdir?

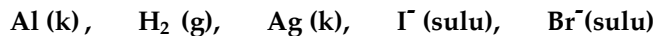
Cevap

Standart elektrot gerilimleri karşılaştırıldığında Ag^{+} iyonunun Cu^{2+} iyonuna göre daha kolay indirgendiği bulunur. O halde bu reaksiyonda Ag^{+} iyonu yükseltgen, $\text{Cu}(\text{k})$ ise indirgendir.



Çözümlü Soru 6

Tablo 14.1'i kullanarak aşağıdakilerden en kuvvetli indirgen maddeyi bulunuz.



Cevap

Tablo 14.1'deki standart elektrot gerilimleri karşılaştırıldığında yükseltgenmesi en kolay olan maddenin $\text{Al}(\text{k})$ olduğu görülür. O halde $\text{Al}(\text{k})$ bu maddeler arasında en kuvvetli indirgendir.

4.2. Elektrokimyasal Hücrenin Standart Elektromotor Kuvveti

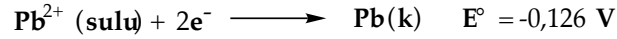
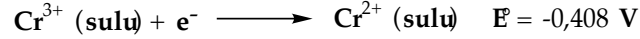
Redoks reaksiyonlarının standart elektromotor kuvvetleri, elektrokimyasal hücreyi oluşturan yarı-reaksiyonların elektrot gerilimleri kullanılarak hesaplanabilir.



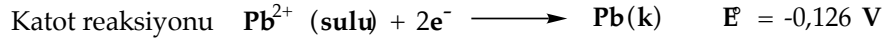
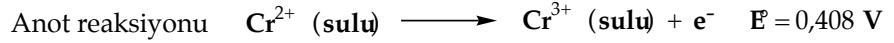
İstemli bir elektrokimyasal reaksiyonun emk daima artıdır.

İstemli bir redoks reaksiyonun standart elektromotor kuvveti daima artıdır ($E^{\circ} > 0$). Bir reaksiyonun standart elektromotor kuvvetinin eksi ($E^{\circ} < 0$) olması ise reaksiyonun bu koşullarda **istemsiz** olduğunu gösterir.

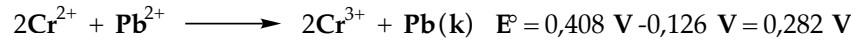
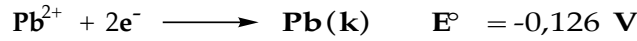
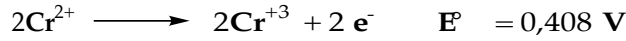
Bir elektrokimyasal hücrenin standart elektromotor kuvvetini bulabilmek için Tablo 14.1'deki gibi standart elektrot gerilimlerinin verildiği bir tablodan faydalanmak gerekir. Örnek olarak Cr^{2+} 'nin Pb^{2+} 'yi indirgediği reaksiyonun standart elektromotor kuvvetini bulalım. Tablo 14.1'den



olarak yarı-reaksiyonların standart elektrot gerilimleri bulunur. Yukarıda açıklandığı gibi bu iki yarı-reaksiyon ile işleyen bir elektrokimyasal hücrede Cr^{2+} , Cr^{3+} 'e yükseltgenir ve Pb^{2+} ise metalik Pb 'a indirgenir. O halde elektrokimyasal hücrede yürüyen yarı-reaksiyonlar



şeklinde. Bu iki yarı-reaksiyondaki elektronların eşitliğini sağlamak için yükseltgenmenin olduğu reaksiyonu 2 ile çarpmak gerekir, ancak **elektrot gerilimleri madde miktarına bağlı olmadıklarından** bu reaksiyonun elektrot gerilimi 2 ile çarpılmaz.

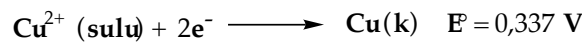
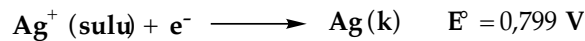


Sonuçta bu elektrokimyasal hücrenin standart elektromotor kuvveti (E°) **0,282 V** olarak bulunur.

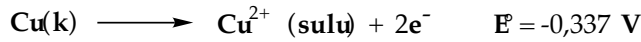
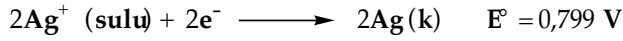
Çözümlü Soru 7

Çözümlü soru 5'deki standart elektrot gerilimlerini kullanarak bu elektrokimyasal hücrenin standart elektromotor kuvvetini hesaplayınız.

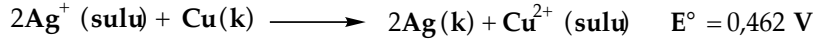
Cevap



Bu reaksiyonda Ag^{+} indirgenir, $\text{Cu}(\text{k})$ ise yükseltgenir. Bu duruma göre yarı-reaksiyonlar düzenlenirse ve alınan verilen elektronların sayıları eşitlenirse,



olur. Net reaksiyon ve standart elektromotor kuvveti



olarak bulunur.

4.3. Elektromotor Kuvvetinin Derişime Bağlılığı: Nernst Eşitliği

Standart elektromotor kuvvetleri standart elektrot gerilimlerinden hesaplandığından sadece standart basınç, derişimler ve sıcaklık için geçerlidir. Bir elektrokimyasal hücrenin standart olmayan koşullardaki elektromotor kuvveti Nernst eşitliği olarak bilinen

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada

- E° : Standart elektromotor kuvveti (pil gerilimi),
- R : Gaz sabiti,
- T : Mutlak sıcaklık,
- F : Faraday sabiti,
- n : Reaksiyon sırasında alınan verilen elektron sayısı,
- Q : Kütlelerin etkisi ifadesidir.

Nernst eşitliğindeki $2,303RT/F$ faktörü 25°C sıcaklık için $0,0592 \text{ V}$ değerini alır ve bu sıcaklık için Nernst eşitliği

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

haline indirgenir.

Şimdi de Nernst eşitliğini kullanabilmek için gerekli olan kütlelerin etkisi ifadesinin (Q) nasıl yazılacağı üzerinde duralım. Kimyasal denge konusunda gördüğümüz denge sabiti (K) bağıntısının yazılışı ile kütlelerin etkisi ifadesinin (Q) yazılışı arasında büyük benzerlik vardır.

Denge sabiti bağıntısı dengeye ulaşmış reaksiyonlar için yazılabilirken, kütlelerin etkisi ifadesi tam tersine dengeye ulaşmamış reaksiyonlar için yazılır. Denge sabiti bağıntısını yazarken geçerli olan bütün kurallar kütlelerin etkisi ifadesi içinde geçerlidir.

Akümülatörlerde kullanılan H_2SO_4 'in derişiminin zaman zaman kontrol edilerek belli bir değerde tutulmasının nedeni ne olabilir?

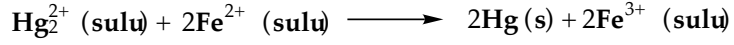
Nernst eşitliği

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$



Çözümlü Soru 8

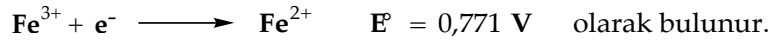
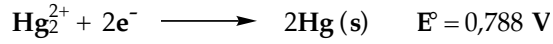
Aşağıdaki reaksiyon için



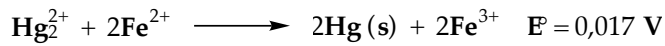
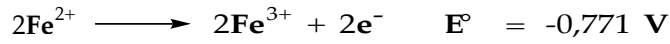
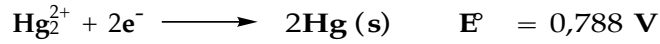
- a. Standart elektromotor kuvvetini (E°) bulunuz.
- b. $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,50 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ M}$ ve $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ise, bu elektrokimyasal hücrenin 25°C 'deki elektromotor kuvvetini bulunuz.

Cevap

Tablo 14.1'den yarı-reaksiyonlar için standart elektrot gerilimleri



- a. Yarı-reaksiyonlar düzenlenirse



olarak bulunur.

- b. Çözüm için Nernst eşitliğinden yararlanılmalıdır.

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}$$

$$E = 0,017 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(1,0 \times 10^{-2})^2}{(0,50)(0,10)^2}$$

$$E = 0,017 + 0,050 = 0,067 \text{ V'dur.}$$

4.4. Standart Elektromotor Kuvveti ile Denge Sabiti Arasındaki Bağntı



Bir elektrokimyasal reaksiyonda, bir süre sonra **dengeye ulaşılır** ve elektrokimyasal hücre artık **elektrik enerjisi üretmez**, yani devreden artık **elektrik akımı geçmez** olur.

Dengeye ulaşmış bir reaksiyonun emk'i sıfırdır.

Bu durumda $E = 0$ olduğundan Nernst eşitliği,

$$0 = E^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \log K$$

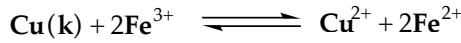
şekline indirgenir. 25 °C sıcaklık için bu eşitlik düzenlenirse

$$E^\circ = \frac{0,0592}{n} \log K$$

elde edilir. Bu şekilde bir reaksiyonun standart elektromotor kuvvetinden denge sabiti veya reaksiyon denge sabitinden standart elektromotor kuvveti hesaplanabilir.

Çözümlü Soru 9

Aşağıda verilen reaksiyon için 25°C'de $E^\circ = 0,434 \text{ V}$ olduğuna göre bu reaksiyonun bu sıcaklıktaki denge sabitini hesaplayınız.



Cevap

$$E^\circ = \frac{0,0592}{n} \log K$$

$$0,434 = \frac{0,0592}{2} \log K$$

$$\log K = 14,6622$$

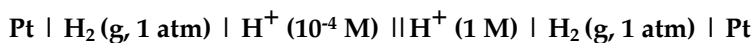
$$K = 10^{14,6622} = 4,6 \times 10^{14}$$

4.5. Derişim Pilleri

Nernst eşitliğindeki Q terimi nedeniyle elektromotor kuvvetinin (E) değeri derişime bağlıdır. Bu nedenle aynı elektrotlara fakat farklı elektrolit derişimlerine sahip yarı hücrelerden oluşan bir elektrokimyasal hücrenin (standart elektromotor kuvveti (E°) sıfır olmasına rağmen) belli bir elektromotor kuvveti (E) olur. Bu tür elektrokimyasal hücrelere (pillere) "**derişim pilleri**" denir ve **elektrolit derişimlerinde farklılık** yarı hücreler arasında bir **gerilim farkına** neden olur.

Derişim pillerinde istemli değışmenin yönü seyreltik çözelti oluşturacak yöne doğrudur.

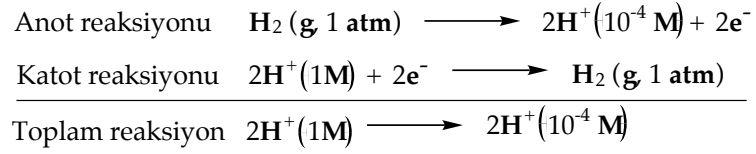
Örneğin



yazımı elektrotları hidrojen gaz elektotları olan bir derişim pilini gösterir. Görüldüğü gibi yarı hücrelerdeki H^+ iyon derişimleri birinde 10^{-4} M diğerinde ise 1 M 'dir. Bu derişim pilinde

Aynı elektrotlara ve farklı elektrolit derişimlerine sahip elektrokimyasal hücrelere derişim pilleri denir.





olur. Bu derişim pilinin 25°C'deki elektromotor kuvveti (pil gerilimi)

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$$E = 0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(10^{-4})^2}{(1)^2} = 0,237 \text{ V}$$

olur.

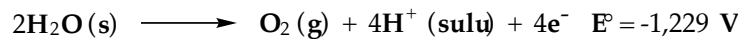
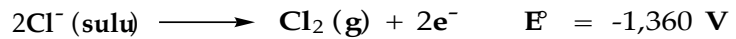
5. Elektroliz

İstemli redoks reaksiyonlarında, reaksiyonlar yazıldığı şekilde reaktantlardan ürünler vermek üzere yürür. Eğer bu istemli redoks reaksiyonlarının elektrokimyasal hücre olarak nitelendirdiğimiz uygun düzeneklerde yürümeleri sağlanırsa sahip oldukları kimyasal enerjinin bir kısmını elektrik enerjisi olarak verdiklerini önceki konularımızda gördük. **İstemsiz bir redoks reaksiyonunun** bir elektrokimyasal hücrede yazıldığı şekilde yürümesi ancak reaksiyona bir dış kaynaktan elektrik enerjisi verilerek mümkün olur.

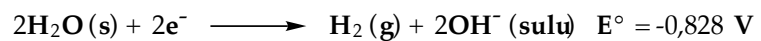
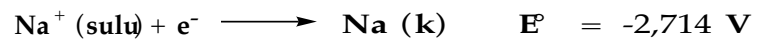


İstemsiz redoks reaksiyonlarının dışarıdan elektrik enerjisi verilerek yürütülmesi olayına "elektroliz" denir.

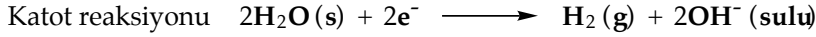
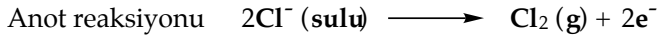
Elektroliz ile (pildeki durumun aksine) elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür. Ancak elektroliz sonucu oluşan ürünlerin neler olacağına reaktantlara bakılarak hemen karar verilemeyebilir. Örneğin Na^+ ve Cl^- iyonları içeren derişik NaCl çözeltisi elektroliz edildiği zaman ilk bakışta Na^+ iyonunun indirgeneceği, Cl^- iyonunun ise yükseltgeneceği gibi bir sonuç beklenebilir. Ancak burada ortamda çözücü olarak bulunan suyunda indirgenebileceği veya yükseltgenebileceği dikkate alınmalıdır. Bu durumda derişik NaCl çözeltisinin elektrolizindeki muhtemel anot reaksiyonları olarak



yazılabilir. Muhtemel katot reaksiyonları olarak da



yazılabilir. Derişik **NaCl** çözeltilerinin elektrolizinde



reaksiyonlarının yürüdüğü gözlenir. Görüldüğü gibi derişik **NaCl** çözeltilisinin elektrolizinde **Na⁺** iyonunun indirgenmemesine karşın **H₂O** indirgenmektedir. Elektroliz yöntemi endüstride metallerin saflaştırılması ve metal kaplama işlerinde sıkça başvurulmuş bir yöntemdir.

Özet

- **Elektrokimya** elektrik enerjisi üreten veya harcayan **redoks** (indirgenme-yükseltgenme) **reaksiyonlarını inceler**.
- Redoks reaksiyonlarında indirgenmeyi sağlayan maddeye "**indirgen**", yükseltgenmeyi sağlayan maddeye "**yükseltgen**" denir.
- İstemli bir redoks reaksiyonu, uygun bir düzende kimyasal enerjisinin bir kısmını elektrik enerjisi olarak verir. Bu tür düzeneklere "**elektrokimyasal hücre**" veya "**pil**" denir.
- Elektrokimyasal hücre içinde **elektrotlar** ve **elektrolitler** bulunan iki yarı hücre, tuz köprüsü ve bir dış iletkenden oluşur.
- Bir elektrokimyasal hücrede **indirgenmenin** olduğu elektrot **katot**, **yükseltgenmenin** olduğu elektrot **anottur**.
- Elektrokimyasal hücre yazım şekli (terimler dizgesi) aşağıdaki gibidir.

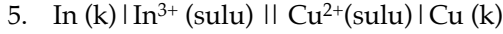
anot | anot elektroliti || katot elektroliti | katot

- Bir elektrokimyasal hücrede, **iki yarı hücrenin gerilim farkı**, "**elektromotor kuvveti**" veya "**pil gerilimi**" olarak bilinir.
- Standart elektrot gerilimlerinin belirlenebilmesi için, **standart hidrojen elektrodu** "**referans elektrot**" olarak seçilmiş ve standart elektrot gerilimi **0,0000 V** olarak kabul edilmiştir.
- Standart elektrot gerilimleri kullanılarak, elektrokimyasal hücrelerin **standart elektromotor kuvvetleri (E°)** bulunur.
- Elektromotor kuvveti **derişime bağlılık** gösterir.
- **İstemli olmayan** redoks reaksiyonları dışarıdan elektrik enerjisi verilerek yürütülebilir. Bu işleme "**elektroliz**" denir.

Değerlendirme Soruları

Aşağıdaki soruların yanıtlarını verilen seçenekler arasından bulunuz.

- Bir elektrokimyasal hücrede aşağıdakilerden hangisi doğrudur?
 - Yükseltgenme katotta olur
 - Anyonlar katoda doğru giderler
 - Kasyonlar anoda doğru giderler
 - İndirgenme anotta olur
 - Yükseltgenme anotta olur
- $2\text{Fe}^{2+}(\text{sulu}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{sulu}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{sulu})$ elektrokimyasal reaksiyonu için aşağıdaki yazımların hangisi doğrudur?
 - $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+}(\text{sulu}), \text{Fe}^{3+}(\text{sulu}) || \text{Cl}^{-}(\text{sulu}) | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Fe}$
 - $\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Cl}^{-}(\text{sulu}) || \text{Fe}^{3+}(\text{sulu}), \text{Fe}^{2+}(\text{sulu}) | \text{Pt}$
 - $\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Cl}^{-}(\text{sulu}) || \text{Fe}^{3+}(\text{sulu}), \text{Fe}^{2+}(\text{sulu}) | \text{Fe}$
 - $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}(\text{sulu}), \text{Fe}^{3+}(\text{sulu}) || \text{Cl}^{-}(\text{sulu}) | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}$
 - $\text{Fe}^{2+}(\text{sulu}) | \text{Fe}^{3+}(\text{sulu}) || \text{Cl}^{-}(\text{sulu}) | \text{Cl}_2(\text{g})$
- $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ içeren bir çözeltiden 1,0 saatte 0,10 g elementel Pt açığa çıkarabilmek için kullanılması gereken akımın şiddeti aşağıdakilerden hangisidir? Pt için $M_A = 195,1 \text{ g mol}^{-1}$
 - 0,055 A
 - 3,30 A
 - 0,0137 A
 - 1,0 A
 - 5,0 A
- Bir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinden 386 C'luk elektrik yükü geçirildiğinde açığa çıkan Cu 'ın mol sayısı aşağıdakilerden hangisidir?
 - 2
 - 0,0040
 - 0,0020
 - 386
 - 0,410

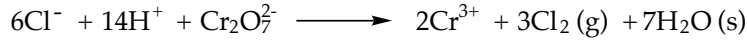


için standart elektromotor kuvveti (E°) 0,680 V'tur. Cu^{2+} iyonunun standart elektrot (indirgenme) gerilimi 0,337 V ise In^{3+} iyonunun standart elektrot (indirgenme) gerilimi aşağıdakilerden hangisidir?

- A. -0,343 V
- B. +0,343 V
- C. -1,017 V
- D. +1,017 V
- E. +0,680 V



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{sulu}) + 14\text{H}^+ (\text{sulu}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} (\text{sulu}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{s})$ $E^\circ = 1,33 \text{ V}$
olduğuna göre standart koşullardaki



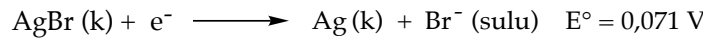
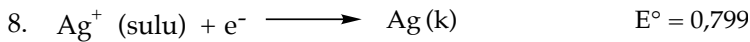
reaksiyonu için aşağıdakilerden hangisi söylenebilir.

- A. Elektromotor kuvveti 2,69 V, istemli
- B. Elektromotor kuvveti -2,69 V, istemsiz
- C. Elektromotor kuvveti +0,03 V, istemsiz
- D. Elektromotor kuvveti -0,03 V, istemsiz
- E. Elektromotor kuvveti +0,03 V, istemli



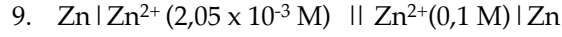
için $E^\circ = +1,100 \text{ V}$ dur. Bu reaksiyonun 25°C deki elektromotor kuvveti (E) aşağıdakilerden hangisidir?

- A. +1,100 V
- B. +0,952 V
- C. +0,804 V
- D. +1,248 V
- E. 0 V



olduğuna göre AgBr için 25°C 'de çözünürlük çarpımı sabiti ($K_{\text{çç}}$) aşağıdakilerden hangisidir?

- A. 125
- B. $3,0 \times 10^3$
- C. $1,0 \times 10^{-8}$
- D. $2,0 \times 10^{12}$
- E. $5,0 \times 10^{-13}$



derişim pilinin 25°C 'deki elektromotor kuvveti aşağıdakilerden hangisidir?

- A. 0
- B. 0,050 V
- C. -0,050 V
- D. 0,100 V
- E. -0,100 V

10. Tablo 14.1'den yararlanarak H_2 (g), Na (k), Ag (k) ve Cu (k) elementlerinin en kuvvetli indirgenden başlamak suretiyle sıralanışı aşağıdakilerden hangisidir?

- A. H_2 (g) > Na (k) > Ag (k) > Cu (k)
- B. Na (k) > Ag (k) > Cu (k) > H_2 (g)
- C. Ag (k) > Cu (k) > H_2 (g) > Na (k)
- D. H_2 (g) > Ag (k) > Cu (k) > Na (k)
- E. Na (k) > H_2 (g) > Cu (k) > Ag (k)

Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar

Erdik, Ender ve Sarıkaya, Yüksel. **Temel Üniversite Kimyası**, Cilt I, Gazi Büro Kitapevi. Ankara: 1993.

Petrucchi, Ralph H. ve Harwood, William S. **Genel Kimya**, Cilt I ve II, Tahsin Uyar (Çeviri editörü), Palme Yayıncılık. Ankara: 1994.

Bailar Jr., John C.; Moeller, Therald; Kleinberg, Jacob; Guss, Cyrus O.; Castellion, Mary E. ve Metz, Clyde. **Chemistry** (2. baskı), Academic Press. Orlando, Florida: 1984.

Sarıkaya, Yüksel. **Fizikokimya**, Gazi Büro Kitapevi. Ankara: 1993.

Cebe, Mustafa. **Fizikokimya**, Uludağ Üniversitesi Basımevi. Bursa: 1987.

Atkins, Peter W. **Physical Chemistry** (3. baskı), W.H. Freeman Co. New York: 1986.

Değerlendirme Sorularının Yanıtları

1. E 2. D 3. A 4. C 5. A 6. D 7. B 8. E 9. B 10. E