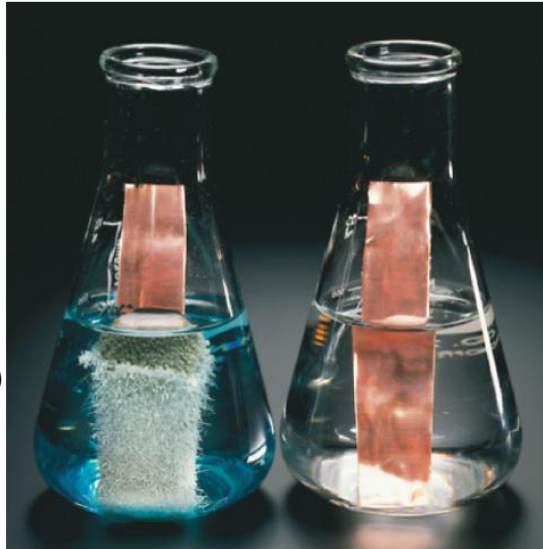
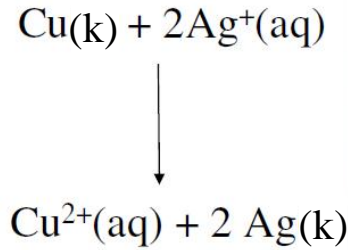


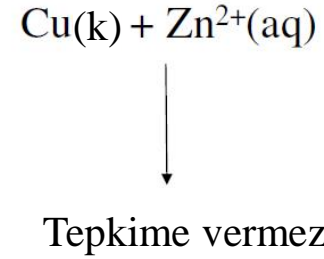
# *Elektrot Potansiyeli*

Uzun metal parçası, M, elektrokimyasal çalışmalarda kullanıldığında **elektrot** adını alır.  $M^{n+}$  metal iyonları içeren bir çözeltiliye daldırılan bir elektrot bir **yarı-hücre** oluşturur.

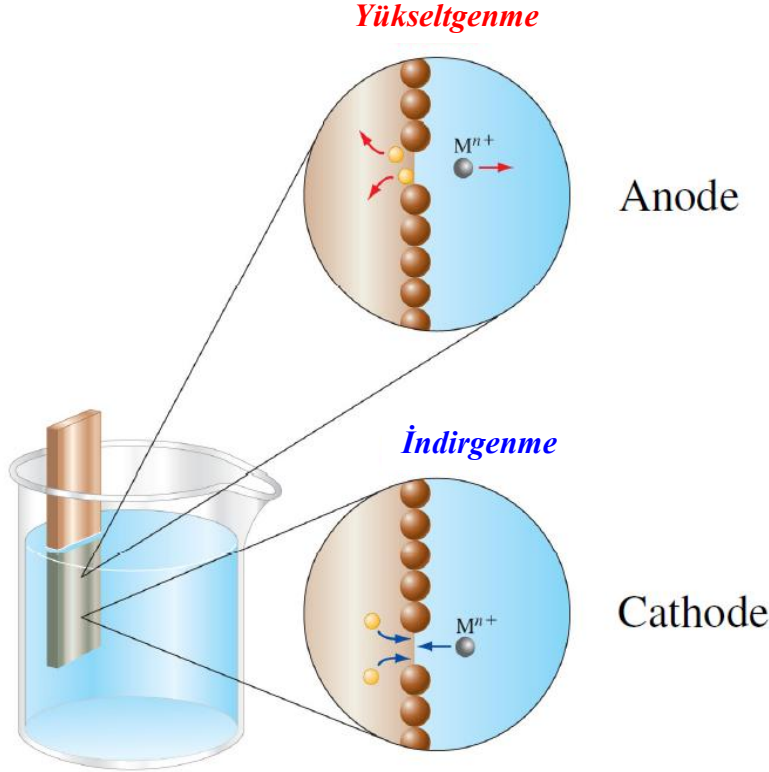


(a)

(b)



# Elektrot Potansiyeli

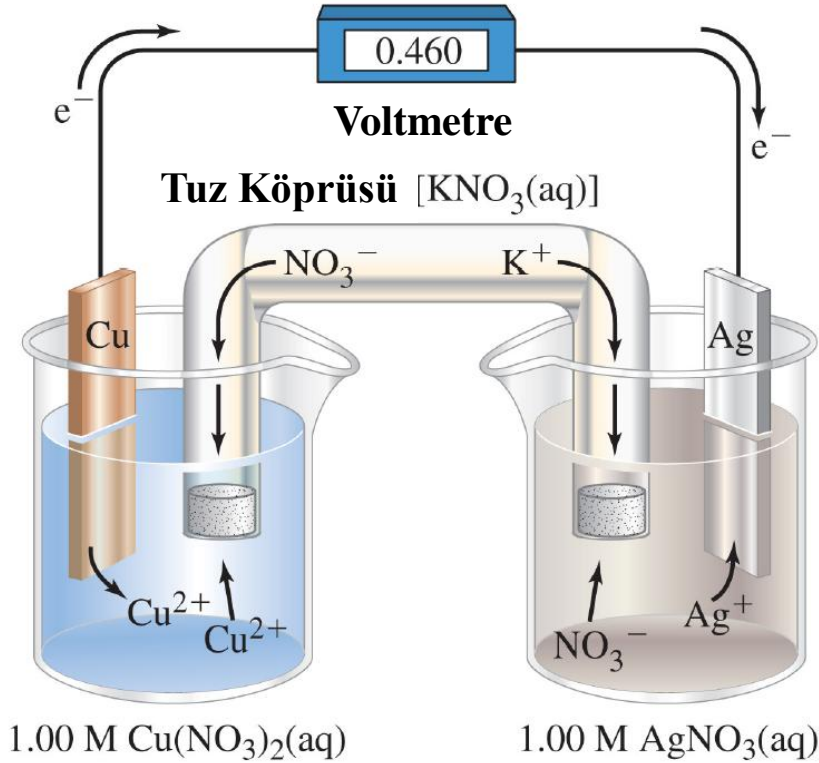


Elektrokimyasal yarı-hücre

**Yükseltgenme:** Elektrottaki bir metal atomu,  $M$ ,  $n$  elektron kaybeder ve  $M^{n+}$  iyonu olarak çözeltilmeye geçebilir.

**İndirgenme:** Bir metal iyonu,  $M^{n+}$ , elektrotla çarpışarak  $n$  elektron kazanıp bir metal atomuna dönüşebilir.

# Elektrokimyasal Hücre



İki elektrot tellerle **voltmetreye** bağlanmıştır. Çözeltiler boyunca yük, iyonların göçüyle taşındığından, bu bağlantı için tel kullanılmaz, **tuz köprüsü** kullanılır. İki yarı-hücrenin uygun şekilde bağlanmış birleşimine **elektrokimyasal hücre** denir.

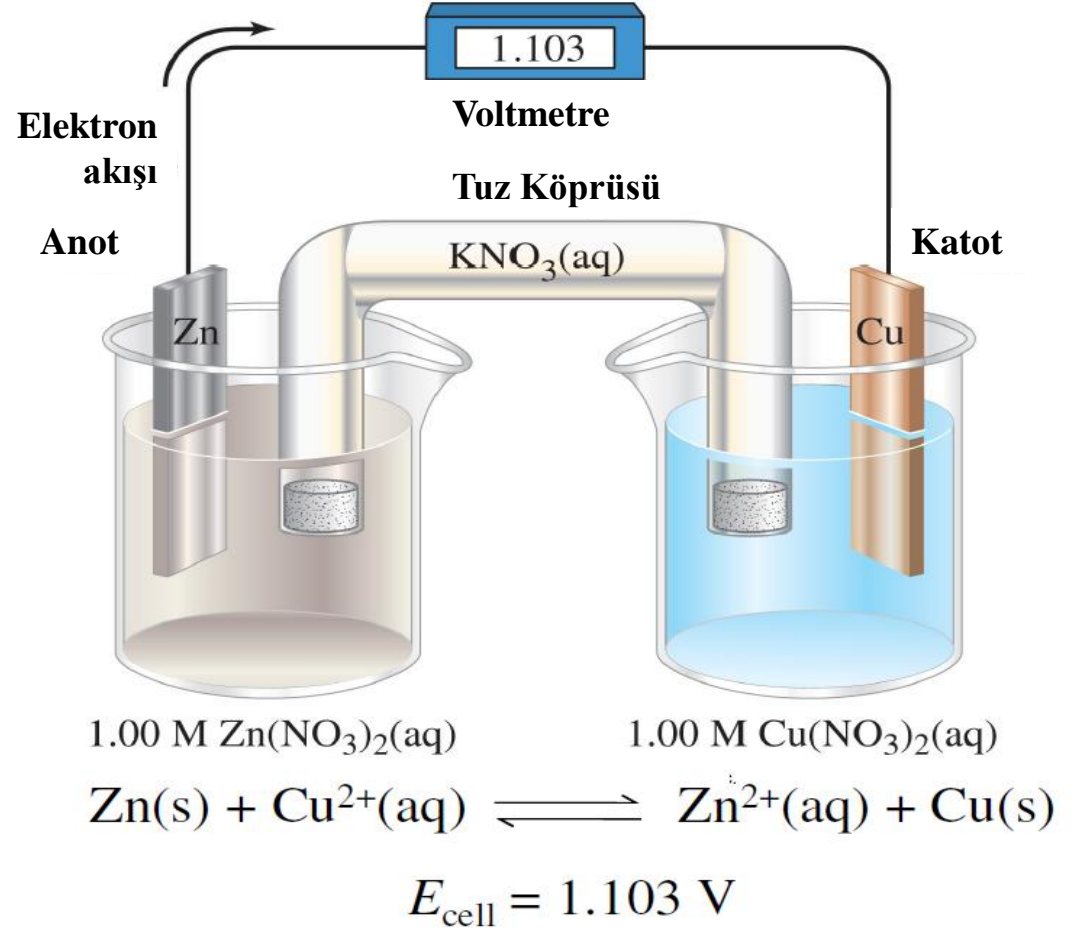
- Yükseltgenmenin olduğu elektrot **ANOT**:  $\text{Cu}(\text{k}) \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$
- İndirgenmenin olduğu elektrot **KATOT**:  $\text{Ag}^{+1} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{k})$

# Elektrokimyasal Hücre

➤ Voltmetrede okunan değer **hücre voltajı** veya iki yarı-hücre arasındaki **potansiyel farkı**dır. Elektromotor kuvveti (**emk**) olarak da isimlendirilir, birimi **volt (V)** ve  $E_{\text{pil}}$  simgesi ile gösterilir.

➤ 1 volt, bir elektrik devresinden geçen 1 C'luk her yük için 1 J'lük enerjiyi ifade eder:

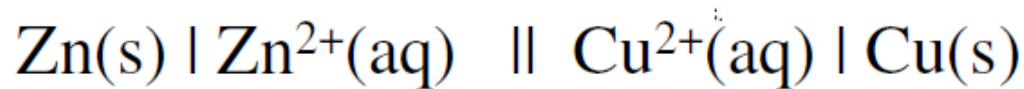
$$1\text{V} = 1\text{J/C}$$



# Hücre Diyagramları

Hücre diyagramı bir elektrokimyasal hücrenin bileşenlerini simgesel olarak gösterilmesidir.

- **Yükseltgenmenin** olduğu elektrot olan **anot** diyagramın sol tarafında yer alır.
- **İndirgenmenin** olduğu elektrot olan **katot** diyagramın sağ tarafında yer alır.
- Farklı fazların (elektrot ve çözelti gibi) arasındaki sınır **tek bir dikey çizgi** ile gösterilir.
- Genellikle bir tuz köprüsü olan yarı-hücre bölmeleri arasındaki sınır **çift dikey çizgi** ile gösterilir.

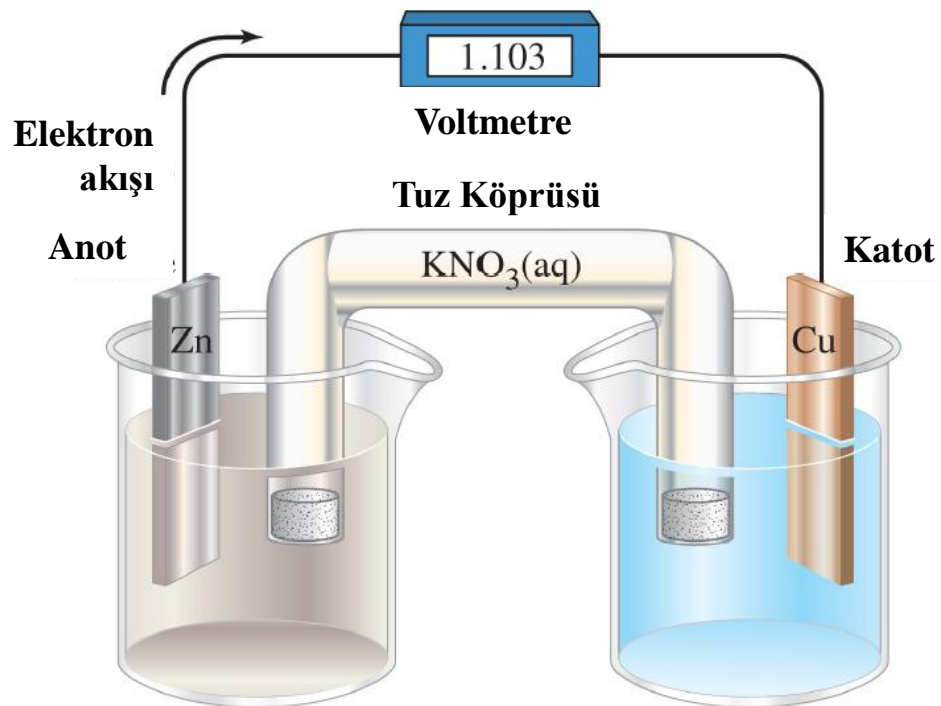


# *Hücre Tipleri*

- *Volta (Galvanik) Hücresi:* İstemli kimyasal tepkime sonucunda elektrik üretirler.
- *Elektrolitik (Elektroliz) Hücre:* Elektrik kullanarak istemsiz kimyasal tepkime gerçekleştirilir.

## *Standart Elektrot Potansiyelleri ( $E^{\circ}$ )*

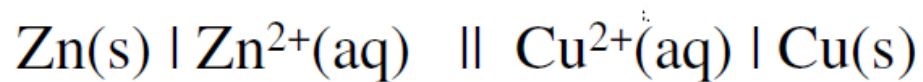
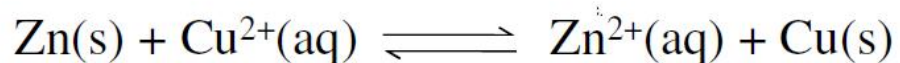
- Bir yarı-hücrenin elektrot potansiyelini sıfır kabul ederek bulunur.
- Kabul edilen referans **standart hidrojen elektrotu**dur (SHE) .



Galvanik Hücre

1.00 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$

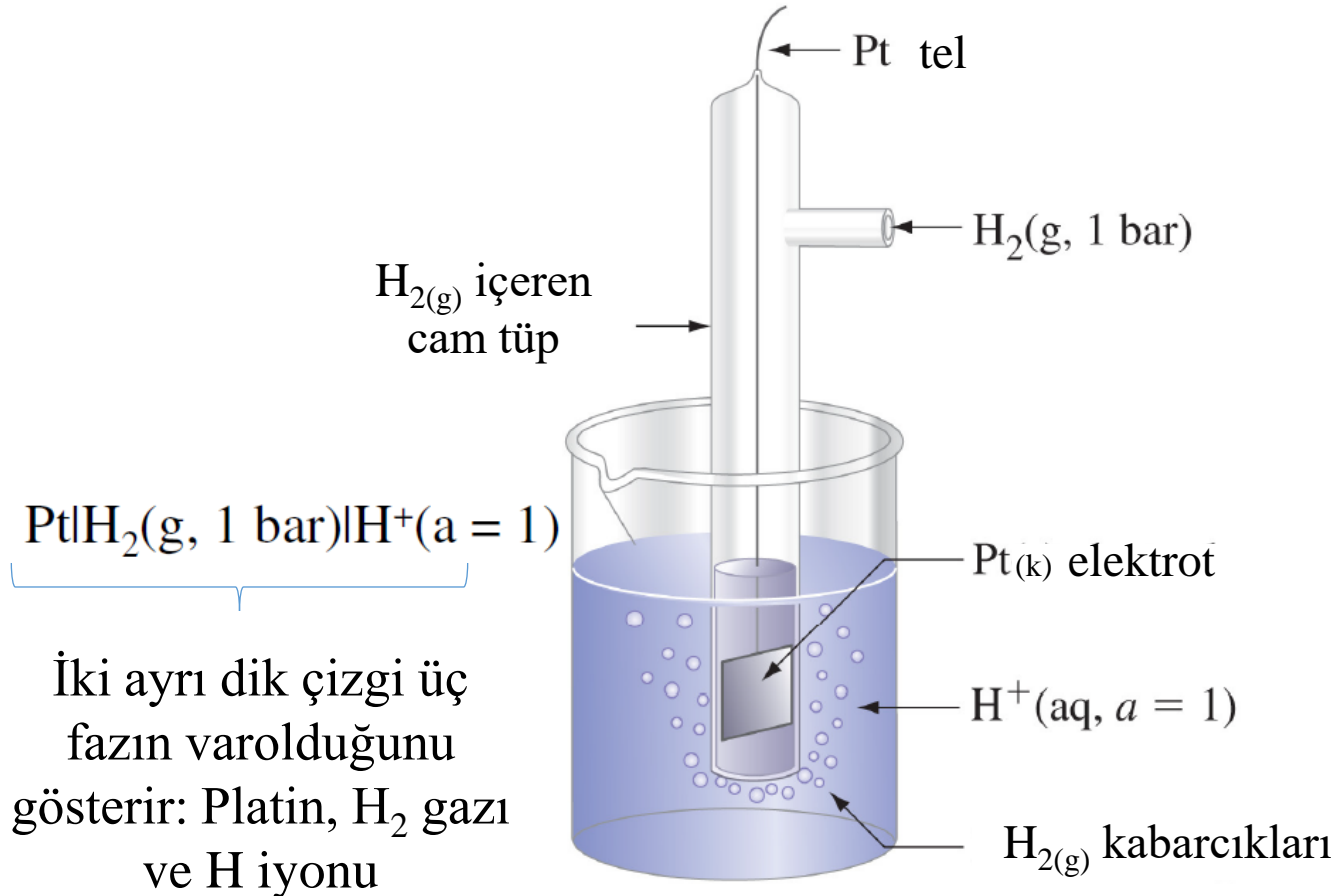
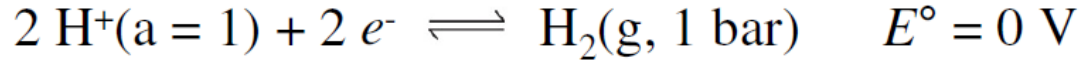
1.00 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$



$$E_{\text{pil}} = 1.103 \text{ V}$$

# Standart Hidrojen Elektrodu (SHE)

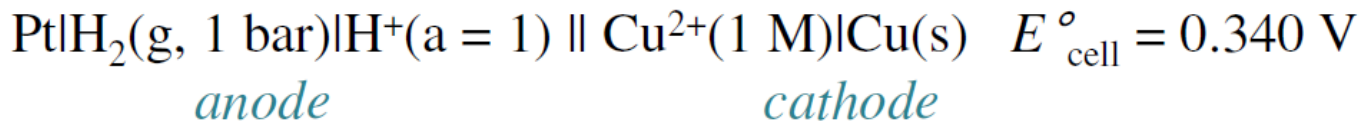
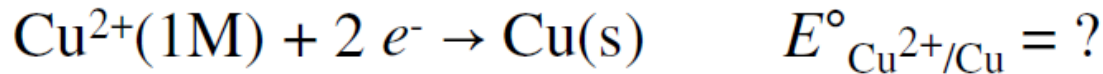
Çözeltideki  $H^+$  iyonları ile gaz fazındaki 1 bar basıncındaki  $H_2$  molekülleri arasında soy bir metal (Pt) yüzeyinde kurulan bir denge vardır. Denge tepkimesi metal yüzeyinde belirli bir potansiyel oluşturur fakat bu değer '0' olarak kabul edilir.





# *Standart Elektrot Potansiyeli, $E^\circ$*

- Elektrotta oluşan **indirgenme işleminin eğilimini** ölçer, uluslararası düzeyde kabul edilmiştir.
- Sulu çözeltide, iyonik türler birim etkinlikte (1M); gazlar ise 1 bar basınçtadır.
- $E^\circ$  değeri ölçülecek madde bir metal değilse, potansiyel platin gibi soy bir metal elektrot üzerinden ölçülür.
- İndirgenme çifti  $E^\circ$ 'nin alt indisi olarak yazılır.
- $E^\circ$  değerini tayin etmek için, bu yarı hücreyi SHE ile karşılaştırırız.



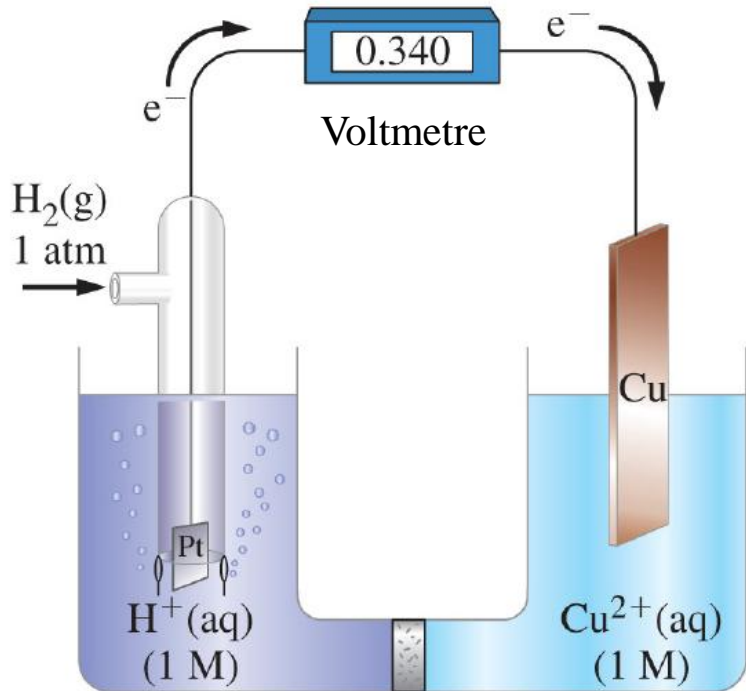
# *Standart Hücre Potansiyeli, $E^{\circ}_{pil}$*

İki standart elektrottan oluşan bir hücrenin potansiyel farkı veya voltajıdır.

$$E^{\circ}_{pil} = E^{\circ}_{katot} - E^{\circ}_{anot}$$

$$E^{\circ}_{pil} = E^{\circ}_{sağ} - E^{\circ}_{sol}$$

$$E^{\circ}_{pil} = E^{\circ}_{indirgenme\ yarı-hücre} - E^{\circ}_{yükseltgenme\ yarı-hücre}$$



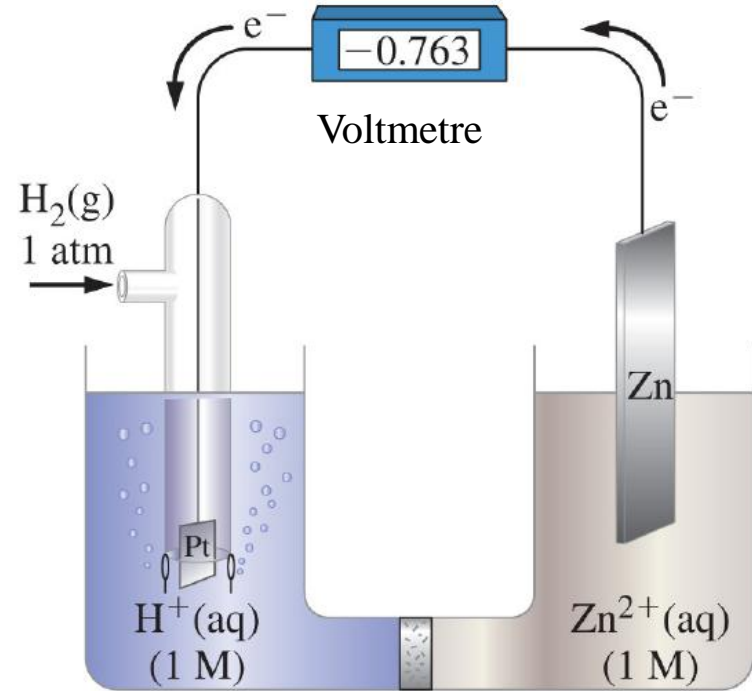
(a)

*anot*

*katot*

$$E^o_{\text{pil}} = E^o_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = + 0.34 \text{ V}$$

$\text{Cu}^{+2}$  indirgenir.



(b)

*katot*

*anot*

$$E^o_{\text{pil}} = E^o_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = - 0.763 \text{ V}$$

$\text{H}^+$  indirgenir.

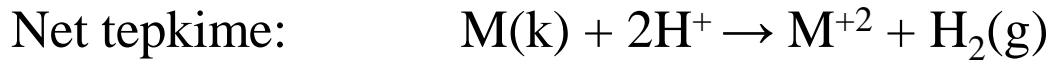
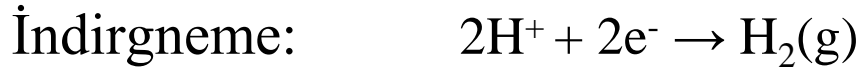
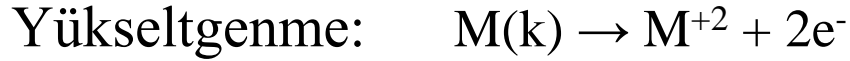
# *Standart Elektrot Potansiyeli, E°*

İndirgenme Yarı-Tepkimesi	E°, V
Asidik Çözelti	
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.866
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq)$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.763
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1.51
$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.455
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1.33
$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.229
$2 IO_3^-(aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- \longrightarrow I_2(s) + 6 H_2O(l)$	+1.20
$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.065
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	+0.956

# *Standart Elektrot Potansiyeli, E°*

İndirgenme Yarı-Tepkimesi	E°, V
Asidik Çözelti	
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.800
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.771
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.695
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$	+0.17
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.154
$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763

# *Metallerin Asitlere Karşı Davranışı*



$$E^{\circ}_{pil} = E^{\circ}_{katot} - E^{\circ}_{anot}$$

$$E^{\circ}_{pil} = E^{\circ}_{H^{+}/H_2} - E^{\circ}_{M^{+2}/M} = 0V - E^{\circ}_{M^{+2}/M}$$

- Standart potansiyelleri *negatif* olan metaller *pozitif*  $E^{\circ}_{pil}$  değerlerini verirler.
- İndirgenme yarı-tepkimesi hidrojenin altında sıralanan metaller asitlerle (HCl vb.) tepkimeye girerek  $H_2(g)$  açığa çıkarırlar.
- Ag metali HCl ile tepkimeye girmez,  $HNO_3$  ile tepkime verir.



# $E_{pil}$ , $\Delta G$ , $K_d$

Bir volta hücrelerinde tepkime olduğunda hücre elektriksel iş yapar.

$$W_{elek} = nFE_{pil}$$

$$W_{elek} = Volt \times C = J$$

n = elektrotlar arasında aktarılan mol sayısı

$$\Delta G = -nFE_{pil}$$

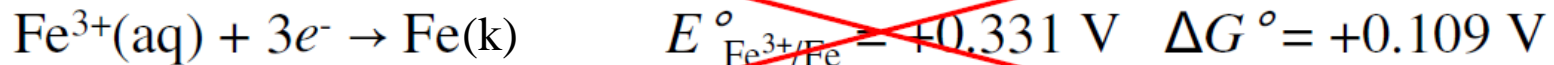
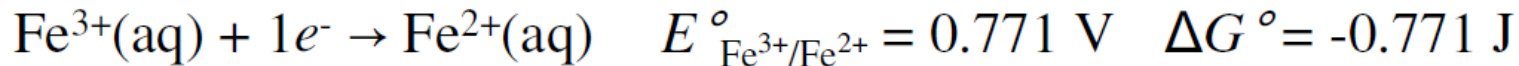
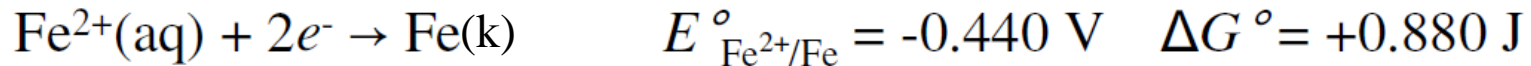
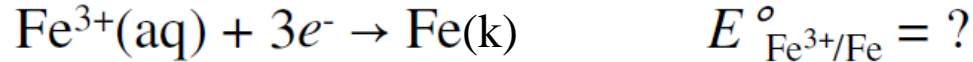
Pil potansiyelinden serbest enerji değişimi hesaplanabilir.

➤ Kimyasal bir işlemde elde edilebilen kullanılabilir iş miktarı =  $-\Delta G$

Eğer tepkenler ve ürünler standart hallerinde ise;

$$\Delta G^o = -nFE_{pil}^o$$

# İndirgenme Yarı-Tepkimelerinin Birleştirilmesi



**$E^\circ$  toplanamaz**

**$\Delta G^\circ$  toplanabilir**

$$\Delta G^\circ = +0.109 \text{ V} = -nFE^\circ$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = +0.109 \text{ V} / (-3F) = -0.0363 \text{ V}$$



# *İstemli Değişimler*

- İstemli bir tepkime için  $\Delta G < 0$  olmalıdır.

$$\Delta G = -nFE_{pil}$$

$E_{pil} > 0$  ise tepkime *ileri yönde* ilerler.

$E_{pil} = 0$  ise tepkime *dengededir*.

$E_{pil} < 0$  ise tepkime *ters yönde* ilerler.

- Hücre tepkimesi ters çevrilirse,  $E_{pil}$  in işareti değişir.

# *$E^{\circ}_{pil}$ ile $K$ arasındaki ilişki*

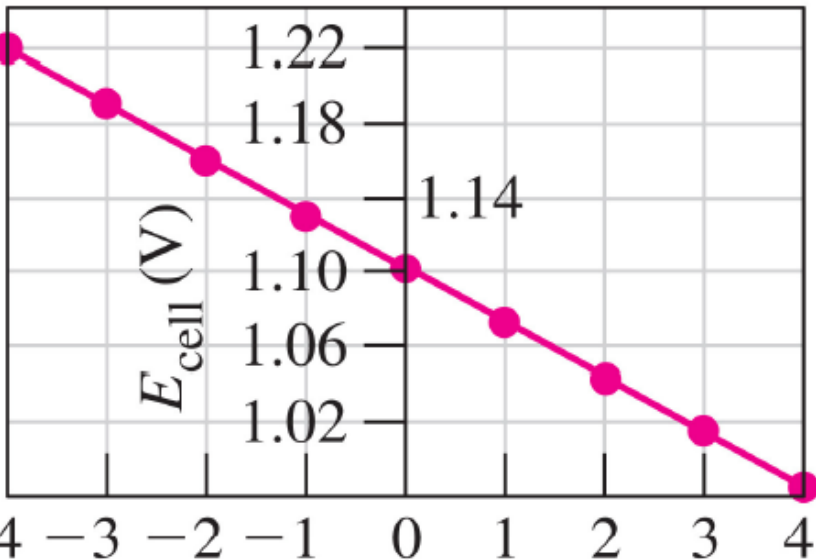
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -nFE^{\circ}_{pil}$$

$$E^{\circ}_{pil} = \frac{RT \ln K}{nF}$$

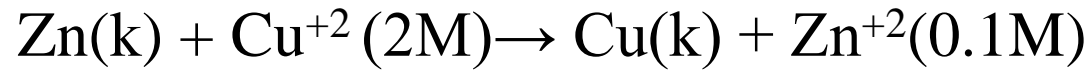
$$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$$

*$n = \text{tepkimede aktarılan elektron mol sayısı}$*

# $E_{pil}$ ile Derişim arasındaki ilişki



$$\log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$



$$E^o_{pil} = 1.103$$



$$E_{pil} = 1.142$$

- $[Cu^{+2}]$  artması, ileri yönde tepkimeyi tetikler.
- $E_{pil}$ ,  $\log Q$  ile doğrusal olarak değişmektedir.

# *$E_{pil}$ ile Derişim arasındaki ilişki*

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$-nFE_{pil} = -nFE^{\circ}_{pil} + RT \ln Q$$

$$E_{pil} = E^{\circ}_{pil} - \frac{RT \ln Q}{nF}$$

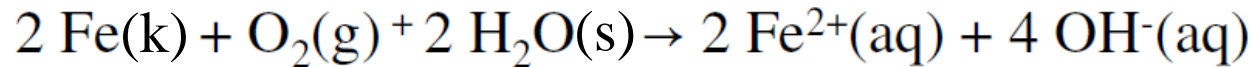
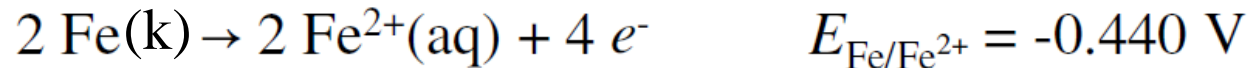
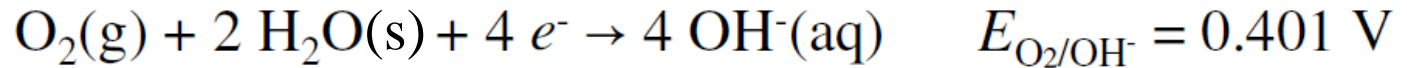
$$E_{pil} = E^{\circ}_{pil} - \frac{2.3026RT \log Q}{nF}$$

*Nernst Denklemi*

$$\ln Q = 2.3026 \log Q$$

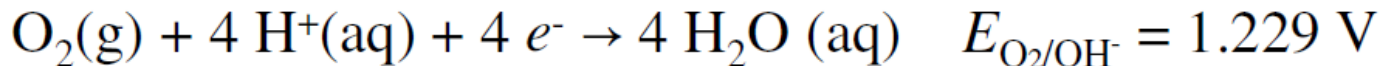
# *Korozyon: İstenmeyen Volta Hücreleri*

*Nötr çözeltilerde:*



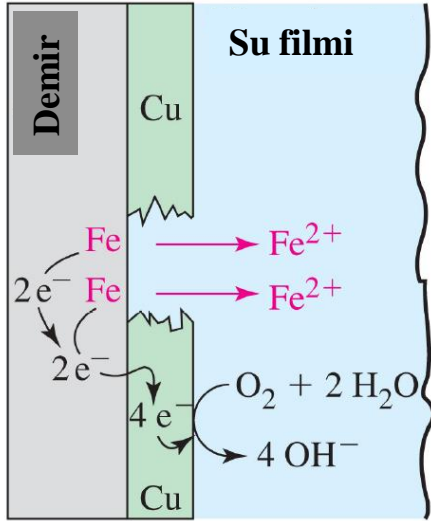
$$E_{\text{pil}} = 0.841 \text{ V}$$

*Asidik çözeltilerde:*



\*korozyon özellikle asidik çözeltilerde önemlidir.

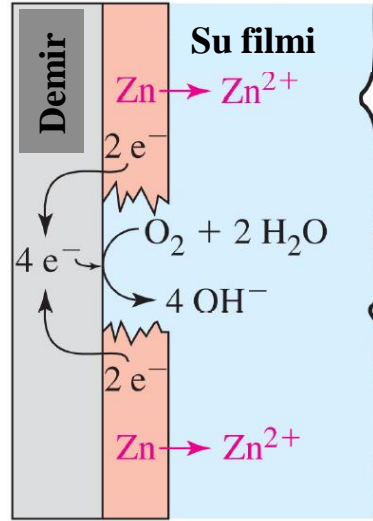
# Korozyon: İstenmeyen Volta Hücreleri



(a) Bakır kaplı demir



Demir, Cu  
kaplama sağlam  
kaldığı sürece  
korunur.



(b) Galvanizlenmiş demir



Demir, Zn  
kaplamada kırılma  
olsa bile korunur.

Demir yüzeyi, üzerindeki etkin (Zn, Mg, Al gibi) metalin yükseltgenmesiyle açığa çıkan  $e^-$  ları alarak katot gibi davranır ve indirgenme yarı tepkimesini destekler. Bu tür koruma **katodik koruma** olarak tanımlanır.

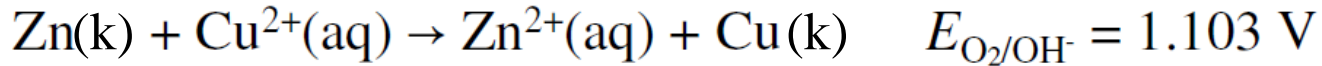
Kurban Mg anotlar



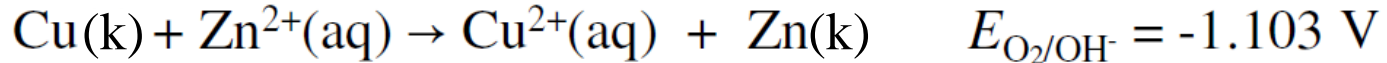
# *Elektroliz*

***Elektroliz Hücresi:*** İstemsiz bir tepkimeyi oluşturmak için elektrik kullanılan elektrokimyasal hücredir.

***Galvanik (Volta) Hücre:***

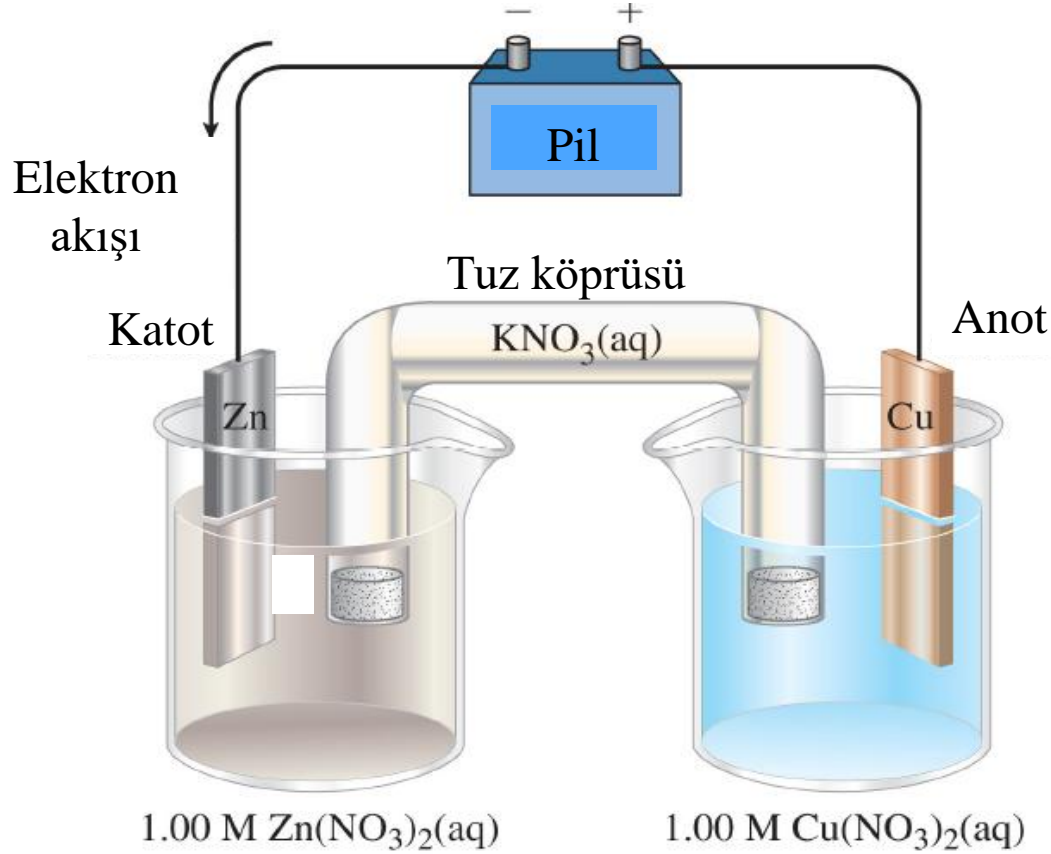


***Elektroliz Hücresi:***



- ❖ Hücre kendiliğinden çalıştığında elektronlar çinkodan bakıra doğru akar. Elektrolizde bu işlem tersine çevrilir, elektronlar bakır elektrottan (şimdi anot) ayrılıp, çinko elektroda (şimdi katot) gitmeye zorlanır.

# Elektroliz



- ❖ Elektronları ters yönde akmaya zorlamak için pil voltajı 1.103 V'dan daha büyük olmalıdır.



# *Elektroliz*

$$1 \text{ mol } e^- = 96485 \text{ C}$$

$$\text{Yük (C)} = \text{akım (C/s)} \times \text{zaman (s)}$$

Bir elektroliz  
tepkimesinde aktarılan  
elektron mol sayısı

$$n_{e^-} = \frac{I \times t}{F}$$

# *Elektrolizin Endüstriyel Uygulamaları*



- ***Elektroarıtım:*** Metal iyonu içeren bir çözeltiden katotta saf metal biriktirilmesi işlemidir. (Örn: katodik bakır eldesi)
- ***Elektrokaplama:*** Metalin genellikle daha ucuz başka bir metal üzerine elektrolizle kaplanması işlemidir. (Örn: gümüş kaplama)
- ***Elektrosentez:*** Elektroliz tepkimeleri ile madde oluşturma yöntemidir. (Örn:  $MnO_2$  sentezi)