
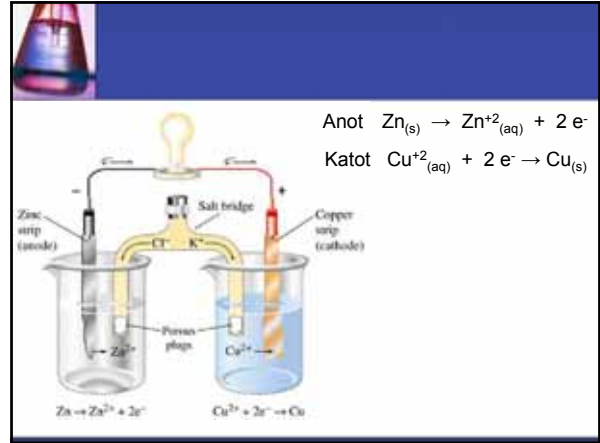
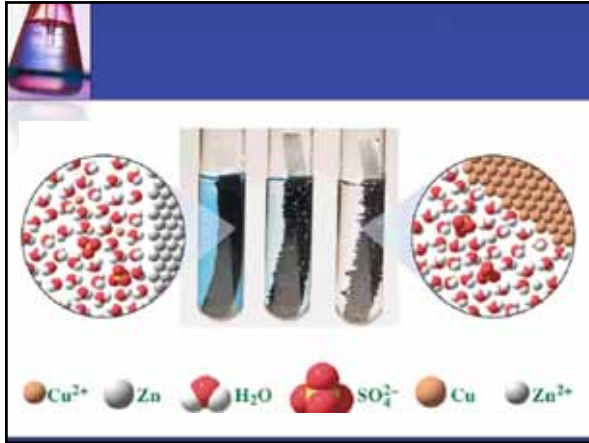


## Elektrokimya

- Genel anlamda **elektrokimya** elektrik enerjisi üreten veya harcayan **redoks** 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.



- Gerek redoks olmayan reaksiyonlar gerek redoks reaksiyonları kendi içlerinde çeşitli türlerde reaksiyonlar içerirler.
- Redoks olmayan reaksiyonlara bir örnek olarak
$$\text{AgNO}_3 (\text{sulu}) + \text{NaCl} (\text{sulu}) \longrightarrow \text{AgCl} (\text{k}) + \text{NaNO}_3 (\text{sulu})$$
Buna karşılık
$$\text{Zn} (\text{k}) + \text{CuSO}_4 (\text{sulu}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4 (\text{sulu}) + \text{Cu} (\text{k})$$
reaksiyonu bir redoks reaksiyonudur.



## Elektrokimyasal Piller

- **Kendiliğinden yürüyen** (istemli) bir **redoks** reaksiyonunda (yani elektron alışverişi olan istemli bir reaksiyonda), indirgen tarafından salınan elektronlar yükselt-gen olarak davranan maddeye bir tel (veya iletken) üzerinden iletilirse; ortaya reaksiyon enerjisi olarak **elektrik enerjisi çıkar**.
- Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere "**elektrokimyasal hücre veya pil**" denir.
- Yani *reaksiyon enerjisinin bir kısmı elektrik enerjisine dönüşür. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere "elektrokimyasal hücre" veya "pil" denir.*

Yarı reaksiyonlar  $\text{Zn}(k) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$   $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(k)$

### Elektrokimyasal Hücrenin Yazımı

- 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**.

Faz sınırı                      Faz sınırı                      Tuz köprüsü

↓                                      ↓                                      ↓

Anot | Anot elektroliti || Katot elektroliti | Katot

Yükseltgenme yarı hücresi      İndirgenme yarı hücresi

### Örnek

$Zn (k) | Zn^{2+} (1 M) || Cu^{2+} (1 M) | Cu (k)$

- metalik magnezyumun yükseltgendiği ve  $H^+$  iyonunun  $H_2$  gazına indirgendiği elektrokimyasal reaksiyonu

$Mg (k) | Mg^{2+} (X M) || H^+ (Y M) | H_2 (g, p atm) | Pt$

### Örnek

- Aşağıdaki elektrokimyasal hücreye ilişkin, verilen ifadelerden hangisi veya hangileri doğrudur?  
 $Zn (k) | Zn^{2+} (sulu) || Ni^{2+} (sulu) | Ni (k)$
- A.  $Ni_{(k)}$ , katottur.
- B.  $Zn_{(k)}$ , indirgendir.
- C.  $Zn^{2+}$ , indirgendir
- A ve B Doğrudur

### Elektromotor Kuvveti PİL Gerilimi

- 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.
- Elektro-motor kuvvetinin birimi volt olup, değeri elektrolit hacmine ve elektrotların boyutlarına bağlı olarak değişmez.

### Standart Elektrot Gerilimleri

- 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 ( $E^\circ$ ) 0,0000 V olarak kabul edilmiştir.

- 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 atmosferik basınç ve saf katı ve saf sıvılar için bu maddelerin 1 atmosferdeki en kararlı halleri seçilmiştir.

$$\text{Mn}^{2+} (\text{sulu}) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn(k)} \quad E^\circ = -1,185 \text{ V}$$

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

Elektrot	Yarı-reaksiyon	E°V
Li   Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li	-3,045
K   K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K	-2,925
Ba   Ba <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ba	-2,900
Na   Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na	-2,714
Mg   Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mg	-2,363
Al   Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al	-1,662
Mn   Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn	-1,185
Zn   Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn	-0,763
Cr   Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Cr	-0,744
Fe   Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe	-0,440
Pt   Cr <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Cr <sup>2+</sup>	-0,408
Pb   PbSO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,359
Ni   Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni	-0,250
Ag   AgI/Ag <sup>+</sup>	AgI + e <sup>-</sup> → Ag + I <sup>-</sup>	-0,152
Pb   Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb	-0,126
Pt   H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0,0000
Pt   Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> → Cu <sup>+</sup>	+0,153
Ag   AgCl/Cl <sup>-</sup>	AgCl + e <sup>-</sup> → Ag + Cl <sup>-</sup>	+0,223

Yükseltilenme eğilimi artar ↑  
İndirgenme eğilimi artar ↓

Pt   Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  Cl <sup>-</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup> + 2Hg	+0,268
Cu   Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu	+0,337
Pt   I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup>	+0,536
Pt   O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0,682
Pt   Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>	+0,771
Hg   Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2Hg	+0,788
Ag   Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag	+0,799
Pt   Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Br <sup>-</sup>	+1,065
Pt   Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	+1,360
Au   Au <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Au	+1,498
Pt   Mn <sup>2+</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,51
Pt   H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	+1,776
Pt   O <sub>3</sub> /H <sup>+</sup>	O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+2,07
Pt   F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup>	+2,87

Yükseltilenme eğilimi artar ↑  
İndirgenme eğilimi artar ↓

**Örnek**

$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn(k) \quad E^\circ = -0,763 \text{ V}$   
 $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(k) \quad E^\circ = 0,337 \text{ V}$

■ Standart elektrot gerilimlerine bakarak hangisi indirgenir? Hangisi yükseltgenir?

Cu<sup>2+</sup>'nin Cu<sub>(k)</sub>'ya indirgenmesinin Zn<sup>2+</sup>'nin Zn<sub>(k)</sub>'ya indirgenmesine göre daha kolay olduğu görülür.

O halde bu iki yarı-reaksiyonun yer aldığı bir elektrokimyasal hücrede standart koşullarda Cu<sup>2+</sup>, Cu<sub>(k)</sub>'ya indirgenir, Zn<sub>(k)</sub> ise Zn<sup>2+</sup>'ye yükseltgenir.

$Zn(k) + Cu^{2+}(sulu) \longrightarrow Zn^{2+}(sulu) + Cu(k)$

**Örnek**

$Cr^{3+}(sulu) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(sulu) \quad E^\circ = -0,408 \text{ V}$   
 $Pb^{2+}(sulu) + 2e^- \longrightarrow Pb(k) \quad E^\circ = -0,126 \text{ V}$

■ Standart elektrot gerilimlerine bakarak hangisi indirgenir? Hangisi yükseltgenir?

■ Tablodan buldukları konumlardan anlaşılacağı üzere Cr<sup>2+</sup>, Pb<sub>(k)</sub>'ya göre daha iyi indirgen, Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>'e göre daha iyi yükseltgendir. Sonuçta Cr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> iyonunu indirger.

**Örnek**

$Ag^+(sulu) + e^- \longrightarrow Ag(k) \quad E^\circ = 0,799 \text{ V}$   
 $Cu^{2+}(sulu) + 2e^- \longrightarrow Cu(k) \quad E^\circ = 0,337 \text{ V}$

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

Standart elektrot gerilimleri karşılaştırıldığında Ag<sup>+</sup> iyonunun Cu<sup>2+</sup> iyonuna göre daha kolay indirgendiği bulunur. O halde bu reaksiyonda Ag<sup>+</sup> iyonu yükseltgen, Cu<sub>(k)</sub> ise indirgendir.

Katot reaksiyonu  $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(k)$   
Anot reaksiyonu  $Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

**Örnek**

Al(k)	H <sub>2</sub> (g)	Ag(k)	I <sup>-</sup> (sulu)	Br <sup>-</sup> (sulu)
-1,662	0,0000	+0,799	+0,536	+1,065

■ Standart elektrot gerilimlerine bakarak, yukarıdakileri indirgenme kabiliyetine göre büyükten küçüğe sıralayınız.  
■ En kuvvetli indirgen hangisidir?

■ Br<sup>-</sup> > Ag<sup>+</sup> > I<sup>-</sup> > H<sub>2</sub> > Al  
■ En kuvvetli indirgen, indirgenme potansiyeli en düşük olan Al'dur.

### Standart Pil Gerilimi

- Redoks reaksiyonlarının standart pil gerilimi (elektromotor kuvvetleri, emk), elektrokimyasal hücreyi oluşturan yarı-reaksiyonların elektrot gerilimleri kullanılarak hesaplanabilir.
- Kendiliğinden gerçekleşen (istemli) bir redoks reaksiyonun standart pil gerilimi daima artıdır ( $E^\circ > 0$ ).
- Bir reaksiyonun standart pil geriliminin eksi ( $E^\circ < 0$ ) olması ise reaksiyonun bu koşullarda kendiliğinden gerçekleşmeyip (istemsiz), tersi yönde gerçekleşir olduğunu gösterir.

### Örnek

$$\text{Cr}^{3+} (\text{sulu}) + e^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+} (\text{sulu}) \quad E^\circ = -0,408 \text{ V}$$

$$\text{Pb}^{2+} (\text{sulu}) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{k}) \quad E^\circ = -0,126 \text{ V}$$

- $\text{Cr}^{2+}$  'nin  $\text{Pb}^{2+}$  'yi indirgediği reaksiyonun standart pil gerilimini bulalım.

Anot reaksiyonu  $\text{Cr}^{2+} (\text{sulu}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+} (\text{sulu}) + e^- \quad E^\circ = 0,408 \text{ V}$

Katot reaksiyonu  $\text{Pb}^{2+} (\text{sulu}) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{k}) \quad E^\circ = -0,126 \text{ V}$

$$2\text{Cr}^{2+} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 2e^- \quad E^\circ = 0,408 \text{ V}$$

$$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{k}) \quad E^\circ = -0,126 \text{ V}$$


---


$$2\text{Cr}^{2+} + \text{Pb}^{2+} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{Pb}(\text{k}) \quad E^\circ = 0,408 \text{ V} - 0,126 \text{ V} = 0,282 \text{ V}$$

$$\text{Ag}^+ (\text{sulu}) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{k}) \quad E^\circ = 0,799 \text{ V}$$

$$\text{Cu}^{2+} (\text{sulu}) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{k}) \quad E^\circ = 0,337 \text{ V}$$

- Yukarıdaki reaksiyonlara göre oluşabilecek pil reaksiyonunu yazıp, pil gerilimini hesaplayınız.

Bu reaksiyonda  $\text{Ag}^+$  indirgenir,  $\text{Cu}$  yükseltgenir.

$$2\text{Ag}^+ (\text{sulu}) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{k}) \quad E^\circ = 0,799 \text{ V}$$

$$\text{Cu}(\text{k}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{sulu}) + 2e^- \quad E^\circ = -0,337 \text{ V}$$


---


$$2\text{Ag}^+ (\text{sulu}) + \text{Cu}(\text{k}) \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{k}) + \text{Cu}^{2+} (\text{sulu}) \quad E^\circ = 0,462 \text{ V}$$

### Pil Geriliminin Derişime Bağlılığı Nernst Eşitliği

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q \quad E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$E^\circ$  : Standart elektromotor kuvveti (pil gerilimi),  
 $R$  : Gaz sabiti,  
 $T$  : Mutlak sıcaklık,  
 $F$  : Faraday sabiti, **96500 cJ**  
 $n$  : Reaksiyon sırasında alınan verilen elektron sayısı,  
 $Q$  : Kütlelerin etkisi ifadesidir.

**Örnek**

Aşağıdaki reaksiyon için

$$\text{Hg}_2^{2+} (\text{sulu}) + 2\text{Fe}^{2+} (\text{sulu}) \longrightarrow 2\text{Hg} (\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+} (\text{sulu})$$

a. Standart elektromotor kuvvetini ( $E^\circ$ ) 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  $25^\circ\text{C}$ 'deki elektromotor kuvvetini bulunuz.

$$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg} (\text{s}) \quad E^\circ = 0,788 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^\circ = 0,771 \text{ V}$$

a. Yarı-reaksiyonlar düzenlenirse

$$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg} (\text{s}) \quad E^\circ = 0,788 \text{ V}$$

$$2\text{Fe}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \quad E^\circ = -0,771 \text{ V}$$

$$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} \longrightarrow 2\text{Hg} (\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+} \quad E^\circ = 0,017 \text{ V}$$

olarak bulunur.

b. Çözüm için Nernst eşitliğinden yararlanılmalıdır.

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

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

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

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

**Elektrokimyasal Hücrelerin Uygulaması**

**Piller**

- Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren aletler

**Birincil Hücreler**

- Geri dönüşümsüz elektrokimyasal hücre
- Yeniden şarj edilemeyen elektrokimyasal hücre

**İkincil Hücreler**

- Geri dönüşümlü elektrokimyasal hücre
- Yeniden şarj edilebilir elektrokimyasal hücre

**Piller**

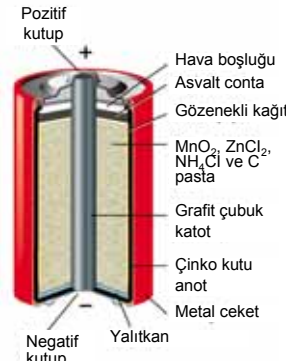
**Birincil Hücreler**

"kuru" pil & alkali pil 1.5 v/pil  
civa pili 1.34 v/pil  
yakıt pili 1.23v/pil

**İkincil Hücreler**

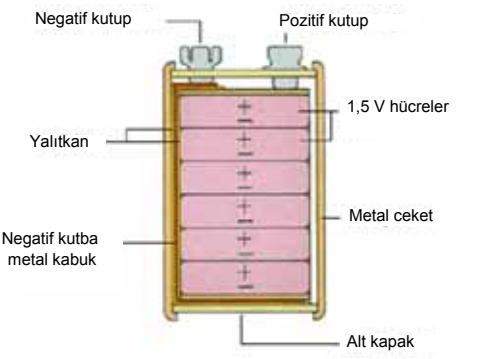
kurşun-asit (otomobil aküsü) 2 v/akü  
NiCad 1.25 v/pil

**"Kuru" Pil**



Pozitif kutup +  
Hava boşluğu  
Asfalt conta  
Gözenekli kağıt  
MnO<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl ve C pasta  
Grafit çubuk katot  
Çinko kutu anot  
Metal ceket  
Negatif kutup -  
Yalıtkan

**"Kuru" Pil**



Negatif kutup  
Pozitif kutup  
1,5 V hücreler  
Yalıtkan  
Metal ceket  
Negatif kutba metal kabuk  
Alt kapak

**"Flaş Işık" Pilleri**

**"Kuru" Pil**

$$\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{MnO}_{2(s)} + 2 \text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{MnO}(\text{OH})_{(s)} + 2 \text{NH}_3$$

**Alkali Pil**

$$\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{MnO}_{2(s)} \longrightarrow \text{ZnO}_{(s)} + \text{Mn}_2\text{O}_{3(s)}$$



